

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Instituto de Ciências Exatas  
Programa de Pós-graduação em Física

Viviane Valquíria do Nascimento

**EFEITOS DE CONFINAMENTO QUÂNTICO EM  
NANOESTRUTURAS QUASE UNIDIMENSIONAIS DE  
CARBONO INVESTIGADOS POR ESPALHAMENTO  
RAMAN RESSONANTE**

Belo Horizonte

2022

VIVIANE VALQUÍRIA DO NASCIMENTO

Efeitos de confinamento quântico em nanoestruturas quase  
unidimensionais de carbono investigados por espalhamento  
Raman ressonante

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Cristiano Fantini Leite

Belo Horizonte

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

N244e Nascimento, Viviane Valquíria do.  
Efeitos de confinamento quântico em nanoestruturas quase unidimensionais de carbono investigados por espalhamento Raman ressonante / Viviane Valquíria do Nascimento. – 2022.  
142 f. : il.

Orientador: Cristiano Fantini Leite.  
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais,  
Departamento de Física.  
Bibliografia: f. 125-142.

1. Espectroscopia de Raman. 2. Nanoestruturas de carbono. 3. Nanofitas de grafeno. 4. Nanotubos de carbono. I. Título. II. Leite, Cristiano Fantini. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 543.42 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

### FOLHA DE APROVAÇÃO

A presente tese, intitulada "**Efeitos de confinamento quântico em nanoestruturas quase unidimensionais de carbono investigados por espalhamento Raman ressonante**" de autoria de **VIVIANE VALQUÍRIA DO NASCIMENTO** submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **DOUTORA EM CIÊNCIAS**, em vinte e oito de julho de 2022.

Belo Horizonte, 28 de julho de 2022.

Prof. Cristiano Fantini Leite

Orientador da estudante

Departamento de Física/UFMG

Prof. Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado

Departamento de Física/UFMG

Prof. Flavio Orlando Plentz Filho

Departamento de Física/UFMG

Prof. Luciano de Moura Guimarães

Departamento de Física/UFV

Prof. Pedro Paulo de Mello Venezuela

Instituto de Física/UFF



Documento assinado eletronicamente por **Cristiano Fantini Leite, Professor do Magistério Superior**, em 29/07/2022, às 12:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luciano de Moura Guimarães, Usuário Externo**, em 29/07/2022, às 14:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cancado, Professor do Magistério Superior**, em 05/09/2022, às 09:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Flavio Orlando Plentz Filho, Professor do Magistério Superior**, em 05/09/2022, às 09:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Pedro Paulo de Mello Venezuela, Usuário Externo**, em 24/10/2022, às 13:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1641536** e o código CRC **8A38FOBA**.

---

# Agradecimentos

Tenho muito o que agradecer,

À Deus, aos meus pais e à minha irmã.

Ao meu orientador.

Ao meu amado José e aos meus amigos queridos.

Ao grupo LEON de pesquisa em espectroscopia.

E às agências que financiam a pesquisa no Brasil.

Deus seja louvado!

“Tudo posso naquele que me fortalece.”

*Filipenses 4:13*

# Resumo

Neste trabalho apresentamos um estudo dos efeitos de confinamento em dois tipos de estruturas quase unidimensionais: nanofitas de grafeno e cadeias de enxofre encapsuladas em nanotubos de carbono de parede única, através do espalhamento Raman ressonante. Utilizamos o espalhamento Raman ressonante para determinar as energias de transição ótica em nanofitas de grafeno com bordas tipo *armchair*, com largura de 7 e 9 átomos, denominadas 7AGNRs e 9AGNRs. Expostas ao ar e em temperatura ambiente as nanofitas se degradam sob a ação de laser, contudo sob atmosfera de nitrogênio a 80K, foi possível obter o perfil de excitação Raman (REP) para ambas nanofitas, utilizando-se diversas energias de excitação. A partir dos quais verificamos que as 7AGNRs apresentam transições óticas em 2,26 e 2,51 eV e as 9AGNRs em  $\approx 1,4$ , 2,38 e  $\approx 2,78$  eV. As cadeias lineares de enxofre são instáveis em condições ambiente, no entanto podem ser sintetizadas a partir do vapor de enxofre dentro de nanotubos de carbono. O sistema híbrido resultante apresenta um sinal Raman muito intenso para as cadeias de enxofre, quando encapsuladas por nanotubos tipo HiPco. Além disso, as bandas atribuídas às cadeias encapsuladas exibem um comportamento ressonante para energias de excitação entre 1,91 e 2,81 eV. Com isso, elaboramos o perfil de excitação Raman para as cadeias de enxofre encapsuladas, a partir do qual identificamos energias de ressonância em 2,35 e 2,59 eV. Ao compararmos o REP para o sistema híbrido com o gráfico de Kataura, que relaciona as energias de transição como função do diâmetro e os modos de respiração radial observados nos espectros dos nanotubos de carbono, concluímos que o intenso sinal Raman observado se deve a uma interação bastante específica entre os modos vibracionais da cadeia de enxofre encapsulada e os nanotubos (8,5) na condição de confinamento.

**Palavras-chave:** Espectroscopia Raman. Nanofitas de Grafeno. Nanotubos de Carbono. Cadeias de Enxofre.



# Abstract

This work was focused on the study of confinement effects in optical properties of quasi-one dimensional structures: armchair graphene nanoribbons and sulfur chains encapsulated by single wall carbon nanotubes. We performed resonant Raman scattering experiments over 7 and 9 atoms wide armchair graphene nanoribbons, named 7AGNRs and 9AGNRs. Exposed to air, in room conditions, graphene nanoribbons quickly degraded under laser excitation. We found that under a nitrogen atmosphere at 80K, the degradation process slowed down, allowing us to obtain the Raman excitation profile (REP) for both samples. Thus we found that the 7AGNRs exhibit optical transition energies at 2.26 and 2.51 eV, and the 9AGNRs showed transitions energies at  $\approx 1.4$ , 2.38 e  $\approx 2.78$  eV. The linear sulfur chains are unstable in room conditions. However they can be synthesized inside the carbon nanotubes by sulfur vapor. The resulting hybrid system shown a giant Raman signal for the sulfur chains encapsulated by HiPco carbon nanotubes. Furthermore, the Raman modes assigned to the encapsulated chains exhibit a resonant behavior for excitation energies between 1.91 and 2.81 eV. Thereby, in this work we have obtained the Raman excitation profile for the sulfur chains encapsulated by HiPco single walled carbon nanotubes, which showed resonance energies at 2.35 and 2.59 eV. From Kataura plot information about transition energies related to the nanotubes diameters and the radial breathing modes observed in the sample, we concluded that the giant Raman signal is due to a specific interaction between the nanotubes (8,5) and the vibrational modes of the sulfur chain in this confined environment.

**Keywords:** Raman Spectroscopy. Graphene nanoribbon. Carbon Nanotube. Sulfur Chain.

# Lista de Figuras

1.1	Nanoestruturas obtidas a partir do grafeno . . . . .	15
2.1	Representação da rede cristalina do grafeno e sua respectiva zona de Brillouin	19
2.2	Representação dos orbitais em torno de um átomo de carbono na rede hexagonal do grafeno . . . . .	20
2.3	Dispersão eletrônica para o grafeno . . . . .	22
2.4	Denominação das bordas para nanofitas de grafeno . . . . .	24
2.5	Nomenclatura para os dois tipos de nanofitas com bordas altamente simétricas	25
2.6	Representação de uma célula unitária da nanofita com borda tipo <i>armchair</i>	27
2.7	Bandas de energia para nanofitas tipo <i>armchair</i> . . . . .	31
2.8	Comparação entre os <i>band gaps</i> previstos para GNRs em diferentes teorias	33
2.9	Modelo para as frequências dos modos tipo respiração radial em GNR . . .	36
2.10	Relações de dispersão de fônons para nanofitas de grafeno com bordas tipo <i>armchair</i> . . . . .	38
2.11	Esquemática do <i>zone folding</i> para a nanofita de grafeno com sete átomos de carbono na célula unitária . . . . .	39
2.12	Modos fundamentais e frequências harmônicas para uma nanofita 15AGNR em comparação com a dispersão de fônons para o grafeno . . . . .	40
2.13	Definição dos parâmetros na estrutura de um nanotubo de carbono de parede única . . . . .	42
2.14	Representação da estruturas de alguns SWCNTs e as linhas de corte sobre a zona de Brillouin do grafeno para os respectivos nanotubos de carbono .	45
2.15	Densidade de estados por átomo em função da energia e representação da energia de transição entre as VHS em função do diâmetro para os SWCNTs	48
2.16	Distorção trigonal e a separação de picos na DOS devido à VHS na densidades de estados . . . . .	50

3.1	Esquema do processo de espalhamento Raman considerando os estados vibracionais de uma molécula e espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes para o $\text{CCl}_4$ . . . . .	57
3.2	Descrição das interações e símbolos no diagrama de Feynman para representar um possível espalhamento Raman . . . . .	61
3.3	Comparação entre os espectros Raman para o grafeno, nanotubos de carbono e nanofitas de grafeno . . . . .	65
3.4	Esquema mostrando as configurações experimentais utilizadas no espectrômetro . . . . .	68
3.5	Representação do equipamento Linkam THMS600, utilizado para a variação de temperatura nas amostras . . . . .	71
3.6	Seção de choque Raman do modo de primeira ordem do silício . . . . .	72
4.1	Representação da estrutura das nanofitas 7AGNR e 9AGNR . . . . .	74
4.2	Passo a passo na formação de uma 7AGNR . . . . .	75
4.3	Passo a passo na formação de uma 9AGNR . . . . .	76
4.4	Passo a passo na formação de uma 13AGNR . . . . .	77
4.5	Imagens de STM de nanofitas 7AGNR e 9AGNR . . . . .	78
4.6	Passo a passo no processo de transferência de nanofitas de grafeno . . . . .	79
4.7	Espectro Raman característico das nanofitas de grafeno com borda tipo <i>armchair</i> com 7, 9 e 13 átomos de largura . . . . .	81
4.8	Decaimento das intensidades para as bandas RBLM e G com o tempo de exposição ao laser . . . . .	83
4.9	Propriedades da banda RBLM, tipo-D e G com a redução da temperatura. . . . .	84
4.10	Espectros Raman para as amostras 7AGNR e 9AGNR na região de frequências do RBLM . . . . .	86
4.11	Perfil de excitação para o modo RBLM nas amostras 7AGNR e 9AGNR . . . . .	88
4.12	Espectros Raman para as amostras 7AGNR e 9AGNR em torno de $1350 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	90
4.13	Frequência em função da energia de excitação para os modos em torno de $1350 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	91
4.14	Perfis de excitação Raman para as bandas $\nu_1$ , $\nu_2$ e $\nu_3$ na amostra 7AGNR . . . . .	92
4.15	Perfis de excitação Raman para as bandas $\eta_1$ , $\eta_2$ e $\eta_3$ na amostra 9AGNR . . . . .	94

4.16	Estrutura de bandas calculada pela aproximação GW para as nanofitas 7AGNR e 9AGNR . . . . .	95
4.17	Intensidades das bandas $\eta_1$ , $\eta'_1$ e $\eta_2$ nos espectros Raman, para a amostra 9AGNR no intervalo de energias de excitação entre 1,73 e 1,67 eV . . . . .	96
4.18	Espectros Raman para as amostras 7AGNR e 9AGNR em torno de 1600 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	97
4.19	Frequências observadas para as banda G+ e G- em função da energia de excitação nas amostras 7AGNR e 9AGNR . . . . .	98
4.20	Perfis de excitação Raman para a banda G nas amostras 7AGNR e 9AGNR	99
5.1	Imagem de HRTEM em nanotubos de carbono preenchidos com cadeias de enxofre . . . . .	104
5.2	Espectros Raman da amostra de nanotubos de carbono antes e depois de ser preenchida com as cadeias de enxofre . . . . .	106
5.3	Imagem de HRTEM da amostra S@HiPco-SWCNT . . . . .	109
5.4	Espectros Raman característicos para as amostras S@HiPco-SWCNT e S@EA-SWCNT . . . . .	110
5.5	Espectros Raman para as amostras S@HiPco-SWCNT e S@EA-SWCNT .	111
5.6	Representação dos nanotubos identificados nas amostra S@EA-SWCNT e S@HiPco-SWCNT . . . . .	113
5.7	Evolução da largura a meia altura para as bandas $\omega_1$ e $\omega_2$ com a variação da temperatura . . . . .	115
5.8	Espectros Raman e perfis de ressonância para a amostra S@HiPco-SWCNT.	116
5.9	Gráfico de contorno da energia de excitação do laser pelo espectro Raman e sua relação com as transições óticas das cadeias de enxofre . . . . .	118
5.10	População percentual de nanotubos metálicos na amostra S@HiPco-SWCNT	120
5.11	Densidade de estados total e local calculada para o sistema híbrido S@HiPco-SWCNT . . . . .	121

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>Nanoestruturas quase unidimensionais de carbono</b>	<b>18</b>
2.1	Conceitos Básicos Sobre a Estrutura do Grafeno . . . . .	18
2.2	Propriedades das Nanofitas de Grafeno . . . . .	23
2.2.1	Estrutura de bandas para nanofitas com bordas tipo <i>armchair</i> . . . . .	26
2.2.2	Propriedades vibracionais das nanofitas de grafeno . . . . .	34
2.3	Nanotubos de carbono . . . . .	41
2.3.1	Propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono . . . . .	43
2.3.2	Densidades de estados eletrônicos e transições óticas . . . . .	47
2.3.3	Nanotubos de carbono preenchidos . . . . .	51
<b>3</b>	<b>Espectroscopia Raman</b>	<b>53</b>
3.1	Espalhamento Raman Clássico . . . . .	54
3.2	Teoria Quântica para o espalhamento Raman . . . . .	59
3.3	Espectro Raman de nanoestruturas de carbono . . . . .	64
3.4	Detalhes Experimentais . . . . .	67
3.4.1	Espectrômetro . . . . .	67
3.4.2	Medidas em baixa temperatura . . . . .	70
3.4.3	Normalização . . . . .	71
<b>4</b>	<b>Nanofitas de Grafeno</b>	<b>73</b>
4.1	Metodologia de preparação das amostras . . . . .	75
4.1.1	Transferência . . . . .	78
4.2	Resultados . . . . .	80
4.3	Medidas de Espalhamento Raman Ressonante . . . . .	84

4.3.1	Modo tipo respiração radial - RBLM . . . . .	86
4.3.2	Modos em torno de $1350\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	89
4.3.3	Modos em torno da banda G . . . . .	96
4.4	Conclusões . . . . .	100
<b>5</b>	<b>Espalhamento Raman em Cadeias de Enxofre Encapsuladas em Nanotubos de Carbono</b>	<b>103</b>
5.1	Metodologia de produção das amostras . . . . .	107
5.2	Resultados e Discussões . . . . .	109
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>123</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>125</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Carbono é o quarto elemento mais abundante no universo [1]. Os átomos de carbono tem uma grande facilidade para formar ligações químicas e o fazem de várias formas (ligações simples, duplas e triplas) devido à diferentes hibridizações possíveis [2]. Uma rede formada apenas por átomos de carbono, onde os orbitais atômicos  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$  em cada átomo se hibridizam, formando ligações covalentes com ângulos de ligação de  $120^\circ$  entre átomos, dá origem a um plano cristalino com espessura monoatômica. Essa rede, que possui um arranjo hexagonal tal qual favos de mel, é denominada grafeno [3].

O grafite, que é um material conhecido há séculos e tem sido estudado exaustivamente há décadas [4–6], pode ser visto como um empilhamento de várias camadas de grafeno. O grafite mantém sua estrutura em camadas graças às fracas interações de van der Waals entre as folhas de grafeno [7]. A forte ligação entre os átomos de carbono ao longo do plano de grafeno e a baixa interação entre as camadas constituintes conferem à estrutura do grafite uma alta anisotropia. A fraca interação entre as camadas de grafeno no grafite possibilita que um plano monoatômico seja isolado. Com isso, o estudo experimental das propriedades do grafeno se tornou realidade a partir de 2004, quando o grupo de Konstantim Novoselov e Andre Geim separaram uma camada de grafeno por meio de exfoliação mecânica do grafite pirolítico altamente orientado [8]. Desde então suas propriedades e aplicações têm sido investigadas obstinadamente.

Assim como o grafite, outros alótropos do carbono podem ser descritos, ou visualizados, a partir de uma camada monoatômica de carbono. Por exemplo, nanoestruturas como nanofitas, fulerenos e nanotubos. A figura 1.1 mostra uma representação destas nanoestruturas em comparação com uma folha de grafeno representada em azul claro.

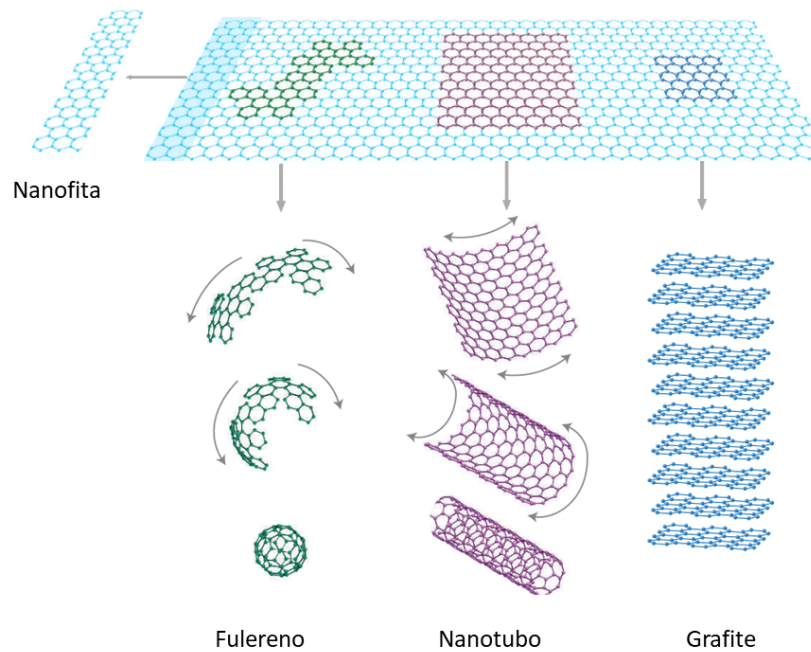


Figura 1.1: Nanoestruturas obtidas a partir do grafeno: nanofitas, fulerenos e nanotubos. Figura adaptada de [9].

Partindo da representação na figura 1.1 podemos imaginar que uma nanofita de grafeno (GNR - sigla do inglês *Graphene Nanoribbon*) poderia ser obtida a partir do corte de uma folha de grafeno em fitas finas e longas, com larguras de poucos nanômetros ou sub-nanométricas. Ou que ao enrolar seções de uma monocamada de carbono na forma de uma casca esférica, poderíamos obter as nanoestruturas conhecidas como fulerenos<sup>1</sup>. E ao envolver uma folha de grafeno na forma de um cilindro oco com diâmetro nanométrico forma-se uma estrutura quase unidimensional denominada nanotubo de carbono de parede única (SWCNT - sigla do inglês *single wall carbon nanotube*).

