

Análise de espectroscopia de fotoluminescência de nanotubos de
carbono em filmes de sílica e em solução de NaDDBS

Filype Soares Machado

Março de 2010

Análise de espectroscopia de fotoluminescência
de nanotubos de carbono em filmes de sílica e em
solução de NaDDBS

Filype Soares Machado

Orientador: Flávio Orlando Plentz Filho

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE
MINAS GERAIS, como requisito parcial para obtenção de título
de mestre em Física.

Março de 2010

“A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério. É esta a emoção fundamental que está na raiz de toda a ciência e arte.” (Albert Einstein)

Sumário

Agradecimentos	6
Resumo	7
Abstract	8
Lista de Figuras	9
Lista de Tabelas	14
Introdução	15
1 - Nanotubos de Carbono	18
1.1 A descoberta dos nanotubos	18
1.2 Hibridização e formas alotrópicas do carbono	21
1.3 Quiralidade e índices	24
1.4 Célula unitária e primeira zona de Brillouin para o grafeno	28
1.5 Rede recíproca para nanotubos de carbono	29
1.6 Densidade de estados em cristais (DOS)	30
1.7 Estrutura eletrônica	34
1.7.1 Teorema de Bloch e dispersão de energia	35
1.7.2 Estrutura eletrônica do grafeno e de nanotubos de carbono	37
1.8 Densidade de estados em nanotubos	45
1.9 Referências do capítulo	46
2 – Fotoluminescência	48
2.1 Luminescência	48
2.2 Fotoluminescência	49
2.3 Mecanismos de recombinação	53
2.4 Fotoexcitação de luminescência	54
2.5 Fotoluminescência em nanotubos	57

2.6 Relaxação de portadores	61
2.7 Referências do capítulo	65
3 – Espectroscopia de Espalhamento Raman	67
3.1 Espalhamento Raman	67
3.2 Breve caracterização das bandas	70
3.2.1 Banda D	70
3.2.2 Banda G	70
3.2.3 RBM	71
3.3 Descrição das amostras de nanotubos de carbono em sílica	73
3.4 Resultados	74
3.5 Referências do capítulo	88
4 – Resultados Experimentais para Medidas de Fotoluminescência .	90
4.1 Aparato experimental	90
4.2 Metodologia experimental	93
4.3 Descrição das amostras	94
4.3.1 Amostras de NTC em suspensão aquosa	95
4.3.1.a – Amostra de referência	95
4.3.1.b – Amostra 1-90	95
4.4 Resultados de FL nas amostras de NTC em matriz de Sílica	96
4.5 Resultados em soluções (PLE)	102
4.6 Referências do capítulo	107
5 – Conclusões e perspectivas	109
5.1 Conclusões	109
5.2 Projetos futuros	110
5.3 Minhas perspectivas	112
5.4 Referências do capítulo	112

Agradecimentos

Primeiramente a Deus pelo dom da vida.

Aos meus pais Pedro e Rosane e meu irmão Fred pela educação, amor e apoio incondicional.

À Izabella por ser minha companheira nos piores e melhores momentos da minha vida.

Ao Flávio Plentz por ter aceitado me orientar e me ajudar a conduzir esse projeto.

Aos amigos do Departamento de Física, em especial aos do laboratório.

À Capes pelo apoio financeiro.

Resumo

Nesta dissertação são apresentados e discutidos resultados de estudos de espectroscopia de fotoluminescência (FL) e espectroscopia de espalhamento Raman em amostras com nanotubos de carbono de parede simples (SWNT) em matriz de sílica. Analisamos também mapas de fotoexcitação de luminescência em amostras de SWNT em suspensão aquosa. Com a espectroscopia Raman identificamos a presença ou não de SWNT's semicondutores nas amostras com nanotubos em matriz de Silica e, uma vez identificada a presença dos tubos, tentamos obter o espectro de fotoluminescência dos tubos nesse novo material para estudos futuros envolvendo a identificação e análise de SWNT's semicondutores isolados. A análise dos resultados mostrou uma incorporação muito eficiente de nanotubos em duas das amostras mas nenhum sinal de fotoluminescência. Discutimos a ausência de FL nas amostras e sugerimos maneiras alternativas de preparação para gerar amostras luminescentes. Além das medidas em matriz vítrea realizamos medidas de nanotubos dispersos em soluções de NaDDBS com o intuito de demonstrarmos a técnica de fotoexcitação de luminescência e assim sugerir uma possível distribuição de nanotubos na solução, determinando as espécies através dos índices (n,m) que determinam seu vetor quiral. Nesse caso o principal objetivo foi comparar o efeito do tempo de tratamento em ultra-som, utilizado para dispersar os nanotubos, entre duas amostras. Uma foi preparada com alta exposição ao ultra-som, como é usualmente realizado, e outra com baixo tempo de sonificação. A análise dos resultados mostrou que o baixo tempo de sonificação gera amostra com baixo conteúdo de tubos isolados e principalmente nanotubos em pequenos aglomerados.

Abstract

This dissertation presents and discusses results of studies of Photoluminescence Spectroscopy (PL) and Raman spectroscopy in samples with Single Wall Carbon Nanotubes (SWNT) in silica matrix. We also look at maps of Photoluminescence Photoexcitation Spectroscopy (PLE) in samples of SWNT in aqueous suspension. With Raman spectroscopy we identified the presence of SWNT's in the samples with nanotubes in silica matrix and, once identified the presence of the tubes, we try to obtain the photoluminescence spectrum of SWNT in this new material for future studies involving the identification and analysis of isolated semiconductor SWNT's. The results showed a very efficient incorporation of nanotubes in 2 samples but no sign of photoluminescence. We discuss the absence of PL in the samples and suggest alternative ways of preparing samples to generate luminescent ones. In addition to the experiments in SWNT in glass matrix we measured samples of nanotubes dispersed in NaDDBS solutions in order to demonstrate the technique of photoluminescence excitation and thus suggest a possible distribution of nanotubes in the solution, determining the species through the indexes (n, m) that determine its chiral vector. In this case the main objective was to compare the effect of treatment time in ultrasound, used to disperse the nanotubes, between two samples. One was prepared with high exposure to ultrasound, as is usually done, and one with low time sonification. The results showed that the short time of sonification generates sample with low content of tubes and isolated nanotubes mainly in small clusters.

Lista de figuras

- 1.1 Ablação por Laser utilizada na descoberta do fulereno, um Laser incide perpendicularmente a um disco giratório de grafite, sendo essa estrutura submetida a fluxo de Hélio à pressão de 10atm [1] 18
- 1.2 A estrutura do fulereno proposta por Kroto et al em seu artigo pode ser representada por uma bola de futebol na qual em cada um dos vértices há um átomo de carbono [1] 19
- 1.3 Aparato experimental proposto por Kratshmer et al para a obtenção de fulereno em larga escala. Pode-se ver a presença de eletrodos, uma fonte de corrente, elementos de grafite (base e vareta) entre os quais um arco elétrico é estabelecido [3] 19
- 1.4 Micrografia eletrônica obtida por Iijima indicando 3 tipos de tubos diferentes com suas respectivas configurações de camadas concêntricas ilustradas abaixo de cada micrografia: a- tubo composto por 5 camadas de folhas de grafeno de 6.7nm de diâmetro; b- tubo formado por duas folhas de grafeno com diâmetro externo de 5.5nm; c- tubo de sete folhas de grafeno com diâmetro externo de 6.5nm. O diâmetro mais interno tem 2.2nm e foi o menor encontrado por ele como já mencionado no texto [4] 20
- 1.5 Elementos citados como hibridização do carbono e o fulereno. Alcinos: hibridização sp , Grafite: hibridização sp^2 , Diamante: hibridização sp^3 22
- 1.6 Folha de grafeno gerando um nanotubo 23
- 1.7 (a) vetores da rede real, (b) vetores da rede recíproca 24
- 1.8 Vários vetores quirais possíveis ilustrando a nomenclatura utilizada. Os círculos brancos indicam nanotubos gerados a partir do vetor quiral que são metálicos os círculos em preto indicam nanotubos semicondutores. O ângulo θ é denominado ângulo quiral [7] 25
- 1.9 nanotubo (a); armchair (b); zig-zag (c) quiral 26
- 1.10 Vetores quiral (C_h) e translação (T) para um determinado nanotubo, nesse caso o (4,2). θ indica o ângulo entre o vetor quiral e a direção zig-zag como mostrado anteriormente. O seguimento BB' é paralelo a AO enquanto que AB' é paralelo a OB , portanto a região de $OAB'B$ é um retângulo que representa a célula unitária do nanotubo de carbono [9] 27
- 1.11 (a) célula unitária do grafeno delimitada pelos vetores primitivos da rede real (b) primeira zona de Brillouin em cinza com três pontos de simetria Γ no centro dela, K no vértice do hexágono, M no centro da aresta do hexágono [10] 28
- 1.12 Exemplos de linhas de cortes e da representação dos vetores K_1 e K_2 da rede recíproca do nanotubo (4,2) ampliados, com as linhas de corte variando de $1-N/2$ a $N/2$ em seu índice.

Tem-se também os vetores da rede recíproca do grafeno ($\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$) e ($\mathbf{b}_x$, $\mathbf{b}_y$), e os pontos de simetria Γ , K, K' e M da primeira zona de Brillouin do grafeno [10]	29
1.13 Região utilizada para dedução da densidade de estados em um sistema tridimensional. O módulo do vetor $\mathbf{k}$ é o raio da esfera interna, a esfera externa tem raio $\mathbf{k}+d\mathbf{k}$, o volume entre essas esferas é a região de interesse, os pontinhos denotam os estados possíveis [11].....	32
1.14 A região anelar entre $\mathbf{k}$ e $d\mathbf{k}$ foi utilizada para a dedução da densidade de estados em um sistema bidimensional, os pontos denotam a presença de estados possíveis no sistema	33
1.15 Em azul densidade de estados 3D, em vermelho densidade de estados 2D e em verde densidade de estados 1D, figura adaptada de [11]	34
1.16 A superfície hachurada representa a dispersão de energia de elétrons no grafeno obtida para a primeira zona de Brillouin aplicando-se o método de elétrons fortemente ligados, com $t=3.033\text{eV}$, o gráfico ao lado dessa região hachurada representa a energia de dispersão ao longo de algumas direções de simetria. A banda superior π toca a inferior π^* nos pontos K, indicando um comportamento de condutor nesses pontos [9]	40
1.17 (a) Linhas de corte aplicadas à primeira zona de Brillouin do grafeno para o nanotubo (4,2), (b) estrutura de bandas para o nanotubo (4,2) através do método de dobra de zona [10]	41
1.18 Construção utilizada para a determinação do comportamento do nanotubo quanto a ser: metálico (condutor) ou semicondutor, no ponto Y as retas $\overline{YK}$ e $\overline{YT}$ se encontram formando um ângulo reto e por isso $ \overline{YK} $ determina a distância entre o ponto K e o eixo do nanotubo designado por $\overline{WW'}$ [8]	42
1.19 Lugares onde as linhas de corte passam no ponto K ou próximo a ele para os nanotubos metálicos M, e os dois tipos de semicondutores S1 e S2, nas expressões acima da figura k indica um valor inteiro positivo [10]	43
1.20 (a) Distorção trigonal próximo ao ponto M, (b) linhas de corte nanotubos semicondutores do tipo S1 e S2 [12]	44
1.21: Mudança nas transições óticas das famílias de nanotubos para os comprimentos de onda λ_{11} e λ_{22} . Para nanotubos tipo I, λ_{11} aumenta diminuindo E_{11} e λ_{22} diminuindo E_{22} , enquanto nanotubos do tipo II aumentam E_{11} e diminuem E_{22} [13].	44
1.22: (a) linhas de corte em um nanotubo metálico (b) exemplos de desdobramentos das singularidades de van Hove em nanotubos metálicos [12].	45
1.23 Densidade de estados eletrônicos para: nanotubos de carbono (a) semicondutor (10,0) (b) e metálico (9,0). Nesse exemplo usou-se nanotubos zig-zag [16]	46
2.1 Luminol emitindo luz na presença de hemoglobina	48

2.2	Triboluminescência da sacarose estimulada por ondas de choque (a) espectro de TL e perfil temporal (b) aspecto físico, vista de cima, antes do estímulo ($-\infty$) e evolução temporal durante sua aplicação até depois de parada ($+\infty$), a barra de escala representa 1mm [2]	49
2.3	Aparato experimental utilizado por G. G. Stokes para observar o deslocamento de comprimento de onda quando ocorre fotoluminescência [7]	51
2.4	Recombinação banda-banda (a) excitação (b) relaxação e (c) recombinação de portadores.	52
2.5	Estados Excitônicos [11]	53
2.6	Transições para um elétron previamente excitado. 1- Transição direta; 2-Recombinação de um éxciton livre; 3- Transição entre um aceitador e um elétron livre; 4- Transição entre um doador e um elétron livre; 5- Transição entre um doador e um aceitador	54
2.7	Densidade de estados, (v) banda de valência (c) banda de condução. A densidade de estados eletrônica próximo de $E_1(v,c)$, $E_2(v,c)$, $E_3(v,c)$ ou $E_4(v,c)$ é muito maior, portanto quando é fornecida uma energia capaz de retirá-lo da banda de valência e levá-lo à banda de condução fazendo uma transição entre duas singularidades de van Hove teremos uma intensidade de luminescência maior, como é o caso da energia E_{11} mostrada na figura	56
2.8	Mapa de Fotoexcitação de luminescência para nanotubos de parede única em solução com SDS, exemplo de mapa de FEL [13]	56
2.9	Desvios de energia de transição ótica, a maioria dos tubos apresenta desvio para o azul nas duas energias, sendo que (14,1), (13,3), (15,2), (12,5) e (14,4), todos eles do tipo II, apresentam desvio para o vermelho para E_{22}. Linha tracejada indica separação entre os tipos [18]	59
2.10	(a) Mapa de contorno (b) diagrama dos processos associados [21]	62
2.11	Canais de recombinação (a) abordagem geralmente usada em outros artigos para a transição de E_{11}^l para E_{22}^l com os quadrados em vermelho indicando as energias de excitação (ex) e emissão (em) do artigo (b) relaxação via dois fônons (c) relaxação por um fônon (d) corresponde às transições aproximadamente contínuas na linha vertical de 1,26eV em azul no diagrama (e) transições de processos termicamente excitados que correspondem às linhas horizontais cinzas do diagrama [22]	63
3.1	Espalhamento Raman processos (a) Stokes (b) anti-Stokes, com a numeração dos eventos conforme listados anteriormente	68
3.2	Aparato experimental utilizado para as medidas de espalhamento Raman, retirada de [1] ..	69
3.3	Esquema de vibração dos átomos para o fônon transversal ótico da banda G do grafite (a) primeiro instante (b) instante posterior com inversão dos momentos	71

3.4	Modo de respiração radial (a) distensão (b) contração	71
3.5	Comparação entre nanotubos dispersos em NaDDBS em diversas concentrações em água, nanotubos meramente em água e crus [3]	72
3.6	Espectros de espalhamento Raman para a amostra 1 utilizando linhas de laser com $\lambda=514\text{nm}$ (a) e $\lambda=568\text{nm}$ (b)	75
3.7	Espectros de espalhamento Raman para a amostra 2 utilizando linhas de laser com $\lambda=514\text{nm}$ (a) e $\lambda=568\text{nm}$ (b)	76
3.8	Espectros de espalhamento Raman para a amostra 3 utilizando linhas de laser com $\lambda=514\text{nm}$ (a) e $\lambda=568\text{nm}$ (b)	77
3.9	Espectros de espalhamento Raman para a amostra 4 utilizando linhas de laser com $\lambda=514\text{nm}$ (a) e $\lambda=568\text{nm}$ (b)	78
3.10	Espectros de espalhamento Raman para a amostra 5 utilizando linhas de laser com $\lambda=514\text{nm}$ (a) e $\lambda=568\text{nm}$ (b)	79
3.11	Espectros de espalhamento Raman para a amostra 6 utilizando linhas de laser com $\lambda=514\text{nm}$ (a) e $\lambda=568\text{nm}$ (b)	80
3.12	Ajustes das bandas G-, próxima a 1569.13cm^{-1} e G+, próxima a $1594,8\text{cm}^{-1}$ na amostra 6 para excitação com $\lambda=514\text{nm}$	81
3.13	Gráfico de Kataura mostrando em linhas tracejadas a energia aproximada dos lasers utilizados e a faixa de diâmetros de tubos que está em ressonância. A linha pontilhada verde indica a faixa de diâmetros para a excitação com a linha 514,5nm, a preta 568nm, e a linha vermelha indica os diâmetros excitados pela linha 647nm [9].....	84
3.14	Espectro de espalhamento Raman do quartzo	86
3.15	Modo de respiração radial para as amostras (a) 3 (b) 5 estimuladas com uma linha de laser em $\lambda=647\text{nm}$ ($=1,92\text{eV}$)	86
3.16	Análise comparativa de três modelos para cálculo do diâmetro de nanotubos [11], $\omega_{\text{rbm}}=218/d_t+16$ [10], $\omega_{\text{rbm}}=248/d_t$ [12], $\omega_{\text{rbm}}=204/d_t+27$ [13]	87
4.1	Montagem utilizada [1](cedida por Gustavo Sáfar)	90
4.2	Medidas na amostra 1	96
4.3	Os dois lados da amostra	97

4.4	Espalhamento Raman na amostra 3	97
4.5	Amostra 3 estimulada por um laser em (a) 820nm (b) 815nm (c) 810nm (d) 805nm	98
4.6	Posição dos picos em posição absoluta dada em nm e em termos do deslocamento Raman medido em relação ao comprimento de onda de excitação. Pode-se notar que os picos observados correspondem ao deslocamento Raman	99
4.7	Bandas G+, G- e D na amostra 5	99
4.8	Medidas na amostra 5 em (a) 820nm (b) 812nm (c) 804nm (d) 796nm	100
4.9	Espectros de FL para a amostra 5 com diferentes comprimentos de onda de excitação. Pode-se observar que a posição dos picos depende do comprimento de onda de excitação	101
4.10	Mapa de Fotoexcitação de luminescência da amostra de referência	103
4.11	Mapa de Fotoexcitação de luminescência para a amostra 1min 90min	104
4.12	Espectros de PL para excitação em 820nm para a amostra de referência e para a amostra com baixa sonificação	105
4.13	Espectros de PL para excitação em 765nm para a amostra de referência e para a amostra com baixa sonificação	105

Lista de tabelas

3.1 Descrição das amostras de nanotubos em matriz de quartzo	74
3.2 Posição das bandas D, G ⁺ e G ⁻ para as amostras medidas	85
3.3 Resumo dos resultados para o modo RBM nas amostras	87

Introdução

O estudo de propriedades óticas é de grande importância para a caracterização de materiais. O estudo dessas compreende: absorção, emissão, espalhamento elástico e inelástico, refração e refletância de radiação eletromagnética na faixa que vai do ultravioleta ao infravermelho. Através da determinação da resposta de um material à luz incidente pode-se determinar sua composição, micro e nanoestrutura, propriedades de interação do material com outros materiais ou com o meio ambiente. Além disso, pode-se, também, obter informações importantes sobre a estrutura eletrônica e vibracional.

O estudo aqui apresentado tem o enfoque voltado basicamente para três métodos experimentais: espectroscopia de espalhamento Raman, fotoluminescência (FL) e fotoexcitação de luminescência (FEL). Nessa dissertação o espalhamento Raman, a FL e a FEL são empregados para diagnosticar a presença de nanotubos de carbono e para caracterizar os nanotubos presentes. A primeira técnica não era a principal motivação da dissertação, mas foi empregada por ser uma ótima ferramenta de detecção de nanotubos. No nosso caso, no estudo de filmes de Sílica com nanotubos, não havia a certeza da presença dos nanotubos. O Raman proporcionou também uma estimativa de seus diâmetros para as amostras em filme. A FL e a FEL visam identificar os vetores quirais de nanotubos dispostos em filmes ou em solução aquosa.

Para a execução dessas medidas foram utilizadas amostras de nanotubos incorporados em matriz vítrea de SiO_2 (em filme) e em suspensões aquosas utilizando sódio dodecil benzeno sulfonato (NaDDBS) como surfactante, sendo as primeiras obtidas mediante a colaboração de Jung et al [1] e as em solução aquosa realizadas pelo nosso grupo em colaboração com a Dra. Adelina Pinheiro Santos do Grupo de Química de Nanoestruturas do CDTN/CNEN, a partir de procedimentos relatados por L. Cognet et al [2].

A centralização da pesquisa em nanotubos de carbono se deve ao fato de tal estrutura ser amplamente estudada atualmente, levando a muitas expectativas quanto a sua utilização, seja como elemento estrutural ou como componente de circuitos elétricos ou em associações com outros compostos para diversas aplicações. Outro fator importante para a escolha do tema é o

fato de nanotubos em matriz vítrea não terem muitos resultados relatados quanto às suas propriedades ópticas.

Essa dissertação consiste em cinco capítulos que são denominados; 1-Nanotubos de Carbono, 2-Fotoluminescência, 3-Espalhamento Raman. 4-Resultados Experimentais para medidas de fotoluminescência, 5-Conclusões.

No primeiro capítulo apresentamos de forma geral os nanotubos de carbono mostrando alguns fatos importantes da sua descoberta e uma descrição de suas propriedades físicas, como: densidade de estados, estrutura de bandas, além de outras propriedades estruturais, tais como; estrutura cristalina, formação de células e como ele é gerado, tendo como principal enfoque a relação entre propriedades físicas desse material e a sua estrutura.

No segundo capítulo são apresentados conceitos e características sobre fotoluminescência, mostrando como esse fenômeno é descrito fisicamente e suas diversas implicações. É mostrado como é implementada a técnica de fotoluminescência e fotoexcitação de luminescência. Uma revisão apresentando conceitos relacionados à FL e FEL em nanotubos de carbono assim como a apresentação de resultados de outros autores é apresentada com o intuito de servir como base para a contextualização dos resultados a serem mostrados no capítulo 4.

O capítulo 3 apresenta conceitos básicos sobre espalhamento Raman, tais como breves descrições de sua fenomenologia e de suas bandas de espalhamento. Nesse mesmo capítulo são expressos resultados de medidas realizadas nesse trabalho, exemplificando a aplicação básica dessa técnica no estudo de nanotubos e de algumas propriedades para as amostras estudadas, servindo como um balizamento para as medidas de FL. Aqui basicamente tenta-se observar se há ou não a incorporação de nanotubos de parede única nas amostras em vidro.

Os resultados para fotoluminescência são apresentados e discutidos no capítulo 4, onde tem-se uma explicação do aparato experimental, são apresentadas curvas obtidas, as medidas são comparadas com a teoria e os resultados obtidos por outros autores para situações similares. Nesse capítulo pode-se ver claramente uma distinção entre duas partes que indicam

respectivamente os resultados para as amostras de nanotubos em vidro e em solução aquosa em NaDDBS mostrando mapas de FEL.

Na conclusão são ressaltados os resultados mais importantes e mostradas as concordâncias e discordâncias do trabalho desenvolvido com as expectativas propostas, além de indicar novas fronteiras a serem atingidas por trabalhos vindouros relacionados ao mesmo tema aqui apresentado.

Referências:

- [1] M. J. de Andrade, M. D. Lima, L. Stein, C. P. Bergman, S. Roth. Phys. Stat. Sol. (b), vol. 244, No 11, p. 4218-4222, (2007).
- [2] L. Cognet, D. A. Tsyboulski, J. D. R. Rocha, C. D. Doyle, J. M. Tour, R. B. Weisman, Science, vol. 316, p. 1465-1468, (2007).

Capítulo 1 – Nanotubos de Carbono

1.1 A descoberta dos nanotubos

Antes de 1985 as únicas formas alotrópicas do carbono conhecidas eram o grafite e o diamante. Nesse ano os fulerenos, foram descobertos por Kroto et al [1]. Os fulerenos foram gerados através da vaporização de um disco de grafite submetido a um fluxo denso de Hélio, com pressão de 10 atm, e a aplicação de um potente Laser focado e pulsado como é descrito no artigo, e está mostrado na figura 1.1. O Laser vaporizava o grafite em altíssimas temperaturas formando os fulerenos. Para explicar a estrutura dos fulerenos Kroto fez uma analogia entre eles e uma bola de futebol, como a da figura 1.2 extraída de seu artigo, onde o fullereno seria equivalente à bola com átomos de carbono colocados nos vértices dos pentágonos e hexágonos, mais adiante veremos o porquê dessa analogia.

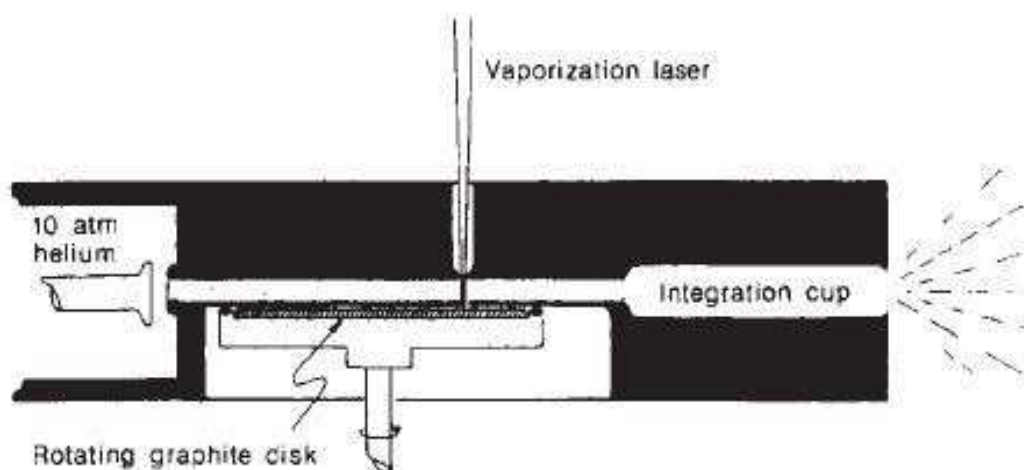


Figura 1.1: Ablação por Laser utilizada na descoberta do fullereno, um Laser incide perpendicularmente a um disco giratório de grafite, sendo essa estrutura submetida a fluxo de Hélio à pressão de 10atm [1].



Figura 1.2: A estrutura do fulereno proposta por Kroto et al em seu artigo pode ser representada por uma bola de futebol na qual em cada um dos vértices há um átomo de carbono [1].

Apesar do grande interesse gerado pela descoberta do fulereno, a produção com a vaporização de um disco de grafite em rotação era muito pequena e isso impedia um avanço mais rápido no estudo desse novo composto. Foi buscando sanar esse problema de pequena produção que em 1990 Kratshmer e Huffman criaram um aparato que utilizava um arco elétrico para vaporizar grafite novamente em uma atmosfera de Hélio, nesse caso a uma pressão de aproximadamente 100 torr ($760\text{torr} = 1\text{atm}$) de Hélio. A sua metodologia consistia em coletar a fuligem nas paredes da câmara e dispersá-la em benzeno. Após essa mistura ser secada observaram a formação de cristais com cerca de 90% de C_{60} e 10% de C_{70} , como descrito em [2]. Na figura 1.3 pode-se ver uma ilustração de um aparato similar ao proposto por eles.

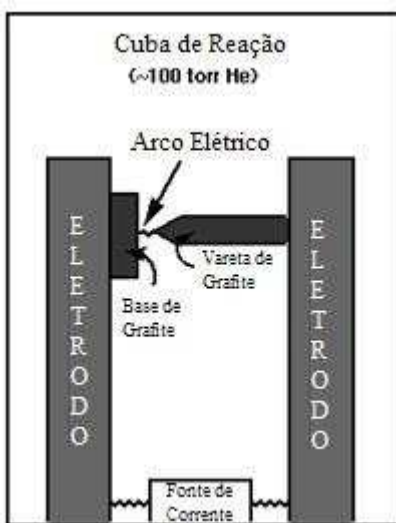


Figura 1.3: Aparato experimental proposto por Kratshmer et al para a obtenção de fulereno em larga escala. Pode-se ver a presença de eletrodos, uma fonte de corrente, elementos de grafite (base e vareta) entre os quais um arco elétrico é estabelecido [3].

No ano de 1991 Iijima [4], utilizando um aparato de evaporação em descarga de arco proposto por Kratshmer e Huffman para a síntese de fullerenos, observou a formação de “agulhas”, como ele mesmo definiu, no eletrodo negativo. Tais “agulhas” tinham diâmetros tão pequenos que chegavam até a 2.2nm. Esses tubos eram formados por folhas atômicas finas de átomos de Carbono em uma estrutura tipo favo de mel, ou seja, folhas de Grafeno. Na ocasião Iijima os descreve como de 2 a 50 folhas enroladas coaxialmente em forma de tubo, após serem analisados por microscopia de transmissão eletrônica (TEM), vide figura 1.4. Apesar de outros autores terem relatado indícios da presença dessas estruturas em outras experiências, nenhum havia descrito com tamanha precisão aquelas estruturas até aquele momento.

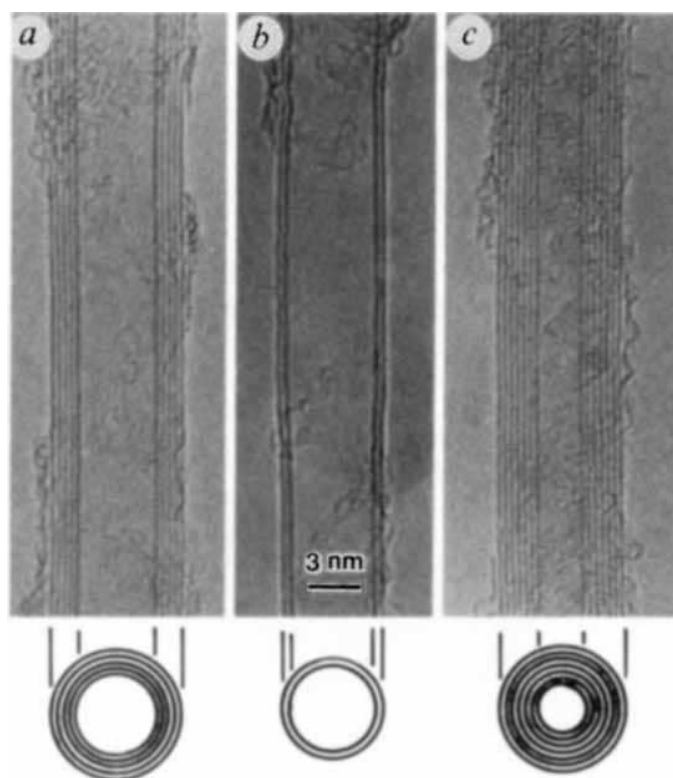


Figura 1.4: Micrografia eletrônica obtida por Iijima indicando 3 tipos de tubos diferentes com suas respectivas configurações de camadas concêntricas ilustradas abaixo de cada micrografia: a- tubo composto por 5 camadas de folhas de grafeno de 6.7nm de diâmetro; b- tubo formado por duas folhas de grafeno com diâmetro externo de 5.5nm; c- tubo de sete folhas de grafeno com diâmetro externo de 6.5nm. O diâmetro mais interno tem 2.2nm e foi o menor encontrado por ele como já mencionado no texto [4].

A descoberta de Iijima em 1991 se referia aos nanotubos de paredes múltiplas (MWNT) e dois anos mais tarde ele próprio em parceria com Toshinari Ichihashi publicaram um artigo [5]

relatando a obtenção de nanotubos de parede única (SWNT) de 1nm de diâmetro. Tais tubos de carbono com paredes simples foram um achado completamente novo já que mesmo antes da descoberta dos nanotubos de múltiplas camadas já existiam muitas evidências da presença de estruturas de carbono em tubo com tamanhos maiores. Em 1992 J. A. E. Gibson [6] relata que em 1953 já havia a evidência da existência de nanotubos de carbono obtidos pela reação de CO e Fe_3O_4 a 450°C .

As principais formas de fabricação atuais dos nanotubos são: descarga em arco, ablação por Laser e Deposição Química na Fase Vapor (CVD). A segunda é similar à usada na descoberta do fulereno enquanto que a CVD consiste basicamente em utilizar um gás que tenha carbono como elemento constituinte e submetê-lo juntamente com catalisadores metálicos a uma alta temperatura, entre 700°C e 900°C . Os nanotubos são crescidos a partir dos átomos de carbono do gás precursor que é dissociado nas nanopartículas metálicas que agem como catalisadoras e semente para o crescimento dos nanotubos.

Desde essas descobertas o interesse sobre esses nanomateriais tem aumentado, inclusive novas estruturas têm sido criadas ligando nanotubos ou fulerenos a outros materiais e sistemas.

1.2 Hibridização e formas alotrópicas do carbono

O carbono é um elemento de suma importância para a ciência, basta ver que o carbono e seus compostos são a base da vida. Esse fato fez com que fosse criado um ramo especial da química para o carbono denominado de Química Orgânica.

O carbono forma diversos compostos de característica diferentes, seja pela sua estrutura eletrônica, propriedades elétricas, mecânicas e químicas. O que provoca essa capacidade do carbono é o fato dele admitir três tipos de hibridização.

O carbono possui número atômico 6, ou seja, tendo 6 prótons e 6 elétrons, isto indica pelo princípio de Pauli que sua configuração mais estável é $1s^2 2s^2 2p^2$. Excitado o carbono assume a configuração $1s^2 2s^1 2p^3$, estes orbitais podem combinar-se formando hibridizações que podem

ser dos tipos sp , sp^2 e sp^3 . A hibridização sp^3 tem como exemplo o diamante no qual um átomo de carbono se liga a outros quatro próximos por ligações covalentes σ sendo que esses vizinhos formam um tetraedro e a rede gerada é cúbica. A hibridização sp^2 tem como exemplo o grafite que forma três ligações covalentes σ fortes no plano e mais uma ligação fraca π perpendicular ao plano das ligações σ , tendo dessa maneira camadas constituídas por redes do tipo favo de mel no plano. Em contraste ao diamante que é um isolante elétrico, o grafite é um semi-metal devido à ligação fraca π . Materiais orgânicos são exemplos da hibridização sp na qual o átomo de carbono tem duas ligações σ e duas π como ocorre em alcinos.