Existem duas metodologias gerais para produzir nanoestruturas: de baixo para cima (*bottom up*) e de cima para baixo (*top down*). Elaborar uma nanoestrutura pela metodologia *bottom up* segue a premissa de iniciar a nanoestrutura a partir de algo mais fundamental, ou seja, através da montagem de moléculas ou a partir de átomos. Podemos citar como exemplo dessa metodologia, a fabricação de uma folha de grafeno a partir do método de deposição química em fase vapor usando metano, CVD (sigla devido à expressão em inglês *chemical vapor deposition*) [10], ou a produção de nanofitas de grafeno a partir da montagem de moléculas sobre uma superfície [11], este processo de design de

<sup>1</sup>É importante ressaltar que a estrutura geral dos fulerenos difere da do grafeno por ser constituída de uma combinação de pentágonos e hexágonos.



nanoestruturas, a partir de monômeros, permite fabricar nanofitas dos mais diferentes tipos com boa reprodutibilidade [11–14]. A metodologia *top down* parte de uma estrutura existente, em geral fora da escala nanométrica, e através de manipulações químicas ou físicas constrói-se uma nanoestrutura, como por exemplo a obtenção de grafeno por exfoliação mecânica do grafite [8] e a obtenção de nanofitas através de cortes na folha de grafeno [15, 16].

Nanotubos e nanofitas são exemplos de estruturas quase unidimensionais, que podem ter poucos nanômetros de diâmetro e até alguns micrômetros de comprimento no caso dos nanotubos. Os elétrons e fônons nestas nanoestruturas se encontram em confinamento quântico devido ao dimensionamento reduzido. E a interação entre elétrons e fônons nestes sistemas é diferente do que ocorre em um sistema com volume não confinado. Além disso, um nanotubo de carbono pode ser utilizado para confinar moléculas e outras nanoestruturas em seu interior, inclusive nanofitas de grafeno e fulerenos [17–19]. Ao compararmos as características de nanofitas de grafeno já produzidas e os nanotubos de carbono, a principal desvantagem dos nanotubos é que o processo para produzir amostras com uma única quiralidade é complexo [20], enquanto que para as nanofitas construídas a partir de monômeros, isso é uma realidade bastante controlável [11, 13]. A obtenção de amostras de uma única espécie e a possibilidade de produção dessas nanoestruturas com alta pureza em grande escala, é crucial para suas possíveis aplicações eletrônicas [20].

As propriedades eletrônicas do grafeno também são válidas para sistemas como nanotubos metálicos e nanofitas tipo *armchair*, suficientemente largas, a depender das condições de contorno acertadas [2]. No capítulo 2 apresentamos os conceitos básicos para compreender as propriedades eletrônicas e vibracionais das nanofitas de grafeno e dos nanotubos de carbono estudados neste trabalho e como o confinamento quântico de elétrons e fônons afeta essas propriedades.

Para se estudar as propriedades eletrônicas e vibracionais de nanofitas de grafeno e nanotubos de carbono foi utilizado o espalhamento Raman ressonante. A espectroscopia Raman é uma ferramenta exitosa para o estudo de materiais híbridos à base de carbono, como cadeias de carbono encapsuladas por nanotubos de carbono de parede simples, dupla ou múltipla [21–26], assim como moléculas orgânicas e inorgânicas encapsuladas dentro de nanotubos de carbono de parede única [27–29] e ainda uma infinidade de nanotubos de carbono quimicamente modificados usando diferentes grupos funcionais [30–32]. Além

disso, uma forma de verificar a qualidade das amostras de nanofitas de grafeno é por meio de seu espectro Raman [12, 13, 33] em comparação com o espectro do carbono amorfo ou de moléculas tipo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), por exemplo [34]. A espectroscopia Raman é uma técnica tão bem estabelecida no estudo de nanoestruturas de carbono que permite diferenciar estas duas estruturas ainda que as nanofitas estejam dentro dos nanotubos [17]. Com isso apresentamos no capítulo 3 uma breve descrição teórica do espalhamento Raman e da metodologia utilizada nos experimentos realizados, assim como as características dos espectros Raman das nanoestruturas investigadas nesta tese.

No capítulo 4 apresentamos a metodologia de produção das amostras de nanofitas de grafeno atômicamente precisas e os resultados da investigação por espectroscopia Raman de nanofitas de grafeno com 7 e 9 átomos de largura e borda tipo *armchair*. Conclui-se este capítulo apresentando as energias das transições ópticas presentes nas nanofitas de grafeno, obtidas a partir da análise dos perfis de excitação Raman ressonante.

No capítulo 5 utilizamos a espectroscopia Raman com múltiplas energias de excitação para estudar os efeitos do confinamento quântico em um sistema híbrido formado por nanotubos de carbono preenchidos por cadeias de enxofre. Neste sistema é observada uma grande intensificação do sinal Raman para os modos vibracionais associados às cadeias de enxofre, cuja origem é explicada a partir de uma análise detalhada dos resultados obtidos nesta tese. Finalmente no capítulo 6 apresentamos as conclusões deste trabalho.

## Capítulo 2

# Nanoestruturas quase unidimensionais de carbono

Em nanofitas de grafeno com largura de poucos nanômetros, o confinamento quântico dos elétrons e fônons ocorre na direção da largura e nos nanotubos de carbono o confinamento se dá ao longo de sua circunferência. Neste capítulo é feita uma apresentação de como as dispersões de elétrons e fônons em nanofitas e nanotubos são obtidas a partir da quantização dos vetores de onda. Nos dois casos, as dispersões de elétrons e fônons são descritas a partir das dispersões para o grafeno, aplicando o método de dobramento de zona onde os ramos das dispersões se dobram para o centro da zona da Brillouin [35].

### 2.1 Conceitos Básicos Sobre a Estrutura do Grafeno

A célula unitária do grafeno é constituída por dois átomos de carbono, com denominação A e B. A rede cristalina pode então ser vista como a sobreposição de duas redes triangulares deslocadas uma da outra de forma a criar um padrão hexagonal, como representada na figura 2.1(a).

Os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  no espaço real, chamados vetores primitivos, geram uma célula unitária, destacada em rosa na figura 2.1(a), e então são usados para descrever a rede cristalina. Os vetores primitivos são escritos em termos do parâmetro de rede,  $a$ , da seguinte forma:

$$\vec{a}_1 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right). \quad (2.1)$$

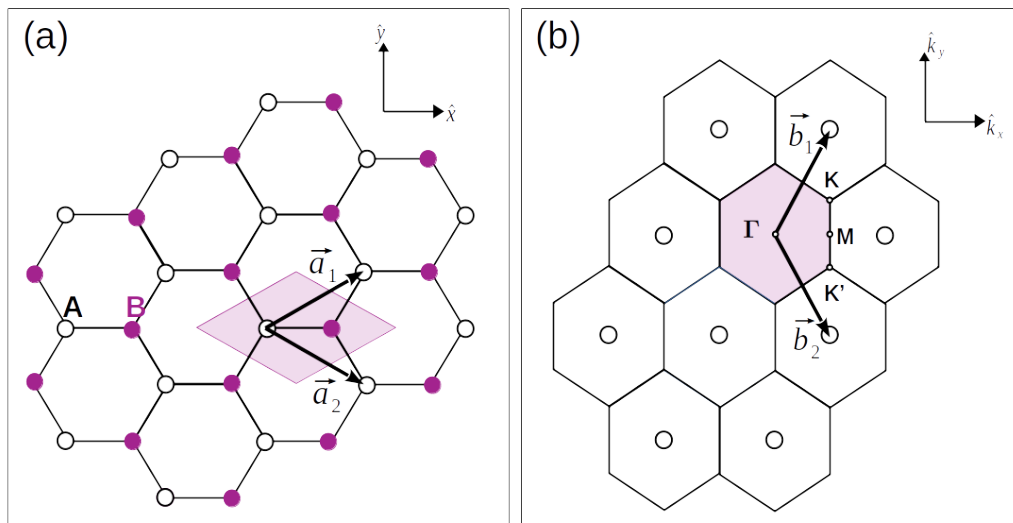


Figura 2.1: A figura em (a) mostra os vetores primitivos no espaço real,  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , sobre a rede hexagonal do grafeno. A diferenciação entre as duas redes triangulares é mostrada em termos dos átomos A (pontos vazios) e B (pontos cheios). (b) Mostra a rede recíproca correspondente a célula unitária mostrada na figura (a), os vetores primitivos no espaço recíproco,  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ , e os pontos de alta simetria  $\Gamma$ , K, K' e M. A célula unitária e primeira zona de Brillouin são destacadas em rosa nas figuras (a) e (b), respectivamente.

O valor do parâmetro de rede, representada por  $a$ , é obtido em função da distância interatômica da seguinte forma:  $a = a_{cc}\sqrt{3}$ , onde  $a_{cc} = 0,142$  nm é a distância entre dois átomos de carbono na estrutura do grafeno.

Os vetores  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  mostrados na figura 2.1(b) descrevem a rede recíproca. Estes são obtidos a partir da seguinte condição:  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , que resulta em

$$\vec{b}_1 = b \left( \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \vec{b}_2 = b \left( \frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right). \quad (2.2)$$

Onde  $b = 4\pi/(a\sqrt{3})$  [2]. A figura 2.1(b) mostra a rede recíproca, onde a primeira zona de Brillouin está destacada em rosa, e a localização dos pontos de alta simetria:  $\Gamma$ , K, K' e M, cujas coordenadas são dadas na tabela 2.1.

A figura 2.2 mostra uma representação dos orbitais para um átomo de carbono numa folha de grafeno. Os átomos estão arranjados em uma rede hexagonal formando um plano cristalino, em que os orbitais atômicos  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$  se combinam através de ligações  $\sigma$ . Estas três ligações são coplanares e fortemente covalentes e determinam portanto a estabilidade energética e as propriedades elásticas do grafeno [2].

O orbital  $p_z$  em cada átomo de carbono no grafeno, que seria o responsável pela quarta ligação conhecida como ligação  $\pi$  ou orbital  $\pi$ , pode ser visualizado como um

Tabela 2.1: A tabela abaixo apresenta as coordenadas para os pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin e para os vetores unitários no espaço real e recíproco.

Ponto	Coordenada	Vetor	Coordenada
$\Gamma$	(0,0)	$\vec{a}_1$	$a_{cc}\sqrt{3} \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right)$
$K'$	$\frac{b}{2} \left( 1, \frac{-1}{\sqrt{3}} \right)$	$\vec{a}_2$	$a_{cc}\sqrt{3} \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right)$
$K$	$\frac{b}{2} \left( 1, \frac{1}{\sqrt{3}} \right)$	$\vec{b}_1$	$\frac{4\pi}{3a_{cc}} \left( \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right)$
$M$	$\frac{b}{2}(1, 0)$	$\vec{b}_2$	$\frac{4\pi}{3a_{cc}} \left( \frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right)$

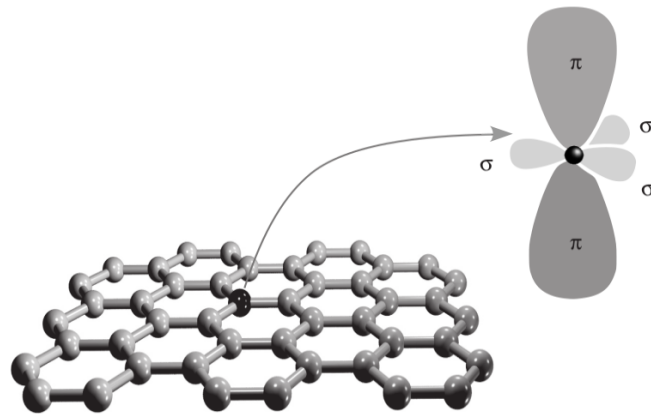


Figura 2.2: Representação dos orbitais em torno de um átomo de carbono na rede hexagonal do grafeno. Figura adaptada de [2].

haltere orientado ao longo da direção  $z$  (fora do plano) e centrado no núcleo do átomo, os orbitais  $\sigma$  estão contidos no plano e o orbital  $\pi$  é perpendicular à folha de grafeno, como mostra na figura 2.2.

Os orbitais  $\pi$  no grafeno formam um sistema conjugado, o que é conhecido como banda  $\pi$  [36] correspondente à banda de valência e banda  $\pi^*$  corresponde à banda de condução. A conjugação— $\pi$  se estende pelo plano de grafeno, propiciando uma interação de longo alcance entre os elétrons [3], esta característica juntamente com a ausência de sobreposição entre os orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  conferem à monocamada de carbono propriedades térmicas, óticas e eletrônicas muito peculiares. Por exemplo, a mobilidade eletrônica no grafeno chega a atingir valores de limites teóricos, a observação experimental à temperatura ambiente é igual a  $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  [37], enquanto que o valor limítrofe calculado para a mobilidade eletrônica no grafeno é aproximadamente  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [38]. O módulo

de Young, que exprime a capacidade de deformação de um material em regime elástico, para uma folha de grafeno tem valores da ordem de 1 TPa [39]. A maleabilidade do grafeno por sua vez, expressa pela rigidez de dobra, é baixíssima, da ordem de  $10^{-19} N m$  [40]. A condutividade térmica na camada monoatômica é acima de  $3000 W mK^{-1}$  [41]. A absorção ótica do grafeno obtida experimentalmente é 2,3% e independe do comprimento de onda na região do visível [42].

Em geral, as funções de onda para os elétrons em um cristal se sobrepõem, no entanto, para o grafeno, por causa de sua simetria, a sobreposição entre o orbital  $\pi$  e os orbitais  $s$ ,  $p_x$  ou  $p_y$ , é rigorosamente inexistente. Dessa forma os elétrons na banda  $\pi$  podem ser tratados independentemente [2]. A falta de superposição entre a chamada banda  $\pi$  e os orbitais  $\sigma$  permite que os cálculos teóricos para a estrutura do grafeno, e para as nanoestruturas obtidas a partir dele, sejam simplificados. A relação de dispersão de energia para os elétrons na banda  $\pi$  por exemplo, pode ser obtida através do método *tight-binding* considerando apenas as interações entre os primeiros vizinhos, e pode ser expressa da seguinte forma:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm\gamma_0\sqrt{3 + 2\left(\cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2) + \cos(\vec{k} \cdot (\vec{a}_2 - \vec{a}_1))\right)}, \quad (2.3)$$

onde  $\gamma_0$  é a chamada integral de transferência (ou termo de *hopping*) entre os primeiros vizinhos e o conjunto de momentos disponíveis para os elétrons é dado pelos vetores de onda,  $\vec{k} = (k_x, k_y)$  [43]. Sem perda de generalidade, os vetores de onda  $\vec{k}$  são escolhidos dentro da primeira zona de Brillouin. Substituindo os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  definidos pela equação 2.1, na equação 2.3 obtém-se [2]:

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \pm\gamma_0\sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}. \quad (2.4)$$

A expressão com o sinal positivo corresponde à banda  $\pi^*$ , ou banda de condução, o sinal negativo corresponde à banda  $\pi$ , a banda de valência. Nesse modelo cada átomo em uma folha de grafeno eletricamente neutra possui somente um elétron no orbital  $p_z$ . Sendo assim, a banda  $\pi$  está totalmente preenchida (no caso ideal a zero Kelvin), enquanto a banda de condução está vazia [2].

Observe que ao fazer  $\vec{k} = \vec{K}$ , ou  $\vec{k} = \vec{K}'$ , em que  $K$  e  $K'$  são os vetores dados na tabela 2.1, o argumento da raiz na equação 2.4 é igual a zero. Portanto, as bandas

de condução e de valência se tocam em cada um dos seis cantos da zona de Brillouin, de forma que os pontos K são pontos de neutralidade de carga. Nesse caso a banda de condução e de valência se encontram justamente no nível de Fermi ( $E_F = 0$ ). Dessa forma, a superfície de Fermi para o grafeno é dada pelos pontos K e K', ou seja, tem caráter metálico apenas em 6 pontos na zona de Brillouin, por isso ele pode ser considerado um semi-metal ou semiconductor com espaçamento entre bandas nulo [2]. A estrutura de bandas para o grafeno está ilustrada na figura 2.3.

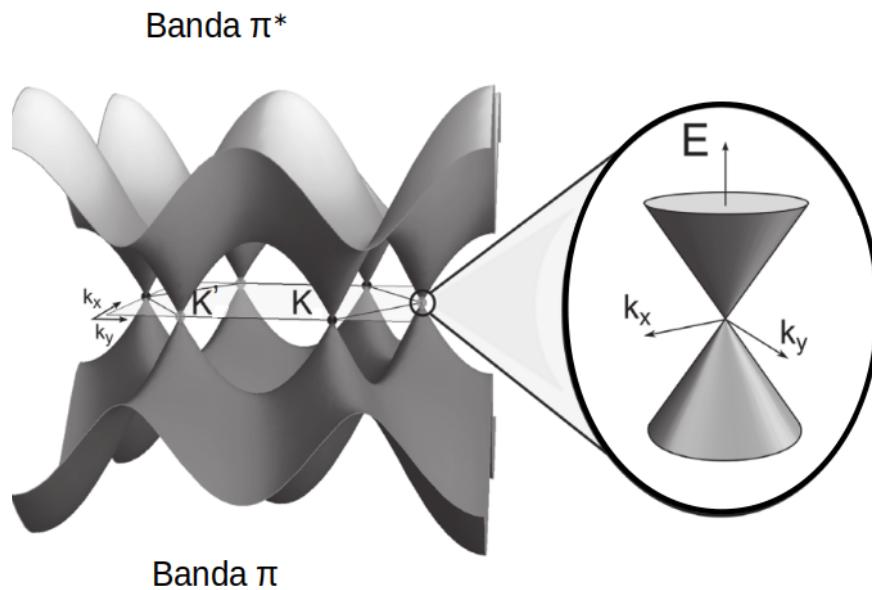


Figura 2.3: Dispersão eletrônica para o grafeno na primeira zona de Brillouin. Para o modelo simplificado descrito no texto as bandas de valência e condução são simétricas. A dispersão linear em torno dos pontos K e K' dá origem ao chamado "cone de Dirac", mostrado como zoom à direita. Figura adaptada da referência [2].

É possível expandir a equação 2.4 em torno do ponto K (ou K') fazendo  $\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}$ , levando em conta que  $\vec{q} \ll \vec{K}$ , de onde obtém-se a relação de dispersão para o grafeno em torno do ponto K (K'):

$$E_{\pm}(\vec{q}) = \pm \hbar v_F |\vec{q}|, \quad (2.5)$$

onde

$$v_F = \gamma_0 \frac{\sqrt{3}a}{2\hbar} \quad (2.6)$$

é a velocidade de Fermi para os elétrons. Devido à relação de dispersão linear, os portadores de carga se comportam como partículas relativísticas, com velocidade dada por  $v_F$ . Este é um dos aspectos que mais chamou a atenção de pesquisadores para o grafeno [36]. A relação de dispersão de energia é de grande importância no estudo de propriedades

ópticas em estruturas de grafeno, já que as transições ópticas ocorrem nas proximidades do ponto K (K') [44].

De acordo com a literatura da área, as propriedades eletrônicas de uma folha de grafeno podem ser descritas por um modelo de férmion de Dirac com massa efetiva nula na vizinhança do ponto de neutralidade de carga. E o grafeno apresenta dispersão de energia linear e simetria elétron-buraco nas proximidades do ponto K. Essas propriedades observadas no entorno do ponto K também são válidas para sistemas quase-unidimensionais obtidas a partir do grafeno, como nanotubos de carbono metálicos e longas nanofitas de grafeno com borda tipo *armchair* [2], uma vez impostas as condições de contorno apropriadas.

## 2.2 Propriedades das Nanofitas de Grafeno

Ao cortar uma folha de grafeno em fitas finas os elétrons são confinados em estruturas quase unidimensionais, que foram denominadas nanofitas de grafeno (GNRs). A estrutura eletrônica das nanofitas difere da estrutura eletrônica do grafeno, inicialmente, pela quantização dos vetores de onda devido a este confinamento unidimensional. O que pode ser entendido como cortes na estrutura de bandas tridimensional do grafeno. Assim sendo, a estrutura de bandas para as nanofitas pode ser obtida pela imposição de condições de contorno apropriadas à equação de Schrödinger dentro do modelo *tight binding*, com a aproximação para os primeiros vizinhos. Estas aproximações possibilitam a descrição de propriedades eletrônicas para as GNRs em baixas energias [43]. Como consequência disso pode ser observada uma separação entre as bandas de valência e condução, este espaçamento entre as ditas bandas também pode ser chamado de banda proibida, ou *band gap*. A abertura, ou não, de um espaçamento entre as bandas de energia está condicionada à topologia da nanofita, que pode então ser semicondutora ou metálica [45]. Foi observado para as nanofitas de grafeno com sete átomos de largura que o *gap* de transporte e o *gap* óptico apresentam magnitudes similares [46]. Nesta seção vamos apresentar algumas definições para as estruturas das nanofitas.

As GNRs são qualificadas e denominadas em função do formato de suas bordas e de sua largura. As bordas com alta simetria podem ser tipo *armchair* ou zigzag, dependendo do ângulo de corte na folha de grafeno, estes dois tipos de borda são mostrados



na figura 2.4(a). Pode ser observado ainda, uma composição destes dois tipos de borda, como a representada na figura 2.4(b). Caso esta composição apresente periodicidade as nanofitas são chamadas quirais [47,48]. As nanofitas que possuem as bordas bem definidas tipo *armchair* são denominadas AGNRs e as nanofitas com borda tipo ziguezague são denotadas ZGNRs.

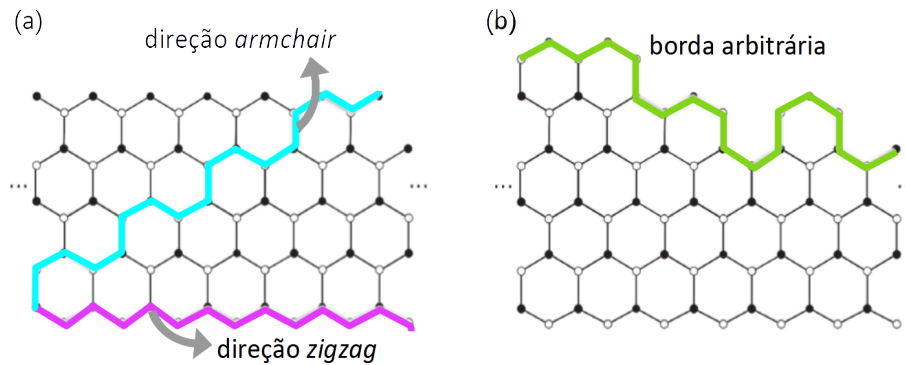


Figura 2.4: Em (a) estão representadas em azul a direção *armchair* e em rosa a direção *zigzag*. Um corte em uma direção arbitrária é destacado em verde na figura em (c). Figura adaptada da referência [2]

Caso a borda da nanofita não tenha uma das duas simetrias mostradas na figura 2.4(a) os nomes podem se basear em um grupo funcional que estabilize as bordas ou no tipo de desenho que inspira a tal borda, por exemplo uma nanofita que tenha um desenho tipo cunha nas bordas pode ser denominada CGNR (sigla do inglês *Cove-shaped Graphene Nanoribbon*) [12].

A denominação das nanofitas leva ainda em consideração, a quantidade de átomos de carbono, representado pela letra  $N$ , ao longo da largura da nanofita. No caso das nanofitas com borda tipo ziguezague o número  $N$  representa a quantidade de linhas ziguezague paralelas ao eixo da nanofita, e sua denominação é NZGNR. Para o exemplo de uma nanofita ziguezague dado na figura 2.5(a) podemos contabilizar  $N = 4$  linhas ziguezague que percorrem o comprimento da nanofita, então trata-se de uma **4ZGNR**. Para as nanofitas com borda tipo *armchair*  $N$  é o número de átomos de carbono ao longo da direção perpendicular às bordas, como mostra a figura 2.5(b). Dessa forma a figura 2.5(b) mostra uma nanofita denominada **NAGNR**. De fato, devemos observar que  $N$  corresponde ao número de dímeros (A-B, B-A) ao longo da largura da nanofita [49], com isso o número de átomos na célula unitária de uma nanofita é igual a  $2N$ .

As áreas retangulares preenchidas em cinza na figura 2.5 mostram as definições de

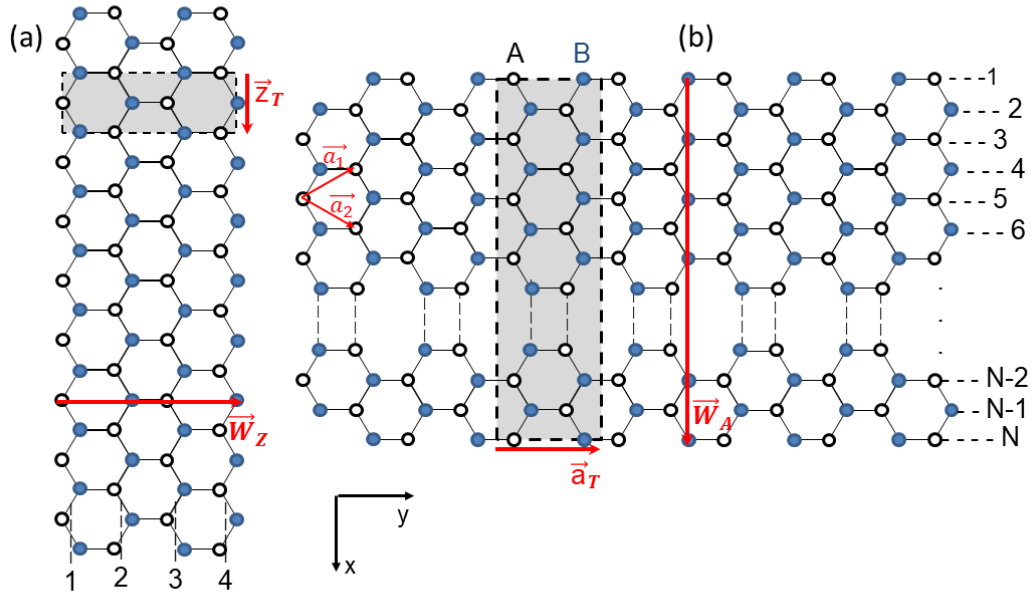


Figura 2.5: A figura (a) mostra uma nanofita com bordas zigzeague onde quatro linhas zigzeague ( $N = 4$ ) cortam a célula unitária hachurada, essa nanofita é denominada 4ZGNR. (b) Mostra uma nanofita com bordas tipo *armchair* em que se contabilizam  $N$  átomos ao longo de sua largura, essa nanofita é denominada NAGNR. Em vermelho estão destacados os vetores  $\vec{a}_T$  e  $\vec{Z}_T$  que definem o comprimento e  $\vec{W}_A$  e  $\vec{W}_Z$  a largura das células unitárias para uma nanofita AGNR e ZGNR, respectivamente. Os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os primitivos para a célula unitária do grafeno.

células unitárias para as diferentes nanofitas. Na direção longitudinal a célula unitária para uma nanofita com bordas tipo zigzeague tem tamanho  $|\vec{Z}_T| = a_{cc}\sqrt{3}$ . E para uma nanofita com bordas tipo *armchair* o tamanho da célula unitária na direção longitudinal é  $a_T = 3a_{cc}$ . A largura das nanofitas é dada pelo tamanho da célula unitária na direção transversal, que é definida a partir de  $N$  da seguinte forma [50]:

$$W_A = \frac{1}{2}(N - 1)\sqrt{3}a_{cc}, \quad (2.7)$$

$$W_Z = \frac{3}{2}(N - 1)a_{cc}, \quad (2.8)$$

em que  $a_{cc} = 0,142\text{\AA}$  é o tamanho da ligação entre átomos de carbono na nanoestrutura. De acordo com a equação 2.7, as nanofitas 7AGNRs, 9AGNRs e 13AGNRs têm 0,738, 0,984 e 1,476 nm de largura, respectivamente.

Em geral, a largura da nanofita é muito menor que o comprimento, e caso contrário, se ambas dimensões forem de poucos nanômetros, a nanoestrutura pode ser considerada um *quantum dot* [51].

### 2.2.1 Estrutura de bandas para nanofitas com bordas tipo *armchair*

A dispersão eletrônica para nanofitas de grafeno pode ser obtida a partir do modelo de primeiros vizinhos fortemente ligados, conhecido como modelo *tight-binding*, considerando um único orbital para elétrons na banda  $\pi$ . Como as células unitárias são diferentes para as nanofitas com bordas zigzag e *armchair*, não é possível definir um único Hamiltoniano que descreva simultaneamente os dois tipos de fita. Esta seção se destina a desenvolver uma expressão para a dispersão eletrônica para as nanofitas com borda tipo *armchair*. Dado que estas são as nanofitas que compõem as amostras estudadas nesta tese. A resolução para ZGNR pode ser encontrada na referência [52].

A estrutura de bandas é composta pelos autovalores,  $E$ , do Hamiltoniano que descreve a nanofita no modelo *tight-binding*, para obtê-lo deve-se resolver a equação de autovalores  $H\psi = E\psi$ . O Hamiltoniano para uma AGNR pode ser escrito da seguinte forma:

$$H = H_x + H_y, \quad (2.9)$$

em que  $H_x$  incorpora o movimento transversal do elétron na nanofita e  $H_y$  o movimento longitudinal [52]. Considerando-se uma integral de transferência entre primeiros vizinhos igual a  $t$  e uma célula unitária com  $N$  sítios A e  $N$  sítios B, como descrito na figura 2.6, têm-se:

$$H_x = -t \sum_l \sum_{n=1}^{N-1} \left[ b_l^\dagger(n+1)a_l(n) + a_l^\dagger(n+1)b_l(n) \right] + c.H., \quad (2.10)$$

$$H_y = -t \sum_l \left[ \sum_{n-\text{ímpar}} a_l^\dagger(n)b_l(n+1) + \sum_{n-\text{par}} a_l^\dagger(n)b_l(n) \right] + c.H.. \quad (2.11)$$

Nas equações acima<sup>1</sup> o operador  $a_l^\dagger(n)$  cria um elétron no sítio  $nA$  da  $l$ -ésima célula unitária, de forma que  $l$  varia de 1 a  $L_y$  e  $n$  varia de 1 a  $N$ . O operador  $b_l^\dagger(n)$  cria um elétron no sítio  $nB$  desta mesma célula unitária e  $a_l(n)$  e  $b_l(n)$  são os operadores de destruição correspondentes.

Estes operadores de criação e destruição devem obedecer as seguintes operações de anti-comutação [52]:

---

<sup>1</sup>A abreviação  $c.H.$  significa conjugado hermitiano.

$$\{a_l(n), a_l^\dagger(n')\} = \delta_{ll'} \delta_{nn'}, \quad (2.12)$$

$$\{b_l(n), b_l^\dagger(n')\} = \delta_{ll'} \delta_{nn'} \quad (2.13)$$

e quaisquer outras relações resultam nulas.

A célula unitária para uma nanofita com bordas tipo *armchair* pode ser descrita como indicado na figura 2.6, a nanofita em questão possui um total de  $L_y$  células unitárias, de forma que o comprimento total da nanofita é dado por  $L_y \cdot a_T$ . Cada célula unitária possui  $N$  átomos da sub-rede A e  $N$  átomos da sub-rede B, as sub-redes em questão foram anteriormente definidas para a estrutura do grafeno.

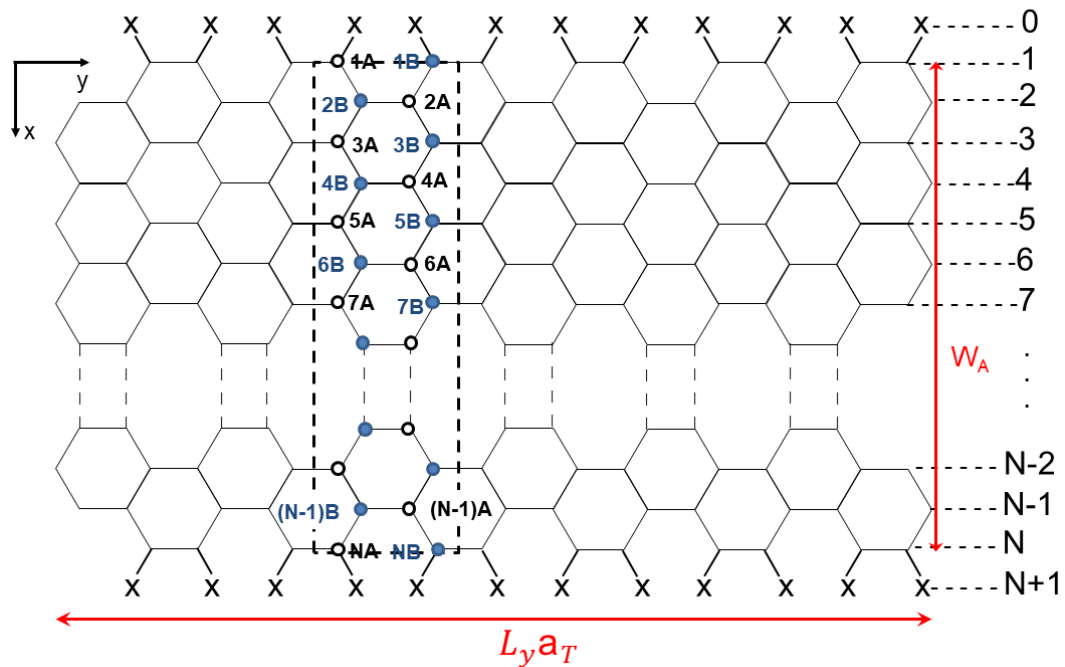


Figura 2.6: O retângulo tracejado limita a representação de uma célula unitária da nanofita com borda tipo *armchair* com bordas passivadas por átomos  $x$ , onde estão explícitos os  $n$  sítios ocupados por átomos da sub-rede A, os  $n$  sítios ocupados por átomos da sub-rede B e os sítios vacantes ao longo das bordas, representados por  $x$ .

Em geral as ligações de carbono incompletas nas bordas da estrutura das nanofitas, representadas por  $x$  na figura 2.6, são preenchidas, ou seja, passivadas, por átomos de hidrogênio. Contudo, na presente descrição do sistema, a contribuição dos átomos de passivação não é contabilizada para os estados eletrônicos, de forma que as funções de onda se anulam nos sítios 0 e  $N + 1$ .

Ao considerar a célula unitária representada na figura 2.6 é sensato assumir uma

condição de contorno periódica ao longo do comprimento [52], com a seguinte forma:

$$a_{l+L_y}(n) = a_l(n), \text{ e} \quad b_{l+L_y}(n) = b_l(n). \quad (2.14)$$

Por questão de simplicidade, vamos considerar que  $a_T=1$  e  $t=1$  no que se segue.

Devido a periodicidade do sistema, é possível aplicar uma transformada de Fourier ao longo do eixo  $y$ , de forma que os operadores no Hamiltoniano sejam reescritos da seguinte forma [52]:

$$a_l(n) = \frac{1}{\sqrt{L_y}} \sum_k e^{iky_{l,nA}} \alpha_k(n), \quad (2.15)$$

$$b_l(n) = \frac{1}{\sqrt{L_y}} \sum_k e^{iky_{l,nB}} \beta_k(n), \quad (2.16)$$

onde  $y_{l,nA}$  é a coordenada  $y$  do átomo no sítio  $nA$  e  $y_{l,nB}$  é a coordenada  $y$  do átomo no sítio  $nB$  dentro da  $l$ -ésima célula unitária. Observe na figura 2.6 que as coordenadas  $y_{nA}$  e  $y_{(n+1)B}$  diferem por  $\frac{a_{cc}}{2}$ , no entanto essa diferença pode ser incluída como uma fase nas funções de onda. Também se pode abordar o problema redefinindo a rede da nanofita como uma rede retangular [49]. Para simplificar este sistema considera-se a seguinte definição [52]

$$y_{l,1A} = y_{l,2B} = y_{l,3A} = \dots \equiv y_l, \quad (2.17)$$

$$y_{l,1B} = y_{l,2A} = y_{l,3B} = \dots \equiv y_l + \frac{a_T}{2}. \quad (2.18)$$

Aplicando a condição de contorno periódica ao longo do eixo  $y$ , de forma que a condição descrita em 2.14 é satisfeita, obtemos que  $e^{ik_y L_y} = 1$ . Com isso o vetor de onda  $k_y$  [52] é dado por:

$$k_y = \frac{2\pi}{L_y} m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{L_y}{2} - 1, \pm \frac{L_y}{2}. \quad (2.19)$$

De posse da descrição do sistema queremos resolver a equação de Schrödinger,

$$H |\Psi\rangle(k) = E |\Psi(k)\rangle \quad (2.20)$$

para tanto definimos o estado de cada partícula como sendo,

$$|\Psi(k)\rangle = \sum_n \left( \psi_{nA} \alpha_k^\dagger(n) + \psi_{nB} \beta_k^\dagger(n) \right) |0\rangle, \quad (2.21)$$

em que  $|0\rangle$  é o estado do vácuo, dessa forma  $\alpha_k(n)|0\rangle = \beta_k(n)|0\rangle = 0$ . Ao substituir a expressão 2.21 na equação de Schrödinger [52] obtemos:

$$E\psi_{nA} = -t \left( e^{-i\frac{k_y}{2}} \psi_{nB} + \psi_{(n-1)B} + \psi_{(n+1)B} \right), \quad (2.22)$$

$$E\psi_{nB} = -t \left( e^{i\frac{k_y}{2}} \psi_{nA} + \psi_{(n-1)A} + \psi_{(n+1)A} \right), \quad (2.23)$$

onde  $t$  é a energia de interação entre os primeiros vizinhos.