Outra forma alotrópica do carbono é o fulereno que é um composto formado por sessenta carbonos fechados em um formato muito similar a uma bola de futebol com 20 hexágonos e 12 pentágonos sem que uma mesma aresta pertença a dois pentágonos.

Veja os três exemplos de hibridizações citadas e o fulereno na figura a seguir.

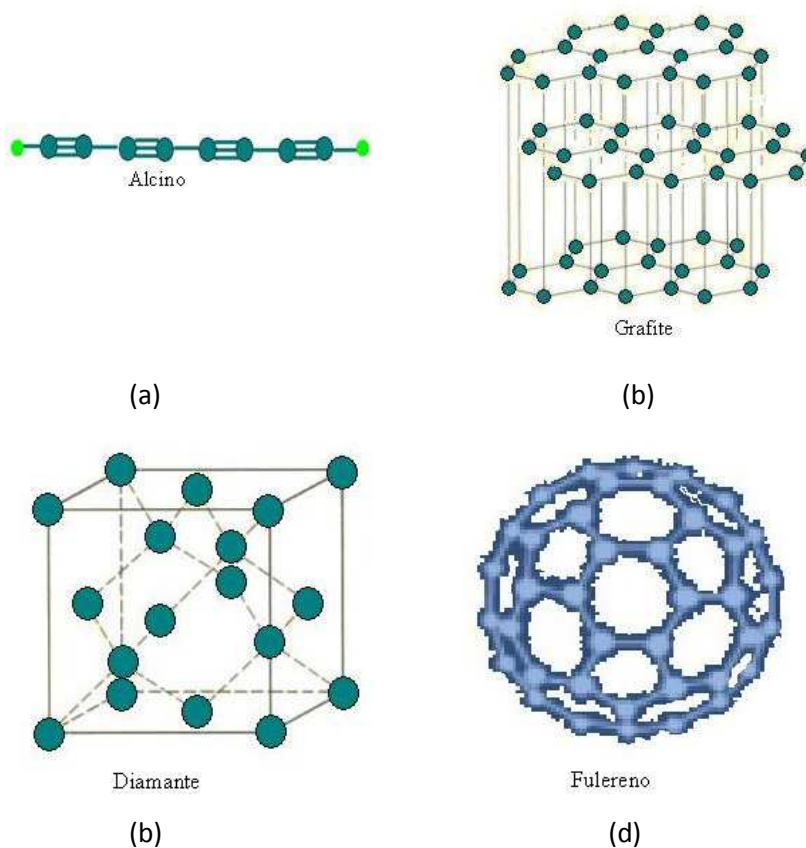


Figura 1.5: Elementos citados como hibridização do carbono e o fulereno. Alcinos: hibridização sp , Grafite: hibridização sp^2 , Diamante: hibridização sp^3 .

As camadas que formam o grafite são folhas que têm uma estrutura com átomos dispostos em hexágonos, tal como uma colméia de abelhas, essas folhas são denominadas grafeno, ou simplesmente como grafite 2D. Quando essas folhas são enroladas pode-se formar um cilindro oco com diâmetro nanométrico que é chamado de nanotubo de carbono. Na figura 1.6 representamos esquematicamente o processo de “dobra” de uma folha de grafeno que gera nanotubos de carbono (NTC). Chamamos a atenção para o fato de que isso é apenas uma representação pictórica da formação de um NTC e não tem relação com o processo físico real de formação ou crescimento dos NTC.

As estruturas de nanotubos feitos com apenas uma camada de grafeno são os Nanotubos de Parede Única (SWNT, “single walled nanotubes”). Já os nanotubos com mais de uma folha são os Nanotubos de Parede Múltipla (MWNT, “multi-walled nanotubes”). Outro composto que pode ser gerado por essas folhas é o fulereno que além dos hexágonos possui também pentágonos de átomos fechando a estrutura como uma bola, como citado anteriormente. Os nanotubos podem ter as suas extremidades fechadas por hemisférios do fulereno como será mostrado depois.

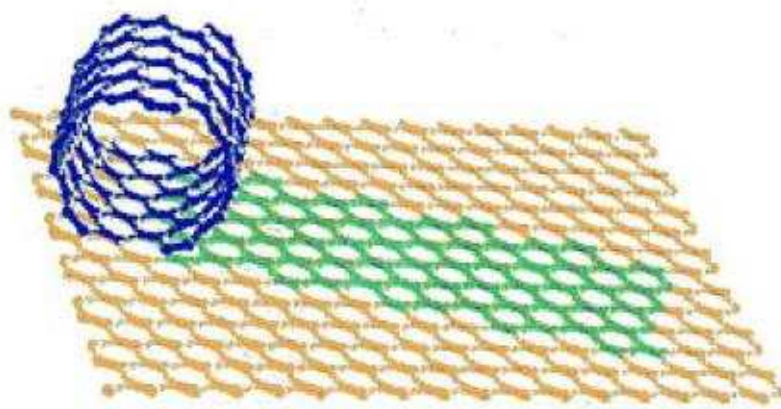


Figura 1.6: Folha de grafeno gerando um nanotubo.

As formas alotrópicas conhecidas do carbono são, portanto: o diamante, o carbono, o fulereno e o nanotubo de carbono.

1.3 Quiralidade e índices

A rede real da folha de grafeno tem como vetores primitivos os vetores que ligam um determinado vértice a dois vértices não vicinais em um hexágono da estrutura de favo de mel da folha de grafeno (veja figura 1.7a). Geometricamente pode-se ver que esses vetores são:

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right), \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right), (1.3.1).$$

Os vetores da rede recíproca do grafeno são obtidos através da expressão: $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}=1$, onde $\mathbf{R}=n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2$ são os vetores da rede direta e $\mathbf{K}=k_1\mathbf{b}_1+k_2\mathbf{b}_2$ são os vetores da rede recíproca, com n_1, n_2, k_1, k_2 sendo números inteiros, de onde conclui-se que $\mathbf{a}_i\cdot\mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Por fim os vetores primitivos da rede recíproca são:

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a}\right), \mathbf{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a}\right), (1.3.2),$$

como mostrados na figura 1.7(b).

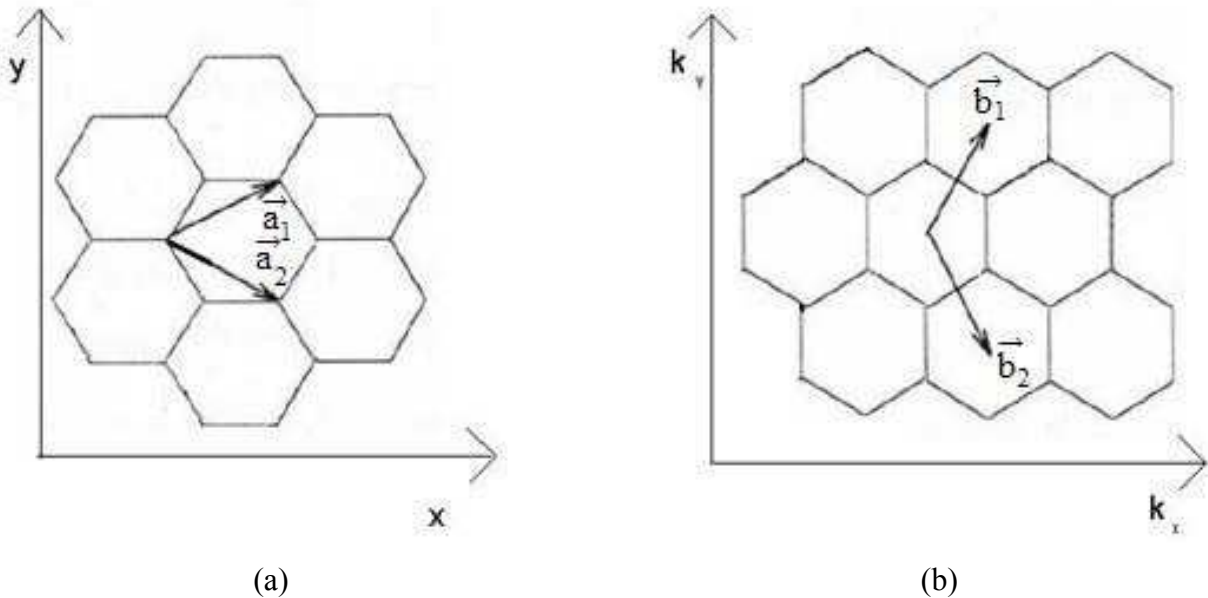


Figura 1.7: (a) vetores da rede real, (b) vetores da rede recíproca.

Para caracterizar um nanotubo quanto à sua quiralidade, ou grau de torção, utiliza-se o vetor na folha de grafeno que define a direção ao longo da qual a folha de grafeno pode ser enrolada para

gerar um dado NTC. Esse vetor é conhecido como vetor quiral, e gera a circunferência da base do nanotubo unindo dois átomos de carbono equivalentes no plano da folha de grafeno. Assim pode-se escrever:

$$C_h = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 \equiv (m,n) \quad (1.3.3).$$

É importante ressaltar também que aqui adotamos $n \geq m$. Na figura 1.8 pode-se ver vários exemplos de vetores quirais utilizando essa nomenclatura e a classificação do nanotubo correspondente como metálico ou semicondutor, que será discutida na seção 1.7.

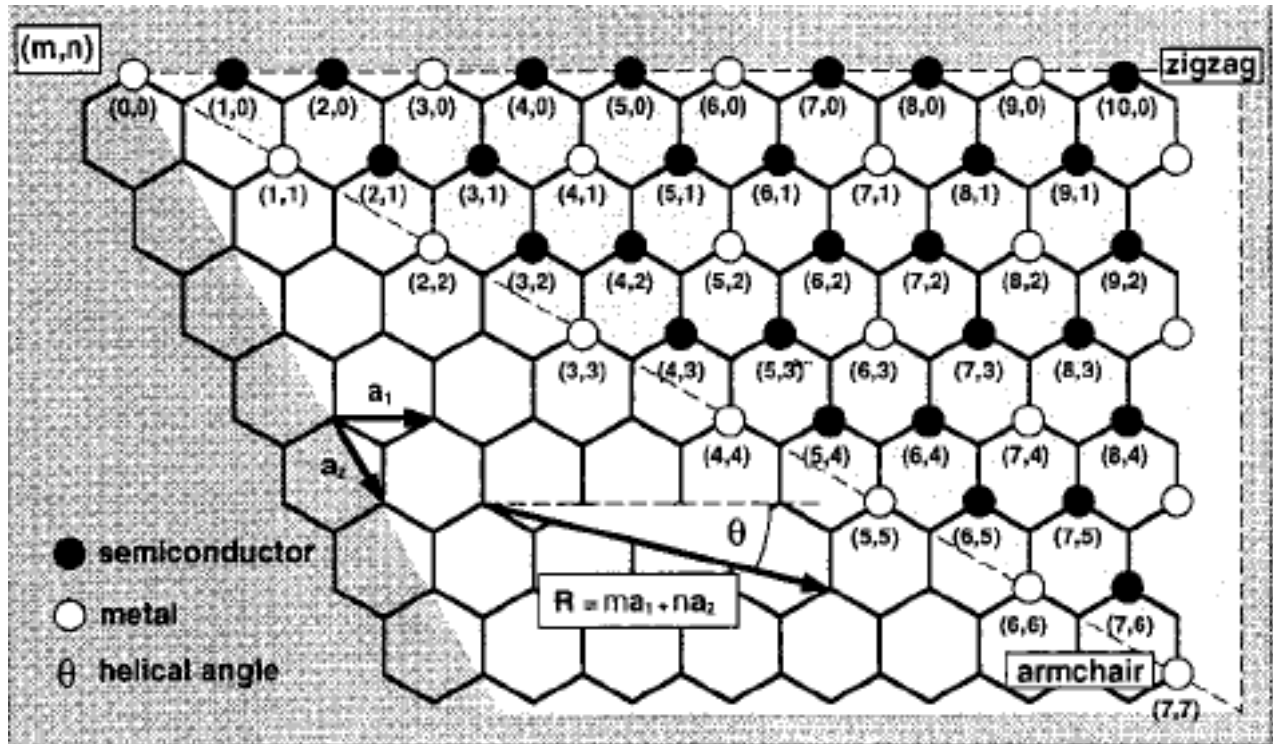


Figura 1.8: Vários vetores quirais possíveis ilustrando a nomenclatura utilizada. Os círculos brancos indicam nanotubos gerados a partir do vetor quiral que são metálicos os círculos em preto indicam nanotubos semicondutores. O ângulo θ é denominado ângulo quiral [7].

Quando o índice m é nulo temos o caso particular em que o nanotubo é dito zig-zag e quando $n = m$ e diferente de zero o nanotubo é dito armchair. Esses nomes são dados devido ao formato indicado pelas ligações dos átomos no sentido da circunferência do tubo e para essas duas situações pode-se ver um formato de uma cadeira de braço (armchair) e um formato em zig-zag. Os demais nanotubos, por não poderem ser superpostos à sua imagem especular, tem um aspecto torcido entre as ligações na direção radial e são ditos quirais. Mais precisamente um nanotubo

quiral apresenta simetria helicoidal $\{C_n|\tau\}$, definida por uma rotação C_n seguida de uma translação τ . Na figura 1.9 pode-se ver essas três formas de nanotubos.

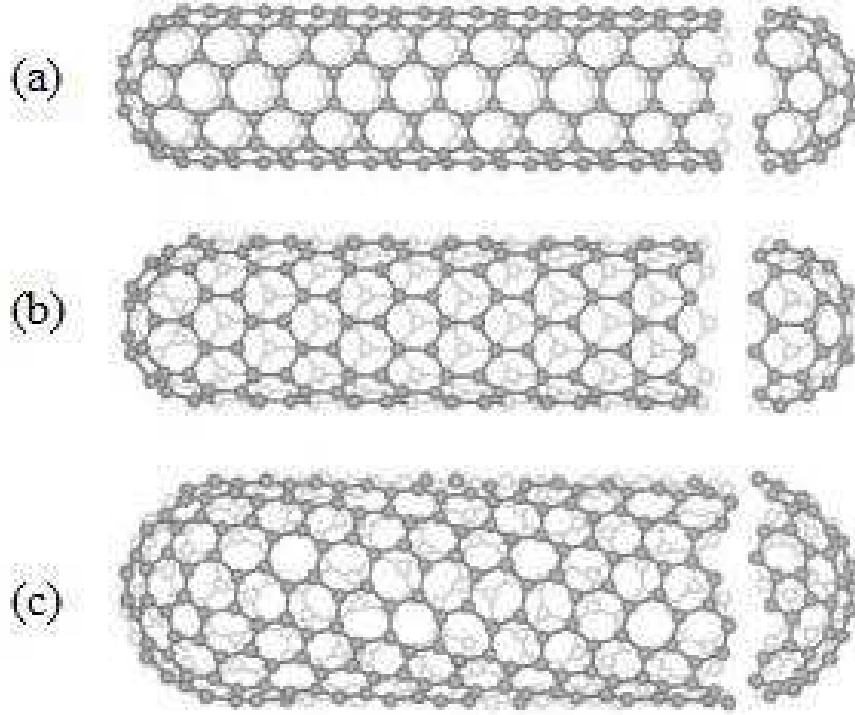


Figura 1.9: nanotubo (a); armchair (b); zig-zag (c) quirar.

Outro parâmetro importante é o ângulo quirar que é formado entre a direção do vetor quirar e a direção zig-zag. O ângulo quirar e o diâmetro do tubo podem ser escritos em termos dos índices (n,m) do tubo:

$$\theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right), 0 \leq \theta \leq 30^\circ, (1.3.4)$$

$$d_t = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} = \frac{a_{C-C}\sqrt{3}}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}, (1.3.5)$$

onde $a_{C-C} = 0,142nm$ indica a distância entre sítios atômicos mais próximos na folha de grafeno e d_t é o diâmetro do NTC.

Além desses vetores temos o vetor $\mathbf{R}$ que representa o vetor de simetria, ele consiste em uma rotação em torno do eixo do nanotubo em um ângulo $\psi=2\pi/N$ e uma translação ao longo do eixo

do nanotubo de $\tau = \mathbf{T}(\mathbf{R} \cdot \mathbf{T}) / (\mathbf{T} \cdot \mathbf{T})$, e reflete a operação básica do grupo de simetria dos nanotubos[8].

Para exemplificar a importância da quiralidade temos que nanotubos que obedecem à regra $2n+m=3k$, onde k é um valor inteiro não nulo, são nanotubos metálicos enquanto que os demais são semicondutores, como será mostrado na seção 1.7. Vê-se que o vetor quiral não caracteriza o nanotubo apenas quanto à sua geometria, mas também determina propriedades físicas importantes como sua estrutura eletrônica e, conseqüentemente, a condução de portadores e a absorção e emissão de luz.

Além do vetor quiral, o vetor de translação também é muito importante. Ele é um vetor perpendicular ao vetor quiral ($\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{T} = 0$) que liga átomos cristalograficamente idênticos, a partir dessa definição tem-se:

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2, \text{ com } t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \text{ e } t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad (1.3.6)$$

onde d_R é o máximo divisor comum entre $(2n+m)$ e $(2m+n)$. Para um nanotubo de carbono os vetores quiral ($\mathbf{C}_h$) e translação ($\mathbf{T}$) definem a célula unitária e são representados na figura 1.10.

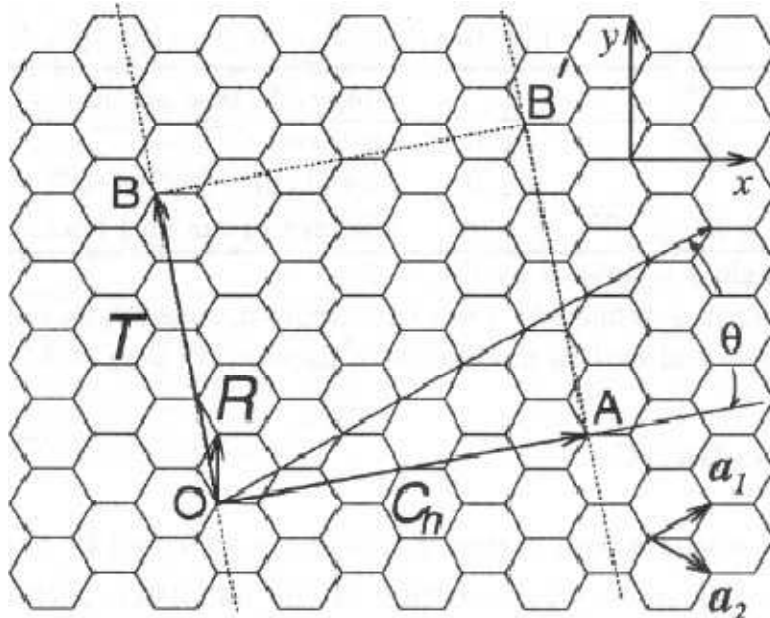


Figura 1.10: Vetores quiral ($\mathbf{C}_h$) e translação ($\mathbf{T}$) para um determinado nanotubo, nesse caso o (4,2). θ indica o ângulo entre o vetor quiral e a direção zig-zag como mostrado anteriormente, $\mathbf{R}$ indica o vetor de simetria. O seguimento BB' é paralelo a AO enquanto que AB' é paralelo a OB , portanto a região de $OAB'B$ é um retângulo que representa a célula unitária do nanotubo de carbono [9].

1.4 Célula unitária e primeira zona de Brillouin para o grafeno

Os átomos que compõem um hexágono da estrutura tipo favo de mel não são cristalograficamente idênticos. Basta ver que os átomos A e B na figura 1.11(a) possuem orientação diferente por fazerem ligações diferentes com os átomos vizinhos. Portanto uma rede em favo de mel não é uma rede de Bravais. Uma forma de criar uma célula unitária que permita a repetição da estrutura para formar uma rede cristalina é utilizando uma construção em losango com os vetores primitivos $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ que abrange dois átomos A e B, veja figura 1.11(a). Assim procedendo, o grafeno é descrito por uma rede em losango com dois átomos na base, os átomos A e B.

A célula unitária de Wigner-Seitz é definida como o lugar geométrico que tem a mesma distância de um ponto e seus vizinhos próximos. No espaço recíproco a célula de Wigner-Seitz se torna a primeira zona de Brillouin e constitui também um hexágono, veja figura 1.11 (b).

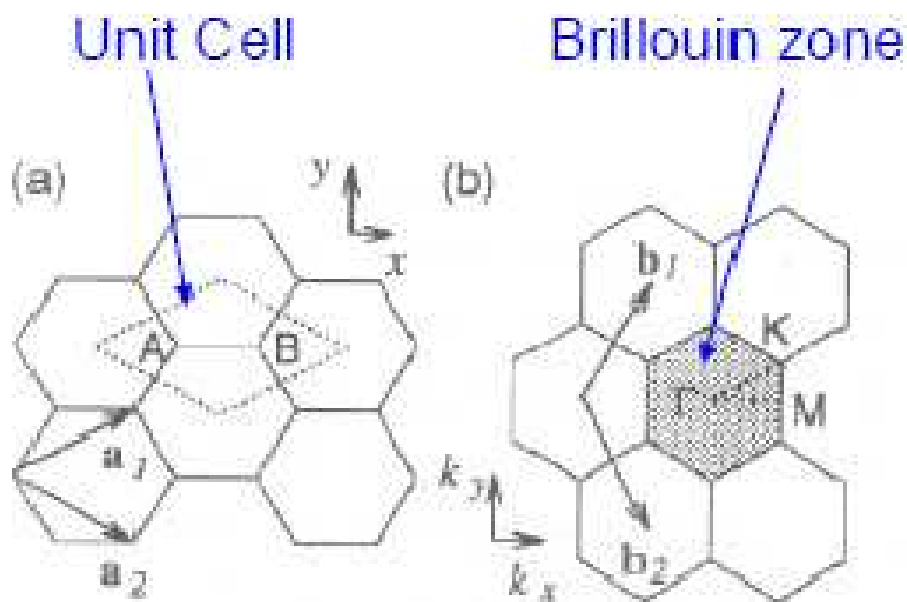


Figura 1.11: (a) célula unitária do grafeno delimitada pelos vetores primitivos da rede real (b) primeira zona de Brillouin em cinza com três pontos de simetria Γ no centro dela, K no vértice do hexágono, M no centro da aresta do hexágono [10].

Os pontos de simetria são de grande importância para a análise de estruturas de bandas. Na figura anterior representamos três desses pontos de simetria: os pontos que indicam o centro da

zona de Brillouin Γ , o meio do lado do hexágono M e o sítio atômico K no vértice do hexágono. A utilidade desses pontos será mostrada posteriormente.

1.5 Rede recíproca para nanotubos de carbono

Anteriormente já foram apresentados os vetores da rede direta que definem a célula unitária dos nanotubos que são $\mathbf{C}_h$ e $\mathbf{T}$, e eles também foram mostrados graficamente na figura 1.10.

Os vetores da rede recíproca dos nanotubos de carbono são obtidos pelas expressões:

$$\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{C}_h = \mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{T} = 2\pi$$

$$\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{T} = \mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{C}_h = 0,$$

onde $\mathbf{K}_1$ é o vetor recíproco de $\mathbf{C}_h$ e $\mathbf{K}_2$ é o vetor recíproco de $\mathbf{T}$, com um pouco de álgebra pode-se ver que essas expressões resultam em:

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2) \text{ e } \mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}(m \mathbf{b}_1 - n \mathbf{b}_2) \quad (1.5.1),$$

por sua vez, N é o número de células unitárias do grafeno numa célula unitária do nanotubo, ou seja, $N = \frac{2(m^2 + n^2 + mn)}{d_R}$ (1.5.2). Na figura 1.12 pode-se ver esses vetores no espaço recíproco

da folha de grafeno.

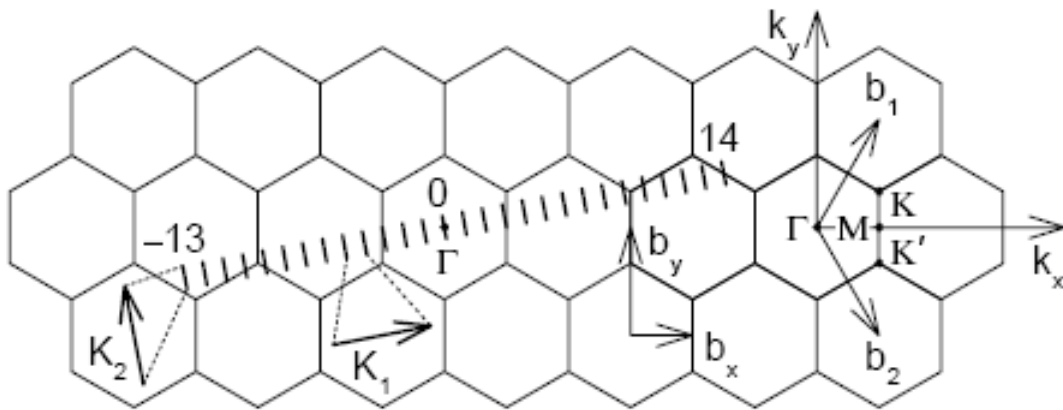


Figura 1.12: Exemplos de linhas de cortes e da representação dos vetores $\mathbf{K}_1$ e $\mathbf{K}_2$ da rede recíproca do nanotubo (4,2) ampliados, com as linhas de corte variando de $1-N/2$ a $N/2$ em seu índice. Tem-se também os vetores da rede recíproca do grafeno ($\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$) e ($\mathbf{b}_x, \mathbf{b}_y$), e os pontos de simetria Γ, K, K' e M da primeira zona de Brillouin do grafeno [10].

1.6 Densidade de estados em cristais (DOS)

Antes de deduzir a densidade de estados primeiro é necessário relembrar que a função de onda para um elétron confinado dentro de uma caixa cúbica de aresta L , usando condições de contorno periódicas, tem a seguinte solução: $\Psi(\mathbf{r})=C\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$, com $k_x = \frac{2\pi}{L}n_x$, $k_y = \frac{2\pi}{L}n_y$, $k_z = \frac{2\pi}{L}n_z$.

No caso em que o elétron estivesse confinado em um plano quadrado de lado L ter-se-ia apenas as componentes k_x e k_y enquanto que se o confinamento fosse feito em uma dimensão só teria k_x , nessas duas situações essas componentes teriam a mesma expressão que para o confinamento em caixa.

Através das expressões do parágrafo anterior pode-se concluir que cada estado ocupa: um volume de $V_{1e} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ para o caso tridimensional, uma área de $A_{1e} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$ para o caso bidimensional, e um comprimento de $l_{1e} = \frac{2\pi}{L}$ para o caso unidimensional.

A densidade de estados (DOS) de um sistema indica o número de estados por unidade de energia por unidade de volume, área ou comprimento respectivamente para sistemas tridimensionais, bidimensionais e unidimensionais. A DOS é uma grandeza de grande importância já que define em grande medida tanto as propriedades de transporte elétrico quanto as propriedades ópticas. A DOS pode ser calculada como:

$$g(E) = \frac{dn}{dE} \quad (1.6.1),$$

na qual:

$$n = \frac{N}{V, A \text{ ou } l} \quad (1.6.2)$$

onde N é o número de estados na região, V , A e l são respectivamente o volume, a área e o comprimento total da região usada para normalização das funções de onda nos casos tridimensional, bidimensional e unidimensional respectivamente.

Em 3 dimensões podemos imaginar que o número de estados pode ser calculado como sendo determinado pelos estados existentes entre uma esfera interna e uma externa com deslocamento infinitesimal de dk entre elas como na figura 1.13. Para calcular o número de estados entre essas esferas primeiro calcula-se o volume entre elas que é:

$$dv = 4\pi k^2 dk \quad (1.6.3)$$

o volume de um estado simples no espaço recíproco é:

$$V_{1e} = \left(\frac{2\pi}{L} \right)^3 \quad (1.6.4),$$

como para cada estado simples podemos ter dois spins, fazendo-se uma proporção conclui-se que entre uma esfera e outra tem-se que o número de estados possíveis é:

$$dN = 2 \times \frac{dv}{V_{1e}} = 2 \times \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{2\pi}{L} \right)^3} = 2 \times \frac{4\pi k^2 L^3 dk}{(2\pi)^3} \quad (1.6.5),$$

L^3 é o volume da caixa utilizada para as condições de contorno da função de onda, ou seja, na expressão 1.5.2 $V=L^3$ e tem-se

$$dn = \frac{8\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} \quad (1.6.6),$$

como a expressão para a energia é:

$$E = E_i + \frac{h^2 k^2}{8\pi m^*} \quad (1.6.7)$$

onde m^* é a massa efetiva e representa a massa que é aparentemente carregada no modelo semiclássico de transporte num cristal, essa massa leva em consideração a resposta de elétrons e buracos quando submetidos a campos elétricos e magnéticos, essas partículas têm sua massa efetiva dependente da direção de propagação.

Pode-se escrever:

$$k = \frac{\sqrt{8\pi^2 m^* (E - E_i)}}{h} \quad (1.6.8)$$

e

$$dk = \frac{1}{2h} \sqrt{\frac{8\pi^2 m^*}{E - E_i}} dE \quad (1.6.9).$$

Aplicando-se essas duas últimas expressões em (1.6.6) tem-se:

$$\frac{dn}{dE} = \frac{8\pi}{(2\pi)^3} \left(\frac{\sqrt{8\pi^2 m^* (E - E_i)}}{h} \right)^2 \frac{1}{2h} \sqrt{\frac{8\pi^2 m^*}{E - E_i}},$$

simplificando a expressão pode-se concluir que:

$$g_{3D}(E) = \frac{8\pi\sqrt{2}}{h^3} (m^*)^{3/2} \sqrt{E - E_i} \quad (1.6.10).$$

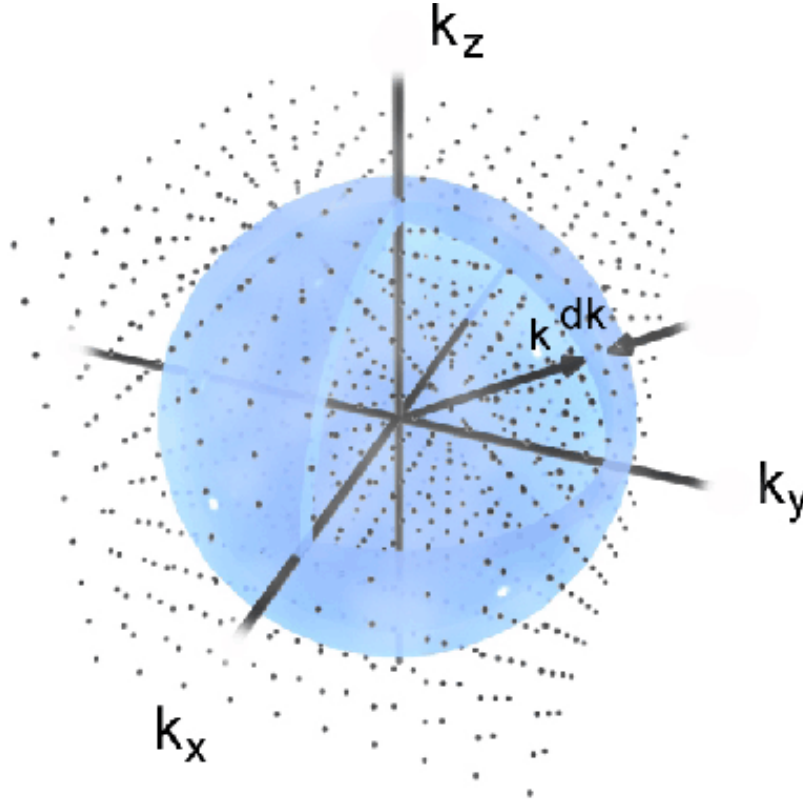


Figura 1.13: Região utilizada para dedução da densidade de estados em um sistema tridimensional. O módulo do vetor $\mathbf{k}$ é o raio da esfera interna, a esfera externa tem raio $\mathbf{k}+d\mathbf{k}$, o volume entre essas esferas é a região de interesse, os pontinhos denotam os estados possíveis [11].

Para o caso bidimensional podemos imaginar um anel como na figura 1.14 na qual a circunferência interna e a externa são separadas por um deslocamento infinitesimal dk , e o elemento de área é:

$$da = 2\pi k dk \quad (1.6.11),$$

a área ocupada por um estado simples é:

$$A_{1e} = \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 \quad (1.6.12),$$

dessa maneira o número de estados nessa região é:

$$dN = 2 \times \frac{2\pi k dk}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2} \quad (1.6.13),$$

utilizando novamente (1.6.8) e (1.6.9) além de $A=L^2$ em (1.6.2) tem-se:

$$g_{2D} = \frac{4\pi m^*}{h^2} \quad (1.6.14).$$

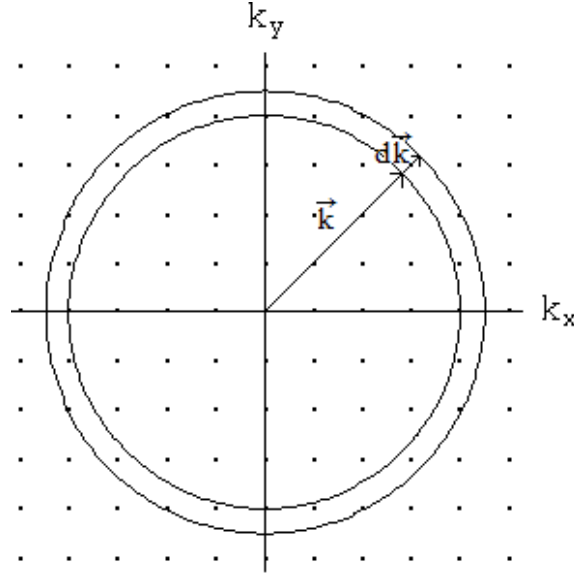


Figura 1.14: A região anelar entre $\mathbf{k}$ e $d\mathbf{k}$ foi utilizada para a dedução da densidade de estados em um sistema bidimensional, os pontos denotam a presença de estados possíveis no sistema.