Note que o número total de dímeros A-B é igual a  $N$ , ou seja,  $n = 1, 2, 3, \dots, N$ , já que os sítios  $0A$ ,  $0B$ ,  $(N+1)A$  e  $(N+1)B$ , ocupados por  $x$  na figura 2.6, não contribuem. Isso implica que nas bordas da nanofita são válidas as seguintes expressões [52]:

$$E\psi_{1A} = -t \left( e^{-i\frac{k_y}{2}} \psi_{1B} + 0 + \psi_{2B} \right), \quad (2.24)$$

$$E\psi_{1B} = -t \left( e^{i\frac{k_y}{2}} \psi_{1A} + 0 + \psi_{2A} \right), \quad (2.25)$$

$$E\psi_{NA} = -t \left( e^{-i\frac{k_y}{2}} \psi_{NB} + \psi_{(N-1)B} + 0 \right), \quad (2.26)$$

$$E\psi_{NB} = -t \left( e^{i\frac{k_y}{2}} \psi_{NA} + \psi_{(N-1)A} + 0 \right), \quad (2.27)$$

já que a condição de contorno na direção perpendicular ao comprimento, para além das bordas, é que

$$\psi_{0A} = \psi_{0B} = \psi_{(N+1)A} = \psi_{(N+1)B} = 0. \quad (2.28)$$

Uma vez que as condições de contorno estão definidas, assume-se uma solução genérica, com  $\psi_{nA}$  e  $\psi_{nB}$  da seguinte forma:

$$\psi_{nA} = C_1 e^{ik_x n} + C_2 e^{-ik_x n}, \quad (2.29)$$

$$\psi_{nB} = C_3 e^{ik_x n} + C_4 e^{-ik_x n}. \quad (2.30)$$

E onde, aplicando as condições de contorno 2.28, obtém-se:

$$\psi_{0A} = C_1 + C_2 = 0, \quad (2.31)$$

$$\psi_{0B} = C_3 + C_4 = 0, \quad (2.32)$$

$$\psi_{(N+1)A} = C_1 e^{ik_x(N+1)} + \frac{C_2}{e^{ik_x(N+1)}} = 0, \quad (2.33)$$

$$\psi_{(N+1)A} = C_3 e^{ik_x(N+1)} + \frac{C_4}{e^{ik_x(N+1)}} = 0. \quad (2.34)$$

Considerando que as funções de onda devem se anular imediatamente além das bordas, mas não antes, exclui-se a solução trivial. Com isso, a partir das últimas equações tem-se que

$$\left( e^{ik_x(N+1)} \right)^2 = 1. \quad (2.35)$$

Portanto, a restrição para os vetores de onda perpendiculares ao eixo da nanofita é dada por

$$k_x = \frac{\pi}{N+1} r, \quad r = 1, 2, 3, \dots \quad (2.36)$$

Dessa forma, as soluções podem ser reescritas como:

$$\psi_{nA} = C_1 (e^{ik_x n} - e^{-ik_x n}) \quad (2.37)$$

$$\psi_{nB} = C_3 (e^{ik_x n} - e^{-ik_x n}). \quad (2.38)$$

Com isso, para uma nanofita com largura definida por  $N$  átomos de carbono, é possível resolver a equação de autovalores, de onde obtém-se que a energia como função dos vetores de onda é dada por:

$$E_N(k) = \pm t \sqrt{1 - 4\cos(k_x)\cos\left(\frac{k_y}{2}\right) + 4\cos^2(k_x)}, \quad (2.39)$$

em que o sinal positivo corresponde à banda de condução e o sinal negativo à banda de valência <sup>2</sup>.

De acordo com a condição de contorno em 2.19 o número de onda  $k_y$  está limitado a  $-\pi \leq k_y \leq \pi$  e pode ser considerado contínuo, tendo em conta que  $L_y \gg N$ . Em contrapartida  $k_x$  varia discretamente em intervalos de  $\frac{\pi}{N+1}$ , de acordo com a condição de contorno em 2.36. Essa discretização do vetor de onda na direção do confinamento produz várias sub bandas na estrutura eletrônica. A figura 2.7(c) mostra a contribuição de cada vetor de onda, em termos de  $r$ , na estrutura de bandas de uma nanofita 9AGNR.

---

<sup>2</sup>De acordo com a referência [52] a equação é  $E_N = \pm t \sqrt{1 + 4\cos(\epsilon)\cos(k_y/2) + 4\cos^2(\epsilon)}$ , no entanto essa forma não corresponde às definições de espaçamento entre bandas apresentada no mesmo texto. Confrontando as referências [52–54] conclui-se que à expressão 2.39 é a forma correta.

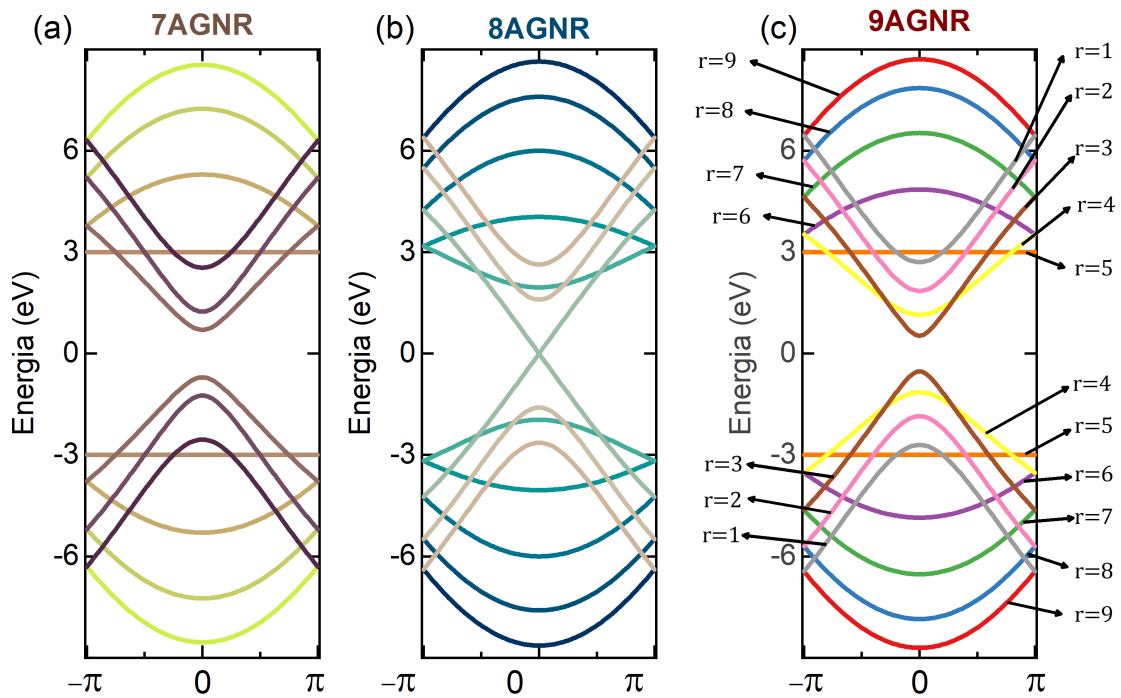


Figura 2.7: Bandas de energia para nanofitas tipo *armchair* com  $N = 7$  (a),  $8$  (b) e  $9$  (c) átomos de largura. Cada  $k_x$  contribui com duas das curvas na estrutura de bandas de energia, uma positiva e uma negativa, como especificado no painel (c) em termos de  $r$ . Os gráficos foram obtidos a partir da equação 2.39.

A estrutura de bandas para nanofita de grafeno com  $N = 7$ ,  $N = 8$  e  $N = 9$  átomos na largura e bordas tipo *armchair*, obtida a partir da equação 2.39 com  $t = -3$  eV, estão representadas nas figuras 2.7(a), (b) e (c), respectivamente.

Observe na figura 2.7 que a separação entre a banda de valência e de condução é diferente para cada nanofita. Se pode avaliar o espaçamento entre as bandas fazendo  $k_y = 0$  na equação 2.39, de forma que obtemos uma expressão simplificada para a energia nas nanofitas de grafeno:

$$E_N = \pm t (1 - 2\cos(k_x)), \quad (2.40)$$

onde é razoável observar que a energia se anula sempre que  $k_x = \frac{\pi}{3}$ , ou seja, para  $N = 3r - 1$ , de acordo com a definição 2.36.

De fato a relação para o *band gap*, ou seja, a separação entre a banda de valência e de condução, nas nanofitas de grafeno pode ser expressa em termos de três famílias, a



depender do número de sítios  $N$ , e é dada por [54]:

$$\Delta E = \begin{cases} 0, & N = 3p - 1 \\ 2t \left[ 2\cos\left(\frac{p}{3p+1}\pi\right) - 1 \right], & N = 3p \\ t \left[ 2\cos\left(\frac{p+1}{3p+1}\pi\right) - 1 \right], & N = 3p + 1 \end{cases} \quad (2.41)$$

em que  $p = 1, 2, 3, \dots$ . Este modelo simplificado nos diz que existe uma família  $(3p - 1)$  de nanofitas de grafeno que é metálica, pois apresenta uma separação entre bandas nula, e que as outras duas famílias são semicondutoras, no entanto têm diferentes *band gaps*.

A partir da expressão em 2.41 podemos escrever o *band gap* para as diferentes famílias de nanofitas de grafeno com bordas tipo *armchair* como função da largura  $W_A$ . Para tanto, utilizamos a definição de  $W_A$  dada na equação 2.7 isolando  $N$  e substituindo na expressão 2.41 em termos de  $p$ . Como  $\frac{1}{W_A} \ll 1$ , podemos expandir em série de Taylor o cosseno obtendo [54]:

$$\Delta E \approx \begin{cases} 0, & N = 3p - 1 \\ \frac{\pi}{W_A + \frac{\sqrt{3}}{2}}, & N = 3p \\ \frac{\pi}{W_A}, & N = 3p + 1 \end{cases}, \quad (2.42)$$

onde fica clara a relação do *band gap* com o inverso da largura para nanofitas com bordas tipo *armchair*.

Ainda que a expressão 2.42 seja uma aproximação especificada para nanofitas com bordas tipo *armchair* e com largura definida em termos do número de átomos dentro de um modelo simplificado. Observações experimentais confluem para um modelo de teoria de campo relativístico efetivo, indicando que a tendência de decaimento do *band gap* como inverso da largura resiste para nanofitas obtidas a partir de litografia em uma ampla gama de larguras (15 a 90 nm) [55, 56].

A figura 2.8 mostra o comportamento do *band gap* em função da largura,  $W$ , das nanofitas com borda tipo *armchair* para o modelo *tight binding* (a) e em (b) para um modelo de interação com aproximação de densidade local (LDA) [53]. A clara diferença entre os valores obtidos para o *band gap* pelos diferentes modelos. evidencia que as

nanofitas são sistemas que devem ser tratados com muitos detalhes. Por exemplo, o modelo *tight-binding* prevê que uma AGNR de 5 nm de espessura tenha *band gap* nulo, o valor obtido por métodos *ab initio* é aproximadamente 0,05 eV [2].

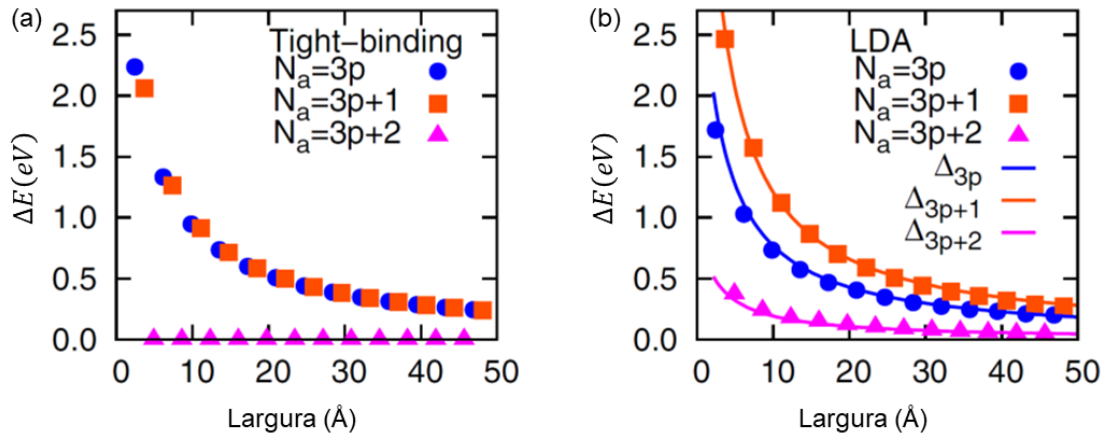


Figura 2.8: (a) O espaçamento entre a banda de valência e a banda de condução previsto como função da largura da nanofita de grafeno, de acordo com a teoria *tight-binding* e em (b) o *band gap* obtido considerando-se a aproximação de densidade local (LDA - local density approximation). As diferentes famílias de nanofitas de grafeno estão representadas por diferentes cores. Figura adaptada da referência [53].

Nos gráficos mostrados na figura 2.8 podemos observar que *band gap* diminui com o aumento da largura das AGNRs, tendendo a zero para  $N \rightarrow \infty$ , que é o caso de uma folha de grafeno, este é um sinal importante de que se pode manipular essa estrutura com o intuito de desenvolver tecnologias em novos tipos de semicondutores.

É importante observar especialmente que os átomos de hidrogênio nas extremidades ao longo das bordas das GNRs, que foram desconsiderados no modelo *tight-binding* simplificado, devem ter alguma influência na estrutura de bandas. De fato, ao acrescentar mais parâmetros no desenvolvimento das equações, deve ser possível observar a assimetria entre as bandas de valência e condução, por exemplo.

Em realidade, métodos de cálculo *ab initio* revelam que GNRs com bordas tipo *armchair* e também as nanofitas com borda tipo ziguezague, passivadas por hidrogênio, sempre tem um espaçamento entre as bandas de valência e condução diferente de zero. E que a simetria entre as bandas de valência e de condução apresentada na figura 2.7 é perdida, o que se deve ao confinamento quântico e à alteração dos parâmetros de rede ao longo das bordas [57–59].

Os átomos de carbono na penúltima fileira terão em geral um orbital  $\sigma$  com energia diferente dos átomos no interior de uma GNR [60], além disso há uma mudança no

espaçamento entre átomos nas bordas, o que interfere na sobreposição entre os orbitais  $\pi$  [2] e ainda há que se considerar uma variação na energia de interação entre os primeiros vizinhos ( $t$ ). Ao introduzir essas modificações no modelo *tight binding* observa-se uma concordância maior com resultados obtidos para as estruturas de banda por meio da teoria de funcional de densidade (DFT) para as GNRs [43, 53]. Portanto para nanofitas com largura em termos de poucos sítios, as considerações do efeito das bordas são cruciais para determinar corretamente suas propriedades.

Ademais dos vários aspectos a serem considerados para obter precisamente o *band gap* de uma nanofita a partir de modelos teóricos, também devem ser consideradas diversas propriedades devido aos processos de fabricação das nanoestruturas a nível atômico, dentre os quais estão uma gama de defeitos [33, 61], a possibilidade de dopagem [62, 63] e a terminação nas pontas das nanofitas [64].

## 2.2.2 Propriedades vibracionais das nanofitas de grafeno

As vibrações da rede em estruturas relacionadas ao grafeno interagem significativamente com os elétrons de valência, na forma de um forte acoplamento elétron-fônon [65], o que motiva o estudo das propriedades vibracionais em nanofitas de grafeno.

Em nanoestruturas com largura sub-nanométrica, como as estudadas nessa tese, as ligações químicas e os modos vibracionais da rede cristalina confinada em uma direção, são fortemente afetados pelas diferentes condições entre as bordas e a região em seu interior, como é o caso das nanofitas de grafeno [66], ou, no caso dos nanotubos de carbono, entre o interior do nanotubo e o meio em seu entorno [67]. No entanto, ao longo do comprimento essas estruturas exibem significante periodicidade.

Dentre os modos vibracionais com energia mais baixas, observados nas nanofitas de grafeno, podemos destacar o modo devido ao movimento dos átomos de carbono ao longo do plano da nanofita, perpendicular à direção do comprimento, de forma que os átomos no centro da nanofita não oscilam. Ou seja, metade dos átomos em uma célula unitária se move na direção oposta à outra metade, este modo vibracional é denominado modo tipo respiração radial, RBLM (sigla que deriva da expressão em inglês *radial breathing-like mode*). Uma representação para o movimento dos átomos nas células unitárias, relativo a este modo vibracional está representado no *inset* da figura 2.9(b), para as nanofitas 9AGNR e 7AGNR.

Os valores de frequência para o RBLM,  $\omega_{RBLM}$ , representados pelos círculos e triângulos no gráfico da figura 2.9(a), correspondem aos modos vibracionais de nanofitas de grafeno com borda tipo *armchair*, atômicamente precisas, que foram produzidas experimentalmente [68–70]: 5AGNR, 7AGNR, 9AGNR, 10AGNR, 13AGNR, 14AGNR, 15AGNR, 17AGNR e 20AGNR. No entanto, até o momento, não se encontra na literatura nenhum trabalho que reporte a observação experimental do modo de respiração radial para as nanofitas 13AGNRs e 17AGNRs em um espectro Raman. Por esse motivo os valores de suas frequências indicadas no gráfico são os obtidos teoricamente [71] para estas nanofitas.

Podemos obter uma expressão para a frequência do modo RBLM em função da largura das nanofitas de grafeno, ao analisar a nanofita como uma membrana elástica, infinitamente longa e livre de tensões de tração, cuja densidade de massa bidimensional é dada por  $\rho_{2D}$ . Considere que duas ondas acústicas longitudinais (LA) se propagam em direções opostas nessa membrana infinita com velocidade  $v = \omega/k$ , produzindo uma onda estacionária com comprimento de onda,  $\lambda = 2\pi/k$ , dado pelo padrão de interferência [72]. A figura 2.9(b) é uma representação da membrana em questão, com os máximos e mínimos de deslocamentos atômicos devido à onda estacionária. Esse padrão pode ser entendido como uma sequência de tiras infinitamente longas com largura  $W = \lambda/2$  como indicado na figura 2.9(b).

Se desconsideramos os efeitos das borda nas nanofitas de grafeno, estas podem ser vistas como cortes em torno de uma linha nodal na membrana descrita, como indicado pela linha tracejada na figura 2.9(b). Dessa forma, o modo de vibração tipo respiração radial tem a mesma frequência que a onda estacionária que admitimos,  $\omega_{rblm'} = \omega$  [72], e o deslocamento dos átomos é o mesmo. Com isso, obtém-se a seguinte relação para a frequência do modo de respiração radial em nanofitas de grafeno [72]:

$$\omega_{rblm'} = \frac{\pi}{W} \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho_{2D}}}, \quad (2.43)$$

onde  $c_{11}$  é uma constante da estrutura do grafeno, que depende de sua elasticidade. Observe que as considerações feitas para obter a expressão em 2.43, não envolvem o tipo de borda da nanofita, ou da membrana. De fato, devido à isotropia do grafeno, a frequência do modo RBLM é a mesma em nanofitas tipo *armchair* e zigzag de mesma largura [72], com isso a largura  $W$  pode ser dada pelas equações 2.7 ou 2.8.

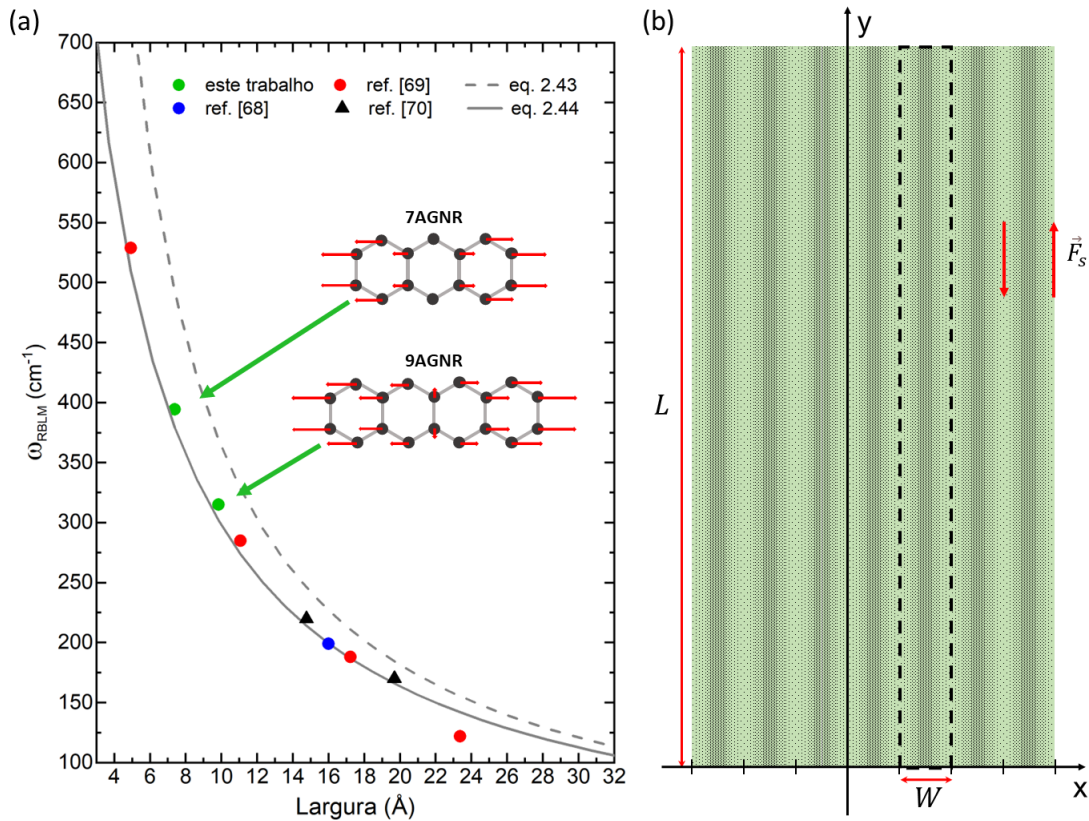


Figura 2.9: O gráfico em (a) apresenta a frequência do modo RBLM como função da largura das GNR. A curva tracejada corresponde à equação 2.43 e contínua à 2.44. Os círculos são valores de frequência observados para várias AGNRs e os triângulos são valores calculados. Os círculos verdes correspondem aos valores obtidos neste trabalho, cujos modos vibracionais são esquematizados no *inset*. A figura em (b) é uma representação de uma onda estacionária numa membrana de grafeno de comprimento  $L$  muito maior que a largura,  $W$ .

As nanofitas de grafeno, em realidade, tem terminações diferentes dos átomos de carbono nas bordas que garantem sua estabilidade química. No caso das nanofitas que investigamos nesta tese, por exemplo, as bordas estão passivadas por átomos de hidrogênio. O efeito deste tipo de terminação nas bordas é aumentar a largura e a massa da nanofita, o que deve resultar em uma diminuição da frequência  $\omega_{\text{rblm}'}$ . Contudo, essa variação é uma constante, ou seja, não é função da largura e não varia ao longo do comprimento. Com isso, a influência das terminações nas bordas, sobre a frequência do modo tipo respiração radial, pode ser acondicionada na expressão 2.43 como um aumento na largura, com valor  $\delta W$ . Assim, a relação para a frequência do modo de respiração radial em nanofitas de grafeno, considerando as bordas passivadas [72], é dada por:

$$\omega_{\text{rblm}} = \frac{\pi}{W + \delta W} \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho_{2D}}}. \quad (2.44)$$

As curvas tracejada e contínua, representadas em cinza no gráfico da figura 2.9(a), são dadas pelas equações 2.43 e 2.44, respectivamente. Onde os parâmetros  $c_{11}$  e  $\rho_{2D}$ , obtidos para o grafeno na aproximação de membrana elástica, equivalem a 352,6 N/m e  $0,743 \times 10^{-6}$  Kg/m<sup>2</sup> [73], respectivamente. A largura é dada pela equação 2.7 e levando em conta as bordas passivadas por hidrogênio, consideramos uma variação na largura das AGNR igual a 2,2 Å, já que cada ligação C-H tem aproximadamente 1,1 Å. Os círculos e triângulos no gráfico 2.9(a) são dados experimentais, observe que a equação 2.44 é a que mais se aproxima dos valores obtidos experimentalmente, mas não é um ajuste<sup>3</sup>.

Os outros modos observados em baixas frequências são: o modo de cisalhamento - SLM, denominação que se deve à expressão em inglês *shear-like mode* e o modo de compressão na direção do comprimento - LCM, denominação que se deve à expressão em inglês *longitudinal compressive mode*. Ambos modos tem frequências mais baixas que o modo RBLM [74].

O modo devido ao movimento dos átomos na direção de cisalhamento, como indicado pelos vetores  $\vec{F}_s$  na figura 2.9(b), é um modo transversal acústico (TA) ao longo do plano das nanofitas [72]. O modo devido à compressão, LCM, carrega informação sobre o comprimentos das nanofitas e é um modo longitudinal acústico (LO) na direção do comprimento da nanofita [74].

Os modos vibracionais com frequências mais altas são descritos pela dispersão de fônons para as nanofitas de grafeno, que pode ser obtida através de cálculos de primeiros princípios, por meio da teoria de perturbação de funcional de densidade [75], a dispersão de fônons para quatro nanofitas de grafeno com bordas tipo *armchair*, obtidas por essa metodologia, são apresentadas na figura 2.10 (a)-(d), com bordas passivadas por hidrogênio, e no painel (e) a dispersão de fônons para uma nanofita com borda não passivada por hidrogênio, com o mesmo número de átomos de carbono na célula unitária ( $N=7$ ) que a nanofita representada no painel (d)<sup>4</sup>.

A dispersão de fônons na figura 2.10(a) mostra 27 ramos óticos para 4AGNR, (b) 33 para 5AGNR, (c) 39 para 6AGNR e (d) 45 ramos óticos para 7AGNR. Nesta figura são omitidos seis ramos com frequências superiores a 1700 cm<sup>-1</sup>, três deles devido à ligação C-

<sup>3</sup>Com efeito, a título de curiosidade, consideramos  $\delta W$  como um parâmetro de ajuste na equação 2.44 e ajustando aos dados experimentais mostrados na figura 2.9(a), obtivemos  $\delta W = 1,9$  Å.

<sup>4</sup>Ao longo do texto nessa tese não especificaremos na denominação das nanofitas a presença de átomos de hidrogênio em suas bordas, contudo, para a comparação com a literatura na figura 2.10 ficar mais clara, terminamos os nomes das nanofitas passivadas em -H.

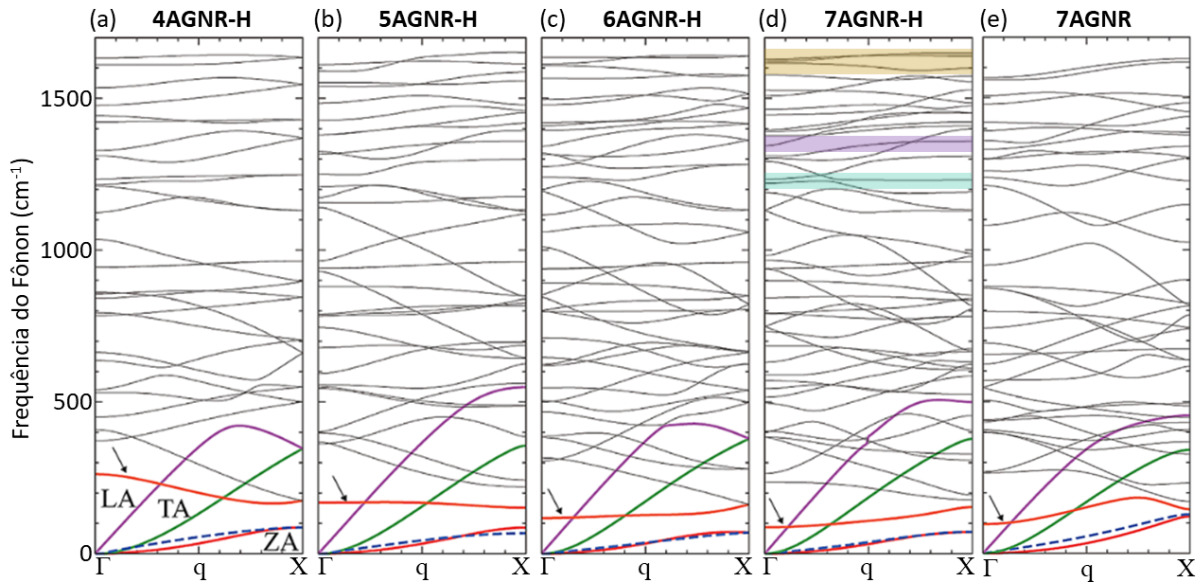


Figura 2.10: Relações de dispersão de fônons para nanofitas de grafeno com bordas tipo *arm-chair* terminadas em hidrogênio (a)-(d) e sem a terminação de hidrogênio (e). Os três modos acústicos (ZA, TA e LA) são indicados por linhas coloridas e o modo de torção (TW - *twisting*) pela linha tracejada. O modo óptico mais baixo está indicado pela seta. Figura adaptada de [75].

H [75]. Ou seja,  $3p-3$  fônons óticos, com  $p = 2(N+2)$ , contabilizando os quatro átomos de hidrogênio nas extremidades de cada célula unitária. A figura 2.10(e) apresenta 36 ramos óticos na dispersão de fônons para uma nanofita de grafeno com bordas não passivadas por hidrogênio, com frequências inferiores a  $1700 \text{ cm}^{-1}$ . Todas as nanofitas apresentam 3 modos acústicos e um modo de torção, que estão representados pelas curvas coloridas e tracejada, na figura 2.10.

Na figura 2.10(d) estão destacadas três regiões de interesse para este trabalho: os ramos com frequência próximo a  $1620 \text{ cm}^{-1}$  destacados em amarelo, correspondem à banda G, em lilás um modo em  $1350 \text{ cm}^{-1}$  que condiz com a frequência observada para a banda D no grafeno e em azul dois ramos que não tem relação com os modos observados no grafeno, contudo têm intensidade relevante nos espectros Raman para 7AGNR e serão discutidos no capítulo de resultados.

Comparando as dispersões de fônons mostradas em 2.10(d) e (e) podemos perceber que o aumento na largura, ao considerar os átomos de hidrogênio nas bordas das nanofitas, resulta na diminuição das frequências dos ramos de fônons destacados em 2.10(d). No entanto, não estão previstas mudanças significativas na dispersão de fônons, além do surgimento dos ramos de fônons em  $1150$  e  $950 \text{ cm}^{-1}$ , devido ao flexionamento da ligação C-H, no plano e fora do plano da nanofita, respectivamente [66].

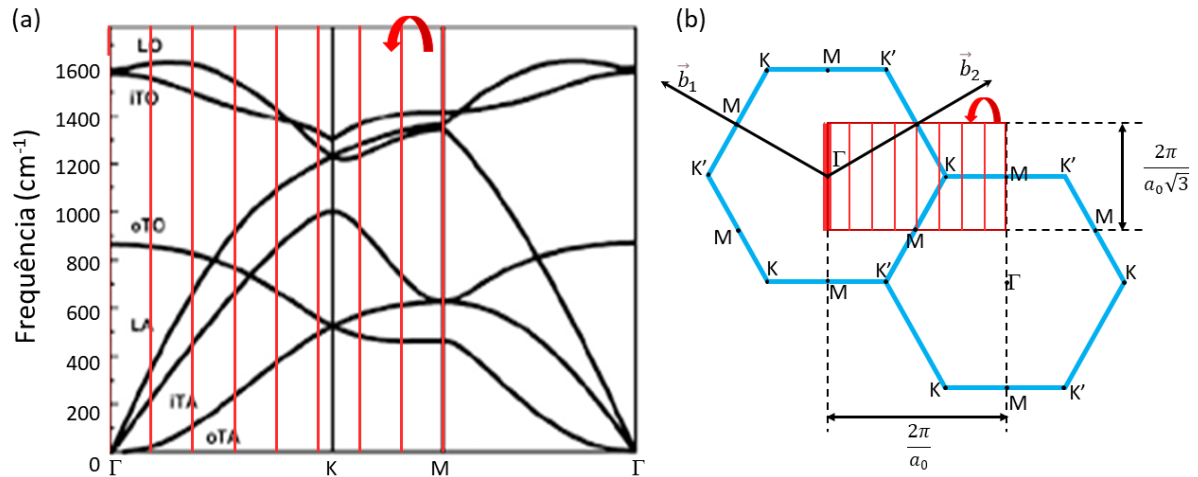


Figura 2.11: Esquemática do *zone folding* para uma nanofita de grafeno tipo *armchair* com 7 átomos na célula unitária. (a) Linhas de corte definidas para 7AGNR sobrepostas à dispersão de fônons do grafeno. (b) As linhas vermelhas representam a zona de Brillouin para 7AGNR e os hexágonos em azul a zona de Brillouin para o grafeno.

No grafeno existem dois átomos de carbono por célula unitária e com isso obtém-se seis ramos na dispersão de fônons, onde três dos seis modos são acústicos (A) e os outros três são ópticos (O) [76]. Esta gama de modos de vibração que não são observados para o grafeno, se deve à mudança na periodicidade da rede do grafeno, uma quebra na simetria. Se consideramos a nanofita em si como uma membrana elástica, a restrição de uma largura finita, equivale à imposição de uma condição de contorno nas bordas, o que resulta no aparecimento de harmônicos na direção da largura [66].

Uma forma simplificada para compreender os modos vibracionais observados nas GNRs que não estão presente no grafeno, é olhar para a dobra da zona de Brillouin do grafeno, que leva à zona de Brillouin das nanofitas, essa aproximação é conhecida como *zone folding*. A dispersão de fônons para o grafeno é apresentada na figura 2.11(a), onde as linhas vermelhas correspondem aos valores admitidos para os vetores de onda  $k_x$ , ou seja, a zona de Brillouin pra a nanofita 7AGNR.

No espaço real, a célula unitária para as nanofitas de grafeno tipo *armchair* é um retângulo com lados  $a_T$  e  $W_A$  como representado na figura 2.5. No espaço recíproco a zona de Brillouin para uma NAGNR está contida em um retângulo, como o representado em vermelho na figura 2.11(b). Este retângulo pode ser sobreposto à zona de Brillouin do grafeno, representada pelos hexágonos em azul. Observe que a direção da largura da nanofita está ao longo da direção  $\Gamma\text{KM}$ , de forma que os vetores de onda para as nanofitas de grafeno com bordas tipo *armchair* e largura  $W = \frac{1}{2}(N - 1)a_0$  assumem valores que



podem ser mapeados na zona de Brillouin do grafeno [77], como indicado na figura 2.11.

Dobrando sobre si as  $(N + 1)$  zonas seccionadas pelas linhas de corte na zona de Brillouin do grafeno, até que cada linha de corte se sobreponha ao ponto  $\Gamma$ , obtemos uma aproximação para a dispersão de fônons nas AGNR por *zone folding*.

Por meio de cálculos de primeiros princípios com base na teoria do funcional da densidade, Roland Gillen *et. al.* [50] obtiveram os modos vibracionais para nanofitas de grafeno com bordas passivadas por hidrogênio. A figura 2.12(a) mostra as frequências dos modos vibracionais no ponto  $\Gamma$ , para uma 15AGNR, em função do vetor de onda  $k_x$ , mapeados sobre a dispersão de fônons para o grafeno apresentada nesse trabalho [50]. Observe que se representarmos todos estes pontos sobre a linha do ponto  $\Gamma$ , o espaçamento entre as frequências dos modos vibracionais será muito pequeno, contudo para nanofitas com larguras menores, o que equivale a menos linhas de corte, o espaçamento entre as frequências dos modos de vibração no ponto  $\Gamma$  fica maior.

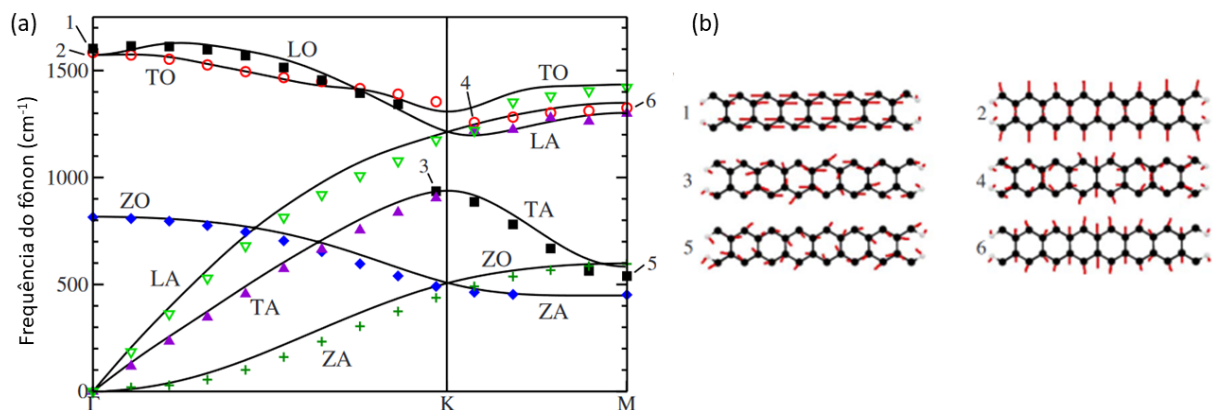


Figura 2.12: (a) Modos fundamentais e frequências harmônicas para uma nanofita 15AGNR sobreposta à dispersão de fônons para o grafeno. Os modos TO, são indicados pelos quadrados preenchidos, LO pelos círculos, ZO pelos diamantes preenchidos, ZA pelos símbolos de adição, TA e LA pelos triângulos abertos e preenchidos, respectivamente. (b) Seis modos de vibração ao longo dos ramos TO e LO, as frequências correspondentes estão indicadas em (a). Figura adaptada de [50].

A figura 2.12(b) apresenta seis modos de vibração cujas frequências estão indicados em (a). Observe que os modos ao longo do plano das nanofitas, TO e LO, representados por 1 e 2, não são degenerados, em contraste com o modo  $E_{2g}$  no grafeno. E a separação entre estes modos é tanto maior quanto menor a nanofita. Os modos representados em 3 e 4, que se encontram próximos ao ponto K, apresentam deslocamentos em diferentes direções, o que indica a perda do carácter puramente longitudinal ou transversal ao mudar da direção  $\Gamma K$  para  $KM$  [50].