Em uma dimensão, que é um caso similar ao dos nanotubos de carbono, tem-se que o comprimento no qual deseja-se saber o número de estados é : $dl = dk$, o comprimento ocupado por um estado simples é:

$$l_{1e} = \frac{2\pi}{L} \quad (1.6.15)$$

portanto:

$$\frac{dN}{dk} = 2 \times \frac{L}{2\pi} \quad (1.6.16)$$

que resulta em:

$$g_{1D} = \sqrt{\frac{2\pi m^*}{h^2}} \frac{1}{\sqrt{E - E_i}} \quad (1.6.17),$$

para todos os casos tem-se que assumir $E > E_i$.

Na figura 1.15 pode-se ver o gráfico representativo dessas três densidades de estado mostradas pelas expressões (1.6.10), (1.6.14) e (1.6.13). No caso unidimensional podemos perceber que para E bem próximo de E_i o valor da densidade de estados tende a infinito, pontos nos quais a densidade de estado diverge são chamados de singularidades de van Hove e, portanto, podemos percebê-los aqui. Essas singularidades de van Hove são fundamentais na definição das propriedades ópticas dos nanotubos de carbono.

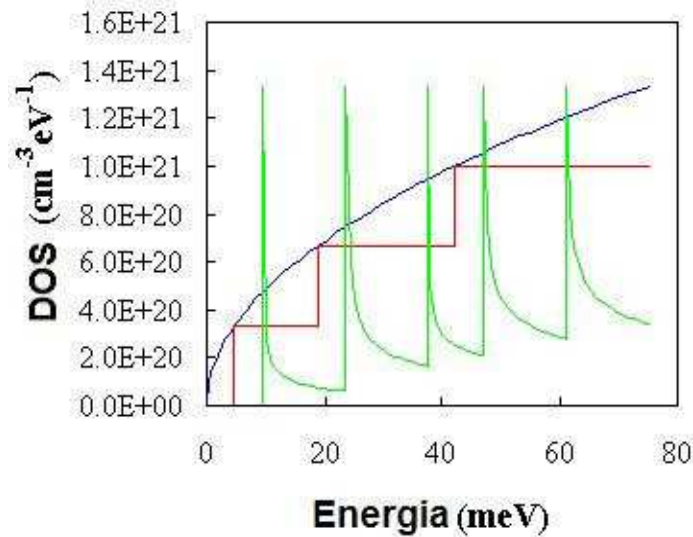


Figura 1.15: Em azul densidade de estados 3D para um semicondutor volumétrico, em vermelho densidade de estados 2D para um poço quântico de 10nm por 10nm com barreiras infinitas e em verde densidade de estados 1D para um fio quântico de 10nm, figura adaptada de [11].

1.7 Estrutura eletrônica

Para deduzir a expressão para a estrutura eletrônica de nanotubos de carbono primeiramente calcula-se a estrutura eletrônica do grafeno e depois aplica-se condições de contorno que relacionam a dobra da folha de grafite 2D com os nanotubos gerados.

O método das ligações fortes (tight binding) fornece muitas informações interessantes a respeito das propriedades de um sólido. Excetuando-se o diamante que apresenta apenas ligações σ , os demais materiais feitos de carbono têm os elétrons π que formam ligações mais fracas e por isso eles são os elétrons mais relevantes para o cálculo de estruturas de bandas já que são esses elétrons que estarão envolvidos nas propriedades de transporte elétrico e nas propriedades

ópticas relacionadas a transições de menor energia, na faixa do infravermelho e do visível, em geral envolvendo os estados das últimas bandas de valência ocupadas e os estados das primeiras bandas de conduções desocupadas.

Fisicamente podemos descrever esse método da seguinte forma: partindo-se de átomos isolados, cada um deles com sua própria autofunção, ao aproximá-los para formarmos um cristal essas autofunções interferem, modificando a estrutura eletrônica e criando bandas de energia e intervalos (“gaps”) entre elas. Para determinados materiais, nos quais as funções de onda são razoavelmente localizadas nos sítios atômicos, a mistura dessas autofunções é calculada pelo método de ligações fortes através da superposição linear das autofunções que são combinações lineares de orbitais. No método utilizando-se apenas as funções de onda dos elétrons de valência já que os demais elétrons estão fortemente ligados e formam um “caroço atômico” estável. Assim usaremos o método de ligações fortes para os elétrons π com o objetivo de obter a estrutura eletrônica que descreve a região de interesse para descrever as propriedades ópticas nas quais estaremos interessados, do grafeno e de nanotubos de carbono.

1.7.1-Teorema de Bloch e dispersão de energia

Levando-se em consideração a simetria translacional da célula unitária na direção dos vetores unitários, $\mathbf{a}_i$, ($i=1,2,3$), temos que as funções de onda da rede devem obedecer o teorema de Bloch citado a seguir:

$$T_{\mathbf{a}_i}\psi = e^{(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i)}\psi, (i = 1,2,3), (1.7.1)$$

ou seja, uma translação da função de onda na direção dos vetores unitários da rede acarreta em uma modulação na fase da função de onda.

Para satisfazer o teorema de Bloch existem várias funções de onda possíveis para formar a base, porém para o cálculo da estrutura eletrônica através do método de ligações fortes a forma mais adequada é o uso de funções orbitais atômicos combinadas de forma a satisfazer o teorema de Bloch, expressadas a seguir:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (j = 1, \dots, n), \quad (1.7.2)$$

aqui $\vec{R}$ é a posição do átomo, ou seja, é o índice que descreve o sítio atômico, e φ_j denota a função de onda atômica no estado j. O número de funções de onda atômicas na célula unitária é denotado por n funções de Bloch no sólido para um dado $\vec{k}$. Para formar $\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ na equação (2.2) os φ_j 's nas N ($\sim 10^{24}$) células unitárias são pesados pelo fator de fase $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ e são então somados sobre todo vetor $\vec{R}$ por todo cristal.

Essas funções orbitais podem ser utilizadas para gerar as funções de onda através de uma combinação linear como a seguir:

$$\psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{jj'}(\vec{k}) \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}), \quad (1.7.3).$$

O j-ésimo autovalor de energia é obtido usando-se a relação:

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle}{\langle \psi_j | \psi_j \rangle}, \quad (1.7.4)$$

na qual H é o hamiltoniano do sistema, no caso o hamiltoniano que representa o potencial periódico dado pela estrutura cristalina.

Aplicando-se a equação (1.7.3) nessa expressão anterior tem-se:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle}{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle} = \frac{\sum_{j,j'=1}^n \tilde{H}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}}, \quad (1.7.5)$$

onde definiu-se $\tilde{H}_{jj'}(\vec{k}) = \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle$ (1.7.6), $S_{jj'}(\vec{k}) = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle$ (j,j'=1,...,n) (1.7.7).

Fazendo-se algumas manipulações algébricas pode-se reduzir essas equações à resolução de uma simples equação de autovalor como a seguir: $\det[\tilde{H} - E_i(\vec{k}) S] = 0$ (1.7.8).

Para obter a relação de dispersão dos elétrons basta aplicar (1.7.8) a cada valor de vetor de onda $\vec{k}$ sendo que utilizamos em geral apenas os vetores de onda ao longo das direções que unem o centro da zona de Brillouin aos pontos de alta simetria.

1.7.2-Estrutura eletrônica do grafeno e de nanotubos de carbono

Para efetuarmos os cálculos do modelo tight binding vamos considerar apenas as interações entre os primeiros vizinhos dos dois átomos da célula unitária do grafeno ignorando as interações entre os elétrons π - σ e levando-se em consideração apenas os elétrons π . Sendo assim o cálculo para o grafeno envolve apenas dois orbitais atômicos π por célula unitária, um de cada átomo inequivalente que compõem a base da rede direta.

Numa célula unitária do grafeno como vimos na figura 1.11 temos dois átomos distintos designados por A e B, portanto devemos utilizar duas funções orbitais de Bloch como base como descrito anteriormente. Seguem os cálculos para as matrizes de transferência, $\tilde{H}$, e de sobreposição, S:

$$\tilde{H}_{AA}(r) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k}(\vec{R}-\vec{R}')} \langle \varphi_A(r-R') | H | \varphi_A(r-R) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}=\vec{R}'} \varepsilon_{2p} + (\text{termos superiores}) \therefore \tilde{H}_{AA}(r) \approx \varepsilon_{2p} \quad (1.7.9)$$

Nessa equação pode-se ver que a maior contribuição vem de $\mathbf{R}=\mathbf{R}'$, e isto dá a energia do nível 2p que é ε_{2p} , e assim os outros termos podem ser negligenciados. Da mesma maneira $\tilde{H}_{BB}(r) \approx \varepsilon_{2p}$. Para um dos termos fora da diagonal precisamos definir os primeiros vizinhos de um átomo, por exemplo, tomando-se um átomo do tipo A os três primeiros vizinhos são os átomos do tipo B localizados em $\mathbf{R}_1$, $\mathbf{R}_2$ e $\mathbf{R}_3$.

$$H_{AB}(r) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_1} \left\langle \varphi_A(r-R') | H | \varphi_B(r-R - \frac{a}{2}) \right\rangle + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_2} \left\langle \varphi_A(r-R') | H | \varphi_B(r-R - \frac{a}{2}) \right\rangle \\ + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_3} \left\langle \varphi_A(r-R') | H | \varphi_B(r-R + \frac{a}{2}) \right\rangle$$

fazendo-se: $t = \left\langle \varphi_A(r-R') | H | \varphi_B(r-R \pm \frac{a}{2}) \right\rangle$, tem-se: $H_{AB}(r) = t f(\mathbf{k})$, (1.7.10), onde

$$f(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_3} = e^{i\mathbf{k}_x \cdot \frac{a}{\sqrt{3}}} + 2e^{i\mathbf{k}_x \cdot \frac{a}{2\sqrt{3}}} \cos \frac{k_y a}{2} \quad (1.7.11),$$

o termo t é chamado de integral de transferência e deve ser ajustado por dados experimentais ou por cálculos de primeiros princípios. O significado desse parâmetro é a energia de transferência ou troca de elétrons entre dois átomos vizinhos induzida pelo potencial cristalino.

Os elementos da matriz de sobreposição podem ser obtidos por normalização das funções orbitais para os elementos da diagonal como: $S_{AA} = S_{BB} = 1$. Já para os elementos fora da diagonal tem-se

$$S_{AB}(r) = \frac{1}{N} \sum_R e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_1} \left\langle \varphi_A(r - R') \right| \varphi_B(r - R - \frac{a}{2}) \rangle + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_2} \left\langle \varphi_A(r - R') \right| \varphi_B(r - R - \frac{a}{2}) \rangle \\ + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_3} \left\langle \varphi_A(r - R') \right| \varphi_B(r - R + \frac{a}{2}) \rangle = sf(\mathbf{k})$$

onde: $s = \left\langle \varphi_A(r - R) \right| \varphi_B(r - R \pm \frac{a}{2}) \rangle$, esse termo é chamado de integral de sobreposição e é obtido experimentalmente ou através de cálculos de primeiro princípio. O significado físico desse parâmetro é a sobreposição de dois orbitais, um em cada átomo que dá origem a dois orbitais moleculares um de menor energia é dito ligante e outro de maior energia, anti-ligante.

Aplicando-se a condição de que a matriz de sobreposição, S , e a matriz de transferência, $\tilde{H}$, são hermitianas tem-se:

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & tf(\mathbf{k}) \\ tf(\mathbf{k})^* & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} 1 & sf(\mathbf{k}) \\ sf(\mathbf{k})^* & 1 \end{pmatrix} \quad (1.7.13)$$

Utilizando-se a equação secular (1.7.8), obtêm-se:

$$E_{g2D}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm t\omega(\mathbf{k})}{1 \pm s\omega(\mathbf{k})}, \quad (1.7.14)$$

a relação anterior é a equação da dispersão de elétrons no grafeno, já o sinal $+$ indica a banda de energia ligada π e o sinal $-$ indica a banda de energia anti-ligada π^* o parâmetro $\omega(\mathbf{k})$ é:

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (1.7.15)$$

Na figura 1.16 a seguir pode-se ver um gráfico dessa estrutura de bandas traçado para a primeira zona de Brillouin com os pontos de simetria indicados.

A estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono pode ser obtida a partir da estrutura de bandas do grafeno. Sucintamente podemos dizer que o fato da folha de grafeno ser enrolada gera novas condições de contorno ao longo da circunferência do tubo que geram novas regras de seleção para os vetores de onda $\mathbf{k}$, e, conseqüentemente, restrições aos vetores de onda – e conseqüentemente estados – permitidos. Estas restrições se refletem em linhas de corte na rede recíproca do grafeno. Antes de ocorrer a dobra todos os vetores de onda dentro da primeira zona de Brillouin, região delimitada pelos vetores $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$ (figura 1.12) são vetores de onda permitidos. Depois da dobra os vetores de onda permitidos passam a ser representados pelas linhas mostradas na figura 1.12. O vetor $\mathbf{K}_1$ varia continuamente ao longo de cada uma das linhas mostradas e o vetor $\mathbf{K}_2$ varia de forma discreta gerando a sequência de linhas ilustrada na figura 1.12. O espaçamento entre as linhas é dado pelo módulo do vetor $\mathbf{K}_1$ o qual é inversamente proporcional ao perímetro da circunferência e portando ao diâmetro do tubo.

Para determinar a estrutura de bandas do NTC a partir da do grafeno gera-se planos de corte no espaço recíproco. Esses planos de corte são planos perpendiculares aos vetores $\mathbf{K}_2$ e espaçados de uma distância dada pelo módulo de $\mathbf{K}_1$. As linhas de interseção dos planos de corte com a relação de dispersão de energia dos grafenos nos dá a estrutura de bandas dos nanotubos, Um exemplo para o método aplicado está na figura 1.17. Esse método é denominado método de dobras de zona, no qual as linhas de corte da zona de Brillouin dos nanotubos são levadas à primeira zona de Brillouin, através da dobra da folha de grafite 2D quando enrolada para formar os nanotubos.

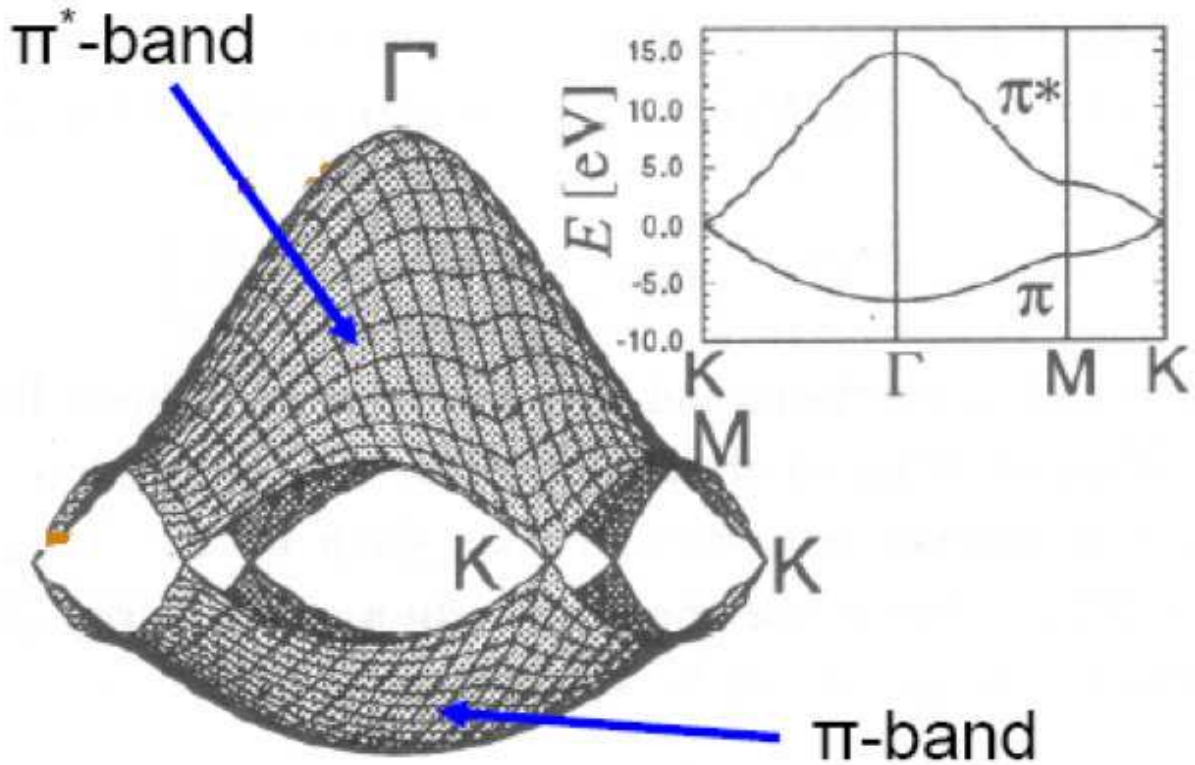


Figura 1.16: A superfície hachurada representa a dispersão de energia de elétrons no grafeno obtida para a primeira zona de Brillouin aplicando-se o método de elétrons fortemente ligados, com $t=3.033\text{eV}$, o gráfico ao lado dessa região hachurada representa a energia de dispersão ao longo de algumas direções de simetria. A banda superior π toca a inferior π^* nos pontos K, indicando um comportamento de condutor nesses pontos [9].

A expressão que descreve a discretização dos vetores $\mathbf{K}_1$ e $\mathbf{K}_2$ para os nanotubos na primeira zona de Brillouin do grafeno para a obtenção da estrutura de bandas pode ser escrita como:

$$E_\mu(\mathbf{k}) = \left(k \frac{K_2}{|K_2|} + \mu K_1 \right), \left(\mu = 0, \dots, N-1 \text{ e } -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \right), (1.7.16)$$

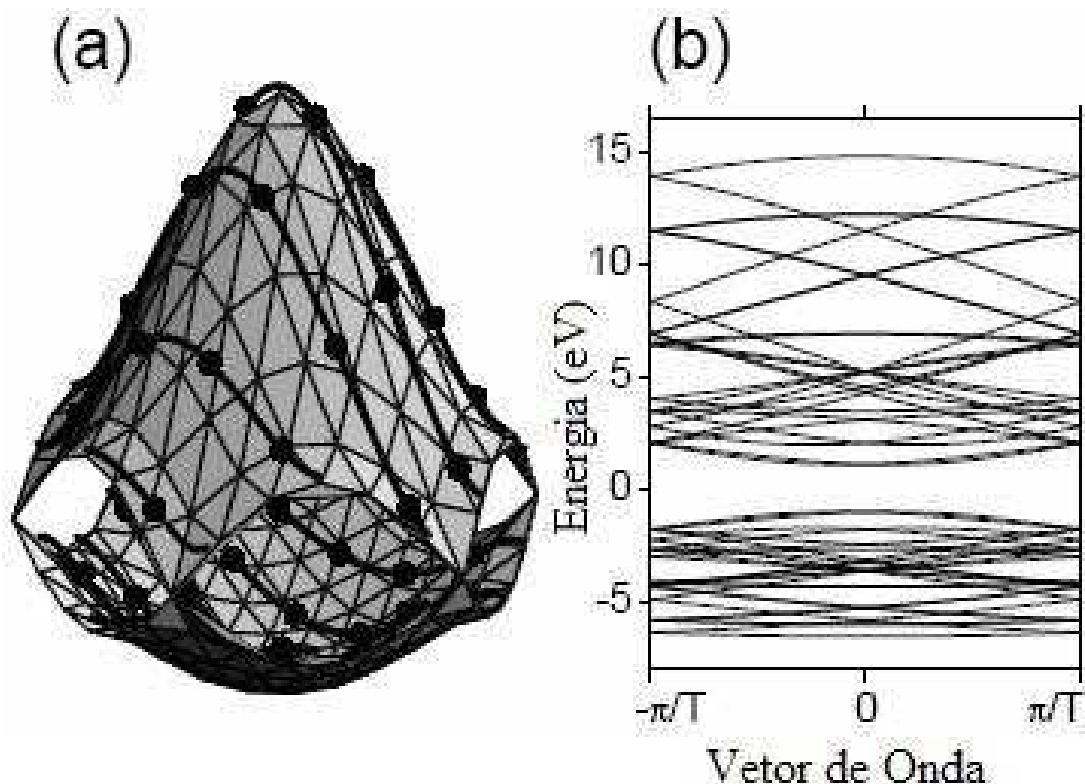


Figura 1.17: (a) Linhas de corte aplicadas à primeira zona de Brillouin do grafeno para o nanotubo (4,2), (b) estrutura de bandas para o nanotubo (4,2) através do método de dobra de zona [10].

Analisando a figura 1.16 pode-se ver que no ponto de simetria K as bandas π e π^* se tocam, dessa forma conclui-se que quando uma linha de corte passa por esse ponto o nanotubo será metálico, já que a densidade de estados obtida a partir da análise das linhas de corte será finita entre as bandas de condução e valência, como será apresentado depois, pode-se ver também na figura 1.23.

Uma construção que permite analisar a condição da linha de corte passar pelo ponto K pode ser feita ao considerar-se que quando a distância entre a reta que indica o eixo do nanotubo e o ponto K é um múltiplo de $\mathbf{K}_1$, como mostrado na figura 1.18.

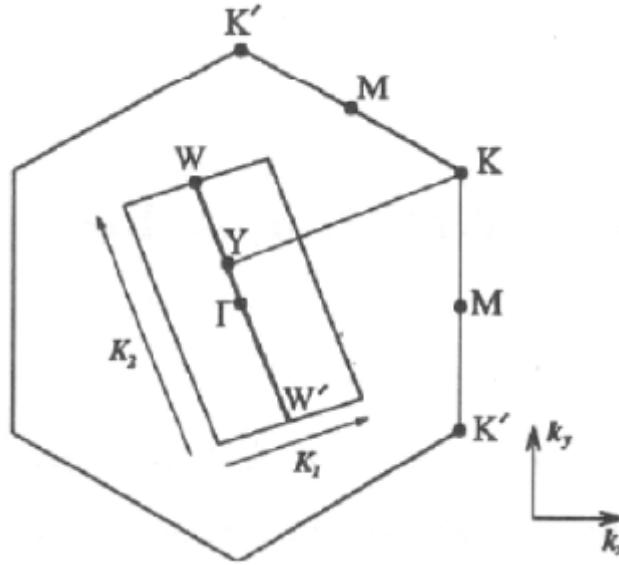


Figura 1.18: Construção utilizada para a determinação do comportamento do nanotubo quanto a ser: metálico (condutor) ou semiconductor, no ponto Y as retas $\overrightarrow{YK}$ e $\overrightarrow{Y\Gamma}$ se encontram formando um ângulo reto e por isso $|\overrightarrow{YK}|$ determina a distância entre o ponto K e o eixo do nanotubo designado por $\overrightarrow{WW'}$ [8].

Pela figura 1.18 pode-se ver que a distância entre o ponto Y e K pode ser calculada geometricamente, vide [8], como:

$$\overrightarrow{YK} = \frac{2n+m}{3} \overrightarrow{K_1}, (1.7.17).$$

A partir da expressão (1.7.17) vê-se que para nanotubos (n,m) que respeitam a: $2n+m=(\text{múltiplo de } 3)$ o nanotubo é metálico, e temos outras duas famílias designadas por família de resto 1 e resto 2, quando o resto da divisão de $2n+m$ por 3 é 1 ou 2 respectivamente, essas duas famílias são de nanotubos semicondutores. Na figura 1.19 encontra-se um esquema para esses 3 tipos de nanotubos designados por M para metálico, S1 e S2 para nanotubos semicondutores com resto 1 ou 2 respectivamente.

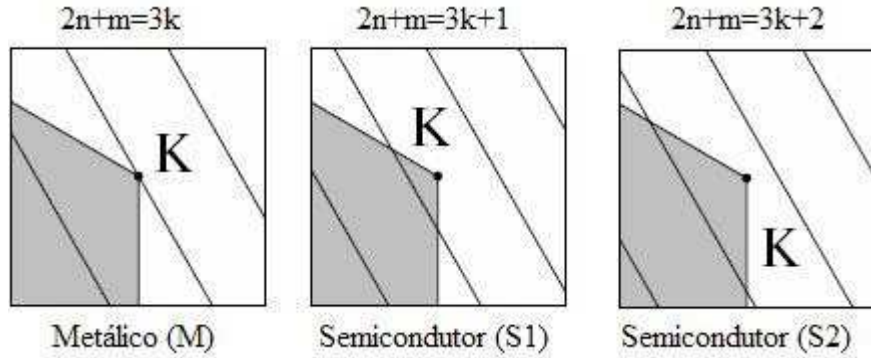


Figura 1.19: Lugares onde as linhas de corte passam no ponto K ou próximo a ele para os nanotubos metálicos M, e os dois tipos de semicondutores S1 e S2, nas expressões acima da figura k indica um valor inteiro positivo [10].

Da expressão (1.6.17) também podemos concluir que todos os nanotubos armchair (n,n) são metálicos enquanto que nanotubos zig-zag (n,0) só são metálicos para n múltiplo de 3, além de concluirmos que cerca de um terço dos tipos de nanotubos é metálico e os outros dois terços são semicondutores a figura 1.8 mostra essa característica.

As linhas de corte nos nanotubos semicondutores passam a uma mesma distância do ponto K como foi mostrado na figura 1.19, o que diferencia basicamente essas duas famílias quanto à estrutura de bandas é a distorção trigonal que pode ser descrita como a seguir: próximo ao ponto K as linhas de equi-energia se assemelham a um círculo, porém na medida em que nos afastamos do ponto K os contornos de equi-energia começam a se assemelhar a um triângulo formado pelos três pontos M vicinais ao ponto K, esse fenômeno é conhecido com distorção trigonal. A distorção trigonal cria uma dependência entre as Energias E_{ii} e o ângulo quiral (θ), esse desvio em E_{ii} se reflete claramente de forma diferenciada nas famílias tipo I e tipo II dos tubos, porque o desvio da energia se dá em sentidos opostos para as famílias. Para nanotubos tipo I a energia E_{11} desloca-se para energias mais baixas enquanto que nanotubos da família tipo II deslocam a energia E_{11} para valores mais altos, já a energia E_{22} aumenta para nanotubos tipo I e diminui para nanotubos tipo II, essas modificações nas energias podem ser vistas na figura 1.21. A figura 1.20 mostra a distorção trigonal (a) e as linhas de corte para as famílias I e II, mostrando a influência da diferença da posição (b).

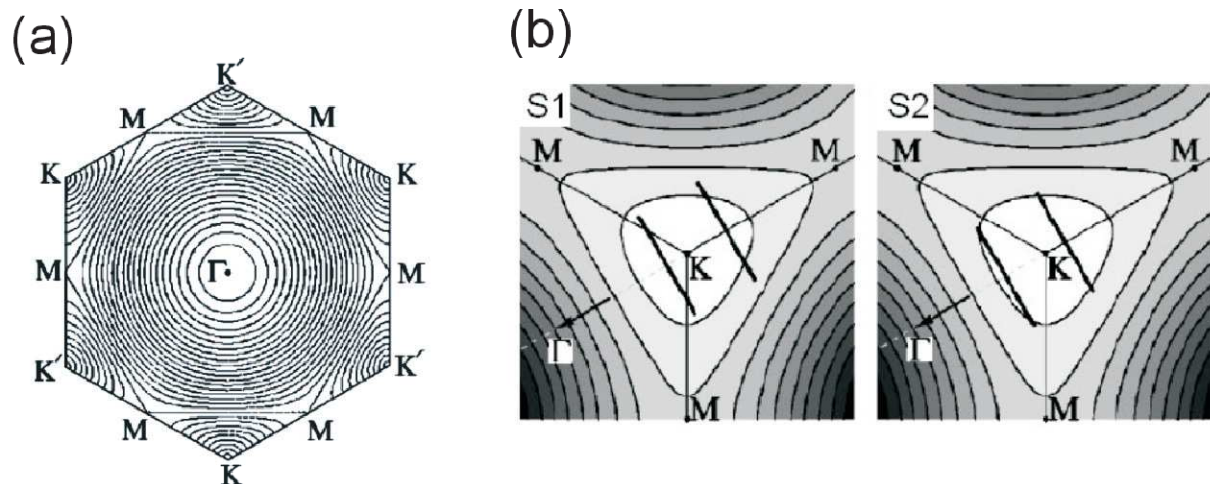


Figura 1.20: (a) Distorção trigonal próximo ao ponto M, (b) linhas de corte nanotubos semicondutores do tipo S1 e S2 [12].

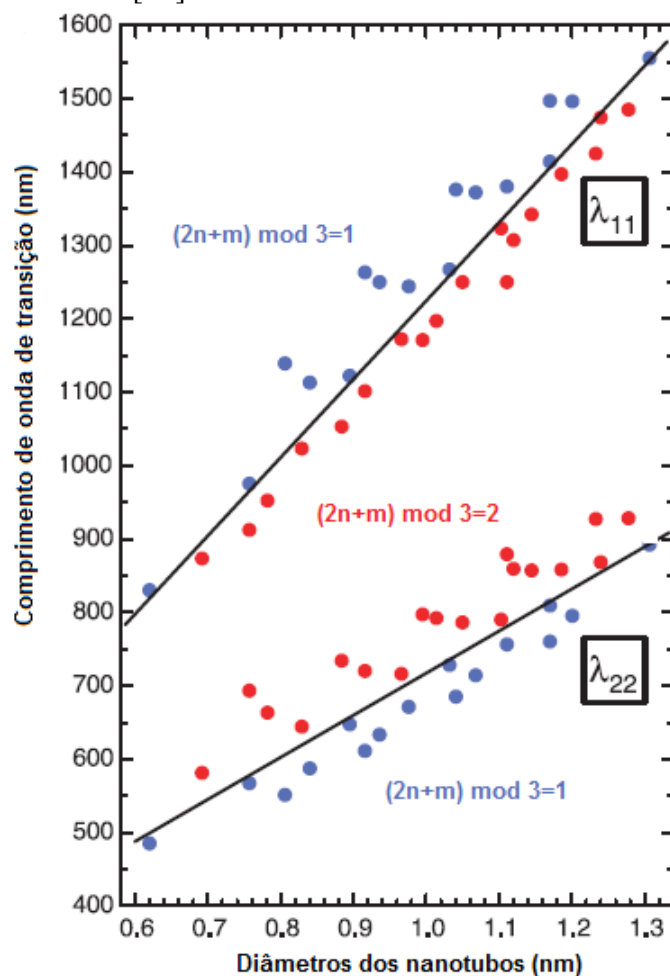


Figura 1.21: Mudança nas transições óticas das famílias de nanotubos para os comprimentos de onda λ_{11} e λ_{22} . Para nanotubos tipo I, λ_{11} aumenta diminuindo E_{11} e λ_{22} diminuindo E_{22} , enquanto nanotubos do tipo II aumentam E_{11} e diminuem E_{22} [13].

Já em nanotubos metálicos a distorção trigonal provoca o desdobramento das singularidades de van Hove, como mostra a figura 1.22.

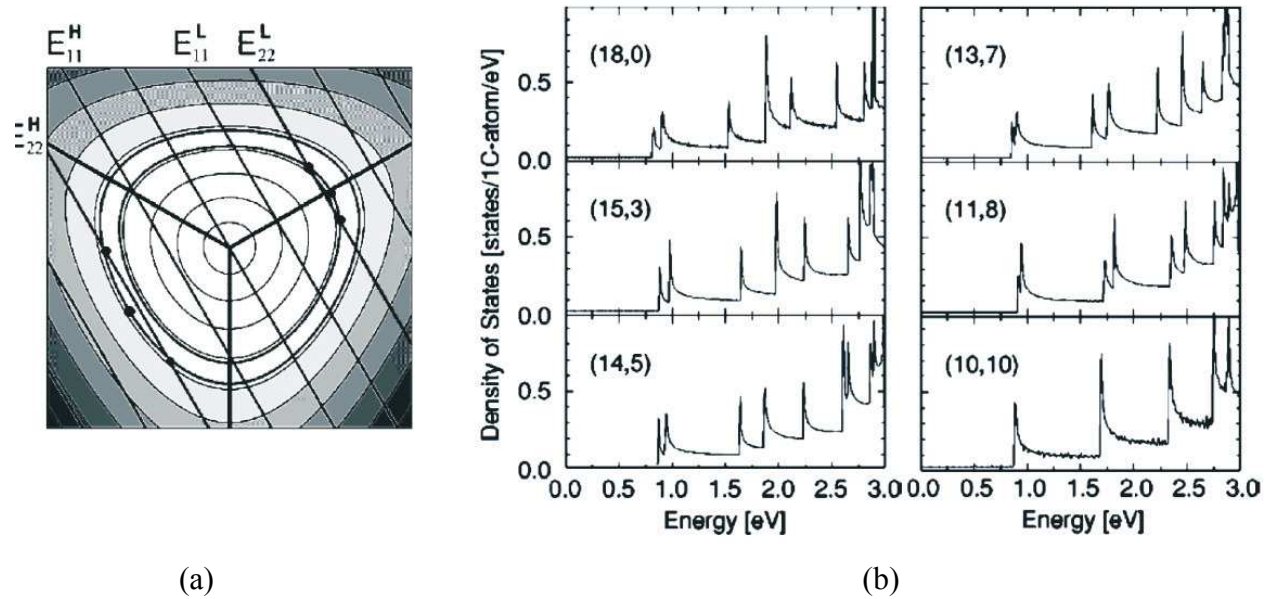


Figura 1.22: (a) linhas de corte em um nanotubo metálico (b) exemplos de desdobramentos das singularidades de van Hove em nanotubos metálicos [12].

1.8 Densidade de estados em nanotubos

Como já indicado anteriormente em estruturas unidimensionais a densidade de estados eletrônicos representa o número de estados eletrônicos por unidade de comprimento em um dado intervalo de energia. A densidade de estados para nanotubos de carbono [14] pode ser calculada pela expressão:

$$g(E) = \frac{T}{2\pi N} \sum_i^N dk \delta(k - k_i) \left| \frac{\partial E^\pm(k)}{\partial k} \right|, \quad (1.8.1)$$

nessa expressão a somatória é tomada para as N bandas de valência (-) e de condução (+).

Assim como foi visto para cristais unidimensionais utilizando o modelo de elétrons quase livres na seção 1.6, nos nanotubos de carbono podemos ver a presença de picos intensos nos quais a densidade de estados atinge valores elevados, que são as chamadas singularidades de van Hove [15]. Na figura 1.20 tem-se o exemplo de dois gráficos de densidades de estados para dois nanotubos zig-zag, um semicondutor e outro metálico obtidos por R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus [15].