Para a nanofita 7AGNR na região da banda G foi previsto um modo longitudinal ótico (LO) com frequência em  $1595 \text{ cm}^{-1}$  e um modo em  $1607 \text{ cm}^{-1}$ , transversal ótico (TO) e para a nanofita 9AGNR foi previsto um modo LO em  $1585 \text{ cm}^{-1}$  e um modo TO em  $1614 \text{ cm}^{-1}$ . Para a nanofita de 13 átomos de largura foram previstos dois modos com frequência em  $1592 \text{ cm}^{-1}$  e  $1604 \text{ cm}^{-1}$ , LO e TO, respectivamente. Com o aumento da largura das nanofitas, todos estes modos convergem para a frequência do modo  $E_{2g}$  no grafeno [50].

Os modos TO e LO estão relacionados à banda G nos espectros Raman de materiais de carbono  $sp^2$ , nas nanofitas de grafeno com bordas tipo *armchair* o modo transversal ótico tem simetria  $B_{1g}$  e sua amplitude de vibração é perpendicular à borda e o modo longitudinal ótico tem simetria  $A_g$  e vibra na direção paralela à borda *armchair* [78].

Os modos devidos aos 4 átomos de hidrogênio nas pontas de cada célula unitária de uma nanofita de grafeno, tem frequências previstas aproximadamente em 750, 880, 1100 e 1200, 3100 e 3200, seis pares de modos duplamente degenerados, independentes da largura da nanofita [50].

## 2.3 Nanotubos de carbono

Em 1993, Iijima e Ichihashi utilizaram descargas de arco elétrico com catalisadores de metais de transição para sintetizar nanotubos de carbono de parede única [79], ou simplesmente SWCNT - sigla do inglês *single wall carbon nanotubes*. Estes nanotubos são descritos como uma única folha de grafeno enrolada, formando um cilindro oco [80].

A figura 2.13 mostra a definição dos parâmetros na estrutura de um nanotubo de carbono de parede única. O vetor quiral, definido como  $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ , onde  $m$  e  $n$  são números inteiros, é um vetor que liga dois sítios equivalentes ( $\mathbf{A}$  e  $\mathbf{A}'$ ) na rede de grafeno e indica a direção em que a folha de grafeno é enrolada e a circunferência do nanotubo gerado. Dessa forma um nanotubo qualquer fica unicamente rotulado pelos índices  $(n, m)$  [80]. Ao enrolar a folha de grafeno na direção do vetor quiral  $\vec{C}_h = 6\vec{a}_1 + 3\vec{a}_2$ , representado na figura 2.13 forma-se o nanotubo (6,3) mostrado à direita.

O comprimento de um nanotubo pode ser especificado em função de um vetor de translação  $\vec{T}$ , que é perpendicular ao vetor  $\vec{C}_h$ , como mostra a figura 2.13. O vetor  $\vec{T}$  corresponde ao menor vetor de rede nessa direção. Dessa forma os vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$

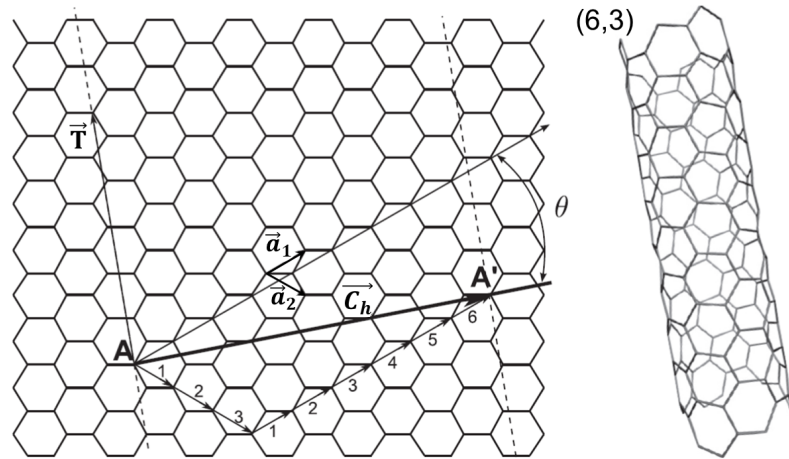


Figura 2.13: O vetor quiral  $\vec{C}_h$  representado na figura é dado por  $\vec{C}_h = 6\vec{a}_1 + 3\vec{a}_2$ , onde  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores da rede do grafeno. A direção perpendicular ao vetor quiral, representada pela linha tracejada, é o eixo do nanotubo e  $\vec{T}$  é o vetor de translação. Com isso a célula unitária do nanotubo é limitada pelos vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$ . O ângulo  $\theta$  é chamado ângulo quiral. O nanotubo resultante é denominado (6,3). Figura adaptada de [80]

definem a célula unitária de um nanotubo de carbono de parede única. O ângulo quiral,  $\theta$ , é o ângulo entre o vetor de rede do grafeno  $\vec{a}_1$  e o vetor quiral  $\vec{C}_h$ , assim como os índices  $(n, m)$  este ângulo também define unicamente um tipo de nanotubo. Devido à simetria hexagonal da rede do grafeno este ângulo admite valores entre 0 e  $30^\circ$ , entretanto os nanotubos definidos por  $\theta = 0$  e  $\theta = 30^\circ$  não são quirais.  $\theta = 0$  corresponde aos nanotubos  $(n, 0)$  que são chamados zigzague, porque assim é o padrão ao longo da sua circunferência. Os nanotubos que tem  $\theta = 30^\circ$  são denominados *armchair* porque ao longo de sua circunferência este é o padrão observado [80].

O diâmetro,  $d_t$ , dos nanotubos de carbono pode ser estimado em função do vetor quiral da seguinte forma:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a_{cc}}{\pi} \sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}, \quad (2.45)$$

onde  $a_{cc}$  é o tamanho da ligação carbono-carbono. O tamanho do vetor de translação é dado por,  $t = |\vec{T}| = \frac{3a_{cc}}{N_R} \sqrt{n^2 + nm + m^2}$ , onde  $N_R$  é o máximo divisor comum entre  $(2m + n)$  e  $(m + 2n)$  [80].

O ângulo quiral denota a inclinação dos hexágonos com relação à direção do eixo dos SWCNT e pode ser escrito em termos dos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{C}_h$ , ou dos índices  $(n, m)$ , de

acordo com a seguinte relação [43]:

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{C_h a_1} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}. \quad (2.46)$$

Assim como no espaço real a zona de Brillouin para um nanotubo no espaço recíproco é um retângulo. Onde os vetores de base,  $\vec{b}_i$ , são construídos da mesma forma que para o grafeno, respeitando a relação  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ . Outro parâmetro de interesse na estrutura de um nanotubo é o número de hexágonos contidos em cada célula unitária, que é dado por:

$$N_h = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{N_R}. \quad (2.47)$$

Este número possibilita estabelecer uma relação entre a zona de Brillouin do grafeno e dos nanotubos de carbono. De forma que zona de Brillouin para um CNT é um retângulo com área  $N_h$  vezes menor que a zona de Brillouin do grafeno [81].

### 2.3.1 Propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono

Definidos os parâmetros da estrutura dos nanotubos de carbono, podemos aplicar o modelo de dobramento de zona da estrutura do grafeno de forma que obtemos informações sobre a estrutura eletrônica e de fônons dos nanotubos de carbono, assim como discutido anteriormente para as nanofitas de grafeno. Inicialmente partimos da aproximação de primeiros vizinhos para obter as propriedades do grafeno, o que foi discutido na seção 2.1. Em seguida, consideramos que um nanotubo é um pedaço de folha de grafeno com condições de contorno periódicas ao longo de sua circunferência. Desse modo, a função de onda para os elétrons no nanotubo pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Psi_k(\vec{r} + \vec{C}_h) = e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{C}_h} \Psi_k(\vec{r}) = \Psi_k(\vec{r}), \quad (2.48)$$

onde  $\vec{r}$  é um vetor qualquer na superfície do nanotubo e  $\vec{k}_1$  é o vetor de onda na direção do confinamento. A exponencial logo após a primeira igualdade se deve à aplicação do teorema de Bloch [2].

A partir da equação 2.48 obtemos a condição de contorno que resulta na quanti-

zação do vetor de onda ao longo da circunferência do nanotubo:

$$\vec{k}_1 \cdot \vec{C}_h = 2\pi p, \quad (2.49)$$

em que  $p$  é um número inteiro. Os vetores de onda na direção do comprimento ( $\vec{k}_2$ ) do nanotubo podem ser considerados contínuos, tendo em conta que os nanotubos têm um comprimento muito maior que o diâmetro [80].

Com isso os valores permitidos para os vetores de onda no espaço recíproco ficam limitados a segmentos de reta paralelas inscritas sobre a zona de Brillouin definida para o grafeno (veja a figura 2.1 para definição da zona de Brillouin), também chamadas linhas de corte. O número de linhas de corte ( $N_h$ ) é igual ao número de hexágonos que compõem a célula unitária do nanotubo, dado pela equação 2.47 e o espaçamento entre as linhas de corte é  $\frac{2\pi}{C_h}$ .

A figura 2.14(b) mostra alguns exemplos das linhas de corte sobre a zona de Brillouin hexagonal para três nanotubos. O nanotubo (8,2) tem  $N_h=28$ , o nanotubo (5,5) é tipo *armchair* e tem  $N_h=10$  e o nanotubo (10,0) é tipo ziguezague e  $N_h=20$ , observe que a orientação dos vetores de onda  $\vec{k}_1$  e  $\vec{k}_2$  muda para os diferentes nanotubos. A direção e o espaçamento entre as linhas de corte dependem dos índices  $(n, m)$ . Partindo da condição de contorno é possível obter que  $|\vec{k}_1| = \frac{2}{d_t}$  e  $|\vec{k}_2| = \frac{2\pi}{|T|}$  [82].

A relação de dispersão para os vetores de onda na direção  $\vec{k}_1$  pode então ser obtida a partir de cortes na relação de dispersão do grafeno e a superposição das curvas obtidas resulta na estrutura eletrônica para o determinado SWCNT. Dada a simetria singular da relação de dispersão do grafeno, se uma linha de corte passa sobre o ponto K ou K' da zona de Brillouin do grafeno, a relação de dispersão correspondente é linear próximo ao nível de Fermi ( $E_F$ ), como mostrado na figura 2.14(c) e os nanotubos correspondentes são metálicos.

Por outro lado, se as linhas de cortes não passam sobre o ponto K ou K', aparece um espaçamento entre as bandas de valência e de condução na estrutura eletrônica (*band gap*), como mostrado na figura 2.14(d) e os nanotubos são então semicondutores [80].

Baseando-se na geometria das células unitárias e na condição de contorno do sistema é possível concluir que um nanotubo definido pelos índices  $(m, m)$  será metálico se  $n - m = 3l$ , com  $l$  inteiro, e será semicondutor se  $n - m = 3l \pm 1$ . Esta regra implica que

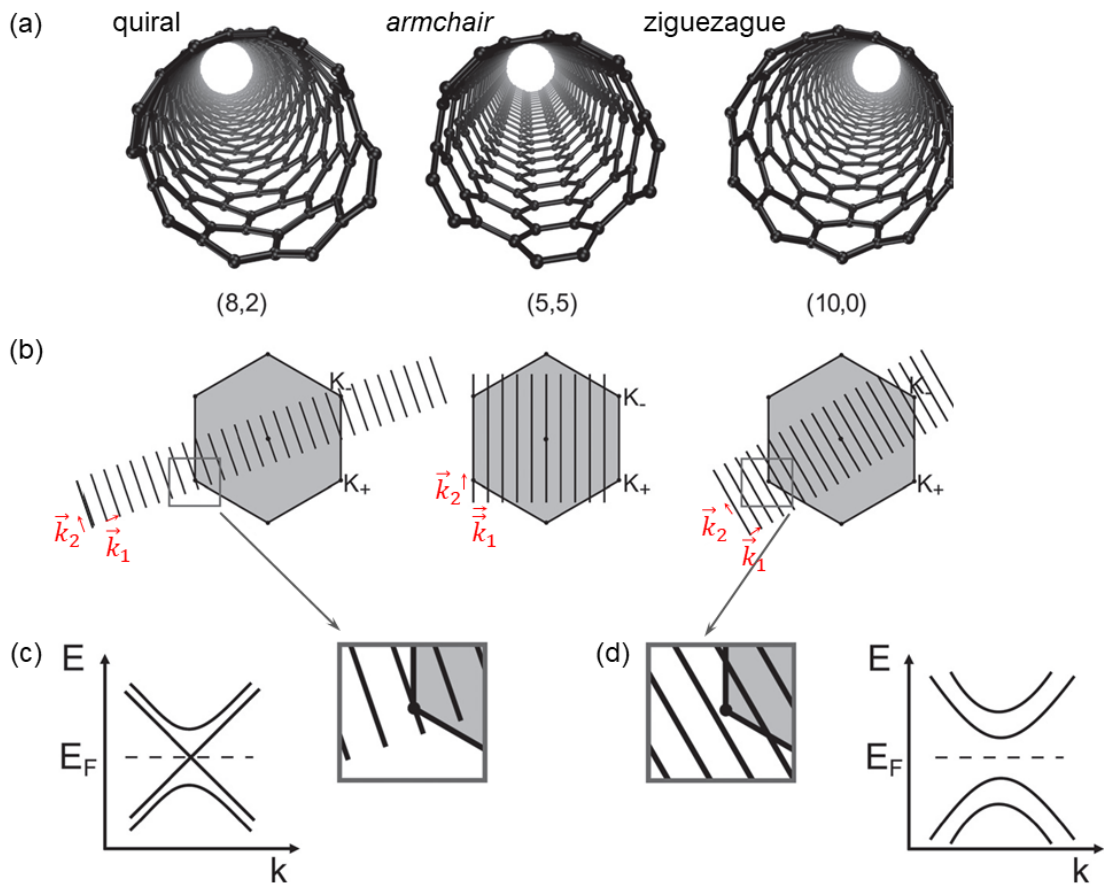


Figura 2.14: (a) Representação da estruturas dos SWCNT (8,2), (5,5) e (10,0). (b) As linhas de corte sobre a zona de Brillouin do grafeno para os respectivos nanotubos. A região limitada pelos retângulos cinzas em (b) são ampliadas para melhor visualização em (c) e (d) onde também é mostrado um esboço das relações de dispersão para esses dois casos. Figura adaptada da referência [80].

apenas 1/3 dos nanotubos é metálico e dentre eles estão todos os nanotubos *armchair*,  $(n, n)$ . Os nanotubos com bordas zigzag,  $(n, 0)$ , são metálicos quando  $n$  for múltiplo de 3, em qualquer outro caso são semicondutores [80].

A relação de dispersão para os SWCNT metálicos em torno do ponto K,  $(|\vec{k}| = K + \delta k)$ , na vizinhança do nível de Fermi pode ser aproximada pela seguinte expressão [80]:

$$E_{\pm}(\delta\vec{k}) \approx \pm \frac{\sqrt{3}a}{2} \gamma_0 |\delta\vec{k}|, \quad (2.50)$$

uma representação dessa aproximação está mostrada na figura 2.14(c).

No caso dos nanotubos semicondutores o espaçamento entre as bandas de energia

(*band gap*) pode ser estimado pela seguinte equação [80]:

$$\Delta E_g = \frac{2\pi a \gamma_0}{\sqrt{3} |\vec{C}_h|} = \frac{2a_{cc} \gamma_0}{d_t}. \quad (2.51)$$

Ou seja, o *band gap* diminui com o aumento do diâmetro, portanto no limite de diâmetros muito grandes obtém-se nanotubos semicondutores de *gap* nulo, recuperando a característica do grafeno, de acordo com as aproximações que assumimos. Contudo, ao se afastar do nível de Fermi a relação de dispersão já não é linear e se observa um efeito chamado deformação trigonal o que acarreta a dependência do *band gap* não apenas com o diâmetro, mas também com os índices ( $n, m$ ) este efeito é acentuado ao se considerar as interações além dos primeiros vizinhos [80].

Os resultados que discutimos tem validade limitada, em geral funciona bem para SWCNT com diâmetro maior que 1 nm [80], devido às considerações feitas para simplificar o sistema. Para melhor compreender as implicações do confinamento quântico sobre a estrutura unidimensional dos nanotubos de carbono, é preciso considerar os efeitos que a curvatura impõe à sua estrutura.

Ao ter em conta que os átomos de carbono formam um cilindro, os vetores da rede,  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , devem assumir módulos diferentes de forma que o tamanho das ligações perpendiculares e paralelas ao eixo do nanotubo sejam diferentes. Com isso ocorre a formação de um ângulo entre os orbitais  $p_z$  nas ligações C-C que não sejam paralelas ao eixo do nanotubo de carbono. E além disso, na estrutura cilíndrica o termo de *hopping*,  $\gamma_0$ , assume valores distintos entre os três vizinhos mais próximos de cada átomo de carbono. Estas considerações provocam o deslocamento do ponto de Dirac no espaço dos  $k$ , mas não o elimina [83], ou seja, modifica as condições que definem o ponto K como sendo onde as bandas de valência e condução se cruzam, ponto especificado pelo vetor de Fermi  $\vec{k}_f$ . Esta circunstância desvia esse vetor para fora dos cantos da zona de Brillouin (pontos K e K') do grafeno [43].

Além disso a curvatura implica numa mistura entre os orbitais  $\pi$  e  $\sigma$  formando um orbital híbrido de  $sp^2$  e  $sp^3$ , o que implica em uma redução do espaçamento entre bandas de energia nos nanotubos semicondutores de pequeno diâmetro ( $d_t < 1$  nm). Todos estes efeitos são negligenciados no modelo que considera um *zone folding* da estrutura do grafeno [80].

Como consequência final, a consideração de curvatura finita não altera o caráter

metálico dos nanotubos tipo *armchair*, já que por razões de simetria o vetor de onda de Fermi,  $k_f$ , se desloca ao longo de uma linha de corte na zona de Brillouin do grafeno. No entanto todos os nanotubos  $(n, m)$  com  $n - m = 3l$ , onde  $l$  é um inteiro não nulo, se tornam semicondutores com espaçamento entre bandas muito pequeno. Nestes últimos, além do *band gap* pequeno aparece um *gap* secundário, ao se considerar a curvatura, que cai com o diâmetro ao quadrado ( $\frac{1}{d_t^2}$ ) [43]. Nos nanotubos quase-metálicos tipo ziguezague  $(n, 0)$ , o *gap* secundário também é inversamente proporcional ao quadrado do diâmetro e em geral é muito pequeno, (da ordem de mili-elétron volts).

Em resumo, ao se considerar os efeitos da curvatura, apenas os nanotubos *armchair*  $(n, n)$  têm espaçamento entre bandas nulo. Contudo em aplicações práticas se considera que os tubos com  $n - m = 3l$  são metálicos à temperatura ambiente, já que seu *band gap* é muito pequeno [43]. Os nanotubos tipo *armchair* em geral são denominados metálicos “tipo I” e os outros, com  $n - m = 3l$ , metálicos “tipo II”.