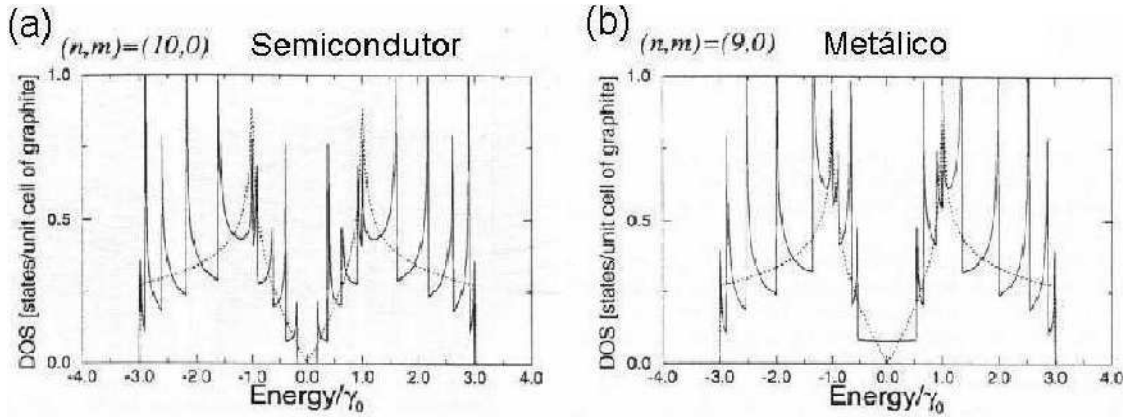


Figura 1.23: Densidade de estados eletrônicos para: nanotubos de carbono (a) semicondutor (10,0) (b) e metálico (9,0). Nesse exemplo usou-se nanotubos zig-zag [16].

No nível de Fermi pode-se ver que os nanotubos metálicos apresentam uma densidade de estados constante, já que a dispersão de energia próxima ao nível de Fermi é linear. Nos nanotubos semicondutores a densidade de estados é nula, e há um “gap” de energia entre as bandas de valência e de condução que indica a transição E_1^S entre as primeiras singularidades de van Hove. Essa nomenclatura será adotada de agora em diante da seguinte maneira para: E_i^S tem-se a transição da i -ésima singularidade de van Hove da banda de valência com a i -ésima singularidade da banda de condução para um nanotubo semicondutor, caso queiramos uma transição entre essas singularidades para nanotubos metálicos usaremos: E_1^M . Uma discussão mais completa sobre as transições eletrônicas será realizada no capítulo referente a fotoluminescência.

1.9 Referências do Capítulo

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. Nature , vol. 318, p. 162-163, (1985).
- [2] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman. Nature, vol. 347, p.354-358, (1990).

- [3] Synthesis of Macroscopy Quantities of C_{60} . Disponível em:
<<http://www.chemistry.wustl.edu/~edudev/Fullerene/synthesis.html>>. Acesso em: 15 jun. 2009.
- [4] S. Iijima. Nature, vol. 354, p. 56-58, (1991).
- [5] S. Iijima, T. Ichihashi. Nature, vol. 363, p. 603-605, (1993).
- [6] J. A. E. Gibson. Nature, vol. 359, p. 369, (1992).
- [7] P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen. Rep. Prog. Phys., vol. 60, p. 1025-1062, (1997).
- [8] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London (1998).
- [9] K. Ghosh. *Eletronic band Structure of Carbon Nanotubes*, November 25, 2005 Stanford University.
- [10] G. G. Samsonidze, R. Saito, A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, A. Grüneis, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus. J. of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 3, p. 431-458, (2003).
- [11] B. V. Zeghbroeck. *Principles of Semiconductor Devices*, chapter 2, Colorado University.
- [12] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, Physical Review B 61, 2981 (2000).
- [13] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, Science, vol. 298, (2002).
- [14] J. W. Mintmire, C. T. White. Phys. Rev. Lett., vol. 81, p. 2506, (1998).
- [15] R. B. Weisman, S. M. Bachilo. Nanoletters, vol. 3, p. 1235-1238, (2003)
- [16] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. J. Appl. Phys., vol. 73, p. 494, (1993).

Capítulo 2 – Fotoluminescência

2.1 Luminescência

A luminescência pode ser classificada como a emissão de luz por um corpo devido a algum estímulo externo, modificação química ou estrutural, excluída a emissão de radiação de corpo negro. Os tipos de luminescência são classificados conforme o estímulo que provoca esse fenômeno, entre os mais estudados tem-se: Quimiluminescência, devido a reações químicas, Mecanoluminescência, devido a alterações em propriedades mecânicas da matéria, Fotoluminescência, devido ao estímulo prévio por fótons, Radioluminescência, devido ao bombardeio de radiação ionizante, Termoluminescência devido ao aumento da temperatura (não confundir com emissão de radiação de corpo negro), Eletroluminescência devido à aplicação de campo elétrico externo, Sonoluminescência devido ao estímulo por ondas sonoras.

Um exemplo de quimiluminescência é a reação do luminol com a hemoglobina, na qual o luminol reage com peróxido de hidrogênio na presença de ferro gerando um composto denominado 3-aminoftalato em um estado excitado que depois decai para o estado fundamental emitindo luz [1], veja o aspecto dessa luminescência na figura 2.1.

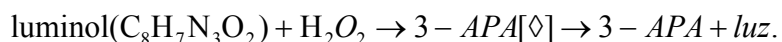


Figura 2.1: Luminol emitindo luz na presença de hemoglobina

Dentro do ramo da mecanoluminescência podemos citar a fractoluminescência (triboluminescência) que é a luminescência ocorrida devido à fratura de um objeto, um exemplo é um açúcar que quando quebrado emite luz e por isso é utilizado em gomas de mascar para entreter crianças. A origem desse fenômeno não está ainda muito clara. Uma forma de reproduzir

esse fenômeno é utilizando ondas de choque induzidas por laser incidindo em sacarose [2], vide figura 2.2.

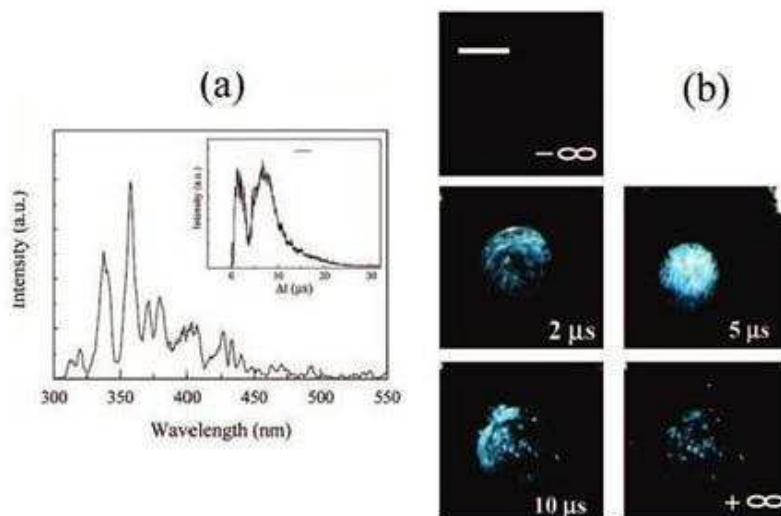


Figura 2.2: Triboluminescência da sacarose estimulada por ondas de choque (a) espectro de TL e perfil temporal (b) aspecto físico, vista de cima, antes do estímulo ($-\infty$) e evolução temporal durante sua aplicação até depois de parada ($+\infty$), a barra de escala representa 1mm [2].

Um exemplo para a ocorrência de radioluminescência é o estímulo do Trítio a partir de um cintilador de partículas beta que provoca radioatividade nele e uma emissão de luz. Uma das possíveis aplicações para a radioluminescência é a detecção de Trítio como impureza em camadas finas [3].

A fotoluminescência e seus exemplos associados serão discutidos com maior detalhe a seguir devido à importância para esse trabalho.

2.2 Fotoluminescência

O fenômeno da fotoluminescência (FL) se refere à emissão de luz por uma amostra (ou sistema) após ser excitada por uma fonte luminosa. Usualmente os estudos utilizam fontes de luz monocromáticas, tais como lasers e lâmpadas seguidas de monocromadores, por permitirem que o objeto seja excitado com uma energia conhecida e o processo Físico associado seja melhor descrito. Fisicamente fótons incidem sobre a amostra e são absorvidos provocando a excitação de elétrons para estados de maior energia. O sistema eletrônico relaxa retornando ao estado

fundamental através de vários canais possíveis, entre eles estão canais radiativos para os quais a relaxação acontece com emissão de fótons de energia menor ou igual à do fóton recebido.

De maneira geral fotoluminescência pode ser classificada quanto à sua duração em duas classes, fosforescência e fluorescência. Na primeira o objeto recebe o estímulo e mantém certa intensidade de emissão por um tempo prolongado, variando geralmente de 10^{-3} a 10^0 s, enquanto que na segunda o tempo de decaimento da intensidade de emissão é muito pequeno, próximo a 10^{-8} s. Nesse estudo o termo fotoluminescência se refere à fluorescência, já que todas as características aqui apresentadas se relacionam a canais de recombinação cujos tempos de decaimento estão na faixa de algumas dezenas a centenas de pico-segundos. Na referência [4] pode-se ver que para um sistema de nanotubos do tipo (6,5) utilizando um modelo biexponencial Stéphane Berciaud et al chegam a duas constantes de decaimento de $44 \pm 9 ps$ e $230 \pm 40 ps$.

No processo de fotoluminescência temos que a energia emitida é menor que a recebida por uma amostra devido ao fato do excesso de energia do sistema excitado poder ser dissipado de outras formas, como através de fônons ópticos e acústicos ou através da formação de outros estados excitados intermediários, de menor energia, como, por exemplo, a criação de éxcitons. Na referência [5] pode-se ver um exemplo do equacionamento de um caso particular onde ocorre formação de éxcitons e fônons levando-se à seguinte expressão:

$$E_{em} = h\nu = E_{re} - E_x - mE_p [5],$$

onde E_{re} é a energia recebida, E_x a do éxciton, E_p a do fônon e m o número de fônons criados. Essa perda de energia foi prevista primeiramente por G. G. Stokes em 1852 [6], ao observar o seguinte experimento: através de uma janela de vidro azul passou uma luz que foi filtrada para um comprimento de onda da ordem de 400nm, ao incidir sobre uma solução de quinino essa luz provocou a fluorescência da solução, depois um copo amarelo preenchido com vinho permitiu a passagem de luz apenas para comprimentos de onda superiores a 400nm e a guiou até os olhos de Stokes e ele pôde perceber a presença de luz o que implicava no aumento do comprimento de onda da luz, conseqüentemente a energia diminuía ($E_{em} = hc/\lambda$), esse experimento está mostrado na figura 2.3. Tal observação ficou conhecida como deslocamento de Stokes e é enunciada da seguinte maneira: “As radiações re-emitidas por fluorescência ou por fosforescência tem um comprimento de onda maior do que as radiações excitadoras.”

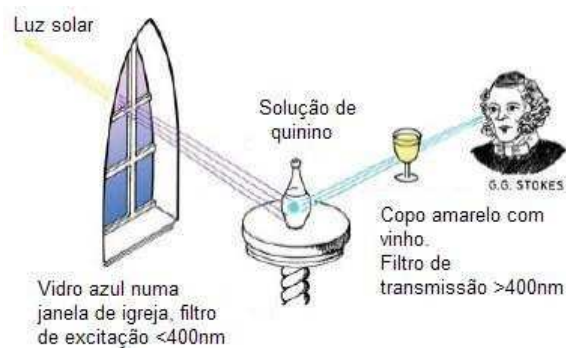


Figura 2.3: Aparato experimental utilizado por G. G. Stokes para observar o deslocamento de comprimento de onda quando ocorre fotoluminescência [7].

Entre os exemplos de aplicações do método de fotoluminescência que podem ser destacados estão; a caracterização de interfaces de superfícies [8], a determinação de impurezas em um semicondutor [9], identificação de nanotubos de carbono isolados através de sua faixa de emissão [10], entre muitas outras utilizadas.

A fotoluminescência pode ser dividida basicamente em três processos principais sendo eles: excitação, relaxação e recombinação. Uma descrição sucinta dessas etapas num processo de recombinação banda-banda pode ser feita da seguinte forma: luz com fótons de energia superior ao *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução incide sobre um material excitando elétrons, que absorvem essa energia e migram da banda de valência para uma energia maior na banda de condução (excitação). Os elétrons relaxam para o fundo da banda de condução via canais não radiativos, tais como emissão de energia por fônons (relaxação). A migração do elétron para a banda de condução provoca o surgimento de um buraco de carga positiva na banda de valência o qual também relaxa para o topo da banda de valência. O par elétron-buraco interage entre si através de um potencial coulombiano. Quando o elétron decai para um estado de energia menor e se recombina com o buraco (recombinação), a diferença entre a energia do estado excitado e a do estado de menor energia é emitida em forma de fótons. Em um estudo de fotoluminescência é feita uma análise da radiação eletromagnética proveniente desse decaimento. Confira a seguir a dinâmica desse processo na figura 2.4.

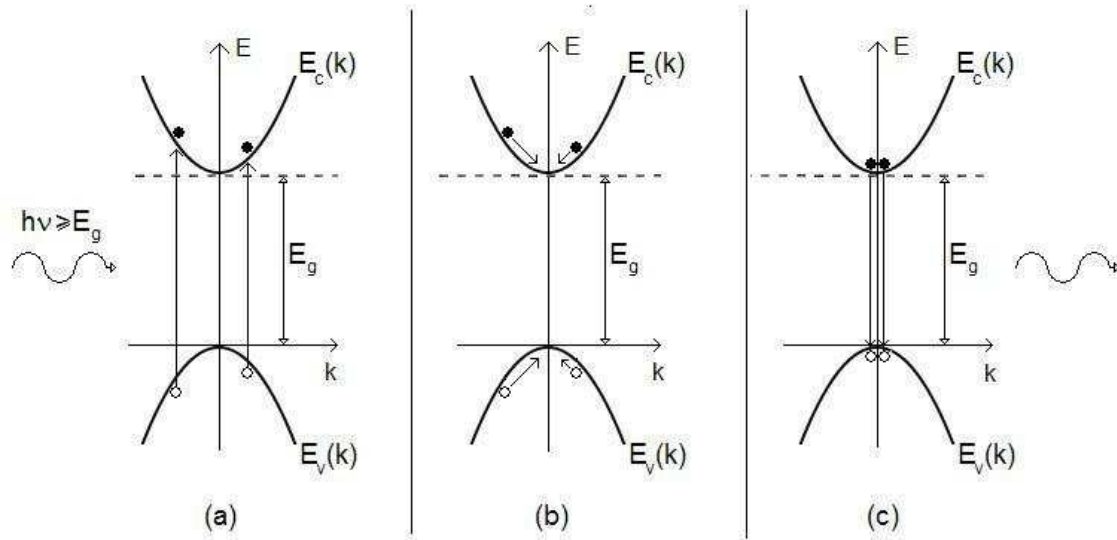


Figura 2.4: Recombinação banda-banda (a) excitação (b) relaxação e (c) recombinação de portadores.

Outro fenômeno de comum ocorrência em materiais semicondutores é a formação de pares elétrons-buracos, que interagem através de um potencial coulombiano, formando um novo estado associado com quase-partículas denominadas éxcitons.

Assim como em átomos de hidrogênio nos éxcitons temos apenas uma carga positiva interagindo com uma negativa e, de fato, vê-se que a função de onda do éxciton é muito similar à do átomo de hidrogênio para semicondutores volumétricos, apesar da energia de ligação ser muito menor e a distância de interação (raio de Bohr) ser muito maior. A menor energia de ligação e consequentemente o maior raio de Bohr são uma consequência direta da menor massa efetiva dos elétrons e buracos em relação à massa do elétron livre e também devido à maior constante dielétrica do meio. Devido à presença dessa energia de ligação o estado no qual se encontra o sistema elétron buraco está em uma energia menor que a da transição entre a banda de condução e a banda de valência, com uma diferença de exatamente a energia de ligação do par. Veja um exemplo dos estados excitônicos na figura 2.5.

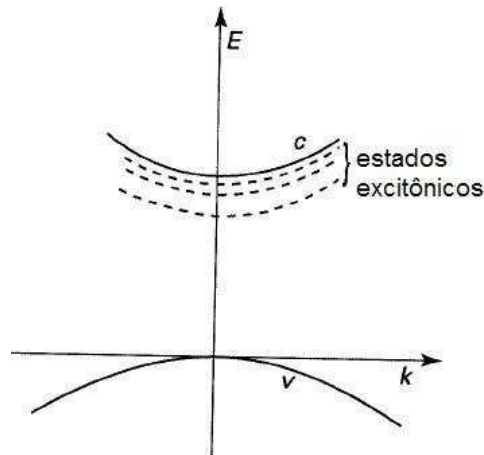


Figura 2.5: Estados Excitônicos [11].

Além da interação elétron-buraco pode-se perceber que o elétron que é excitado da banda de valência para a banda de condução interage com os elétrons da banda de valência, provocando um aumento na diferença de energia, esse fenômeno é conhecido como interação elétron-elétron [12].

2.3 Mecanismos de recombinação

Em materiais semicondutores temos basicamente cinco tipos de recombinação considerando-se a presença ou não de impurezas e a formação de éxcitons. De acordo com o tipo de impurezas podemos ter alguns estados aceitadores ou doadores de elétrons que provocam o aparecimento de níveis com energias diferentes da banda de valência e da banda de condução respectivamente. E, como mostrado anteriormente, a energia de ligação dos éxcitons provoca estados, nos quais a diferença de energia entre as bandas do éxciton e a banda de valência é menor que a energia entre as bandas de condução e valência. A figura 2.6 representa cinco processos: transição direta banda-banda, recombinação de um éxciton livre, transição entre um aceitador e um elétron livre, transição entre um doador e um elétron livre e transição entre um doador e um aceitador. Existem ainda diversos outros processos possíveis nos quais os éxcitons se ligam a impurezas neutras ou a impurezas ionizadas formando novos complexos, cada qual emitindo em uma energia característica.

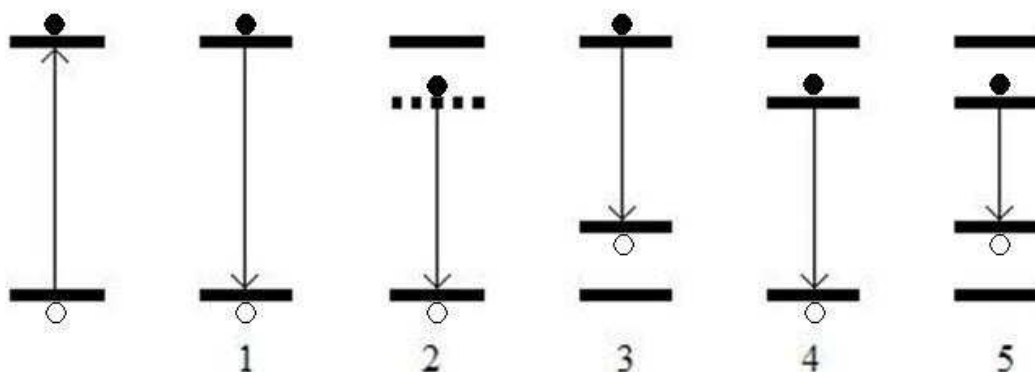


Figura 2.6: Transições para um elétron previamente excitado. 1- Transição direta; 2- Recombinação de um éxciton livre; 3- Transição entre um aceitador e um elétron livre; 4- Transição entre um doador e um elétron livre; 5- Transição entre um doador e um aceitador.

É importante ressaltar que os portadores nem sempre recebem da fonte luminosa exatamente a energia que é necessária para transitarem à banda de condução. Quando eles adquirem uma energia superior à do *gap* então eles procuram entrar em equilíbrio com a rede cristalina emitindo fônons e assim transitando para o fundo da banda de condução.

O uso de um Laser como fonte se deve ao fato de com ele ser possível controlar o comprimento de onda da linha de excitação e consequentemente a sua energia, utilizando uma fonte de excitação com alta intensidade e largura de linha muito estreita. Dessa maneira se o *gap* do semiconductor for conhecido pode-se regular a fonte para fornecer a energia necessária para a transição, ou em casos onde não se conhece o *gap* ele pode ser determinado variando o comprimento de onda emitido pelo laser e observando-se o limiar para início da observação de fotoluminescência. Pode-se também determinar a presença de impurezas ou se um determinado semiconductor é doador ou aceitador através da diferença de energia entre os fótons recebidos e emitidos pela amostra. Também é possível fazer essa operação utilizando um arranjo com uma fonte de luz e um monocromador e, de fato, esse método é também utilizado corriqueiramente.

2.4 Fotoexcitação de luminescência

A Fotoexcitação de luminescência (FEL) basicamente consiste em coletar a fotoluminescência de uma amostra variando o comprimento de onda de excitação. Isso é feito com o intuito de encontrar o máximo de ressonância para a absorção da amostra, já que nesse valor a fotoluminescência é mais intensa devido a uma maior probabilidade de se excitar elétrons do estado inicial para um estado excitado.

A fenomenologia da fotoexcitação de luminescência está intimamente ligada ao número de pares elétrons-buracos que são gerados na amostra a partir da excitação por uma fonte luminosa. Próximo à frequência de ressonância de um determinado material a geração de pares é mais intensa e, conseqüentemente, a intensidade de emissão é maior. À medida que a frequência se afasta da ressonância o número de pares e-b gerados é menor provocando uma intensidade de emissão menor. No caso de materiais unidimensionais, ou quase-unidimensionais como são descritos os nanotubos de carbono, pode-se fazer essa análise claramente a partir da sua densidade de estados (vide figura 2.7) que é muito maior perto das singularidades de van Hove. Luz com energia capaz de fazer elétrons transitarem de singularidades da banda de valência para singularidades da banda de condução é capaz de criar um grande número de pares elétrons-buracos já que a taxa de geração de pares e-b depende tanto da intensidade da radiação incidente quanto da densidade de estados e do elemento de matriz de transição – elemento de matriz de dipolo elétrico – entre os estados iniciais e finais. Uma elevada densidade de estados nos estados iniciais e finais de uma transição permitida pelas regras de seleção (elemento de matriz não nulo) provoca uma alta intensidade de luminescência. Note que no caso de processos ópticos a grandeza importante é, portanto, a densidade de estados conjunta, ou seja, o produto da densidade de estados no estado inicial e da densidade de estados no estado final da transição.

Com relação às regras de seleção para transição óptica para polarização paralela à direção do tubo ocorrem apenas transições entre singularidades de van Hove de mesmo índice. Para polarização perpendicular às paredes do tubo podem ocorrer transições cruzadas, mas essas têm intensidade significativamente menor que as transições entre estados de bandas com mesmo índice. Trataremos nesse trabalho apenas de transições entre bandas de mesmo índice.

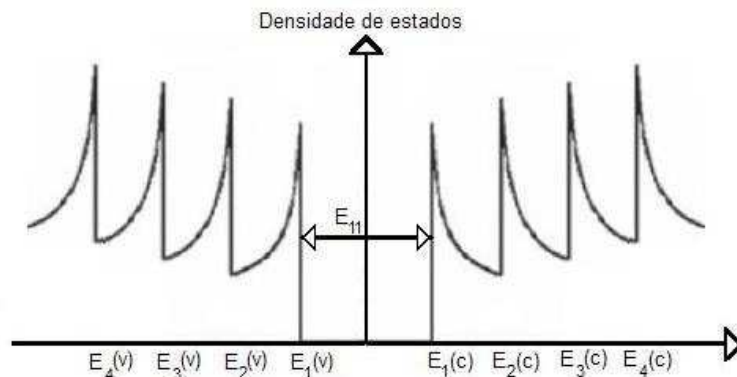


Figura 2.7: Densidade de estados, (v) banda de valência (c) banda de condução. A densidade de estados eletrônica próximo de $E_1(v,c)$, $E_2(v,c)$, $E_3(v,c)$ ou $E_4(v,c)$ é muito maior, portanto quando é fornecida uma energia capaz de retirá-lo da banda de valência e levá-lo à banda de condução fazendo uma transição entre duas singularidades de van Hove teremos uma intensidade de luminescência maior, como é o caso da energia E_{11} mostrada na figura.

A maneira mais utilizada para exibir resultados de FEL é através de um mapa bidimensional que mostra a intensidade de luminescência em função da energia de emissão e de excitação. Para caracterizar três propriedades ao mesmo tempo, é necessário que o mapa seja feito com uma escala de cores, geralmente variando-se a cor com a intensidade da luminescência. Na figura 2.8 a escala é apresentada variando-se as cores de azul para vermelho à medida que aumenta a intensidade. Convencionalmente aplica-se para cortes horizontais uma mesma energia de excitação e para cortes verticais tem-se uma mesma energia de emissão.

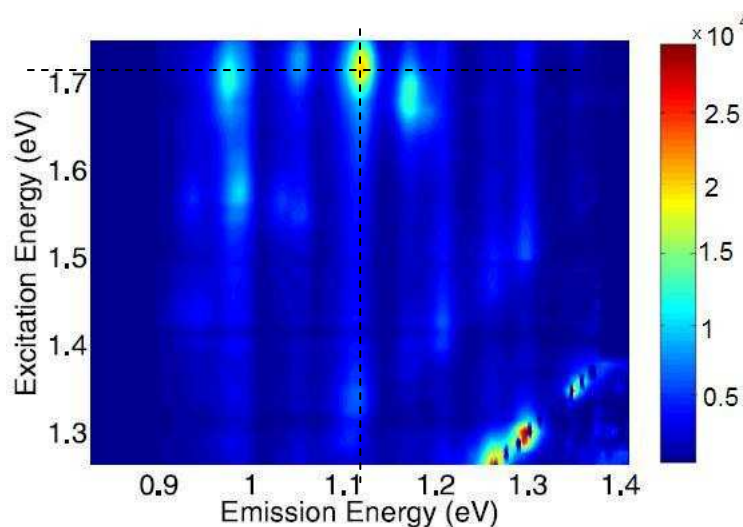


Figura 2.8: Mapa de Fotoexcitação de luminescência para nanotubos de parede única em solução com SDS, exemplo de mapa de FEL [13].

Na figura 2.8 pode-se ver um mapa no qual energias de excitação entre aproximadamente 1,25 e 1.75eV. As energias de emissão da amostra são medidas entre 0.85 e 1.40eV. Como exemplo dessa análise pode-se perceber que com uma energia de excitação de aproximadamente 1.72eV tem-se um máximo local de intensidade de luminescência com emissão próxima a 1.12eV, como indicado pelas linhas tracejadas desenhadas sobre o mapa. De acordo com o discutido anteriormente a energia de emissão corresponde à transição E_1 . As energias de excitação para as quais os máximos de emissão ocorrem, correspondem a qualquer uma das transições que geram absorção ressonante, ao seja, E_1 , E_2 , E_3 , etc. Note-se que, em geral, a faixa de energias de excitação é limitada por fatores experimentais, quais sejam, a disponibilidade de fontes de excitação, especialmente lasers, em uma larga faixa de comprimentos de onda. Dessa forma, em geral, em um mapa de fotoexcitação de luminescência observa-se apenas uma ressonância, em geral associada à transição E_2 .

2.5 Fotoluminescência em nanotubos

O estudo de fotoluminescência em nanotubos é recente e o primeiro artigo sobre o assunto data do ano de 2002, quando M. J. O'Connell et al [14] observaram pela primeira vez a fotoluminescência de nanotubos de carbono semicondutores e em outro artigo publicado na semana seguinte [15] apresentaram um método para identificar a quiralidade dos nanotubos observados a partir da medida da energia de emissão e da energia de ressonância na excitação. Nesses artigos os nanotubos são primeiramente isolados dos aglomerados contendo vários NTC através do uso do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS). Ao se fazer isso uma porção considerável dos tubos fica isolada em tubos individuais envolvidos em micelas ou envoltos por moléculas surfactantes. Dessa forma, processos de decaimento não radiativos induzidos pela interação tubo-tubo, em especial entre os tubos semicondutores e os metálicos, são eliminados evitando assim a supressão da fotoluminescência. Desde então inúmeros trabalhos vm sendo desenvolvidos e publicados com diversas técnicas de manipulação dos nanotubos e separação de nanotubos e foram abertas as portas para a investigação desses nanosistemas através das técnicas de fotoluminescência e fotoexcitação de luminescência.

Nanotubos diferentes emitem e absorvem luz em diferentes comprimentos de onda, dessa maneira quando eles estão agrupados em agregados a tendência é que não seja observada nenhuma FL tanto porque o comprimento de onda que um nanotubo emite pode ser absorvido por outro, mas, majoritariamente devido à interação com outros metálicos que provocam uma supressão de luminescência, como citado anteriormente.

Outra maneira de observar-se FL em nanotubos é isolá-los um dos outros pela criação de nanotubos suspensos crescidos ou depositados entre pilares ou trincheiras em substratos de quartzo ou Silício ou por estruturas onde os nanotubos previamente isolados por surfactantes são fixados em um gel de agarose.

Quando falamos em nanotubos diferentes, deve-se pensar em nanotubos com vetores quirais distintos, ou seja, a FL é capaz de distinguir nanotubos de acordo com a sua denominação (n,m). A identificação é feita com base nas energias de emissão e excitação de acordo com o descrito na referência 15. Desde então foi realizado um estudo sistemático que gerou um método empírico de identificação dos nanotubos a partir dessas energias [15]. É importante frisar que as energias de emissão e de excitação em geral dependem do meio no qual os nanotubos estão dispersos bem como do tipo de método utilizado para dispersão. Mesmo levando-se isso em conta o método descrito na referência [16] fornece um excelente ponto de partida para a correta identificação dos nanotubos quanto à sua quiralidade. Essa propriedade é de grande interesse, pois permite a caracterização qualitativa dos diferentes tipos de nanotubos semicondutores dispersos de acordo com um dado protocolo.

O comportamento de um determinado nanotubo no que diz respeito à variação das energias das transições ópticas está intimamente ligado com o seu tipo designado por tipo I quando $\text{mod}(2n+m,3)=1$ e por tipo II quando $\text{mod}(2n+m,3)=2$. No diagrama da figura 2.9, que mostra as energias de transições E_{11} e E_{22} pode-se ver uma separação clara entre esses dois tipos.

Deve-se ressaltar também que o nanotubo envolto por um surfactante apresenta um deslocamento para o vermelho ou azul em sua emissão de luz devido à condição de sua fronteira ser alterada. Isso se dá tanto por efeito da constante dielétrica do meio, ou seja, meios com

constantes dielétricas diferentes modificam as energias das transições, quanto por alteração da estrutura eletrônica devido às interações com o meio. Em um dos estudos [16] que relata esse efeito Lefevre et al mostram um desvio das energias de transição óticas de sete tubos diferentes sofrendo um desvio para o azul de 28meV para E_{11} e 16meV para E_{22} para nanotubos suspensos no ar por pilares em comparação com as envoltas por SDS. Em outro estudo [18] Y. Ohno mostra resultados para 20 nanotubos suspensos no ar através de ranhuras em quartzo e ao relacioná-los com os resultados apresentados por Weisman et al [17] de um artigo sobre tubos em SDS indica um desvio para o azul nas energias E_{11} e E_{22} para a maioria com a exceção de alguns da família $\text{mod}(2n+m,3)=2$ (tipo II) de baixa quiralidade que apresentaram um desvio para o vermelho na energia E_{22} . De forma geral as transições óticas dos nanotubos sempre apresentam um deslocamento para o vermelho – baixas energias – em relação às medidas realizadas em vácuo.

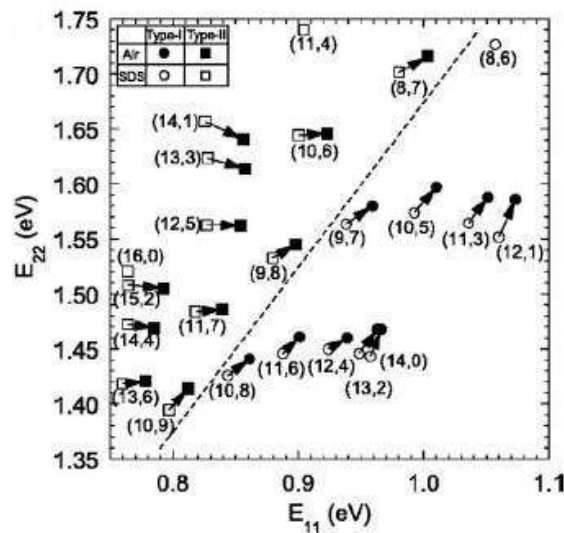


Figura 2.9: Desvios de energia de transição ótica, a maioria dos tubos apresenta desvio para o azul nas duas energias, sendo que (14,1), (13,3), (15,2), (12,5) e (14,4), todos eles do tipo II, apresentam desvio para o vermelho para E_{22} . Linha tracejada indica separação entre os tipos [18].

Até o momento tratamos das transições óticas como se essas fossem transições do tipo banda-banda. Hoje sabe-se que as transições óticas em nanotubos de carbono estão associadas na verdade a estados excitônicos, ou seja, estados ligados de elétrons e buracos. Nos nanotubos os éxcitons são quase-partículas unidimensionais e a energia de ligação dos éxcitons em NTC semicondutores é de cerca de 450meV, aproximadamente 100 vezes maior que a energia de ligação dos éxcitons em Arseneto de Gálio (GaAs). Esse fato foi experimentalmente verificado

em 2005 [19]. Um fato interessante é que como cada singularidade de van Hove dá origem a uma série de estados excitônicos, mas apenas o estado excitônico radiativo de mais baixa energia é observado, temos essencialmente um estado excitônico observável nos mapas de FEL para cada singularidade de van Hove. Dessa forma podemos manter nossa nomenclatura apenas tendo em mente que os estados responsáveis pela emissão e absorção de luz são éxcitons.

Fatores que influenciam nas energias de ligação dos éxcitons são os diâmetros dos tubos e sua massa efetiva de portadores. Essas dependências mostram o motivo de alguns tubos sofrerem desvios diferentes de outros mesmo dentro da mesma família, apesar de dentro dela as expressões serem similares. Sendo μ a massa efetiva do éxciton, d o diâmetro, α o ângulo quiral de [20] tem-se:

$$\mu = \frac{0.3871 \text{ \AA}}{d} + \begin{cases} -0.5083 \text{ \AA}^2 \cos(3\alpha) / d^2 & (2n+m) \bmod 3 = 2 \\ 0.8533 \text{ \AA}^2 \cos(3\alpha) / d^2 & (2n+m) \bmod 3 = 1 \end{cases}$$

relacionando com [20] tendo β e A_b como parâmetros experimentais (foi usado no artigo como exemplo $\beta=1,4$ e $A_b=24.1\text{eV}$) e ε a constante dielétrica do meio tem-se que a energia de ligação dos éxcitons pode ser expressa por:

$$E_b \approx A_b \left(\frac{d}{2} \right)^{\beta-2} \mu^{\beta-1} \varepsilon^{-\beta}.$$

Para a determinação da quiralidade e diâmetro de um nanotubo pode-se a priori utilizar uma tabela como a proposta por Weismann et al [17] e caso os nanotubos não estejam no mesmo meio que o proposto por ele, pode-se considerar um deslocamento para o vermelho ou azul.

Como anteriormente já foi utilizada a nomenclatura para as transições de estados agora vamos definir como ela é feita e os casos mais comuns em nanotubos. Essas transições são designadas da seguinte maneira;

→ As bandas de valência são numeradas com ordem decrescente de energia, por exemplo, v_1 indica a banda de valência com maior energia.

→ As bandas de condução são numeradas em ordem crescente de energia, por exemplo, c_2 indica a segunda banda de condução com menor energia.

→ As energias de transição são numeradas primeiro com o índice da banda de valência e o segundo com o índice da banda de condução, aplicando-se essa regra aos dois níveis acima tem-se E_{12} . Essa seria então, uma transição entre o éxciton associado à banda de valência de maior energia e o estado excitônico associado à segunda banda de condução de maior energia. Essa é, como vimos, uma transição proibida para polarização da luz paralela ao NTC.

→ Em nanotubos as transições do tipo E_{ii} são preferenciais, por isso aqui nos referimos geralmente às transições E_{11} e E_{22} , enquanto que transições dos modos transversais são suprimidas devido ao efeito antena como apresentado por Ando em [21]. Um exemplo dessas transições está na figura 2.7 que mostra a transição E_{11} .

2.6 Relaxação de portadores

Vamos exemplificar os conceitos e as técnicas de FL e FEL discutidas acima fazendo uma discussão sobre o processo de relaxação de portadores, que pode ser feita de diversas maneiras e abordagens. Nessa dissertação o artigo [22] servirá como base para essa discussão, essa escolha se deve ao fato da abordagem ser bastante abrangente e o artigo já ser consagrado por muitas citações. No artigo mencionado Chou et al apresentam um mapa de contorno feito por medidas de fotoexcitação de luminescência para uma amostra de nanotubos envoltos por DNA. Para descrever os diversos tipos de relaxação dos portadores e a dinâmica do processo o mapa é analisado através de diagramas. De maneira sucinta será feito um breve resumo desses resultados utilizando-se alguns trechos e figuras do artigo.

A amostra apresentada foi feita utilizando uma solução enriquecida por nanotubos do tipo (6,5) onde a separação dos nanotubos foi realizada utilizando-se DNA como agente surfactante. A solução foi pingada em um substrato de safira e secada. O uso de uma amostra enriquecida por uma determinada espécie de nanotubos foi para facilitar o estudo das transições excitônicas, já

que os valores das energias dos estados para uma espécie são conhecidos enquanto que um conjunto de tubos diferentes apresenta energias diferentes para os estados.

As medidas foram realizadas utilizando a excitação entre as energia E_{11} (1,26eV) e E_{22} (2,19eV) do tubo, ou seja, $E_{11}^1 < E_{ex} < E_{22}^1$ para que dessa forma a transição entre essas subbandas não seja observada e o estudo fosse concentrado na relaxação. A designação para a nomeação dessas energias segue a regra para E_{ii}^j , é a i-ésima subbanda de ressonância excitônica do correspondente nível de ligação elétron-buraco, no j-ésimo estado excitônico sendo que $j=1$ é o estado fundamental e $j=2,3...$ são os estados excitados.

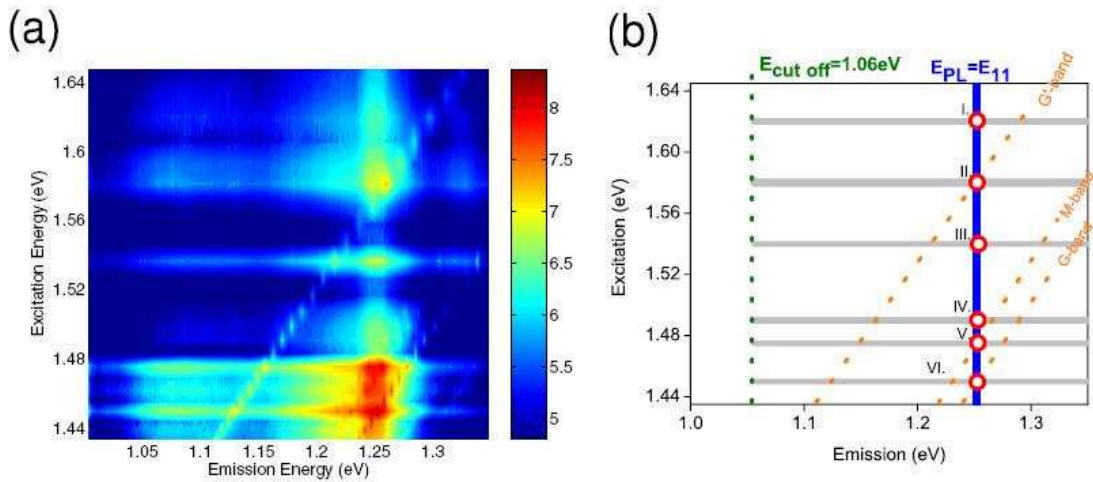


Figura 2.10: (a) Mapa de contorno (b) diagrama dos processos associados [21].

No diagrama da figura 2.10 (b) tem-se que a linha azul indica a emissão em E_{11}^1 , as linhas em cinza indicam bandas de processos de luminescência aproximadamente contínua, as circunferências em vermelho representam os pontos de máxima luminescência, a linha em verde representa a energia de corte enquanto que as linhas laranjas em diagonal são associadas às bandas Raman M, G' e G.

Para descrição dos processos é importante também citar outra figura desse mesmo artigo.

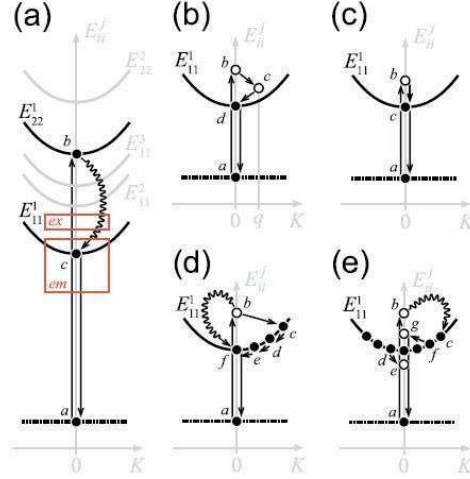


Figura 2.11: Canais de recombinação (a) abordagem geralmente usada em outros artigos para a transição de E_{11}^1 para E_{22}^1 com os quadrados em vermelho indicando as energias de excitação (ex) e emissão (em) do artigo (b) relaxação via dois fônons (c) relaxação por um fônon (d) corresponde às transições aproximadamente contínuas na linha vertical de 1,26eV em azul no diagrama (e) transições de processos termicamente excitados que correspondem às linhas horizontais cinzas do diagrama [22].

As circunferências de I a V na figura 2.10 (b) representam transições associados à emissão de dois fônons como na figura 2.11 (b) com momentos opostos de q ($b \rightarrow c$) e $-q$ ($c \rightarrow d$), e tem-se também que $a \rightarrow b$ é a excitação do estado fundamental para um estado virtual (todos os círculos cheios são estados reais e os vazios são estados virtuais), e a transição de $d \rightarrow a$ é a recombinação dos portadores. O que evidencia que essas são transições de dois fônons é que as frequências nas quais ocorrem essas grandes intensidades correspondem a modos de fônons ópticos que estão fortemente acoplados aos elétrons e têm uma alta densidade de estados de fônons próximos aos pontos K e Γ , para a energia de excitação de $E_{ex} = E_{11}^1 + 2\hbar\omega_q$ a intensidade da luminescência é particularmente alta.

A circunferência em vermelho indicada por VI é uma transição do tipo relaxação por um fônon e ocorre conforme a figura 2.11 (c). Nesse processo inicialmente o elétron é estimulado para um estado virtual de energia mais alta que a banda E_{11}^1 com um momento q nulo ($a \rightarrow b$), o elétron é espalhado por um fônon para o fundo da banda ($b \rightarrow c$) e a seguir se recombina ($c \rightarrow a$). É sabido que esse processo ocorre porque na circunferência VI a banda G coincide com a energia da subbanda E_{11}^1 .

No mapa de PLE e no diagrama pode-se ver também três linhas tracejadas em diagonal que representam as bandas G, G' e M, o espectro dessas linhas aparece como discreto porque a excitação da amostra é discreta e por isso os deslocamentos Raman só ocorrem para essas 24 linhas, caso fosse variado continuamente as frequências de estímulo ter-se-ia que essas 3 linhas seriam contínuas.

Pela figura 2.11 (d) vemos um processo no qual o portador é excitado para um estado virtual (a→b) e relaxa por meio de múltiplos canais para o fundo da banda (b→f) onde se recombina, este processo está associado à faixa azul no diagrama porque o elétron se encontra na banda de energia E_{11}^1 durante os acontecimentos c→f. Isto está consistente com o mapa que indica luminescência para todos os valores de E_{ex} no valor de emissão 1,26eV correspondente a E_{11}^1 .

O processo 2.11 (e) pode ser descrito como a absorção de fótons gerando uma população de éxcitons que através da criação de fônons com momento q ou -q se recombinam emitindo luz. Esses dois processos em concomitância geram as linhas em cinza associadas às circunferências de I a VI que é equivalente a uma atenuação na intensidade de fotoluminescência com o afastamento da energia de emissão da faixa azul. É importante ressaltar que a linha tracejada em verde do diagrama representa uma linha de corte na qual esse processo deve sofrer uma profunda diminuição em consequência de ser o menor valor possível para a ocorrência desse fenômeno já que a energia máxima para um fônon associado ao grafite ou a nanotubos ser de energia $E_{f-max} = 0,2eV$ o que implica na energia de corte $E_{cut-off} = E_{11}^1 - E_{f-max} = 1,26eV - 0,2eV = 1,06eV$.

Portanto conclui-se que são basicamente quatro mecanismos de relaxação de portadores apresentados em [22] sendo eles: relaxação por dois fônons, por um fônon, por emissão de fônons múltiplos dentro da mesma banda e por emissão de fônons térmicos que permitem uma atenuação da luminescência.

2.7 Referências do capítulo

- [1] E. Huntress, L. Stanley, A. Parker. J. Am. Chem. Soc., vol. 56 (1), p. 241–242, (1934).
- [2] Y.Tsuboi, T. Seto, N. Kitamura. J. of Phys. Chem. A, vol. 112 , p. 6517-6521, (2008).
- [3] S. Prydz, T. B. Melø, E. L. Eriksen, J. F. Koren. J. of Cromatografy, vol. 47, p. 157-175, (1970)
- [4] S. Berciaud, L. Cognet, B. Lounis. Phys. Rev. Lett., vol. 101, 077402, (2008).
- [5] I. F. da Silva, Monografia de Iniciação Científica, UNICAMP, IE 607 A.
- [6] G.G. Stokes. Mathem. and Phys. Papers, vol. I, Cambridge University Press, (1880).
- [7] J. R. Lakowicz. Principles of Fotoluminescence Spectroscopy, 3rd edition, ed. Springer.
- [8] H. Hasegawa, S. Kodama, K. Ikeya, H. Fujikura. App. Surface Science, vol. 117/118, p. 710-713, (1997).
- [9] Y. Kanemitsu, A. Ishizumi. J. of luminescence, vol. 119/120, p.161-165, (2006).
- [10] L. Cognet, D. A. Tsyboulski, J. D. R. Rocha, C. D. Doyle, J. M. Tour, R. B. Weisman, Science, vol. 316, p. 1465-1468, (2007).
- [11] F. Bassani, U. M. Grassano, Fisica Dello Stato Sólido, ed. Bollati Boringhieri, p. 411.
- [12] Reinhold Egger e Alexander O. Gogolin, *Advances in Solid State Physics*, ed. Springer Berlin / Heidelberg, vol. 38, 1999.

- [13] F. Plentz, H. B. Ribeiro, A. Jorio, M. S. Strano, M. A. Pimenta. Phys. Rev. Lett., vol. 95, 247401 (2005).
- [14] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, Science, vol. 297, (2002).
- [15] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, Science, vol. 298, (2002).
- [16] J. Lefebvre, Y. Homma, P. Finnie, Phys. Rev. Lett., vol.90, 217401, (2003).
- [17] R. B. Weisman, S. M. Bachilo. Nano Letters, vol. 3, No. 9, p. 1235-1238 (2003).
- [18] Y. Ohno. Phys. Rev. B, vol. 73, 235427.
- [19] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz. Science, vol. 308, p. 838 (2005).
- [20] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris. Phys. Rev. Lett., vol. 92, 257402, (2004).
- [21] H. Ajiki, T. Ando. Jpn J. Appl. Phys. Suppl. 34-1, 107 (1995).
- [22] S. G. Chou, F. Plentz, J. Jiang, R. Saito, D. Nezich, H. B. Ribeiro, A. Jorio, M. A. Pimenta, G. G. Samsonidze, A. P. Santos, M. Zheng, G. B. Onoa, E. D. Semke, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Phys. Rev. Let., vol. 94, 127402 (2005).

Capítulo 3 – Espectroscopia de Espalhamento Raman

3.1 Espalhamento Raman

O efeito Raman consiste no espalhamento inelástico de luz quando a onda eletromagnética interage com excitações de um dado sistema. O exemplo mais conhecido é o espalhamento Raman pelo espalhamento por fônons, as excitações elementares associadas aos modos normais de vibração do sistema, por exemplo, um sólido cristalino. O que difere o espalhamento inelástico do elástico (espalhamento Rayleigh) é o fato de que, no primeiro, a luz espalhada pelo material tem fótons com uma energia diferente da luz incidente, enquanto que no segundo caso, os fótons espalhados têm uma energia igual ou muito próxima à da onda incidente. O espalhamento inelástico pode ser classificado de duas maneiras: processo Stokes, no qual a energia dos fótons espalhados é menor e processo anti-Stokes, no qual os fótons espalhados ganham energia no processo de espalhamento.

De forma simplificada, o processo de ocorrência do espalhamento inelástico por fônons pode ser descrito basicamente em três etapas:

- 1- Um fóton incide sobre o material provocando a excitação de um elétron para um estado de energia maior, que pode ser um estado real, ou um estado virtual do sistema, e assim é criado um par elétron-buraco.
- 2- O elétron é espalhado, podendo criar (processo Stokes) ou aniquilar (processo anti-Stokes) um fônon ou um conjunto de fônons em um processo no qual haja conservação de energia e momento linear.
- 3- O par elétron-buraco se recombina emitindo o fóton espalhado com frequência diferente da incidente devido ao gasto de energia para criação ou ao ganho de energia recorrente da aniquilação de um fônon ou conjunto de fônons.

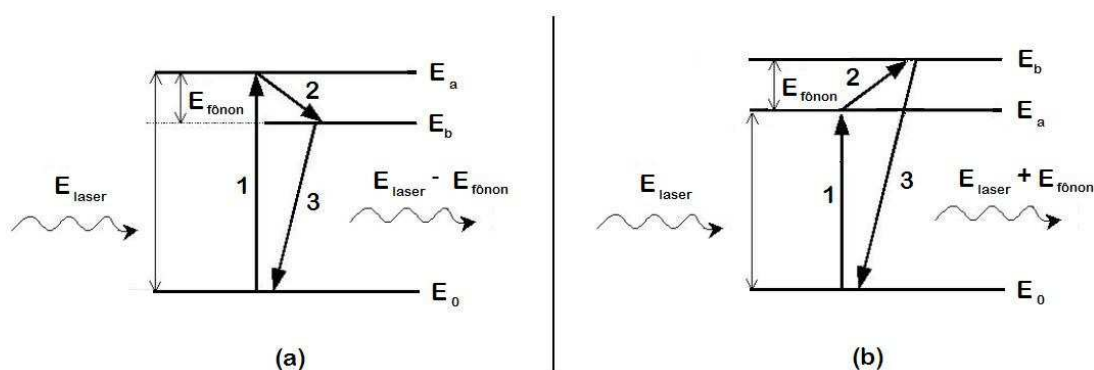
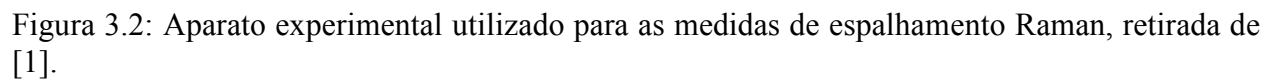


Figura 3.1: Espalhamento Raman processos (a) Stokes (b) anti-Stokes, com a numeração dos eventos conforme listados anteriormente.

Parte dessa dissertação envolveu o estudo de amostras nas quais NTC foram incorporados a filmes de Sílica crescidos pelo método de sol-gel. O espalhamento Raman foi utilizado nesta dissertação com o objetivo primeiramente de identificar nas amostras a presença ou não de NTC, além de, através dos espectros das amostras, procurar diferenciá-las quanto ao seu método de preparação.

As medidas foram feitas utilizando um equipamento com laser incidindo na amostra perpendicularmente à sua superfície e coletando-se a luz retroespalhada. Para focalizar luz sobre a superfície da amostra e para coletar o sinal Raman utiliza-se um microscópio óptico que está acoplado tanto ao laser utilizado como fonte de excitação como à entrada do espectrômetro que faz a análise do sinal coletado. A luz coletada é analisada por um espectrômetro com três redes de difração que permitem eliminar contribuições provenientes da luz do laser e do espalhamento elástico e uma boa resolução mesmo para comprimentos de ondas próximos ao do laser. . No equipamento utilizado as duas primeiras redes de difração funcionam como um filtro, eliminando como dissemos os comprimentos de onda do laser ou do espalhamento elástico. A terceira e última rede de difração faz a dispersão do sinal permitindo analisar a intensidade da luz em função do comprimento de onda. Poder-se-ia também utilizar a montagem com o uso de um filtro corta-banda, ou filtro *notch*, com apenas uma rede de difração atuando no espectrômetro apenas como elemento de dispersão. Nesse caso o filtro *notch* é utilizado para filtrar os comprimentos da linha do laser utilizado e do espalhamento elástico logo na entrada. O aparato

A metodologia para esse estudo foi a utilização de dois comprimentos de onda, sendo eles 568nm (=2,18eV) e 514nm (=2,41eV) , em todas as amostras para a comparação entre os sinais obtidos e também a determinação se o substrato tem ou não nanotubos.



3.2 Breve caracterização das bandas

O espectro de espalhamento Raman de NTC de parede simples apresenta vários modos vibracionais. Abaixo descrevemos sucintamente as bandas que serão de interesse para a caracterização realizada nessa dissertação.

3.2.1 Banda D

Denominada como banda induzida por defeito, ela tem como agentes causadores a presença de carbono amorfo e defeitos que quebram a simetria dos nanotubos, tais como impurezas, falta de algum átomo, moléculas ligadas às paredes dos tubos. A banda D se origina de um processo de dupla ressonância na qual os defeitos são responsáveis por garantir a conservação de momento[2]. O processo de dupla ressonância pode ser descrito da seguinte forma: fóton é absorvido e cria um par elétron-buraco, a seguir o elétron é espalhado por um fônon (ou defeito) com vetor de onda q e retroespalhado por um defeito (ou fônon) com vetor de onda $-q$, depois o elétron se recombina com o buraco emitindo um fóton espalhado.

3.2.2 Banda G

Essa é uma banda similar à observada no grafite e tem origem em modos tangenciais da própria folha de grafite que forma a parede dos tubos. É identificada por uma frequência que representa os modos tangencial e longitudinal óticos degenerados no plano, que envolvem o alongamento na ligação dos dois átomos da célula unitária.

No grafite ocorre apenas uma banda com forma de linha Lorentziana para a banda G por volta de 1582cm^{-1} enquanto que, devido às condições de contorno na circunferência do NTC tem-se mais algumas bandas Lorentzianas possíveis (6 geralmente). Devido à coincidência entre algumas bandas e à baixa intensidade de outras geralmente se caracteriza essas bandas por apenas duas denominadas G^+ e G^- , devido ao fato de G^+ ter um valor para o deslocamento Raman um pouco maior que a da banda G, ou seja, valor fixo de aproximadamente 1592cm^{-1} enquanto que a banda G^- tem um deslocamento um pouco menor que a do grafite, variando próximo a 1570cm^{-1} . As

bandas G^+ e G^- representam respectivamente o modo tangencial ótico e o longitudinal ótico e essa mudança em relação à banda G se deve ao confinamento quântico devido à dobra da folha e às novas condições de contorno.

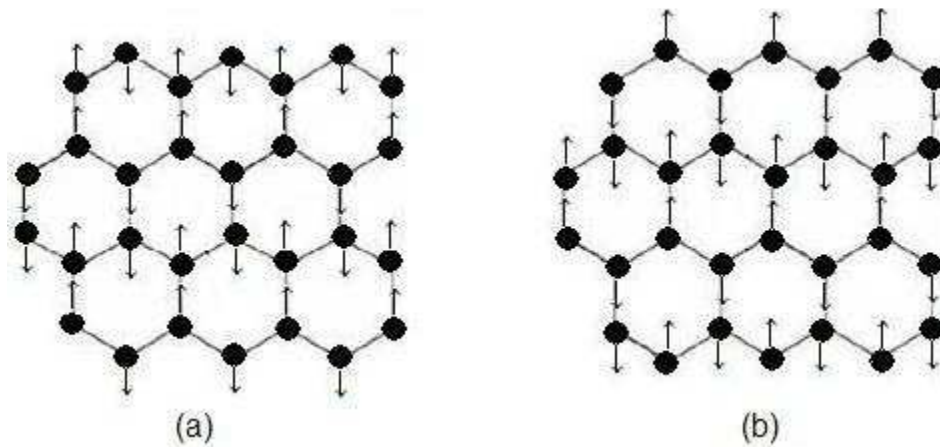


Figura 3.3: Esquema de vibração dos átomos para o fônon transversal ótico da banda G do grafite (a) primeiro instante (b) instante posterior com inversão dos momentos.

3.2.3 RBM

É o modo de vibração radial dos nanotubos de carbono, mais conhecido como modo de respiração. Ele consiste no modo que o nanotubo distende e contrai na direção radial com relação ao eixo e é uma assinatura da estrutura tubular oca. Por sua frequência depender diretamente do raio é modo mais adequado para a determinação dos diâmetros dos NTC. Geralmente esse modo se apresenta entre 100 e 300 cm^{-1} dependendo do diâmetro do tubo.

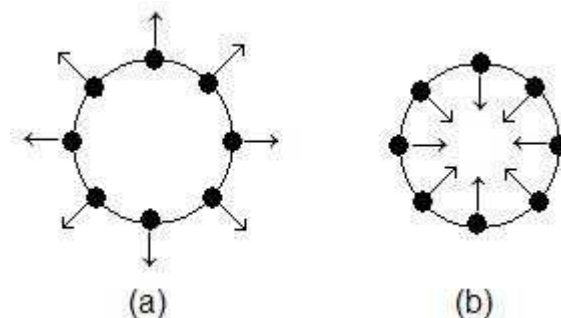


Figura 3.4: Modo de respiração radial (a) distensão (b) contração.

O meio no qual os tubos são dispersos influencia diretamente nesse modo por mudar as condições de contorno. No artigo [3] Utsumi et al compara nanotubos em solução com diversas concentrações de NaDDBS em água, nanotubos crus (obtidos por HiPCO), e em água apenas. Nesse artigo podemos ver alguns deslocamentos das linhas de Raman do RBM e algumas mudanças nas intensidades dos picos.

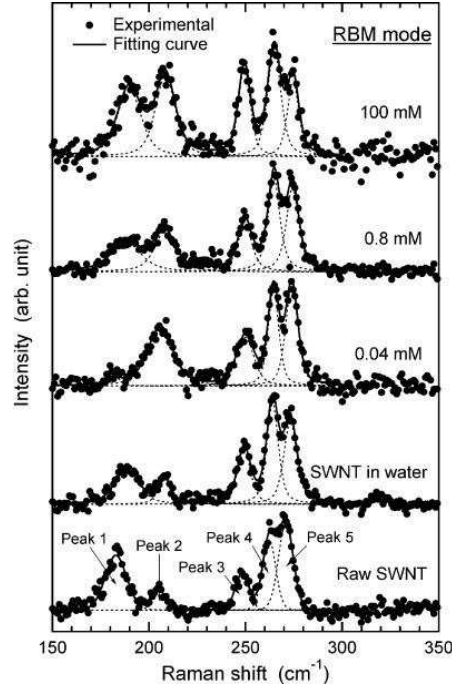


Figura 3.5: Comparação entre nanotubos dispersos em NaDDBS em diversas concentrações em água, nanotubos como crescidos (brutos) meramente em água [3].

Para um mesmo meio a frequência de ressonância dos tubos pode depender também da sua quiralidade, em especial esse efeito é mais pronunciado em tubos de diâmetros menores, em consequência da distorção das ligações químicas devido à grande curvatura. Em [4] podemos ver uma expressão que relata essa dependência está a seguir:

$$\omega_{RBM}^{Calc} = \frac{A}{d_t} + B + \frac{C + D \cos^2 3\theta}{d_t^2},$$

com:

	A (cm ⁻¹ nm)	B (cm ⁻¹)	C (cm ⁻¹ nm ²)	D (cm ⁻¹ nm ²)
Semicondutor	227	7.3 ± 0.3	-1.1 ± 0.3	-0.9 ± 0.2
Metálico	227	11.8 ± 1.0	-2.7 ± 1.2	-2.7 ± 0.8

3.3 Descrição das amostras de nanotubos de carbono em sílica

Essas amostras foram fabricadas por Jung et al e os procedimentos estão descritos no artigo [5] os quais apresentamos aqui resumidamente.

Os nanotubos foram utilizados para produção das amostras obtidos por uma deposição química catalítica de vapor usando Fe-Mo/MgO como catalisador e posteriormente purificados por refluxo em ácido nítrico (HNO_3). Depois os nanotubos foram dispersos em água a uma proporção de 2mg/mL usando um surfactante anfílico (ácido dodecil-benzil-sulfonato, HDDBS) numa razão de 1/10 de nanotubos para surfactantes. Para promover a dissociação dos aglomerados de NTC a mistura foi submetida a um tratamento em um processador por ultra-som. Com uma ponta de 13mm de diâmetro utilizou-se um potência de 750W e frequência de 20kHz aplicou o ultra-som ao preparado por 30 minutos, do lado de fora da suspensão foi utilizado gelo para evitar o aquecimento da solução.

Para realizar o processo sol-gel de fabricação dos filmes de Sílica utilizou-se um processo inteiramente em meio aquoso. Isso é necessário para permitir que, posteriormente, a suspensão de nanotubos de carbono seja adicionada sem promover a reaglomeração dos mesmos. Um silicato de sódio (Delaware, 14.9 % em peso de Na_2O e 32.4 % em peso de SiO_2) foi usado como fonte de ácido silícico. Primeiramente isso foi diluído a 25 % de volume em água deionizada. Então o sódio foi removido da solução precursora misturando-a a uma resina catiônica estirena por aproximadamente 10 min e depois filtrando a solução. Para cada 100mL do silicato de sódio foi utilizado 250mL de resina. A solução de ácido silícico resultante é estável por somente por alguns dias. Então 6mL da solução aquosa de nanotubos foi pingada em 12mL da solução de ácido de silício enquanto agitada. Os filmes foram produzidos por dip-coating ($\sim 1.6\text{mm/s}$) e secados à temperatura ambiente antes do recozimento ($\sim 400^\circ\text{C}$ por 30min). Os compósitos finais tem aproximadamente 4% em peso de nanotubos.

Nós realizamos os estudos de Raman e FL em 6 amostras descritas na tabela 3.1 a seguir.

AMOSTRA	Solução aquosa e sol-gel				Dip-coating			Tratamento térmico
	Material usado	Conc. de NTC na sol.aquosa utilizada	Surfactante	Fte SiO ₂	Nº dip	Velocidade (micron/s)	Umidade (%)	
1	HiPCo	1 mg/mL	HDBS	Ácido silícico (M.J. de Andrade, M.D. Lima, L. Stein, C.P. Bergmann, S. Roth, <i>Phys. Status Solidi B</i> , 2007, 244 , 4218-4222.)	1	613	60	10°C/min 400°C/30min @ argonio
2	HiPCo após centrifugação (~20000g por 30 min)	~0,4 mg/mL** após centrifug. (antes da centrifugação: ~1,8mg/mL)	HDBS		1	613	60	
3	HiPCo	1 mg/mL	NaDDBS		3	613	60	
4	HiPCo	1 mg/mL	HDBS		5	613	60	
5	HiPCo após centrifugação (~20000g por 30 min)	~0,4 mg/mL** após centrifug. (antes da centrifugação: ~1,8mg/mL)	HDBS		3	613	20	
6	HiPCo	1 mg/mL	HDBS		1	63.8	60	

Tabela 3.1: Descrição das amostras de nanotubos em matriz de quartzo.

3.4 Resultados

Em colaboração com o professor Cristiano Fantini foram medidos diversos espectros para as linhas de 514nm e 568nm do laser, mostrando em algumas amostras a presença de bandas típicas de nanotubos e em outras medidas os espectros apresentam apenas ruídos. Pode-se ver a partir da próxima página, nas figuras 3.6 a 3.11, os gráficos que mostram os resultados com indicações das bandas correspondentes.

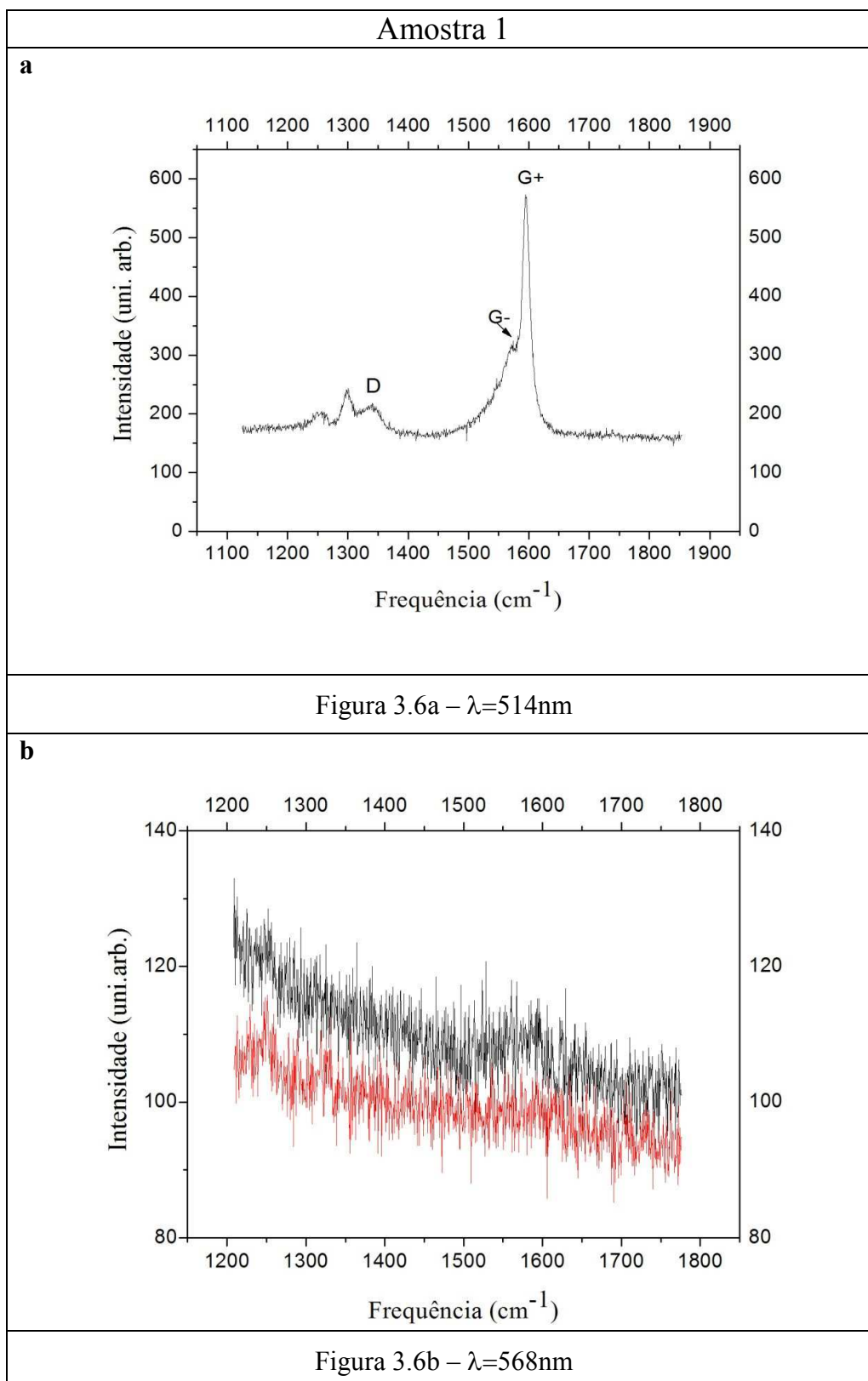


Figura 3.6: Espectros de espalhamento Raman para a amostra 1 utilizando linhas de laser com $\lambda=514\text{nm}$ (a) e $\lambda=568\text{nm}$ (b).