### 2.3.2 Densidades de estados eletrônicos e transições óticas

A densidade de estados eletrônicos, DOS (sigla do inglês *density of states*), descreve o número de estados, ocupados ou não, por intervalo de energia por volume do espaço recíproco. Uma expressão para a densidades de estados como função da energia pode ser obtida conhecendo-se o número total de estados de elétrons por célula unitária,  $\mathcal{N}(E)$ , e pode ser calculado através da seguinte forma:

$$n(E) = \frac{\partial \mathcal{N}(E)}{\partial E} = \frac{2}{l} \sum_i^N \int dk \frac{\delta(k - k_i)}{\left| \frac{\partial E_{\pm}(k)}{\partial k} \right|}. \quad (2.52)$$

Em que se soma sobre todas as  $N$  raízes da equação  $E - E(k_i) = 0$ . Onde  $E(k_i)$  é a  $i$ -ésima banda na dispersão eletrônica para o sistema unidimensional e  $l$  é o tamanho da zona de Brillouin [84].

Alguns exemplos de DOS para nanotubos de carbono de parede única são mostrados na figura 2.15(a), onde a densidade de estados por átomo de carbono em função da energia,  $\rho(E)$ , é computada a partir da dispersão de energia para o grafeno,  $E(k)$ , dada na equação 2.3, considerando a condição de contorno para o sistema unidimensional, dada pela equação 2.49, com aproximações no modelo de primeiros vizinhos [85].

Uma característica muito interessante dos nanotubos de carbono é a presença de



singularidades, ou picos muito finos e intensos na densidade de estados eletrônicos, estes picos são conhecidos como singularidades de Van Hove (VHS) que são característicos em sistemas unidimensionais [80]. As linhas A, B e C, na figura 2.15(a), indicam as posições das VHS na curva de densidade de estados ocupados de um nanotubo semicondutor e A' indica a singularidade de Van Hove na DOS de um nanotubo metálico.

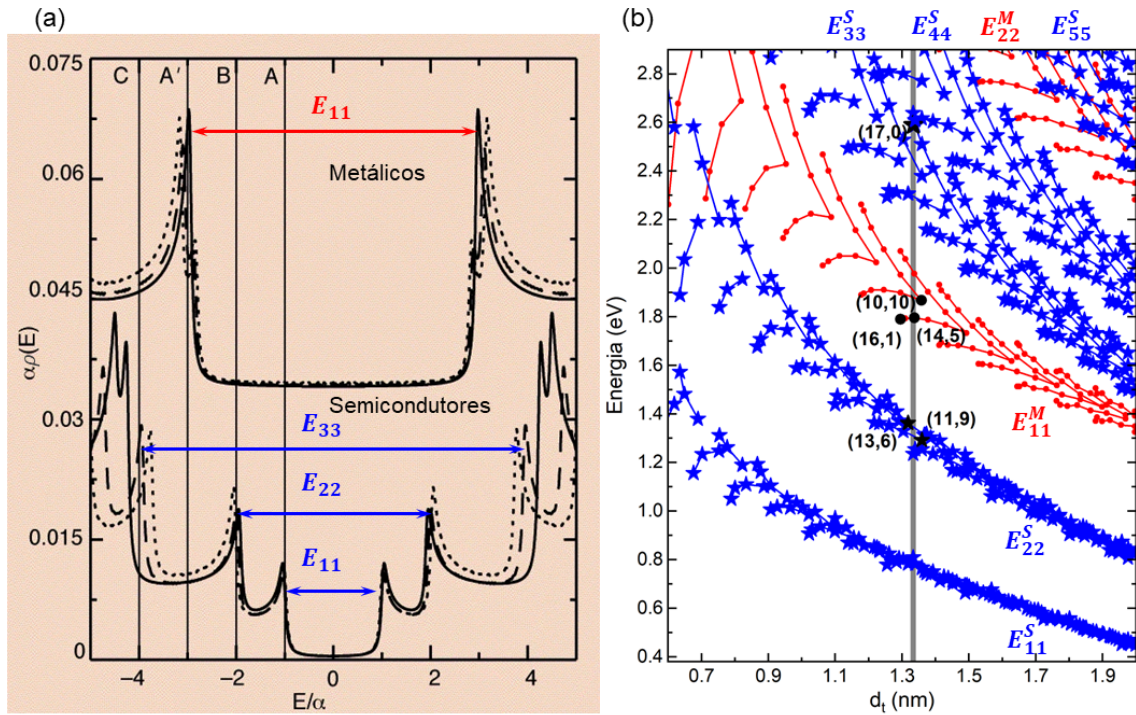


Figura 2.15: (a) Densidade de estados por átomo em função da energia em unidades de  $\alpha = \frac{70a_{cc}}{d_t}$ , calculada para três nanotubos semicondutores e três metálicos com diâmetros  $d_t$  similares, as curvas para os nanotubos metálicos apresentadas no gráfico foram elevadas de 0,03. O painel em rosa foi adaptado da referência [85]. (b) Representação da energia de transição entre as VHS em função do diâmetro dos SWCNT, a linha cinza indica o diâmetro médio dos nanotubos discriminados em preto no gráfico, cuja DOS se encontra no painel (a).

A densidade de estados no nível de Fermi é diferente de zero para SWCNT metálicos e zero para nanotubos semicondutores, o espaçamento entre o primeiro pico na DOS ocupados e o primeiro pico na densidade de estados desocupados, que denotamos por  $E_{11}$  na figura 2.15(a), corresponde à primeira energia de transição do SWCNT e é inversamente proporcional ao diâmetro,  $d_t$ . No caso dos nanotubos semicondutores  $E_{11}$  também equivale ao *band gap*.

A posição da primeira singularidade de van Hove para os diferentes nanotubos semicondutores não exibe dependência com  $(n, m)$  [85], como mostra a parte inferior no gráfico da figura 2.15(a), onde a curva contínua é a DOS para o nanotubo (17,0), a curva tracejada para (13,6) e pontilhada para o nanotubo (11,9), cujos diâmetros são

1,33 nm, 1,32 nm e 1,36 nm, respectivamente. As curvas representadas na parte superior da figura 2.15(a) são as DOS para três nanotubos metálicos: a curva contínua mostra a DOS para o nanotubo (10,10), a pontilhada para o nanotubo (16,1) e a tracejada para o nanotubo (14,5), seus diâmetros são 1,36 nm, 1,29 nm e 1,34 nm, respectivamente. No caso dos nanotubos metálicos já é possível observar uma diferença na posição da primeira singularidade de van Hove para os diferentes SWCNTs. O diâmetro médio para os nanotubos cuja DOS está representada na figura 2.15(a) é indicado pela linha cinza na figura 2.15(b).

A figura 2.15(b) mostra as energias das transições óticas admitidas para todos os possíveis  $(n, m)$ , ou seja, todos os SWCNTs, em função de seu diâmetro ( $d_t$ ), estas transições devem ser observadas mediante a incidência de luz polarizada ao longo do eixo dos nanotubos [82]. O resultado na figura 2.15(b) é chamado gráfico de Kataura por ter sido proposto em 1999 por Kataura *et. al.* [86]. Kataura mostrou que a diferença de energia entre os picos devido às singularidades de van Hove têm uma largura em energia  $E_{ii}$  para um determinado diâmetro e que essa largura aumenta com o aumento da energia [87]. Essa largura em energia é o que dá origem ao que se percebe como uma bifurcação nas energias de transição representadas na figura 2.15(b).

Os nanotubos semicondutores (17,0), (13,6) e (11,9) e metálicos (10,10), (16,1) e (14,5) tem suas energias de transição em função do diâmetro destacadas em preto na figura 2.15(b). Os dados representados pelas estrelas azuis são as energias de transição para nanotubos semicondutores e os pontos em vermelho para os SWCNT metálicos, as linhas que unem os pontos são guias que indicam o pertencimento a uma determinada família. As famílias englobam nanotubos cuja soma de seus índices, na forma  $2n + m$ , resulte em um mesmo valor, por exemplo os nanotubos (16,1), (14,5) e (15,3) são parte da família 33. As energias de transição são rotuladas por  $E_{ii}$ , onde o sub-índice  $i = 1, 2, 3, \dots$  indica a ordem da singularidade de Van Hove que dá origem à transição eletrônica e o sobrescrito S indica semicondutor e M metálico.

Quando a relação de dispersão de energia para os nanotubos de carbono é tratada em maiores detalhes, conclui-se que as posições das singularidades de van Hove na densidade de estados dos SWCNT dependem de  $(m, n)$  e que a largura em energia, mencionada anteriormente, é explicada pelo efeito de distorção trigonal nas bandas de energia. Essa distorção é observada na forma das curvas de equi-energia na zona de Brillouin do grafeno,

onde passam de contornos circulares concêntricos aos pontos K para uma forma quase triangular em torno dos pontos M [87], como mostra a figura 2.16(a). Essa distorção ocorre porque a dispersão nas bandas de energia não é linear ao se afastar do nível de Fermi [87].

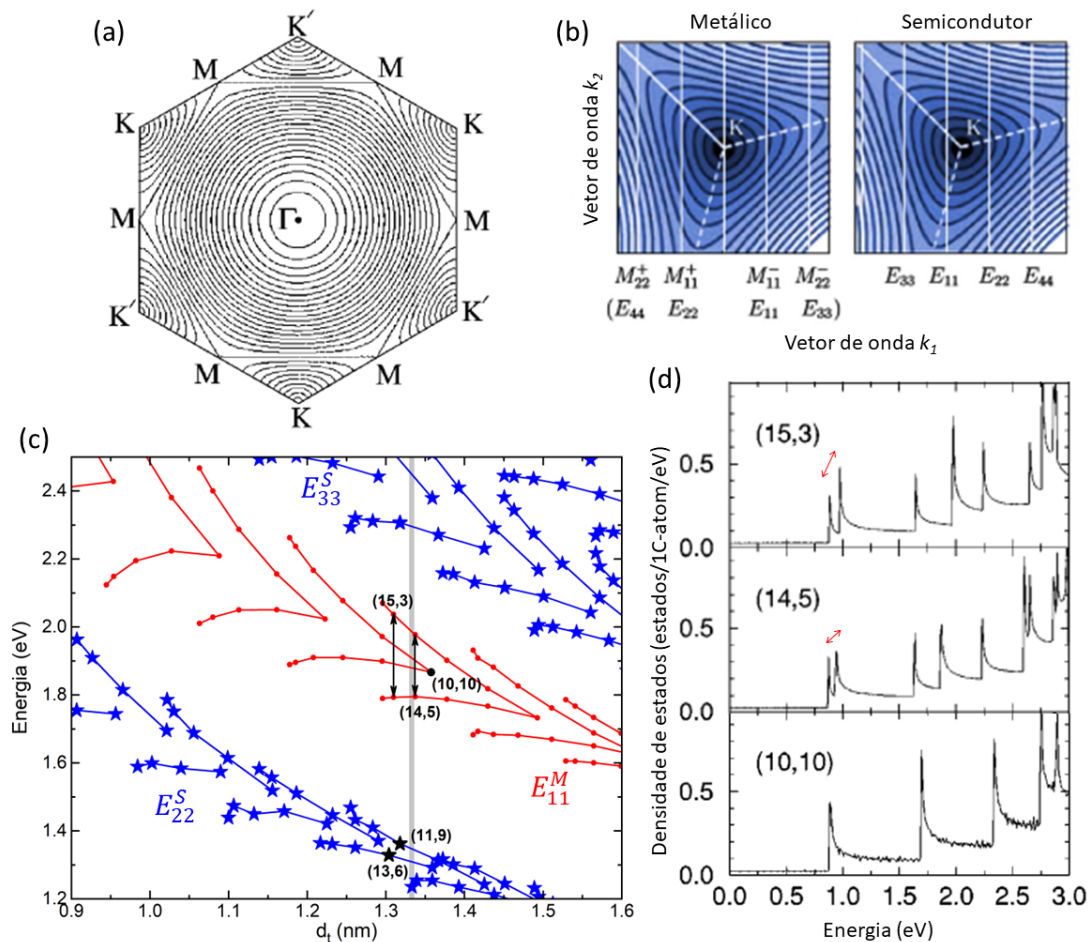


Figura 2.16: (a) Curvas de equi-energia na zona de Brillouin do grafite mostrando a distorção trigonal, figura adaptada de [87]. (b) Linhas de corte correspondentes a um nanotubo metálico tipo II e um semicondutor sobre o gráfico de contorno de energia próximo ao ponto K no grafeno. Figura adaptada de [88]. (c) Indicação do efeito de separação no pico da DOS no gráfico de Kataura. (d) Densidade de estados para diferentes nanotubos de carbono. Figura adaptada de [87].

Considerando a estrutura de bandas para os nanotubos de carbono obtidas através de cortes na estrutura do grafeno, como discutido na seção 2.3.1, a figura 2.16(b) mostra a assimetria entre os cortes à direita e à esquerda do ponto K para um nanotubo de carbono metálico tipo II e um nanotubo semicondutor. Cada linha se sobrepõe a diferentes superfícies de equi-energia de forma distinta.

Levando em conta esta deformação trigonal, juntamente com os efeitos da curvatura sobre a energia de interação entre os átomos vizinhos ( $\gamma_0$ ) e a assimetria entre as bandas de valência e de condução, obtém-se uma curva para a densidade de estados onde

se aprecia a separação em dois picos onde antes havia uma largura em energia [87]. As setas vermelhas na figura 2.16(d) indicam a separação do pico na densidade de estados para os nanotubos (15,3) e (14,5). A figura 2.16(c) mostra o efeito dessa separação no gráfico de Kataura para dois nanotubos metálicos “tipo II”, (15,3) e (14,5). E o nanotubo (10,10) que é metálico “tipo I” não apresenta esta divisão.

### 2.3.3 Nanotubos de carbono preenchidos

A ideia de preencher nanotubos de carbono com diferentes compostos, especialmente metais, para construir nanofios já era estudada desde antes de os nanotubos de parede única serem observados [89, 90]. Uma vez que a síntese de nanotubos de parede única (SWCNT) foi dominada, se tornou possível pleitear preenchê-los com toda a sorte de materiais, e com isso, a expectativa de observar novos fenômenos [91]. A cavidade dos nanotubos pode ser vista como um recipiente que serve como nanocapsula, ou nanoreator, onde os materiais inseridos, uma vez protegidos do meio exterior e em um ambiente altamente confinado, podem experimentar diferentes configurações estáveis, limites de estresse e deformação inéditos e novas possibilidades de estruturas cristalinas [92].

Os primeiros trabalhos com nanotubos de carbono de parede única preenchidos foram publicados em 1998 por Smith *et. al.* [93] em que observaram fulerenos dentro dos SWCNT e Green *et. al.* [94], em que sintetizaram nanocristais de rutênio no interior de nanotubos de parede única em solução. Desde então, encapsular moléculas orgânicas e inorgânicas em nanotubos de carbono, não é novidade e tanto a fabricação destes sistemas compostos, também chamados sistemas híbridos, quanto suas propriedades têm sido investigados por trabalhos experimentais e teóricos.

Três tipos de procedimentos têm sido mais utilizados para preencher o espaço interno dos nanotubos: o método *in situ*, em que tanto o enchimento quanto o nanotubo de carbono são produzidos em um processo de uma única etapa; o método químico, que aproveita procedimentos de química úmida simples e bem testados; e o método físico, onde o tubo é preenchido através de exposição prolongada a um material fundido [95]. Este último procedimento foi o utilizado para produzir as amostras de nanotubos de carbono estudadas nesta tese.

Pelo método físico as substâncias entram no tubo por meio de forças de capilaridade e em geral o quantidade de material que adentra os nanotubos é muito maior que por

métodos químicos, além disso, como este método não requer o uso de solventes o sistema híbrido resultante exibe menos contaminantes, no entanto pelos métodos químico e *in situ* uma gama mais ampla de materiais podem ser introduzidos nos nanotubos [95]. Estas variadas técnicas são possíveis graças a versatilidade e robustez dos nanotubos de carbono e podemos dizer que as combinações para produção de amostras de nanotubos preenchidos ainda está longe de seu limite.

Os trabalhos que investigam nanotubos preenchidos, em geral usam a nomenclatura X@CNT para o sistema híbrido, em que X é a espécie encapsulada e pode variar dentre átomos, moléculas e nanopartículas. Estas pesquisas têm sido motivadas pelo desafio de fabricar novos materiais, pelas complexas propriedades e inúmeras possibilidades de aplicações desses sistemas híbridos em nanoeletrônica, engenharia molecular, aplicações biomédicas ou como marcadores ópticos. Isso, porque propriedades eletroquímicas, condutividade elétrica, aspectos magnéticos, bem como respostas ópticas lineares e não lineares do nanotubo e da molécula encapsulada, podem ser modificadas, ou passar a existir, uma vez que sejam formados esses sistemas híbridos [96–101].

Além disso, o encapsulamento pode modificar a cinética de interação com o meio em que se encontra. Dessa forma o nanotubo pode atuar condicionando o acesso dos reagentes externos às moléculas, ou aos materiais, que o preenchem [92]. Em 2018 Yuba R. Poudel e Wenzhi Li, publicaram um artigo de revisão muito rico sobre as diferentes propriedades já identificadas em sistemas do tipo X@CNT [102].

Dentre as várias vantagens e propriedades excepcionais observadas ao encapsular moléculas e outros materiais em nanotubos de carbono, existem muitos desafios. Por exemplo, a conformação das espécies encapsuladas pode depender da quiralidade dos tubos e de outros parâmetros nos processos de encapsulamento. A cinética, a termodinâmica e as reações químicas que ocorrem em nanoescala, são processos que não estão totalmente esclarecidos. Com isso é possível dizer que esta área ainda carece de um exaustivo estudo dos parâmetros envolvidos no preenchimento de SWNTs na direção de otimizar a produção e aplicação destes sistemas híbridos [102].

## Capítulo 3

# Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman é uma ferramenta de reconhecimento, capaz de descrever propriedades dos sistemas a nível molecular e aplicada em diversas áreas de pesquisa. O fenômeno que deu origem a essa poderosa ferramenta foi observado inicialmente por Chandrasekhara Venkata Raman que o chamou “*A new radiation*”<sup>1</sup>. Sua observação indicava que a luz quando espalhada por um meio transparente, dava origem a uma pequena porcentagem espalhada com frequências diferentes da luz incidente. Em seu trabalho de divulgação do fenômeno, publicado em 1928, Raman diz que em seus experimentos junto com Seshagiri Rao desde 1921, apareceram indicações de um novo fenômeno que se recusava adequar às noções pré-concebidas por seus investigadores. Ainda que a busca por compreender os fenômenos de espalhamento se estendera por anos desde a observação do fenômeno de fluorescência [103].

Na época da descoberta do fenômeno, ao longo da terceira década do século XX, a luz do sol foi a fonte da energia de excitação utilizada, a luz espalhada era dispersa por um prisma de quartzo<sup>2</sup> e os espectros resultantes eram impressos em placas fotográficas. Ainda assim, o fenômeno foi experimentado por Raman em cerca de 80 materiais transparentes, dentre líquidos, gases e sólidos [103]. Com o avanço da tecnologia em produção de fontes de luz, como o laser, e o aparecimento de detectores fotoelétricos mais eficientes, o fenômeno Raman passou a ser uma técnica de caracterização disponível comercialmente [104].

Ao explicar o fenômeno, C. V. Raman sugere que as moléculas no material absorviam parte dos quanta de energia incidente espalhando o restante [103]. Essa absorção se

---

<sup>1</sup>A tradução para a expressão entre aspas seria Uma nova radiação.