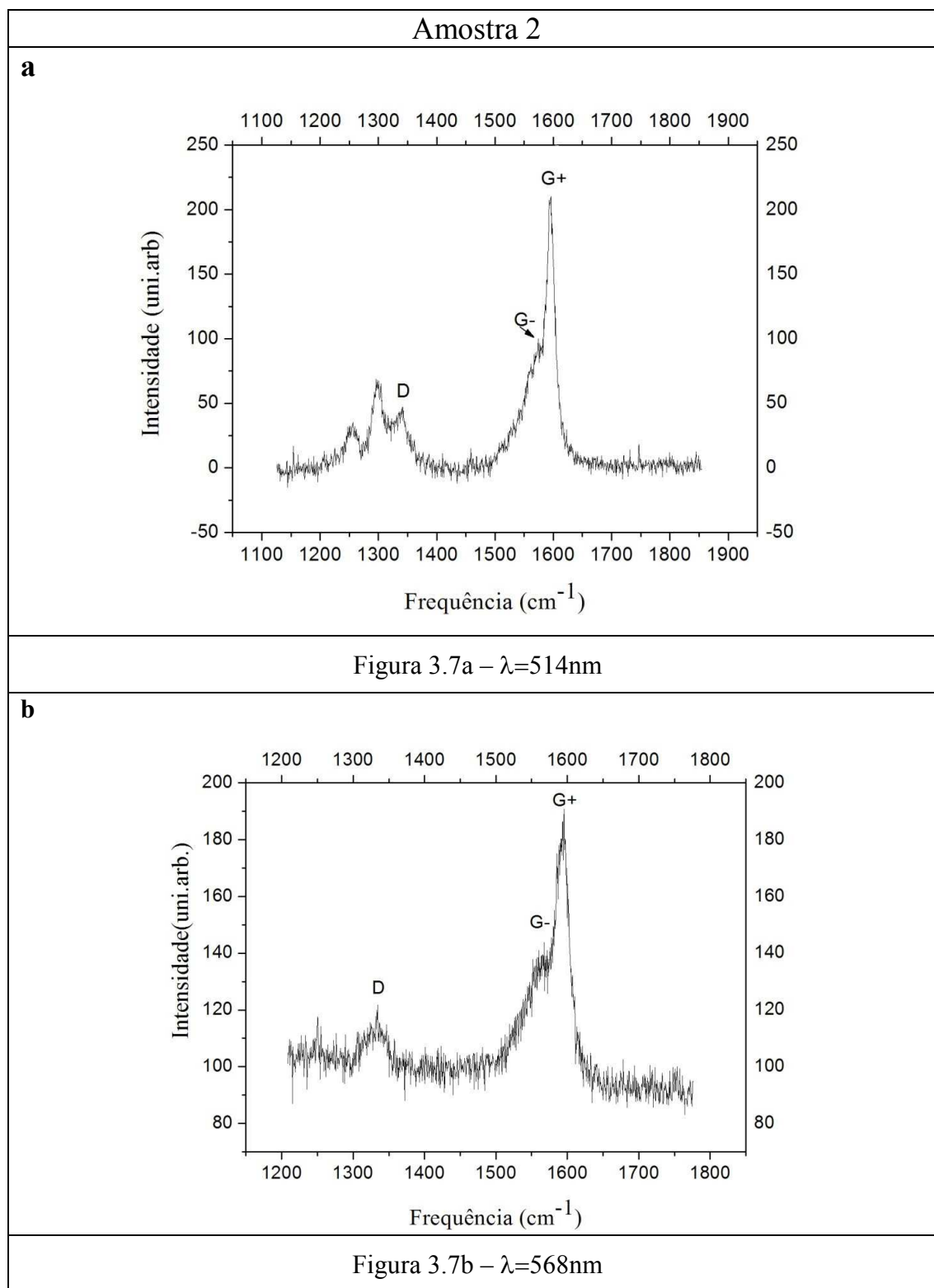


Figura 3.7: Espectros de espalhamento Raman para a amostra 2 utilizando linhas de laser com $\lambda=514\text{nm}$ (a) e $\lambda=568\text{nm}$ (b).

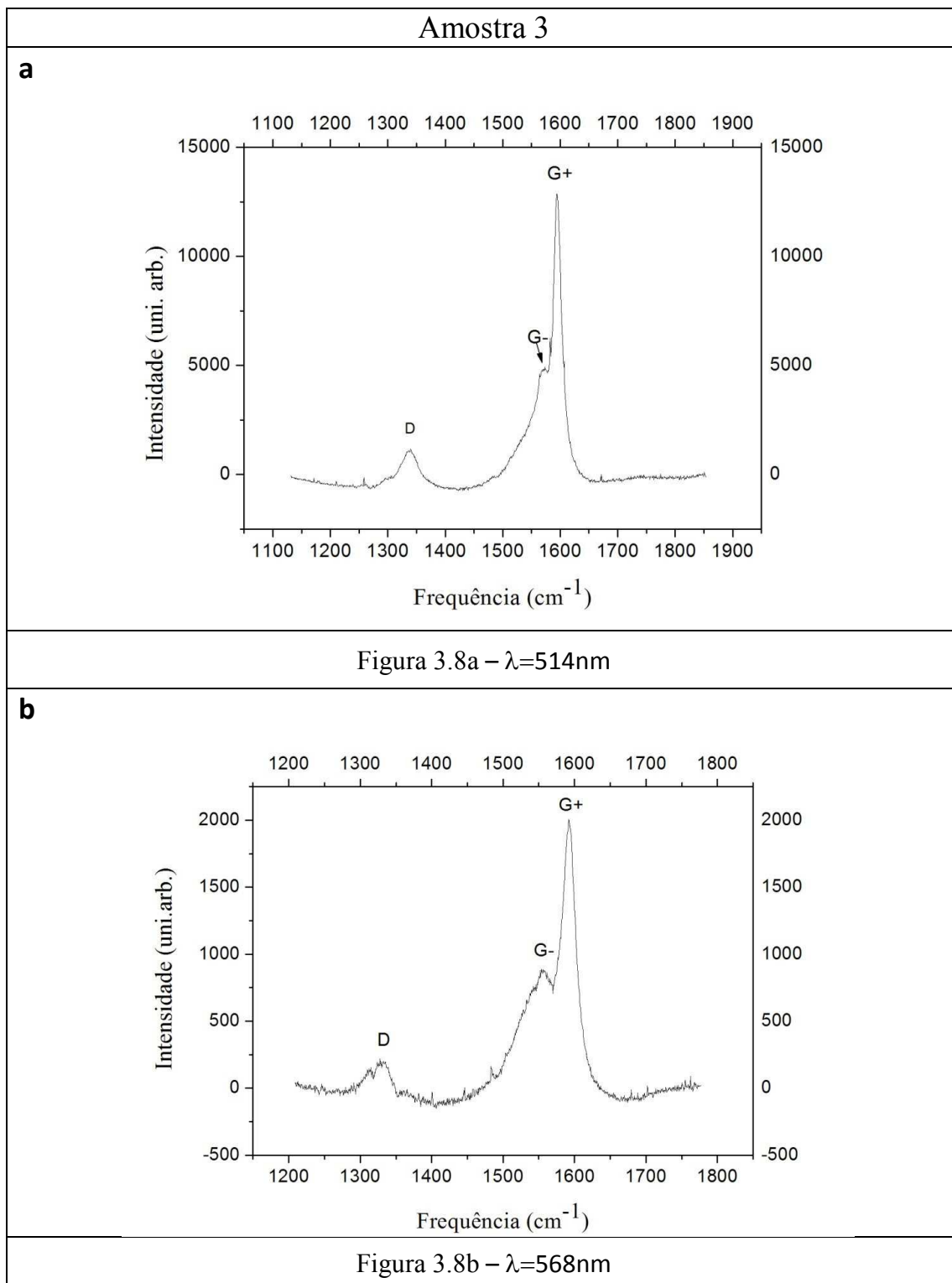


Figura 3.8: Espectros de espalhamento Raman para a amostra 3 utilizando linhas de laser com $\lambda=514\text{nm}$ (a) e $\lambda=568\text{nm}$ (b).

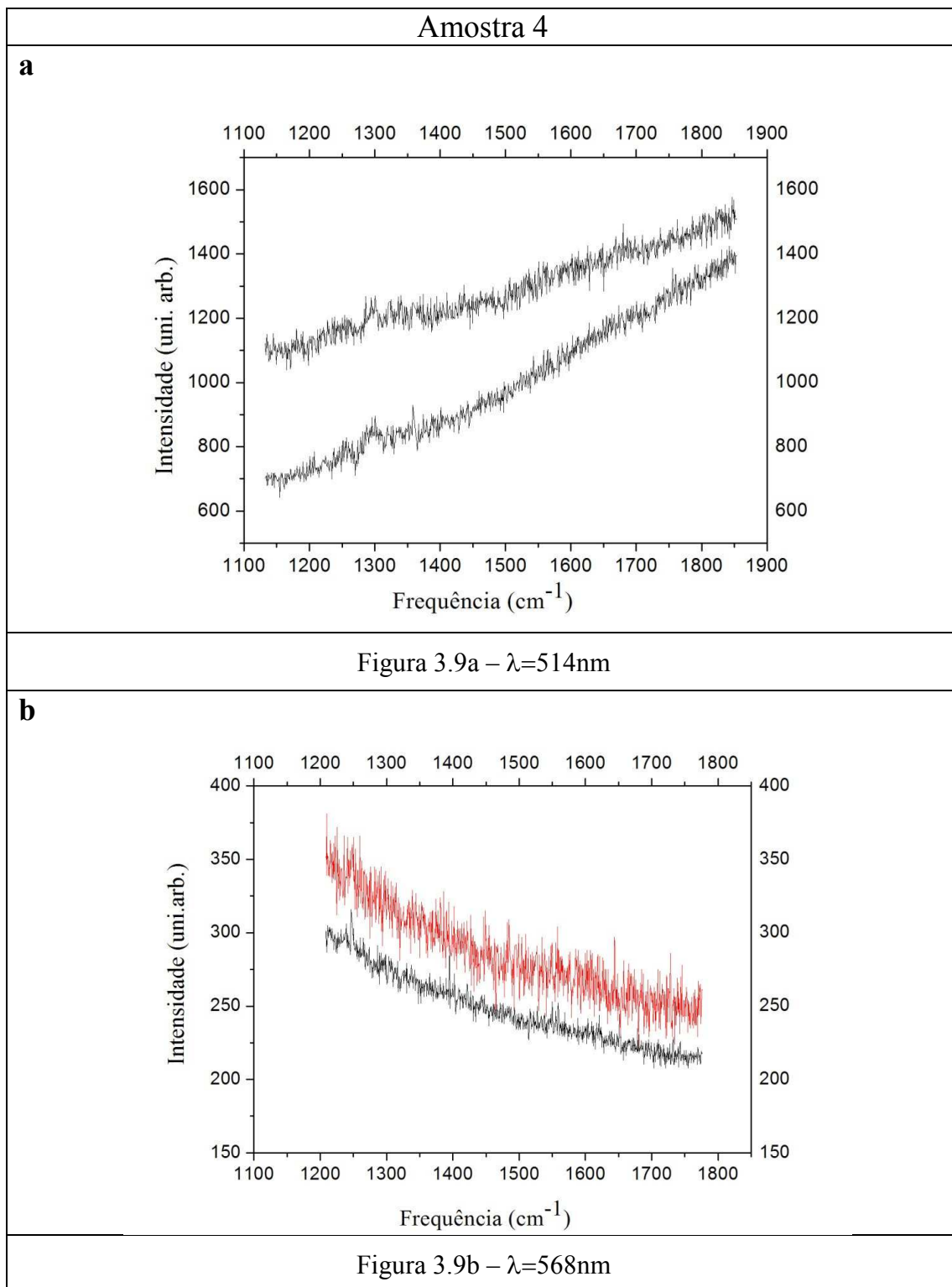


Figura 3.9: Espectros de espalhamento Raman para a amostra 4 utilizando linhas de laser com $\lambda=514\text{nm}$ (a) e $\lambda=568\text{nm}$ (b).

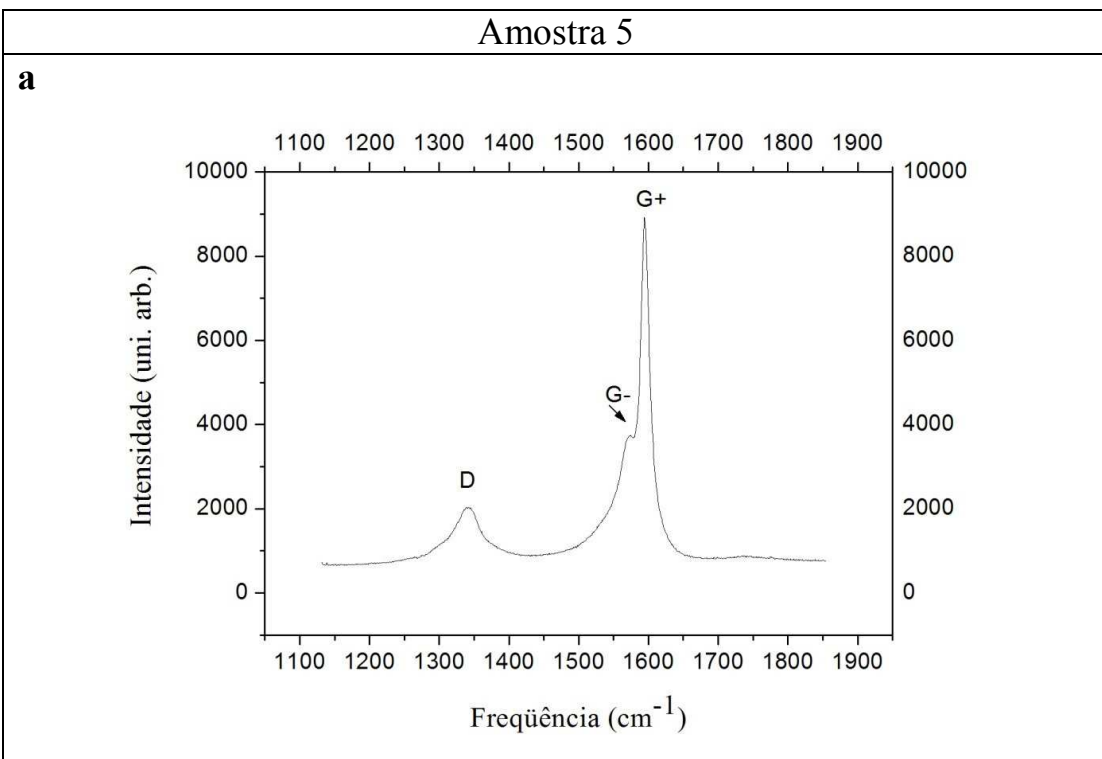


Figura 3.10a – $\lambda=514\text{nm}$

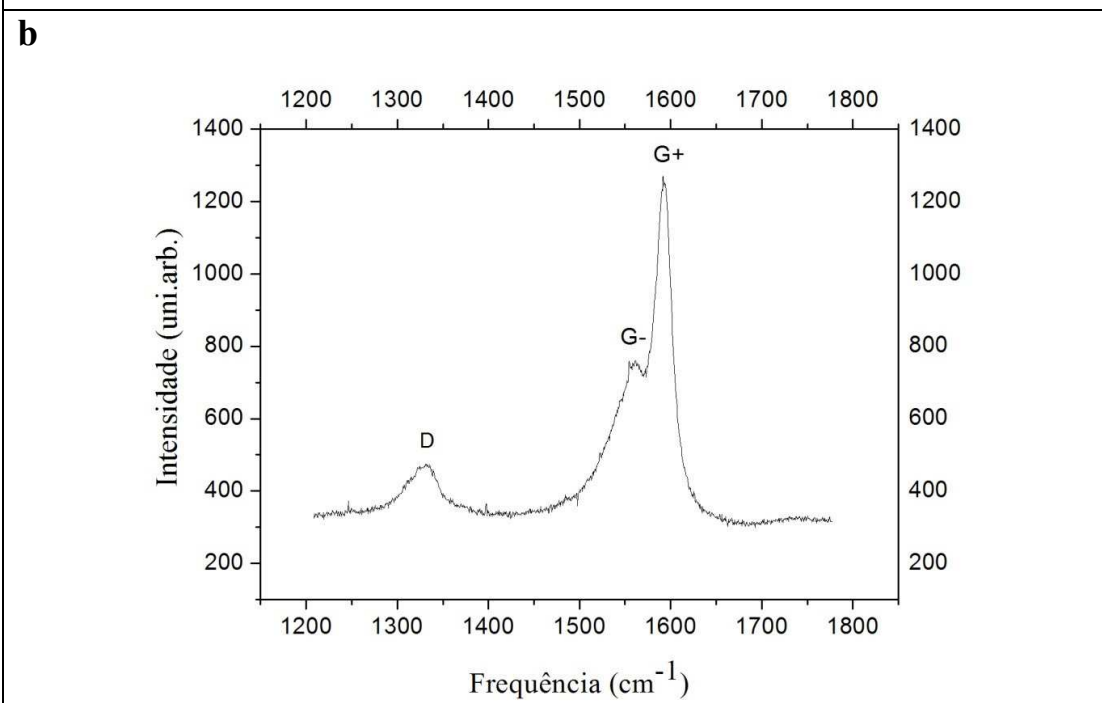


Figura 3.10b – $\lambda=568\text{nm}$

Figura 3.10: Espectros de espalhamento Raman para a amostra 5 utilizando linhas de laser com $\lambda=514\text{nm}$ (a) e $\lambda=568\text{nm}$ (b).

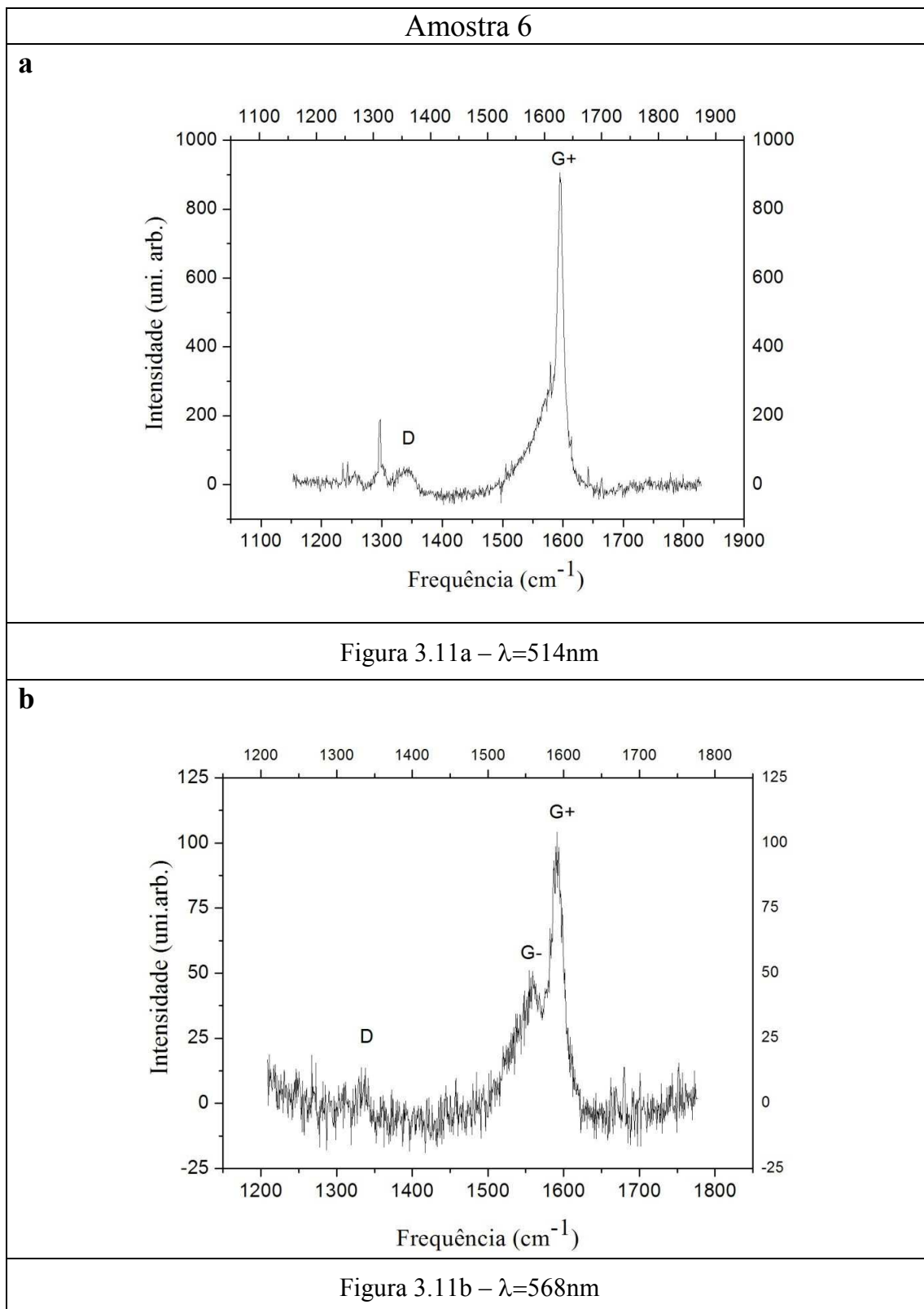


Figura 3.11: Espectros de espalhamento Raman para a amostra 6 utilizando linhas de laser com $\lambda=514\text{nm}$ (a) e $\lambda=568\text{nm}$ (b).

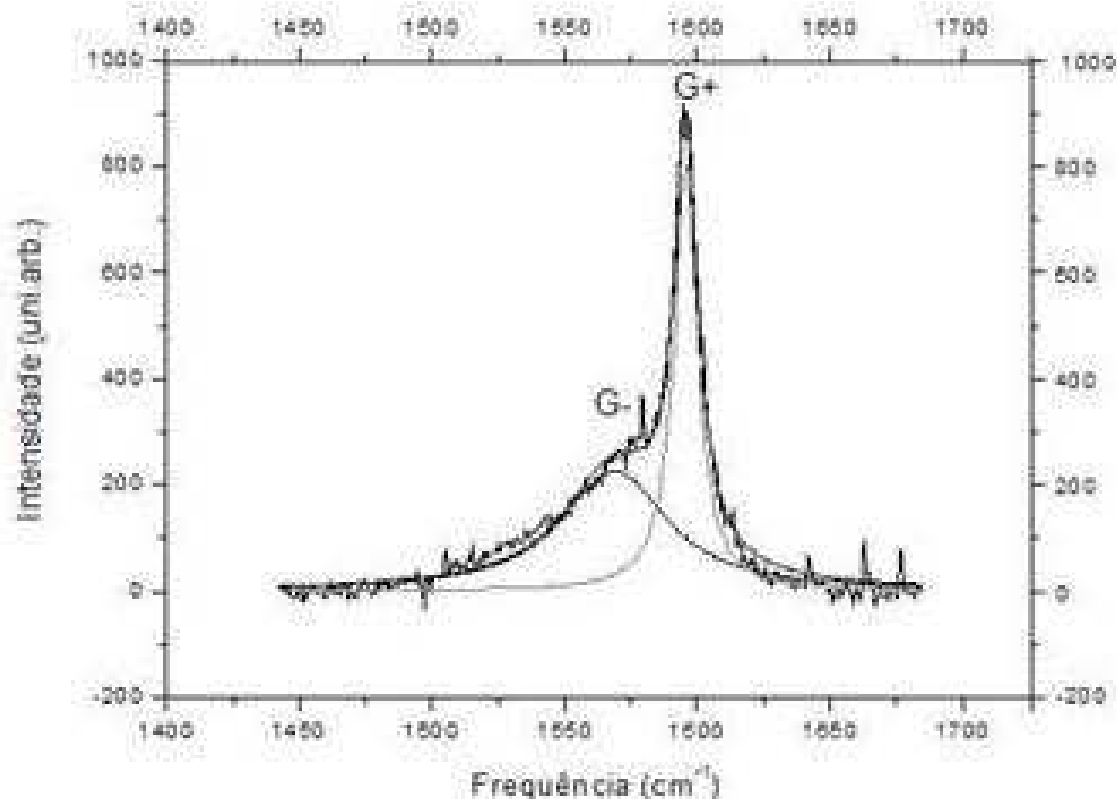


Figura 3.12: Ajustes das bandas G-, próxima a 1569.13cm^{-1} e G+, próxima a $1594,8\text{cm}^{-1}$ na amostra 6 para excitação com $\lambda=514\text{nm}$.

Pelas medidas apresentadas acima pode-se observar a ausência de sinal na amostra 4 para as duas linhas de laser o que indica que tal amostra não contém nanotubos ou essas linhas não permitem que os tubos nela presentes entrem em ressonância. O mais provável, no entanto é que a incorporação dos NTC nessa amostra não tenha ocorrido de forma eficiente já que os NTC utilizados não passaram por qualquer processo de separação e logo apresentam um amplo intervalo de diâmetros. Excetuando-se a amostra 4 as demais têm nanotubos devido à presença de bandas típicas, com a peculiaridade da amostra 1 que, quando excitada por um laser com $\lambda=568\text{nm}$, não apresenta sinal. Só se obteve a linha base com ruído, apesar das várias tentativas de se obter êxito variando-se a posição do foco do laser na amostra. Isso indica que os nanotubos de tal amostra não entram em ressonância para a linha usada, ou estão muito dispersos na amostra de forma que não foi possível encontrá-los. . No entanto, olhando-se para as condições de preparação, vemos que a amostra 1 passou por um processo de preparação muito similar ao da amostra 6, sendo a única diferença o fato de que, na amostra 1, foi utilizada uma velocidade

maior de puxamento da amostra na deposição. Esse fato não explica a peculiaridade da amostra 1, mesmo porque outras amostras que apresentam bom sinal foram preparadas com a mesma velocidade de puxamento. Sendo assim, consideramos as amostras 1 e 4 como tendo apresentado algum problema ainda não identificado na preparação. As amostras 2, 3, 5 e 6 apresentam bom sinal nas duas linhas de laser. As amostras 3 e 5 apresentam sinal mais intenso o que está de acordo com o fato delas terem passado por 3 deposições formando um filme mais espesso.

Como já mencionado o principal objetivo do uso da espectroscopia Raman nessa dissertação é determinar a presença de NTC identificando quais amostras poderiam ser interessantes para estudos de FL e FEL. Identificamos que as amostras 2, 3, 5 e 6 são boas candidatas ao estudo de FL e que as amostras 3 e 5 são as mais adequadas por apresentarem um sinal Raman mais intenso e, presumivelmente, maior quantidade de NTC incorporados ao filme de sílica. Como as amostras apresentam o mesmo sinal quando medidas em pontos diferentes podemos também supor que não será possível fazer estudos de tubos isolados, mas será possível investigar se há FL nessas amostras e estudar os aspectos principais associados aos efeitos da matriz de Sílica na FL.

Entre 1300 e 1400 cm^{-1} tem-se picos de ressonâncias correspondentes à banda D, denominada dessa forma por ser uma banda induzida por desordem intrínseca ou extrínseca dos nanotubos. Como a banda D é originada de um processo de dupla ressonância ela apresenta dispersão, ou seja, o deslocamento Raman dessa banda depende da linha de laser utilizada. Para esse modo tem-se como predição para a dispersão de duas linhas a seguinte equação $\Delta\omega_D = \Delta E_L \times 53\text{cm}^{-1}/\text{eV}$ [6,7], onde $\Delta\omega_D$ é diferença de energia das bandas D da mesma amostra para linhas de laser diferentes. No nosso caso foi usada uma linha $\lambda=514\text{nm}$ ($E=2,41\text{eV}$) e outra de $\lambda=568\text{nm}$ ($E=2,18\text{eV}$). Utilizando a expressão teórica chega-se a um $\Delta\omega_D$ de aproximadamente $12,2\text{cm}^{-1}$ com um erro estimado de $0,5\text{cm}^{-1}$ levando a $(12,2 \pm 0,5)\text{cm}^{-1}$. Calculando-se essa diferença na amostra 5 vê-se pela medição um valor muito similar $\Delta\omega_D = (1342,45-1330,58)\text{ cm}^{-1} = 11,87\text{cm}^{-1}$, condizente com o valor esperado considerando-se a faixa de variação dos valores dada pelos erros experimentais.

Por volta de 1582cm^{-1} a folha de grafeno apresenta um pico devido ao fônon de ressonância no plano, a banda G. Quando essa folha é enrolada para formar nanotubos esse pico se desdobra em dois, um migrando para 1592cm^{-1} denominada banda G+ e outro de intensidade menor migrando para um valor inferior a 1591cm^{-1} , na figura 3.12 podemos ver um exemplo no qual essa banda se encontra próximo a 1569.13cm^{-1} , denominada banda G-. Esse desdobramento se deve ao fato de que quando se tem uma folha de grafeno os modos LO (Longitudinal Ótico) e TO (Transversal Ótico) são indistinguíveis, isso é fácil de ver ao considerarmos uma folha infinita que ao ser virada permanece com as mesmas características, porém ao ser enrolada as condições de contorno da folha mudam e o espaço que contém o vetor quiral passa a ser limitado pela circunferência do tubo. Um fato interessante sobre a banda G- é que a localização do seu pico pode ser obtida por: $\omega_G^- = \omega_G^+ - C/d_t^2$, onde d_t é o diâmetro do tubo $\omega_G^+ = 1591\text{cm}^{-1}$ e C é uma constante com valor de $47,7\text{cm}^{-1}\text{nm}^2$ para nanotubos semicondutores e $79,5\text{cm}^{-1}\text{nm}^2$ para nanotubos metálicos como informado em [8].

No nosso caso as separações entre as bandas G+ e G- estão entre $\sim 20\text{cm}^{-1}$ e 36cm^{-1} o que aponta para tubos semicondutores com diâmetros entre 1,2nm e 1,6nm. Se observarmos no gráfico de Kataura, mostrado na figura 3.13, que representa graficamente as posições das ressonâncias em função do diâmetro dos NTC vemos que esses tubos não são esperados para as linhas de excitação utilizadas, o que nos remete à possibilidade da expressão utilizada para o desvio das bandas G+ e G- não ser adequada para o caso estudado já que aqui os tubos podem não estar isolados e ainda sofrerem influência da matriz vítrea.

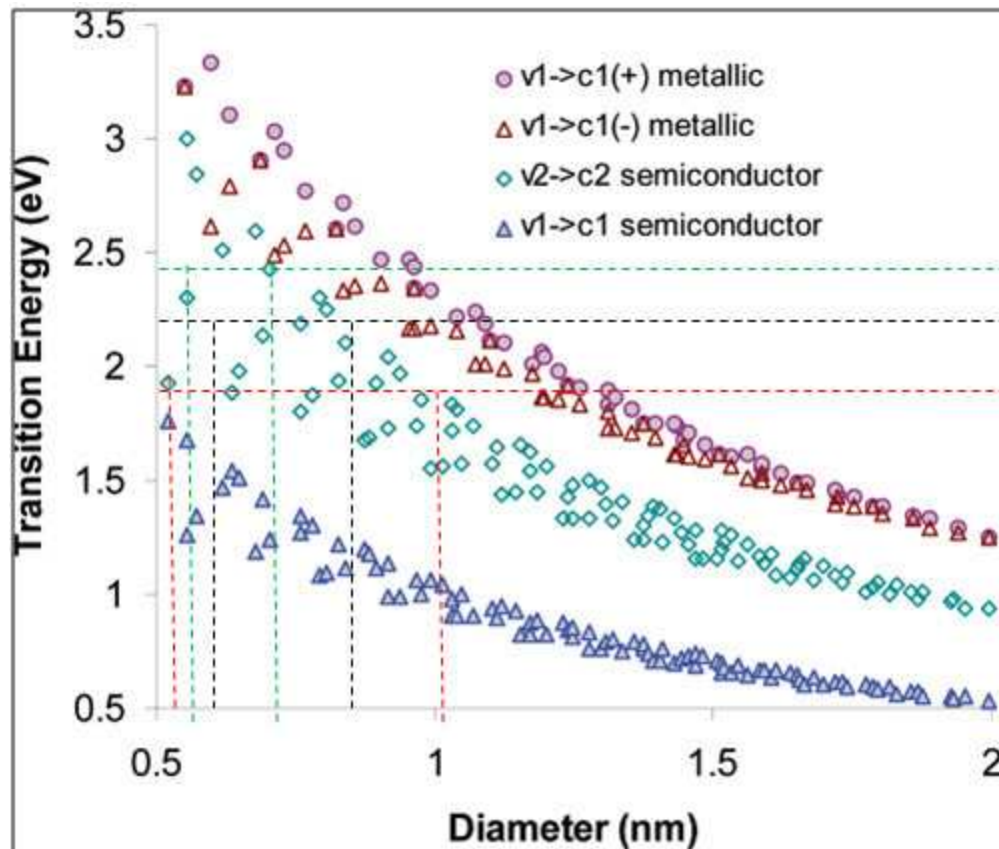


Figura 3.13: Gráfico de Kataura mostrando em linhas tracejadas a energia aproximada dos lasers utilizados e a faixa de diâmetros de tubos que está em ressonância. A linha pontilhada verde indica a faixa de diâmetros para a excitação com a linha 514,5nm, a preta 568nm, e a linha vermelha indica os diâmetros excitados pela linha 647nm [9].

Analisando a figura anterior pode-se ver que para o comprimento de onda de excitação de 514,5nm espera-se encontrar tubos de 0,55 a 0,70nm em ressonância, para 568nm espera-se encontrar tubos de 0,60 a 0,85nm e para 647nm espera-se encontrar tubos de 0,5 a 1,0nm.

Para apresentar os resultados para todas as amostras foi utilizado o mesmo procedimento como os exemplos citados, sendo que os resultados que não foram possíveis de serem observados estão omitidos. Na tabela 3.2 apresentamos os valores das medidas para as posições das bandas D, G⁺ e G⁻.

Banda Amostra	D (514nm)	D (568nm)	ΔD	G- (514nm)	G+ (514nm)	ΔG (514nm)	G- (568nm)	G+ (568nm)	ΔG (568nm)
1	1340.3	-	-	1573.6	1594.9	21.3	-	-	-
2	1342.0	1332.2	9.8	1574.1	1595.9	21.8	1564.7	1595.4	30.7
3	1340.3	1327.7	12.6	1571.7	1594.9	23.2	1556.5	1592.2	35.7
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	1342.5	1330.6	11.9	1572.4	1594.2	21.8	1561.5	1592.2	30.7
6	1340.1	1328.0	12.1	1569.1	1594.8	25.7	1559.8	1591.6	31.8

Tabela 3.2: Posição das bandas D, G+ e G- para as amostras medidas.

*→ Todos os valores apresentados estão em cm^{-1}

Desses resultados vemos que a dispersão da banda D da amostra 2 divergiu da esperada pelos valores calculados enquanto as demais apresentaram valores dentro do que se previa. O motivo para ocorrer essa divergência na amostra 2 possivelmente é a grande presença de ruído na segunda medida, o que pode ter atrapalhado na identificação adequada dessa banda.

O motivo de não serem apresentados resultados para o modo de respiração radial é que o quartzo apresenta um espectro mais intenso que o espectro do modo de respiração radial dos tubos para as linhas de excitação utilizadas ofuscando o sinal dos tubos e dificultando as suas identificações. Em alguns outros trabalhos podemos ver a importância de medidas do modo de respiração radial como em [4] onde Jorio et al relacionam esse modo com os diâmetros dos nanotubos, sejam eles metálicos ou semicondutores. A observação dos modos de respiração nos daria uma informação direta sobre os diâmetros dos nanotubos presentes na amostra.

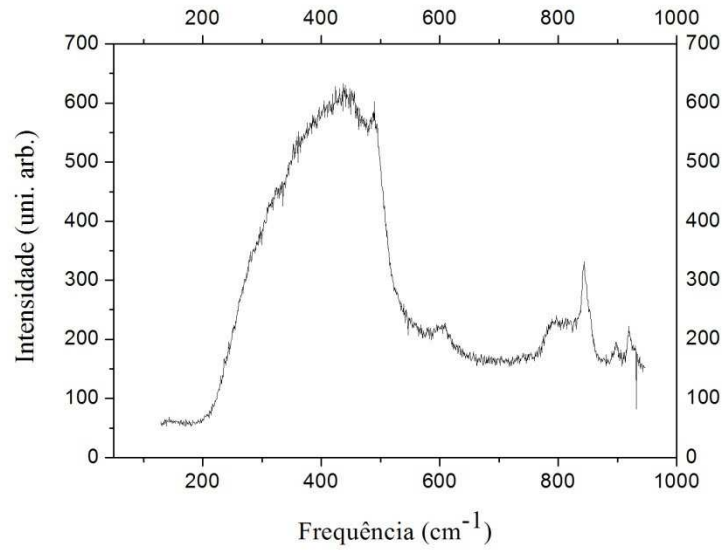


Figura 3.14: Espectro de espalhamento Raman do quartzo, para excitação em 568nm.

Como a excitação com a linha 568nm (2,18eV), figura 3.14, e com a linha de 514nm (2,41eV) não apresentaram resultados interessantes para o modo de respiração foi então decidido realizar medidas utilizando o laser em 647nm (1,92eV) para espectros do modo de respiração radial para todas as amostras, sendo que apenas 3 e 5 apresentaram resultados interessantes. Note-se que são essas as amostras que têm um sinal mais intenso nas bandas D, G+ e G-, logo mais NTC no filme. Na linha 647nm observamos que a banda do quartzo é muito menos intensa que o sinal observado para os nanotubos.

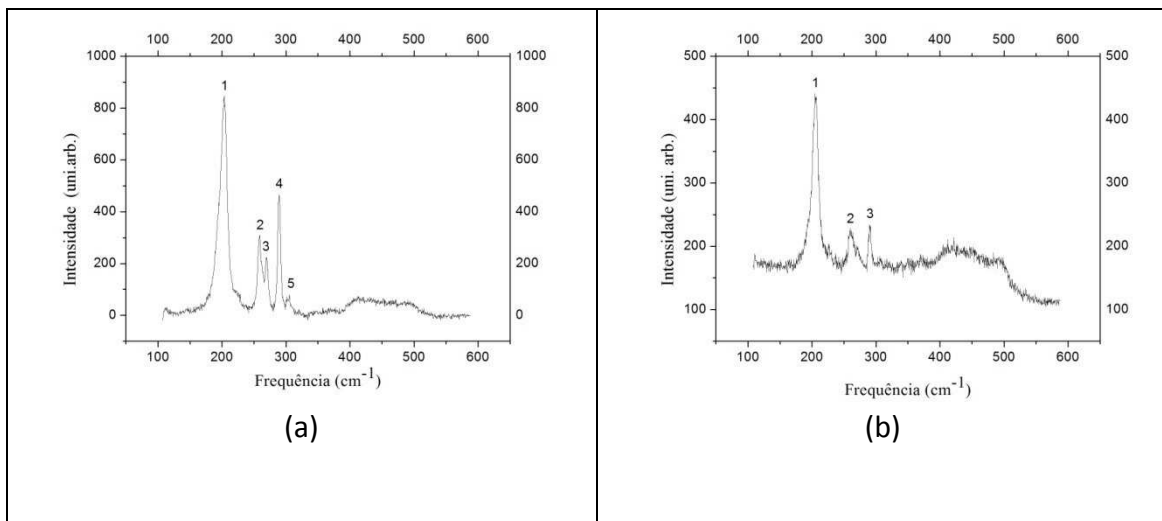


Figura 3.15: Modo de respiração radial para as amostras (a) 3 (b) 5 estimuladas com uma linha de laser em $\lambda=647\text{nm}$ ($=1,92\text{eV}$). Entre 400 e 500cm^{-1} podemos ver o deslocamento Raman do quartzo para as duas amostras.

O espectro da amostra 3 apresenta 5 picos associados a modos de respiração enquanto que a amostra 5 apresenta apenas 3 picos. Os picos de ressonância são fortes indicativos do número de espécies em cada amostra. Para o cálculo do diâmetro dos nanotubos correspondentes em cada amostra foi utilizada a expressão $\omega_{\text{rbm}} = 218/d_t + 16$, que leva a $d_t = 218/(\omega_{\text{rbm}} - 16)$ [10] que como mostrado em [11] é a melhor predição para essa faixa de diâmetros.

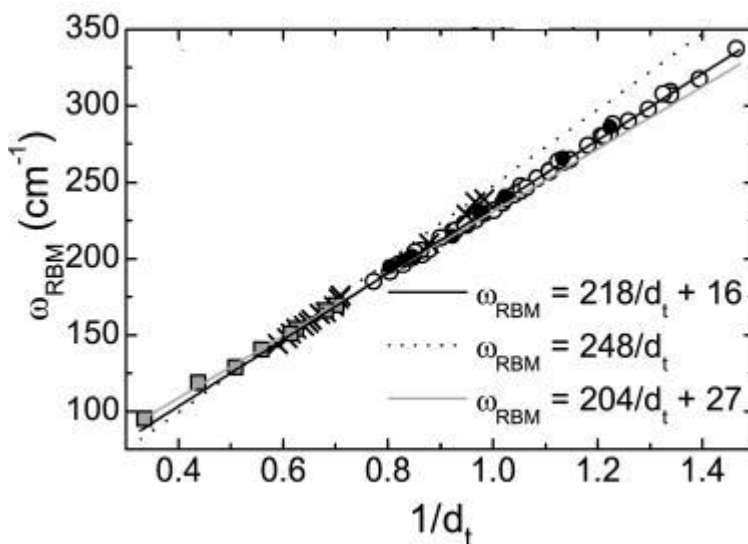


Figura 3.16: Análise comparativa de três modelos para cálculo do diâmetro de nanotubos [11], $\omega_{\text{rbm}} = 218/d_t + 16$ [10], $\omega_{\text{rbm}} = 248/d_t$ [12], $\omega_{\text{rbm}} = 204/d_t + 27$ [13].

Amostra 3 ω_{rbm} (cm ⁻¹)	Amostra 3 Diâmetros (nm)	Amostra 5 ω_{rbm} (cm ⁻¹)	Amostra 5 Diâmetros (nm)
203.52	1.16	206.989	1.14
258.63	0.90	259.599	0.89
269.288	0.86	289.577	0.80
289.095	0.80		
304.986	0.75		

Tabela 3.3: Resumo dos resultados para o modo RBM nas amostras.

Para a linha 647nm esperaríamos contribuição de tubos semicondutores com diâmetros entre 0,5nm e 1,0nm (figura 3.13). Também seria esperada a contribuição de tubos metálicos com diâmetros entre 1,2nm e 1,4nm. Pode-se ver (tabela 3.3) que são observados no modo de

respiração os tubos com diâmetros em torno de 0,9nm. Esse resultado, em conjunto com os resultados obtidos com a análise das bandas G⁺ e G⁻ indicam que, nessas amostras, podemos esperar tubos semicondutores com diâmetros na faixa de 0,75nm a 0,9nm e outros com aproximadamente 1,15nm. Conclui-se dessa parte que as amostras 3 e 5 apresentam uma variedade de nanotubos diversificada e pode-se perceber que os presentes em 5 têm os diâmetros similares a alguns da amostra 3, veja que o primeiro nanotubo da amostra 3 tem diâmetro similar ao primeiro da amostra 5 o segundo da amostra 3 é equivalente ao segundo da amostra 5 e o quarto da amostra 3 é equivalente ao terceiro da amostra 5.

Os resultados apontam com segurança apenas a presença de nanotubos de carbono de parede única semicondutores os quais, em princípio, poderiam ser observados em experimentos de FL e FEL, especialmente nas amostras 3 e 5. Em se tratando de um novo material não há segurança quanto à estrita validade das expressões utilizadas para calcular as energias dos modos de vibração. Pode-se esperar também, dada as características das amostras que têm os nanotubos envoltos em uma matriz vítrea, modificação nas janelas de ressonância em relação às do gráfico de Kataura padrão. Sendo assim, gostaríamos de reforçar que o que o Raman nos aponta com certeza é a presença de Nanotubos de Carbono de Parede Única semicondutores em boa quantidade nas amostras 3 e 5 sendo essas boas candidatas para estudos de FL. Os estudos de Raman também apontam para a necessidade de promover-se um estudo detalhado dessas amostras fazendo um mapa de ressonância.

3.5 Referências do capítulo

- [1] L. G. Cançado. Tese de doutorado, Física UFMG, n. 156.
- [2] R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta. Phys. Rev. Lett., vol. 88, 027401 (2002).
- [3] S. Utsumi, M. Kanamaru, H. Honda, H. Kanoh, H. Tanaka, T. Ohkubo, H. Sakai, M. Abe, K. Kaneko. J. of Colloid and Interface Science, vol. 308, p. 276-284, (2007)

- [4] A. Jorio, C. Fantini, M. A. Pimenta, R. B. Capaz, G. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi, A. Grüneis, R. Saito. Phys. Rev. B 71, 075401, (2005).
- [5] M. J. de Andrade, M. D. Lima, L. Stein, C. P. Bergman, S. Roth. Phys. Stat. Sol. (b), vol. 244, No 11, p. 4218-4222, (2007).
- [6] S. Piscanec, M. Lazzeri, M. Mauri, A. C. Ferrari, J. Robertson. Phys. Rev. Lett., vol. 93, 185503 (2004).
- [7] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, M. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim. Phys. Rev. Lett., vol. 97, 187401 (2006).
- [8] A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. Goldberg, M. A. Pimenta, J. H. Hafner, C. M. Lieber, R. Saito, Phys. Rev. B vol. 65, 155412 (2002).
- [9] Ado Jorio, Paulo T. Araujo, Stephen K. Doorn, Shigeo Maruyama, Helio Chacham, Marcos A. Pimenta. Phys. Stat. Sol. (b) 243, No. 13, 3117–3121 (2006).
- [10] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta. Phys. Rev. Lett., vol. 93, 147406, (2004).
- [11] R. Saito, C. Fantini, J. Jiang. Capítulo 8, livro: Carbon Nanotubes, 1^a edição, editado por Ado Jorio e Mildred S. Dresselhaus.
- [12] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Phys. Rev. Lett., vol. 86, 1118 (2001).
- [13] J. C. Meyer, M. Paillet, T. Michel, A. Moreac, A. Neumann, G. S. Duesberg, S. Roth, J. L. Sauvajol, Phys. Rev. Lett., vol. 95, 217401 (2005).

Capítulo 4 – Resultados Experimentais para Medidas de Fotoluminescência

4.1 Aparato experimental

A montagem utilizada envolve elementos óticos de emissão de luz como os lasers, elementos de detecção como o arranjo linear de diodos de InGaAs, interfaces computacionais de aquisição de dados e muitos elementos de desvio e filtragem do sinal tais como os espelhos e o monocromador de prisma para filtragem da linha de laser, além de controladores de potência, câmera e espectrômetro e aberturas utilizadas como referência para passagem do feixe.

Para uma melhor visualização da disposição dos elementos abaixo se encontra uma figura representando os elementos tais como foram colocados. Uma descrição mais detalhada de cada elemento segue.

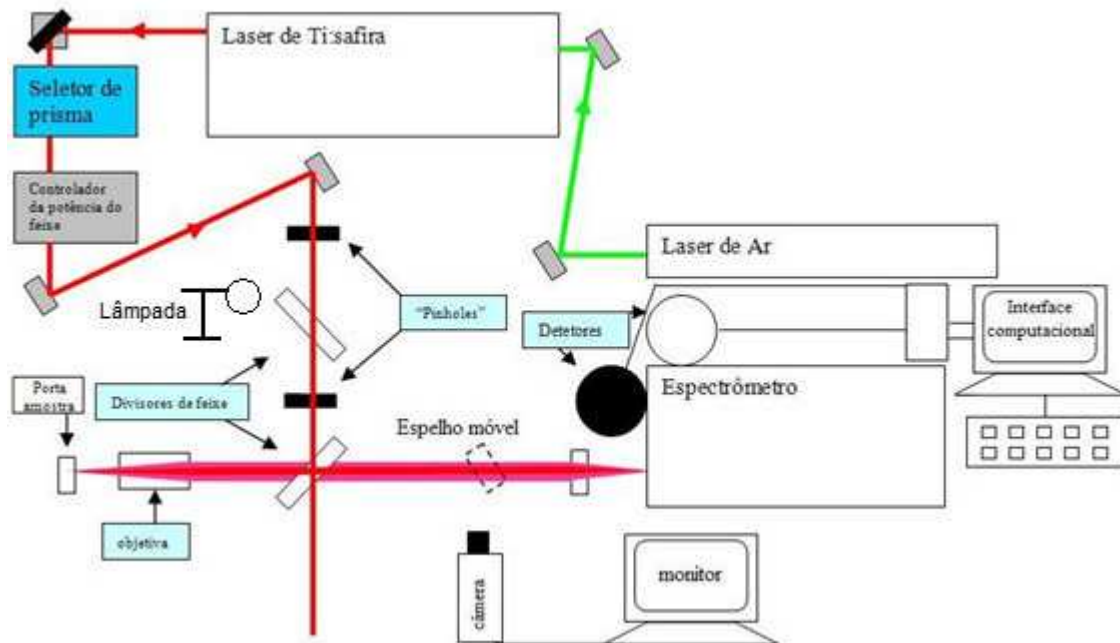


Figura 4.1: Montagem utilizada [1].

- Laser de Argônio (Ar): Utilizado como Laser de bombeio para o Laser de cristal de Titânio-Safira. Regulado a uma potência de aproximadamente 5W esse Laser emite luz em diversas linhas sendo que a maior parte da potência vem das linhas 514,5nm e 488nm. Os principais ajustes são feitos através de limpeza e posicionamento de seus espelhos internos para que a capacidade do Laser seja mantida ao decorrer do tempo.
- Laser de Titânio-Safira: Um cristal de Ti-Safira é excitado pelo feixe proveniente do Laser de bombeio provendo a inversão de população no meio ativo. Na cavidade em anel do laser um filtro bi-refringente no interior do Laser de Ti-Safira faz a regulação do comprimento de onda de saída que varia de aproximadamente 740nm a 820nm. Com um bombeio de 5W é capaz de emitir até 1W no comprimento de onda de maior ganho ~800nm.
- Seletor de Prisma: É um pequeno monocromador que utiliza um prisma. Esse elemento é utilizado com o intuito de tornar o feixe que sai do Ti-Safira livre do fundo de luminescência (emissão espontânea) do cristal de Ti-As. Ou seja, ele nada mais é que um filtro de banda estreita e sintonizável. O comprimento de onda indicado para a saída do Ti-Safira deverá ser o mesmo selecionado para a passagem no filtro. Devido ao grande número de elementos ópticos no interior do seletor, aproximadamente metade da potência do Ti-Safira é perdida. Sem a presença desse filtro não é possível medir sinais FL de baixa intensidade já que eles são mascarados pela luz espúria que acompanha a linha do laser.
- Controlador de potência do feixe: O Laser de Ti-Safira após bombeado não é totalmente estável, dessa forma é necessário o uso de um controlador ativo de potência para que os espectros sejam feitos a um valor idêntico de potência. A potência do laser de Ti-As também depende do comprimento de onda selecionado. O controlador ativo de potência ajusta automaticamente a potência de saída para um valor constante, facilitando muito a medida de FEL que exige a mudança freqüente do comprimento de onda da luz de excitação. Apesar da eficiência desse aparelho, pode ocorrer que o Ti-Safira com o passar do tempo, não forneça uma potência capaz de alimentar o controlador para que ele

mantenha a saída necessária. Quando isso ocorre os espelhos no interior do Ti-Safira devem ser regulados novamente para maximizar a sua potência de saída.

- Pin-holes: Pequenas aberturas para checar o caminho do Laser, o seu alinhamento é feito previamente com um Laser de He-Ne de acordo com o alinhamento com o eixo óptico do espectrômetro. Dessa forma os pin-holes servem como referência para checar o alinhamento do caminho óptico de toda a montagem experimental. Sendo assim, sempre que um dos elementos é ajustado, por exemplo o seletor de prisma, o caminho óptico do laser de excitação pode ser facilmente ajustado, caso necessário.
- Divisor de feixe: Elemento que ao receber um feixe permite que uma parte seja transmitida e outra parte seja refletida. Na montagem tem-se dois, um para iluminação da amostra e outro para desviar o feixe para a amostra e ao mesmo tempo permitir que o feixe refletido pela amostra passe por ele e vá para o espectrômetro.
- Objetiva: Lente usada para focar o Laser na amostra e ao mesmo tempo coletar o sinal emitido. Essa é também a lente utilizada para fazer a visualização da amostra, permitindo localizar exatamente a região na qual está sendo feita a medida e posicionar o foco do laser.
- Filtro de potência: Atenua a potência do laser para não danificar a câmera quando o feixe for desviado para ela.
- Espelho móvel e câmera: Esse aparato permite desviar o feixe que iria para o espectrômetro para que seja vista a imagem da amostra utilizando-se uma câmera CCD e um monitor de vídeo. Assim o spot do laser ser focado numa determinada posição.
- Espectrômetro: Recebe a reflexão vinda da amostra e dispersa a luz através da difração em uma rede, ou seja, ele separa os diversos comprimentos de onda para a obtenção de um espectro. No plano focal de saída é formada a imagem da fenda de entrada do espectrômetro dispersada em suas diversas componentes ao longo da direção horizontal.

- Detectores: Recebem o espectro e detectam os vários comprimentos de onda com suas correspondentes intensidades. Na montagem se encontram dois detectores porque um deles, o arranjo linear de diodos de InGaAs (OMA), é capaz de detectar na faixa infravermelho, entre 950nm e 1600nm. O detector CCD detecta na faixa entre 300nm e 1000nm.
- Interface computacional: Lê os dados obtidos pelos detectores e possibilita a análise gráfica e computacional dos mesmos.

Outras variações da montagem foram feitas como o uso de um Laser de corante ao invés do Laser de Ti-Safira, isso permitia que uma outra faixa de luz incidente de 630-710nm utilizando o DCM como corante. Também é possível, removendo-se alguns espelhos e inserindo outros, colocar um laser de ultravioleta. Os resultados apresentados aqui se referem em quase totalidade à utilização do Ti-Safira devido à sua maior facilidade de manuseio e qualidade de resultados.

4.2 Metodologia experimental

O objetivo das medidas é verificar se os NTC nesse tipo de material apresentam FL e, caso a observação de FL seja possível, procurar nanotubos isolados nas amostras que possam ser estudados quanto à sua estrutura e os efeitos de inserção na matriz vítrea nas energias de emissão e de excitação dos tubos. Esse material em si é interessante pelo fato de incorporar os nanotubos em um filme fino de Sílica, um material análogo aos vidros dopados com pontos quânticos semicondutores [2].

Na análise para determinação dos tipos de tubos é necessário que seja assumido como base o diagrama de Kataura padrão, mas tendo-se em mente que nas amostras em questão o meio é bastante diferente. Podemos esperar que haja um deslocamento das transições em direção ao vermelho (baixas energias). Usaremos como ponto de partida o diagrama de Kataura empírico proposto em [3].

Primeiramente é necessário que os nanotubos sejam encontrados nos filmes, para que isso ocorra é escolhida uma linha de comprimento de onda no laser de Ti-Safira que esteja próxima da linha de ressonância E_{11} de vários tubos diferentes. Mudando a localização do ponto de laser na amostra é possível que o filme seja coberto quase que por inteiro. Quando algum sinal de PL mais proeminente é encontrado vê-se no diagrama com um estímulo daquele quais são os tipos de tubos mais prováveis e com qual comprimento de onda eles têm um máximo de intensidade para as suas ressonâncias. Se forem confirmadas as conjecturas, então conclui-se que ali há um determinado tubo e ele é estudado com mais detalhe podendo-se inclusive fazer um estudo de FEL.

É sabido que o contato dos NTC entre si, formando aglomerados, que o contato de NTC com substratos nos quais estão depositados tem o efeito de suprimir ou, pelo menos, diminuir muito a intensidade do sinal de FL. No caso das amostras estudadas espera-se que esse efeito ocorra. No entanto, como as amostras são preparadas a partir de suspensões aquosas nos quais os NTCs estão isolados e dispersos por surfactante existe a possibilidade da interação tubo-matriz vítrea ser diminuída pela ação do surfactante nas paredes do tubos. A deposição de surfactantes com nanotubos em filmes indica que as amostras terão um deslocamento de ressonância não só por causa do surfactante, mas também por causa do filme, devido à alta influência do meio externo [4]. Neste trabalho nos limitamos a fazer estudos de FL em temperatura ambiente. Para uma análise detalhada da influência da variação da temperatura com os deslocamentos sugere-se [5].

Em alguns espectros além de se esperar o aparecimento de sinal de FL também tem-se um sinal referente ao substrato, seja ele de quartzo ou silício. Dependendo da faixa de comprimento de onda selecionada para a medida pode ocorrer uma omissão do sinal típico do substrato, já que a intensidade desse sinal pode ser muito maior à dos tubos e dessa maneira impedir uma boa observação.

4.3 Descrição das amostras

Anteriormente já descrevemos as amostras contendo os NTC em matriz de Sílica. Nessa seção apresentamos os resultados de FL nessas amostras e também resultados de FL e FEL em amostras nas quais os NTC estão dispersos em suspensão aquosa com surfactantes.

4.3.1 Amostras de NTC em suspensão aquosa

4.3.1.a – Amostra de referência

Primeiramente foi preparada um solução com 0,05g do surfactante dodecil benzeno sulfonato de sódio (NaDDBS) em 5 mL de água deionizada. Posteriormente foi adicionado 0,25 μ g de NTC de parede única comerciais crescidos pelo método HIPCO [6] (High Pressure CO Conversion). Para que os aglomerados sejam dissociados é necessário submeter a mistura a um tratamento em um processador ultrassônico. No nosso caso utilizamos um ultra-som com ponta de 3mm e potência efetiva de 7W transferida para o banho usando um tempo total de 30 minutos para que ocorra a dissociação dos aglomerados o que permitiu que uns tubos fossem isolados dos outros. A medida que os tubos vão sendo isolados o surfactante interage com a superfície deles impedindo a reaglomeração. A seguir a solução foi colocada em uma centrífuga a 13900rpm por 90 minutos para que os nanotubos agrupados em *bundles* (agregados) possam ser depositados no fundo da amostra e não utilizados nas medidas. Depois de concluída a ultracentrifugação apenas a suspensão sobrenadante, contendo em sua maioria tubos isolados, foi separada para ser utilizada nos estudos.

4.3.1.b – Amostra 1-90

Essa amostra contém todos os elementos da amostra de referência, ou seja, 0,05g de NaDDBS, 0,25 μ g de nanotubos em 5 mL de água deionizada. Nessa amostra a única diferença é que o tratamento no ultra-som foi de apenas 1 minuto, para que assim menos tubos fossem quebrados durante esse processo, e por fim essa solução foi submetida à centrifugação por 90 minutos. Ou seja, nessa amostra espera-se uma concentração de NTC menor, mas também espera-se tubos de maior comprimento e com menos defeitos induzidos pela sonificação.

Nossa intenção é tentar verificar essa hipótese através da análise dos espectros de FL e FEL.

4.4 Resultados de FL nas amostras de NTC em matriz de Sílica

Todas as amostras foram preliminarmente submetidas a um laser em 820 nm, à potência de 50mW medida na saída do controlador de intensidade (2,5mW na amostra). Realizamos medidas na faixa de 900 a 1000nm com o objetivo de observar a banda G+ de espalhamento Raman que deveria aparecer em torno de 943nm devido ao deslocamento de cerca de 1591 cm^{-1} típico de nanotubos de carbono. A eventual ausência de sinal próximo à 943nm implica que naquela região, e provavelmente na amostra como um todo, não ocorre a presença de nanotubos ou a concentração é muito baixa e por isso não justificaria a medida de fotoluminescência. É importante observar que a linha de 820nm foi escolhida porque o detector começa a medir a partir de $\sim 900\text{nm}$, caso fosse escolhida um comprimento de onda muito menor que esse, a banda G+ não poderia ser medida por ele.

Na figura 4.2 mostramos o resultado para a amostra 1. A amostra 1 apresentou apenas ruído mesmo após várias medidas, isso nos leva a acreditar que a concentração de nanotubos é baixa. Note que esse resultado é consistente com os resultados anteriores de Raman onde essa amostra não apresentou qualquer sinal com excitação em $\lambda=568\text{nm}$.

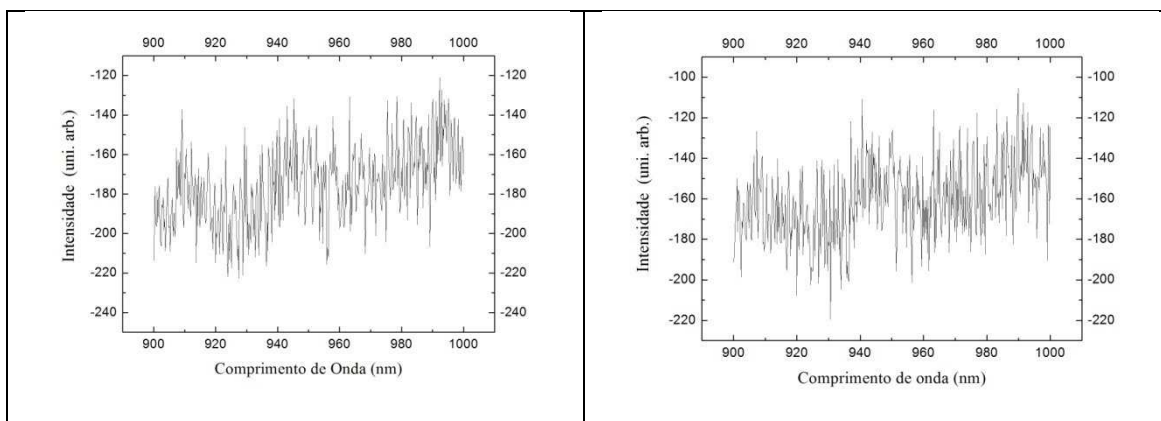


Figura 4.2: Medidas na amostra 1.

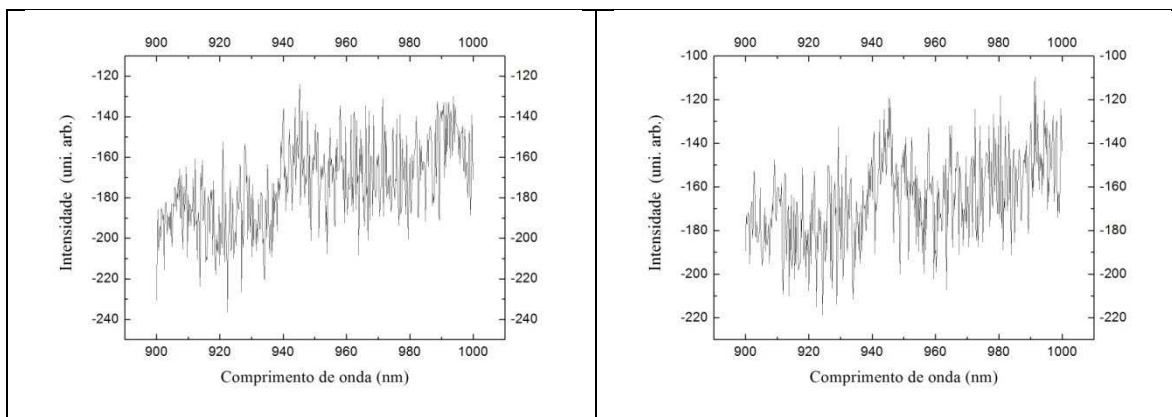


Figura 4.3: Os dois lados da amostra 2.

A amostra 2, como mostrado na figura 4.3, também só apresentou ruído ou sinal muito pequeno para a banda G⁺. Essa amostra também apresentou sinal mais fraco de Raman quando comparada, por exemplo, com as amostras 3, 5 e 6. Essa amostra não é, portanto, uma boa candidata para observação de FL.

O teste na amostra 3 diferentemente de todas as outras foi inicialmente medida com o laser em 811nm, com a mesma potência de 50mW, a mudança no comprimento de onda implicaria no aparecimento da banda G entorno de 931nm. Na figura 4.4 mostramos o espectro obtido para a amostra 3. Nota-se um forte sinal Raman mostrando claramente as bandas G⁺, G⁻ e D típicas de NTC de parede única.

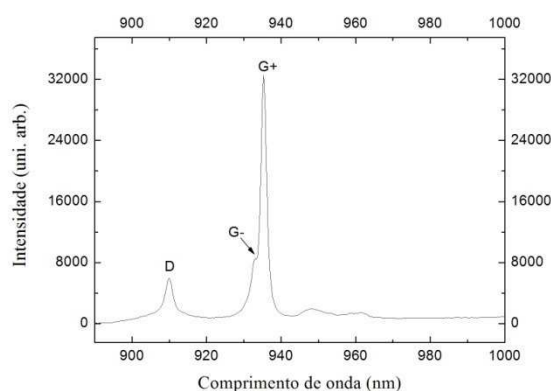


Figura 4.4: Espalhamento Raman na amostra 3.

A amostra 3 apresentou sinal típico da banda G bem próximo da região prevista além de outras bandas como a banda D em 910nm deslocada de cerca de 1340cm^{-1} em relação à linha do laser, e assim concluiu-se que seria importante investigar um mapa de luminescência numa faixa de 1000 a 1500 nm.

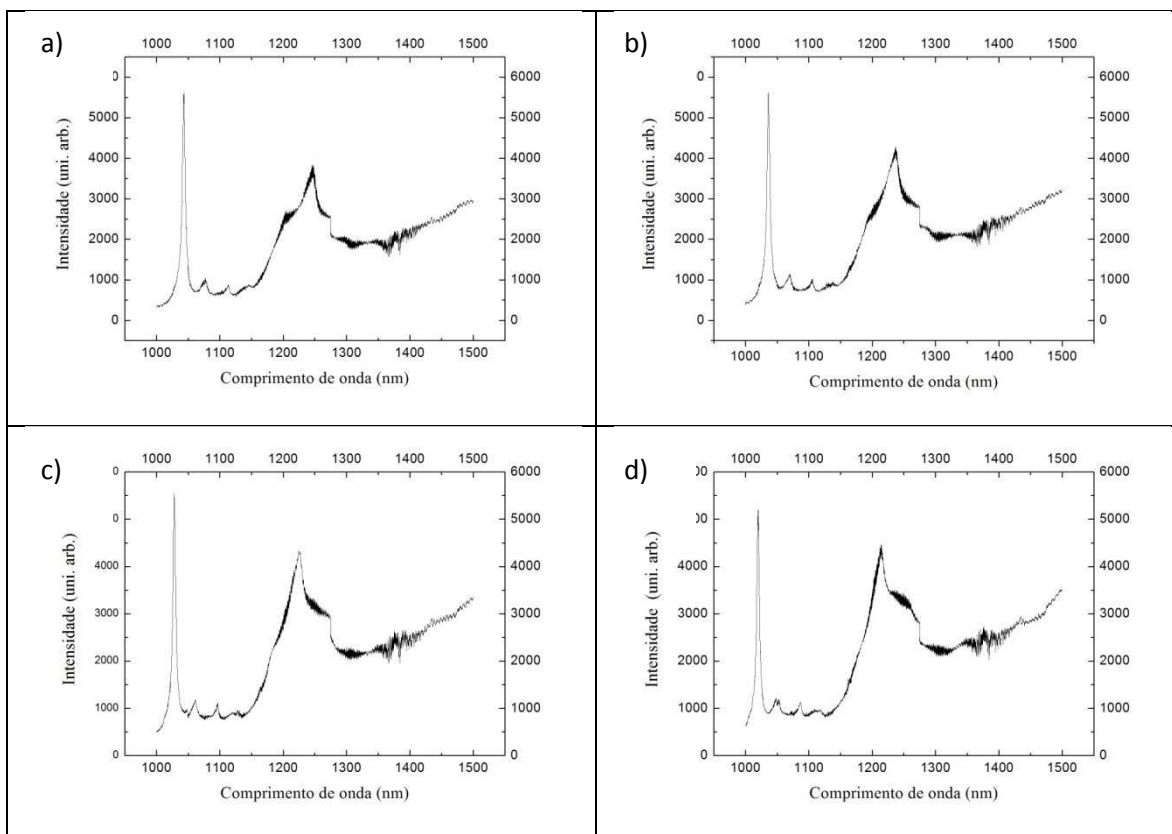


Figura 4.5: Amostra 3 estimulada por um laser em (a) 820nm (b) 815nm (c) 810nm (d) 805nm.

Nos gráficos de luminescência podemos ver que todos os picos modificam suas posições à medida que a linha é alterada sendo que cada pico se mantém a uma diferença de energia relativa à linha do laser quase que constante, e assim vemos que esses picos têm origem no espalhamento Raman e não em um processo de FL. Na figura 4.6 apresentamos a posição dos picos em função do comprimento de onda de excitação.

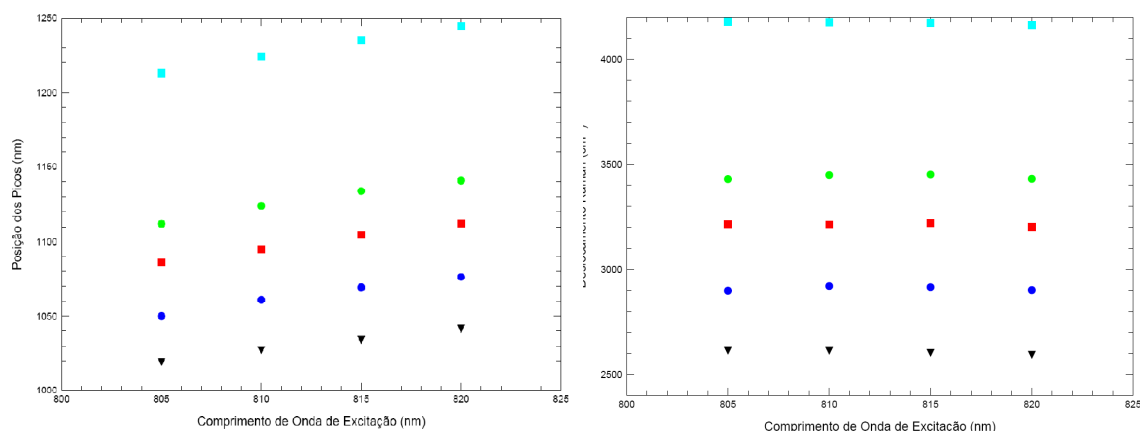


Figura 4.6: Posição dos picos em posição absoluta dada em nm e em termos do deslocamento Raman medido em relação ao comprimento de onda de excitação. Pode-se notar que os picos observados correspondem ao deslocamento Raman.

No processo de FL a posição dos picos de emissão deve ser independente da energia do laser já que não existe na FL nenhuma correlação entre o fóton incidente e o fóton emitido. Para a amostra 3 conclui-se que há NTC, mas a sua fotoluminescência não é possível de ser detectada.

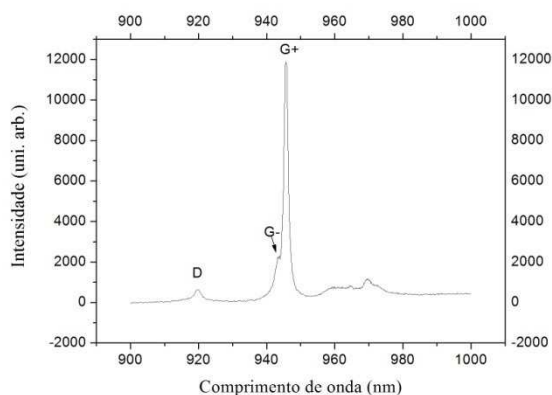


Figura 4.7: Bandas G+, G- e D na amostra 5.

A amostra 5 apresentou as bandas G e D com o deslocamento esperado e depois foram feitas medidas entre 1000 e 1500nm.

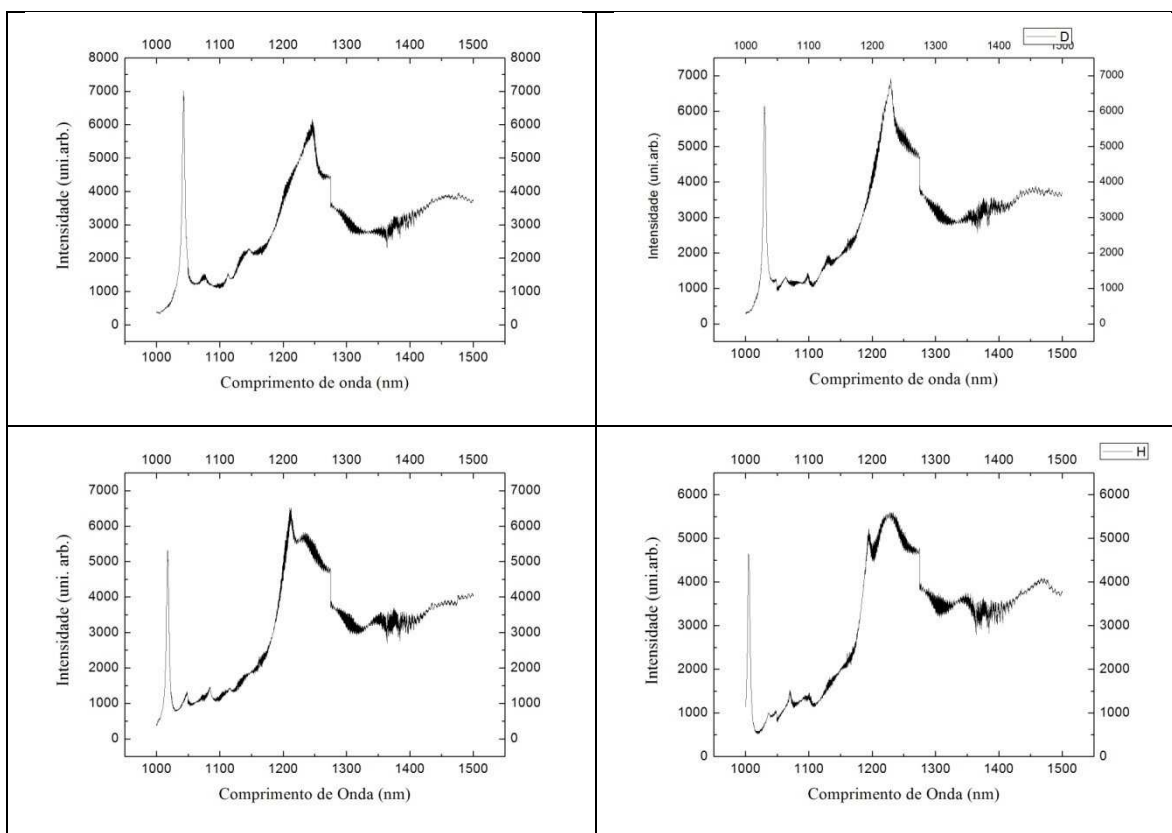


Figura 4.8: Medidas na amostra 5 em (a) 820nm (b) 812nm (c) 804nm (d) 796nm.

Assim como na amostra 3, o sinal aqui apresenta picos que se movem em função do comprimento de onda de excitação. Na figura 4.9 apresentamos os espectros em sequência e se pode observar que não há nenhum sinal evidente que possa ser atribuído à FL.

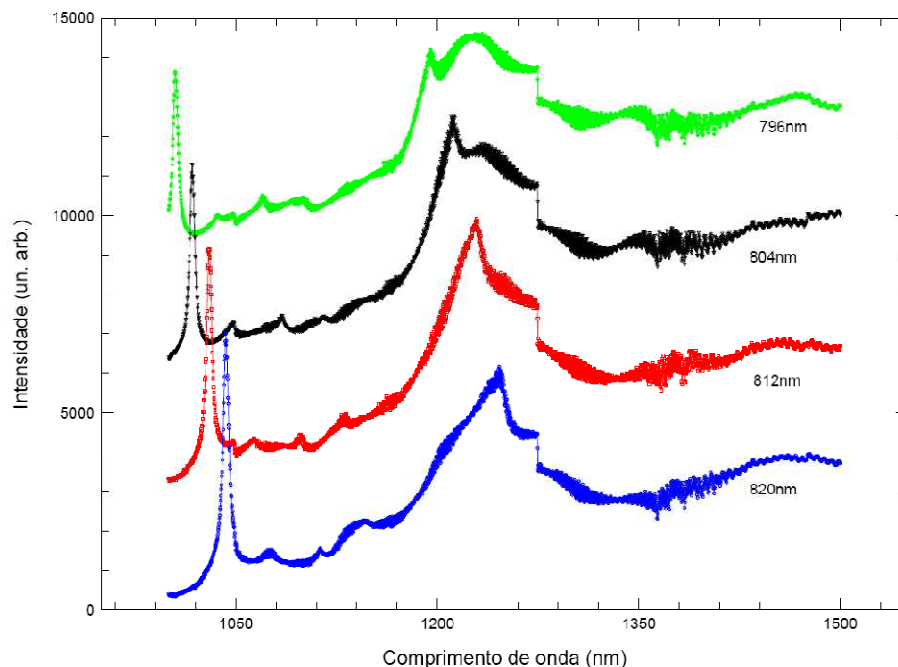


Figura 4.9: Espectros de FL para a amostra 5 com diferentes comprimentos de onda de excitação. Pode-se observar que a posição dos picos depende do comprimento de onda de excitação

As únicas amostras que apresentam uma quantidade significativa de nanotubos de carbono são as 3 e 5 porém não foi possível observar nenhum sinal de fotoluminescência nelas. Como mencionado anteriormente a observação de FL em NTC semicondutores exige que os nanotubos, ou trechos dos nanotubos, estejam “blindados” de fortes interações com outros nanotubos ou o substrato já que essas interações promovem forte amortecimento da FL através da introdução de canais não radiativos de decaimento dos portadores.

O conjunto de amostras estudado é preparado em um processo totalmente em via aquosa e poderíamos esperar que o surfactante ainda seria eficiente, ou seja, ainda estaria envolvendo os nanotubos isolando os nanotubos da interação com a matriz vítrea. Pelos resultados apresentados fica claro que no conjunto de amostras estudado isso não ocorre. Imaginamos duas maneiras possíveis para contornar esse problema e gerar amostras de NTC em matriz vítrea luminescentes. Uma possibilidade seria durante todo o processo em via aquosa, desde a preparação inicial dos percussores, introduzir o surfactante no processo. No método de preparação utilizado a solução de ácido silícico na qual a suspensão contendo NTC isolados é adicionada não contém surfactante o que pode promover a reaglomeração dos NTC uma vez introduzidos na solução de ácido silícico.

Uma segunda possibilidade seria utilizar como agente de desaglomeração dos NTC sequências de DNA [7] que ficam de fato enrolados nas superfícies dos NTC promovendo uma isolação mais efetiva. Poderia, também, utilizar-se polímeros ou macromoléculas [8] que através de interações covalentes ficam fortemente aderidos às paredes dos nanotubos.

4.5 Resultados em soluções (FEL)

Com o objetivo de ilustrar a aplicação da FL na investigação de NTC realizamos experimentos em suspensões aquosas preparadas alterando-se o tempo de tratamento no ultra-som, como descrito anteriormente. Para as medidas em amostras em líquido tinha-se como base o artigo [9] que relata medidas similares com as amostras utilizadas. Os valores de excitação usados são de 735nm a 825nm variando-se de 5 em 5nm, que permite uma boa resolução para a identificação dos nanotubos. Os limites fixados são determinados pela capacidade do laser de Titânio-Safira.

Para um entendimento físico mais apropriado e por convenção para a apresentação dos mapas de luminescência as unidades para as linhas de excitação e emissão são todas apresentadas em energia dada em elétron-volt observando a seguinte relação $E(\text{eV})=hc/\lambda$ utilizando $h=4,135667 \times 10^{-15} \text{ eV.s}$. Além de obter os mapas de luminescência, no gráfico também são inseridos os valores previstos para alguns tubos utilizando o gráfico de Kataura empírico [3] que de acordo com a presença ou não de sinal na região determinará a presença ou ausência de tubos.

Deve-se frisar que no caso de FL mesmo o tubo estando fora de ressonância ele é passível de ser observado no espectro de FL. Isso se deve ao fato de que, mesmo fora de ressonância haverá pares elétron-buraco gerados e também há transferência de energia entre tubos onde um tubo de *gap* menor absorve parcialmente a PL emitida por um tubo de *gap* maior, sendo excitado e emitindo FL no processo de decaimento. Na ressonância a intensidade de emissão de um dado tubo será muito mais elevada.

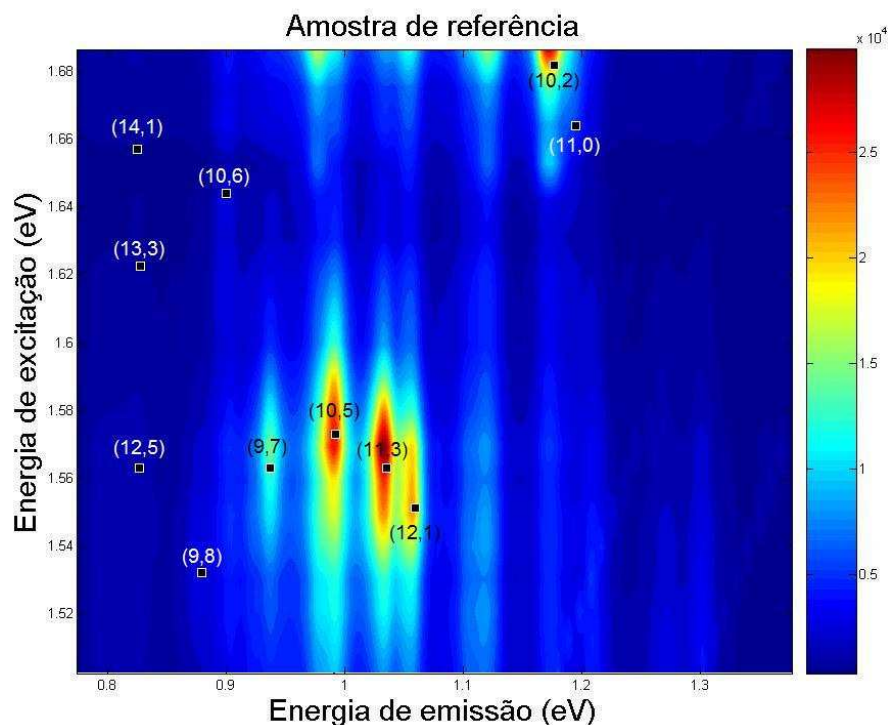


Figura 4.10: Mapa de Fotoexcitação de luminescência da amostra de referência.

Na figura 4.10 é apresentado o mapa de fotoexcitação de luminescência (FEL) da amostra de referência mostrando, no próprio mapa, a posição esperada para os diversos NTC. Na amostra de referência pode-se ver que os nanotubos (11,3), (9,7), (10,5), (12,1) e (10,2) apresentam sinais de luminescência mais intensos, sendo os (11,3), (10,5) e (10,2) a apresentarem maior intensidade. A intensidade dos picos de FL pode ser apenas qualitativamente associada à abundância dos NTC nas amostras. Isso se deve ao fato de que a eficiência de FL dos NTC depende da estrutura (quiralidade) dos NTC [10]. Uma análise quantitativa dependeria da correção do mapa de FL considerando-se esses efeitos que ainda não são bem entendidos o suficiente para permitir uma correção confiável. Mais ainda, as eficiências de FL também dependem do meio e do método de preparação dos NTC. De qualquer forma, sob o ponto de vista qualitativo, os NTC (11,3), (10,5) e (10,2) parecem ser mais abundantes na amostra e os NTC (9,7), (12,1) estão presentes em menor quantidade, provavelmente um pouco mais de (12,1). As outras espécies indicadas por pontos no gráfico tiveram um sinal de luminescência ou o sinal foi muito fraco, não obstante podem ser observados nos espectros.

Para permitir uma melhor resolução o mapa da amostra de 1minuto no ultrassom e 90 minutos na centrífuga (1min90min) foi feito utilizando como recurso a operação de logaritmo na matriz de intensidade luminosa. Isso foi necessário, pois na amostra com baixa sonificação a concentração de nanotubos em suspensão é pequena, resultando em uma baixa intensidade de sinal.

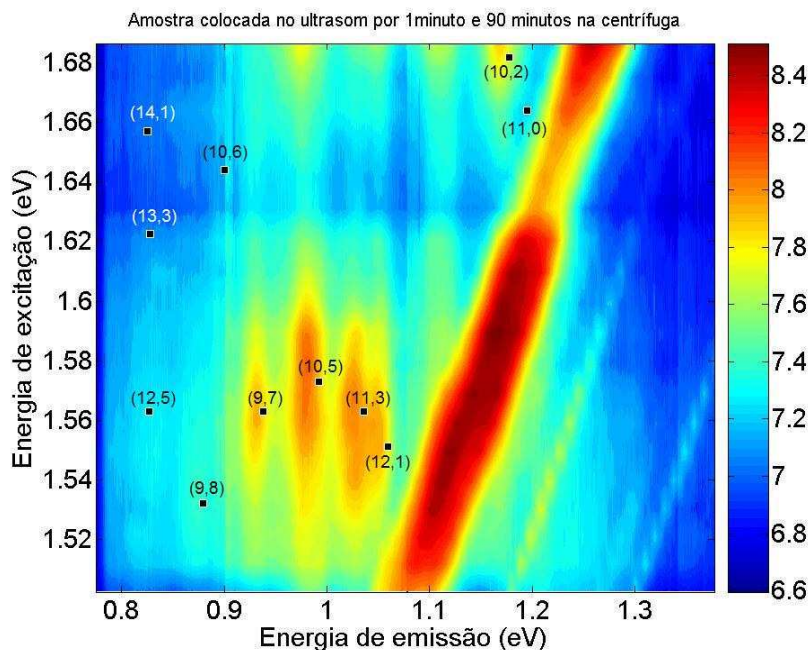


Figura 4.11: Mapa de Fotoexcitação de luminescência para a amostra 1min 90min.

Assim como na amostra anterior, pode-se observar que os nanotubos mais abundantes são (11,3), (9,7), (10,5), (12,1) e (10,2). Também pode-se ver um sinal muito forte que cobre todas as linhas de excitação com um valor de desvio entre 2800 e 3200cm^{-1} , por isso, conclui-se que é o espalhamento Raman da água [11].

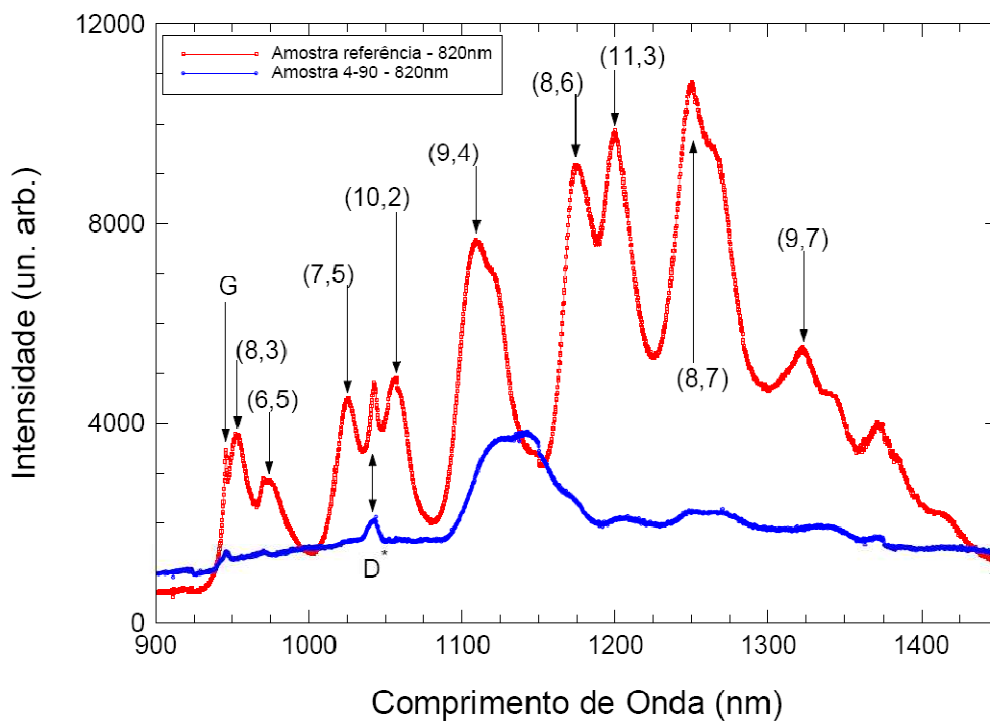


Figura 4.12: Espectros de PL para excitação em 820nm para a amostra de referência e para a amostra com baixa sonificação.

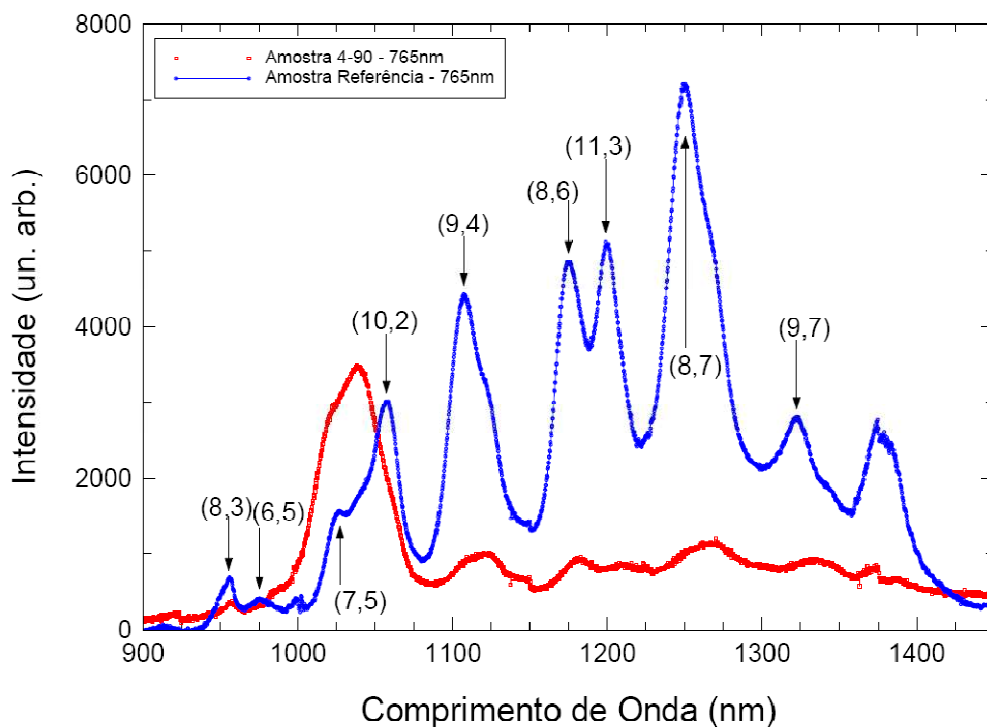


Figura 4.13. Espectros de PL para excitação em 765nm para a amostra de referência e para a amostra com baixa sonificação

Nas figuras 4.12 e 4.13 apresentamos os espectros de FL para as duas amostras estudadas para dois comprimentos de onda, 820nm e 765nm. Essencialmente são observados os mesmos nanotubos de carbono. Um aspecto interessante a ser notado é a forte ressonância dos tubos (8,3), (6,5), (7,5) e (10,2) quando o comprimento de onda de excitação é 820nm, ou seja, $E_{exc}=1,51\text{eV}$. Esse comprimento de onda não corresponde a nenhuma ressonância envolvendo transições excitônicas. No entanto nota-se claramente o pico de espalhamento Raman correspondente às bandas G e D^* estão em ressonância com esses processos de emissão. A banda G em ressonância próxima com os tubos (8,3) e (6,5) e a banda D^* em ressonância próxima com os tubos (7,5) e (10,2). Esse é um caso interessante onde a ressonância se dá através de processos mediados por fônons [12], como descrito anteriormente. Nessa situação o fóton incidente emite fônons correspondentes às bandas G e D^* gerando diretamente éxcitons que recombinaem radiativamente dando origem às ressonâncias observadas. Ou seja, é um processo no qual o fóton incidente gera duas partículas: um fônon e um éxciton o qual decai emitindo a FL observada experimentalmente.

Podemos também notar que, além da intensidade de FL ser menor nas amostras com baixa sonificação os picos de FL são mais largos e também estão deslocados para o vermelho (baixas energias). O fato dos picos serem mais largos e estarem deslocados para o vermelho são uma indicação clara de maior interação tubo-tubo nas amostras submetidas ao tratamento suave no ultra-som. Ou seja, nessa amostra somos levados a concluir que a maioria dos tubos não está individualizada, mas sim formando pequenos aglomerados, que por um lado ainda permitem a observação de FL, mas com clara evidência de forte interação com tubos vizinhos. Sendo assim, a menor intensidade de FL não deve ser atribuída apenas a um pequeno número de tubos em suspensão, mas também ao fato do processo de FL ser menos eficiente por competir com mais canais de recombinação não radiativa.

Esse procedimento pode então ser utilizado para preparar amostras com diferentes tratamentos de ultra-som chegando-se ao compromisso ideal onde o ultra-som é suficiente para individualizar os tubos, mas não introduz demasiados defeitos por uma exposição excessiva. Demonstramos assim, tanto a técnica de FL e FEL aplicada ao estudo de nanotubos de carbono, como exemplificamos sua grande utilidade no monitoramento do processamento dos NTC.

4.6 Referências do capítulo

- [1] G. Sáfar, relatório de pós-doutorado para CAPES (2007).
- [2] C. R. M. de Oliveira, A. M. de Paula, F. O. Plentz Filho, J. A. Medeiros Neto, L. C. Barbosa, O. L. Alves, E. A. Menezes, J. M. M. Rios, H. L. Fragnito, C. H. Brito Cruz, C. Cesar. *App. Phys. Lett.*, vol. 66, p. 439-441, (1995).
- [3] R. B. Weisman, S. M. Bachilo. *Nano Letters*, vol. 3, n. 9, p.1235-1238, (2003).
- [4] M. J. de Andrade, M. D. Lima, L. Stein, C. P. Bergman, S. Roth. *Phys. Stat. Sol. (b)*, vol. 244, No 11, p. 4218-4222 (2007).
- [5] I. B. Mortimer, R. J. Nicholas. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, 027404, (2007).
- [6] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, vol. 313(1,2), p. 91-97, (1999).
- [7] M. Zheng, A. Jagot, M. S. Satrano, A. P. Santos, P. Barone, S. G. Chou, B. A. Diner, M. S. Dresselhaus, R. S. McLean, G. B. Onoa, G. G. Samsonidze, E. D. Semke, M. Usrey, D. J. Walls. *Science*, vol. 302, p. 1545-1548, (2003).
- [8] V. A. Sinani, M. K. Gheith, A. A. Yaroslavov, A. A. Rakhnyanskaya, K. Sun, A. A. Mamedov, J. P. Wicksted, N. A. Kotov, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, p. 3463-3472, (2005).
- [9] L. Cognet, Dimitri A. Tsyboulski, J. D. R. Rocha, C. D. Doyle, J. M. Tour, R. B. Weisman *Science*, vol. 316, p. 1465-1468, (2007).
- [10] D. A. Tsyboulski, J. D. R. Rocha, S. M. Bachilo, L. Cognet, R. B. Weisman. *Nano Lett.*, vol. 7, p. 3080-3085, (2007).

[11] P. Vallée, J. Lafait, M. Ghomi, M. Jouanne, J.F. Morhange. J. of Molecular Structure, p.651-653: 371-379, (2003).

[12] S. G. Chou, F. Plentz, J. Jiang, R. Saito, D. Nezich, H. B. Ribeiro, A. Jorio, M. A. Pimenta, G. G. Samsonidze, A. P. Santos, M. Zheng, G. B. Onoa, E. D. Semke, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Phys. Rev. Lett., vol. 94, 127402, (2005).

Capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas

5.1 Conclusões

Essa dissertação apresentou um estudo aplicando espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoluminescência e espectroscopia de Fotoexcitação de luminescência investigar dois tipos bem distintos de amostras com nanotubos de carbono de parede única (SWNT). As amostras investigadas foram: (i) amostras de SWNT incorporados em filmes de Sílica crescidos por sol-gel; (ii) amostras de SWNT's em suspensão aquosa.

No primeiro tipo de amostra investigado o objetivo era determinar primeiramente se os SWNT's haviam sido de fato incorporados com sucesso aos filmes, em segundo lugar determinar se, nesse tipo de amostra, os SWNT's apresentariam fotoluminescência. Realizamos medidas de espectroscopia Raman, utilizando como excitação lasers em 514nm e 568nm para todas as amostras em filme para identificar a presença ou não de nanotubos através da observação das bandas D, G- e G+, além desses resultados serem comparados com os previstos pela literatura e relacioná-los com expressões consagradas. Dessa parte foi visto que a amostra 4 provavelmente não continha nanotubos e as demais apresentaram resultados de acordo com o esperado. A partir dos resultados determinamos que havia incorporação de SWNT's na matriz de sílica em 5 das 6 amostras investigadas e que nas amostras 3 e 5 havia uma quantidade grande de nanotubos. Nessas amostras fomos capazes inclusive de medir os modos de respiração utilizando excitação em 1,91eV. Em seguida foram realizados diversos experimento de FL variando-se o comprimento de onda de excitação. Esses experimentos mostraram que as amostras investigadas não apresentam FL o que foi atribuído ao fato de haver forte interação SWNT-Matriz vítrea gerando canais de recombinação não radiativa que impedem a emissão de luz.

As amostras em líquido devido ao grande número de nanotubos e a eficiência dos surfactantes em mantê-los isolados apresentaram fortes sinais de luminescência para várias linhas de excitação, dessa forma um mapa de Fotoexcitação de luminescência foi gerado e isso permitiu comparar com um gráfico de Katura [2] e identificar como uma concentração de nanotubos de vetores quirais (8,3), (6,5), (7,5), (10,2), (9,4), (8,6), (11,3), (8,7), (9,7). Foram investigadas duas

amostras, uma delas de referência produzida utilizando um tratamento longo no ultra-som e uma tratada por um tempo curto, de apenas 1 minuto, no ultra-som. A análise dos resultados mostrou que a amostra tratada por 1 min. Apresentava essencialmente os mesmos nanotubos porem o sinal observado mostrava-se muito menos intenso e os picos de FL eram muito mais largos. Isso foi associado com o fato de, nessa amostra, os SWNTs não estarem totalmente dissociados, apresentando-se em pequenos aglomerados de poucos nanotubos. Esse procedimento pode ser utilizado para determinar o tempo ótimo de tratamento no ultra-som para produzir muitos tubos isolados sem danificá-los por um tempo excessivo de sonificação.

Conclui-se por fim que a técnica de fotoluminescência é bastante frutífera, mas que alguns cuidados devem ser tomados no preparo das amostras para que os tubos estejam isolados e ao mesmo tempo possam ser encontrados com certa facilidade. Quando alguns objetivos não são alcançados com esse método é importante também partir para outros como a espectroscopia Raman que permite obter uma caracterização de algumas propriedades similares às desejadas nesse trabalho.

5.2 Projetos futuros

Nosso grupo tem como intenção realizar um novo projeto relacionado a esse, no qual faremos medidas utilizando amostras parecidas com as apresentadas aqui para soluções de nanotubos, uma vez feitas essas medidas, passaremos essas soluções para gel utilizando agarose como substância gelatinosa para que fossem inseridos nanotubos em filmes, processo esse previsto por L. Cognet et al em [3], tanto a substância em gel antes de solidificar como o filme obtido posteriormente deveriam ser medidos também para que se encontrem tubos isolados.

O processo de fabricação das amostras em líquido e em gel foi feito seguindo os seguintes passos:

- 1- 0,2 mg de NaDDBS foram misturados em 20ml de água. A solução resultante foi separada em 4 novos frascos.
- 2- Em cada um dos frascos foi colocado 0,25 μ g de nanotubos HiPCO.

- 3- As amostras foram submetidas ao ultrassom por 5s a primeira, 15s a segunda, 30s a terceira e 60s a quarta. Cada amostra foi dividida em outras 3.
- 4- Cada uma das três amostras dos grupos anteriores foi submetida a um tempo diferente de centrifugação sendo eles 30, 60 e 90min. Resultando nas amostras indicadas na tabela a seguir.

Processso Amostra	Ultrassom	Centrifuga
1-30	5s	30min
1-60	5s	60min
1-90	5s	90 min
2-30	15s	30min
2-60	15s	60min
2-90	15s	90 min
3-30	30s	30min
3-60	30s	60min
3-90	30s	90 min
4-30	60s	30min
4-60	60s	60min
4-90	60s	90 min

Essas amostras serão investigadas no grupo de FL e FEL para determinar-se o tempo ideal de sonificação obtendo SWNT's de alta qualidade de grande eficiência quântica isolados em gel de agarose.

No que diz respeito aos filmes de Sílica com nanotubos nosso trabalho mostrou que é necessário um maior grau de isolamento da interação tubo-matriz vítrea para permitir a investigação de FL. Propomos novas amostras incorporando o surfactante em todas as etapas do processo e não apenas na etapa de dispersão dos nanotubos de carbono. Propomos também a preparação de

filmes usando macromoléculas que efetivamente envolvam os SWNTs isolando-os das interações que provocam recombinação não radiativa dos portadores fotoexcitados.

5.3 Minhas Perspectivas

Esse trabalho me abriu vários horizontes sobre a física dos materiais, em especial me chamou muita atenção as propriedades dos nanotubos, principalmente quanto à sua estrutura e quanto eles são capazes de resistir à compressão e outros esforços mecânicos, no futuro pretendo pesquisar algo que envolva essa propriedade e que possa gerar algum produto interessante para a empresa na qual trabalho.

Também tenho interesse em pesquisar mais sobre fotoluminescência em nanotubos de carbono, vejo a necessidade de encontrar mais aplicações que estejam voltadas para o meu ramo de atuação. Espero que em um futuro próximo possam surgir novas tecnologias advindas da FL em SWNT's.

Nos próximos meses vou me dedicar exclusivamente ao trabalho na empresa, para conhecer as suas necessidades e interesses, mas em breve pretendo retomar os estudos e pesquisar mais com esse foco.

5.4 Referências do capítulo

[1] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta, Phys. Rev. Lett., vol. 93, 147406, (2004).

[2] R. Bruce Weisman e Sergei M. Bachilo, Nano Letters, vol. 3, n. 9, p.1235-1238, (2003).

[3] L. Cognet, Dimitri A. Tsyboulski, John-David R. Rocha, Condell D. Doyle, James M. Tour, R. Bruce Weisman, Science, v. 316, 1465, (2007).