<sup>2</sup>Os primeiros espectros foram obtidos com um pequeno espectrógrafo de quartzo produzido pela empresa Adam Hilger.

deve ao movimento de vibração das moléculas e portanto a espectroscopia Raman fornece informações sobre características vibracionais do material envolvido. Assim sendo, o espectro Raman expressa a frequência vibracional ( $\nu$ ) como um deslocamento da frequência da luz incidente [104].

Nesta tese, e na maior parte dos trabalhos em espectroscopia vibracional na literatura, a palavra frequência é sinônimo de número de onda, portanto é necessário esclarecer esta convenção: para uma radiação eletromagnética com o comprimento de onda  $\lambda$ , a frequência é dada por,  $\nu = \frac{c}{\lambda}$ , onde  $c$  é a velocidade da luz. O número de onda é definido como  $\nu = \frac{v}{c}$  e, portanto,  $\nu = \frac{1}{\lambda}$ , que tem como unidade de medida  $\text{cm}^{-1}$  [104] e pode ser entendido como oscilações por centímetro, enquanto  $v$  é entendida como oscilações por segundo.

### 3.1 Espalhamento Raman Clássico

Para fazer uma descrição molecular do efeito Raman, podemos dizer que este se deve à interação entre a nuvem eletrônica nas moléculas e o campo elétrico da luz incidente, e se manifesta quando a nuvem eletrônica espalha a luz com frequência diferente da luz incidente. Na descrição clássica do espalhamento Raman em um sólido, pode se dizer que o material é excitado ocasionando um espalhamento devido à vibração dos átomos neste sólido.

Em mais detalhes, considere a energia de excitação como uma luz monocromática com frequência  $\omega$  e vetor de onda  $\vec{k}$ , cujo campo elétrico pode ser descrito por uma onda plana que se propaga no espaço com a seguinte forma:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{k}, \omega) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t). \quad (3.1)$$

Ao incidir sobre um meio infinito com suscetibilidade elétrica  $\overleftrightarrow{\chi}$ , a radiação, cujo campo elétrico é dado por  $\vec{E}(\vec{r}, t)$ , provoca uma resposta em termos da polarização do meio,  $\vec{P}$ . E a equação que descreve esta interação é

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \overleftrightarrow{\chi} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t). \quad (3.2)$$

Para o caso em que o meio é isotrópico e se encontra a uma temperatura finita, a suscep-

tibilidade pode ser representada por um escalar,  $\chi$ , e a polarização oscila com frequência e vetor de onda idênticos ao da radiação incidente [105].

No entanto, a susceptibilidade sofre flutuações em função dos deslocamentos atômicos  $\vec{Q}$ , que por sua vez são atribuídos aos fônons na estrutura. O deslocamento dos átomos na rede do material, pode ser expresso como [105]:

$$\vec{Q}(\vec{r}, t) = \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t), \quad (3.3)$$

onde  $\vec{q}$  e  $\omega_0$  são, respectivamente, o vetor de onda e a frequência do fônon que ocasiona a variação em  $\chi$ .

Considerando um aproximação adiabática para  $\chi$ , ou seja, sob a condição de que a frequência do campo elétrico que a define,  $\omega$ , é muito maior que a frequência das flutuações às quais está sujeita,  $\omega_0$ , assumimos que a susceptibilidade seja função dos deslocamentos da rede. E como normalmente a amplitude das vibrações descritas por  $\vec{Q}(\vec{q}, \omega_0)$  à temperatura ambiente, são pequenas comparadas à constante de rede da estrutura, podemos expandir  $\chi$  como uma série de Taylor em  $\vec{Q}$ ,

$$\chi(\vec{k}, \omega, \vec{Q}) = \chi_0 + \left( \frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{r}, t) + \dots, \quad (3.4)$$

onde  $\chi_0$  é a susceptibilidade elétrica do meio na ausência de flutuações e o segundo termo representa a variação na susceptibilidade devido aos fônons na rede [105].

Com isso a equação 3.2 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\vec{P}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \varepsilon_0 \chi_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \varepsilon_0 \left( \frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t) + \dots = \vec{P}_0(\vec{r}, t) + \vec{P}_{\text{ind}}(\vec{r}, t, \vec{Q}) + \dots, \quad (3.5)$$

onde  $\vec{P}_0(\vec{r}, t)$  vibra com a mesma frequência da luz incidente, dando origem ao espalhamento elástico, também chamado de espalhamento Rayleigh. Os termos que se seguem carregam informação sobre o espalhamento inelástico, que envolvem uma pequena transferência de energia. Em particular, o segundo termo,

$$\vec{P}_{\text{ind}}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \varepsilon_0 \left( \frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{r}, t) \vec{E}_0(\vec{k}, \omega) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t), \quad (3.6)$$

é a polarização induzida pelas vibrações da rede. Substituindo a equação 3.3 em 3.6 e



rearranjando os cossenos obtemos [105]:

$$\begin{aligned} \vec{P}_{\text{ind}} = & \varepsilon_0 \left( \frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \vec{E}_0(\vec{k}, \omega t) \frac{1}{2} \cos [(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega + \omega_0)t] \\ & + \varepsilon_0 \left( \frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \vec{E}_0(\vec{k}, \omega t) \frac{1}{2} \cos [(\vec{k} - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega - \omega_0)t], \end{aligned} \quad (3.7)$$

a radiação produzida pelo primeiro termo da polarização induzida é conhecida como luz espalhada anti-Stokes e o segundo termo na equação 3.7 produz o chamado espalhamento Stokes [105]. Note que o vetor de onda do espalhamento no caso Stokes é  $\vec{k}_S = (\vec{k} - \vec{q})$ , em que a luz é espalhada com uma frequência  $\omega_S = (\omega - \omega_0)$ . No espectro Raman este desvio dá origem a um pico com frequência menor que a luz incidente. E no caso anti-Stokes, o vetor de onda da luz espalhada é  $\vec{k}_{aS} = (\vec{k} + \vec{q})$  e a luz é espalhada com frequência maior que a luz incidente,  $\omega_{aS} = (\omega + \omega_0)$ .

A figura 3.1(a) mostra o espectro Raman para moléculas de tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), exemplificando os espalhamentos Stokes e anti-Stokes. Como tanto o deslocamento para frequências mais baixas quanto o deslocamento para frequências mais altas, fornecem a mesma informação, é costume medir apenas o lado Stokes do espectro já que a intensidade do espalhamento é maior [104]. O espalhamento anti-Stokes ocorre em função de um ganho de energia ao interagir com o material, sendo assim está condicionado à população de fônons existente na amostra. Enquanto o espalhamento Stokes sucede como consequência de uma perda de energia ao interagir com a rede, ou seja, está condicionado à criação de fônons e portanto não depende de sua distribuição na amostra. O espalhamento anti-Stokes apresenta menor intensidade porque existe uma menor probabilidade de ganhar energia da rede do que de perder energia ao interagir com a rede.

que por sua vez se deve à necessidade de haver uma população de fônons disponíveis na amostra. Em comparação com o espalhamento Stokes que depende da criação de fônons e portanto, não .

A figura 3.1(b) é um esquema para os processos de espalhamento Raman considerando os estados eletrônicos e vibracionais de uma molécula idealizada. No processo 1, para o qual o deslocamento Raman é nulo, as moléculas no estado fundamental, absorvem a energia de excitação com frequência  $\omega$  indo para um estado intermediário virtual e em seguida decaem para o mesmo estado inicial, emitindo fótons com a mesma energia incidente. No espalhamento Stokes as moléculas excitadas por  $\omega$  decaem para um estado

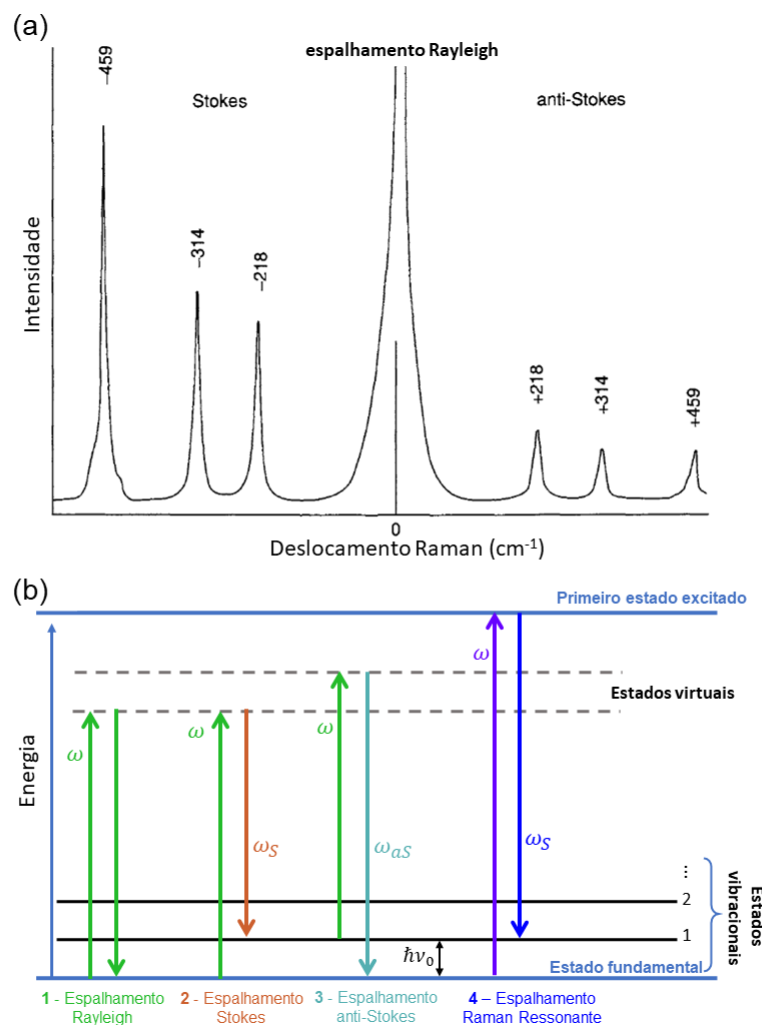


Figura 3.1: (a) Espectro de espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes para o  $\text{CCl}_4$ . Figura adaptada da referência [104]. (b) Representação dos processos de espalhamento Raman considerando os estados vibracionais de uma molécula.

vibracional com energia diferente do estado inicial, no processo 2, mostrado na figura 3.1(b), o estado final tem energia  $\hbar\nu_0$  maior que estado inicial e a frequência do fóton emitido,  $\omega_S$ , é menor que a energia de excitação. O processo 3 considera uma molécula num estado vibracional excitado que absorve um fóton de frequência  $\omega$  indo para um estado intermediário e ao decair vai para o estado fundamental, de forma que o fóton espalhado tem frequência  $\omega_{aS}$ , maior que a frequência de excitação. O processo 4, chamado Raman ressonante, considera um espalhamento Stokes em que a energia de excitação é tal que as moléculas são excitadas para o primeiro estado eletrônico. E nesse caso dizemos que as moléculas estão em situação de ressonância com a energia de excitação.

As mesmas considerações são válidas para sólidos, ainda que os níveis de energia não possam ser representados com a mesma simplicidade. Em cada processo de espalha-

mento considerado, o momento e a energia se conservam, ou seja, o vetor de onda e a frequência são conservados, de forma que em um processo envolvendo uma energia incidente com vetor de onda  $\vec{k}$  e um fônon com vetor de onda  $\vec{q}$ , o vetor de onda espalhado deve ser  $\vec{k}_s = \vec{k} \pm \vec{q}$ , onde o sinal positivo se refere a um fônon aniquilado e o sinal negativo a um fônon criado na rede [105]. No entanto, de acordo com a aproximação adiabática feita ao definir a variação da susceptibilidade<sup>3</sup>, a frequência de excitação é muito maior que frequência do fônon ( $\omega \gg \omega_0$ ), e com isso  $\vec{k} \gg \vec{q}$ , então uma primeira condição para que um fônon seja observado no espalhamento Raman é  $q \approx 0$ . Esta aproximação é válida para os fônons que participam do espalhamento de primeira ordem, onde somente um fônon está envolvido no processo. Um espalhamento de segunda ordem, envolvendo dois fônons, ou um fônon e um defeito, com vetores de onda  $\vec{q}_1$  e  $\vec{q}_2$ , por exemplo, deve obedecer a condição correspondente:  $q_1 + q_2 \approx 0 \rightarrow q_1 \approx -q_2$ .

A intensidade do espalhamento Raman pode ser calculada a partir da média temporal da potência irradiada devido à polarização, dada pela equação 3.7, por unidade de ângulo sólido. Essa intensidade deve ser calculada para cada um dos modos vibracionais, com vetor de onda  $\vec{q}$ , e depende da polarização da radiação espalhada  $\hat{e}_s$ , podendo ser obtida como  $|\vec{P}_{\text{ind}} \cdot \hat{e}_s|^2$ . Considerando  $q \approx 0$  a intensidade espalhada, será proporcional a:

$$I_s \propto \left| \hat{e}_i \cdot \left( \frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\omega_0) \cdot \hat{e}_s \right|^2, \quad (3.8)$$

onde  $\hat{e}_i$  indica a polarização da luz incidente e  $\chi$  pode ser considerado um número complexo [105].

Definindo um vetor unitário  $\hat{Q}_0 = \frac{\vec{Q}(\omega_0)}{|\vec{Q}|}$ , dentro do módulo da equação 3.8, a contribuição da susceptibilidade para a intensidade de espalhamento Raman pode ser aglutinada em um tensor de ordem 2, com componentes complexas,  $\mathcal{R}$ , conhecido como tensor Raman,

$$\mathcal{R} = \left( \frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \hat{Q}_0. \quad (3.9)$$

O tensor Raman depende da simetria da estrutura cristalina em estudo e da simetria das vibrações que ocasionam o espalhamento, uma vez que é função de suas derivadas. Note que um modo vibracional caracterizado por um vetor de onda  $\vec{q}$  é ativo em Raman, se

<sup>3</sup>Condição que permite obter a equação 3.4. Esta aproximação é experimentalmente razoável, considere como exemplo que a menor energia de excitação utilizada nesta tese é igual a 1,37 eV e a energia do fônon mais energético, correspondente à banda G, é quase sete vezes menor, igual a 0,1997 eV.

uma das componentes do tensor de polarizabilidade se altera com relação a posição de equilíbrio durante a vibração [106], ou seja, se  $\left(\frac{\partial \chi}{\partial Q}\right)_0 \neq 0$ .

Finalmente podemos reescrever a relação de proporcionalidade em 3.8 da seguinte forma:

$$I_s \propto |\vec{e}_i \cdot \mathcal{R} \cdot \vec{e}_s|^2, \quad (3.10)$$

esta equação nos diz que a intensidade do espalhamento Raman depende intrinsecamente de uma configuração das polarizações da luz incidente  $\vec{e}_i$  e espalhada  $\vec{e}_s$ , de forma que o produto vetorial em 3.10 seja não nulo [105].

## 3.2 Teoria Quântica para o espalhamento Raman

Todos os processos de espalhamento de luz incluem a destruição de um fóton incidente com frequência  $\omega$  e a criação de um fóton espalhado com frequência  $\omega_s$ , são processos ditos transições radiativas de segunda ordem. Por outro lado os processos de absorção e emissão provêm de transições radiativas de primeira ordem [107]. O processo de espalhamento Raman que descrevemos nesta seção, é um processo de espalhamento dito de terceira ordem, já que além de espalhar um fóton com frequência  $\omega_s$ , se cria ou se aniquila um fônon na rede do material.

Para definir os parâmetros no espalhamento de luz, vamos considerar que uma luz polarizada, composta por ondas eletromagnéticas se propagando por meio dos campos,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(kz - \omega t) \text{ e } \vec{B} = \vec{B}_0 \cos(kz - \omega t), \quad (3.11)$$

incide sobre um átomo de um material semiconductor, que adquire um momento de dipolo  $\vec{p}$ . Levando em conta que nos experimentos de espalhamento Raman, as dimensões atômicas são muito inferiores ao comprimento de onda da luz incidente, podemos considerar que  $z = 0$ . Com isso a maior contribuição para o hamiltoniano da interação, se deve à energia potencial da radiação espalhada pelo dipolo elétrico oscilante imerso no campo elétrico da luz de excitação, que pode ser escrito como  $\hat{H}_s = \vec{p} \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega t)$  [107].

No contexto de uma teoria de perturbação dependente do tempo, o espalhamento de luz pela matéria é descrito por uma taxa de transição entre dois estados quaisquer  $|i\rangle$

e  $|f\rangle$ , com energias  $\hbar\omega_i$  e  $\hbar\omega_f$ , respectivamente, que é dada pela regra de ouro de Fermi,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_f |\langle f | \hat{H}_s | i \rangle|^2 \delta(\omega_f - \omega_i), \quad (3.12)$$

onde  $\frac{1}{\tau} = \frac{|P(t)|^2}{t}$  e  $|P(t)|^2$  é a probabilidade de ocorrer o evento que leva o sistema do estado  $|i\rangle$  para o estado  $|f\rangle$ , depois de um tempo  $t$  [107]. A função delta de Dirac é definida como,

$$\delta(\omega_f - \omega_i) = \frac{2}{\pi} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\text{sen}^2 \left[ \frac{1}{2}(\omega_f - \omega_i)t \right]}{(\omega_f - \omega_i)^2 t}, \quad (3.13)$$

onde se considera a validade para tempos muito maiores que o inverso da frequência da luz incidente,  $t \gg 1/\omega$ . É preciso que fique claro que a função delta tem significado físico apenas quando sua variável é integrada, e portanto, a soma sobre  $f$  na equação 3.12 deve ser interpretada estritamente como uma integral sobre uma faixa contínua de estados finais possíveis [107].

As contribuições para a intensidade em um espalhamento Raman se devem à luz irradiada pelo momento de dipolo e são obtidas uma vez que descrevemos o Hamiltoniano  $\hat{H}_s$ , suas funções de estado e autovalores, para um processo de espalhamento especificado. Contudo que as interações no espalhamento sejam suficientemente fracas, a ponto de serem consideradas perturbativamente, o Hamiltoniano total pode ser escrito como:

$$\mathcal{H} = \hat{H}_m + \hat{H}_r + \hat{H}_s, \quad (3.14)$$

onde  $\hat{H}_m$  é o hamiltoniano que descreve o meio,  $\hat{H}_r$  descreve a radiação e finalmente

$$\hat{H}_s = \hat{H}_{er} + \hat{H}_{ep}, \quad (3.15)$$

que é considerado uma perturbação, descreve a interação entre os elétrons e a radiação,  $\hat{H}_{er}$ , e entre os elétrons e fônons no material  $\hat{H}_{ep}$ .

Considerando o formalismo quântico, o processo de espalhamento Raman de primeira ordem, ou seja, o processo Raman que envolve somente um fônon, ocorre em três etapas que são esquematizadas na figura 3.2. Neste esquema, conhecido como diagrama de Feynman, os fótons são representados pelas ondas senoidais. A seta na terminação das ondas indica se estão saindo ou entrando em um determinado vértice, o que equivale a in-

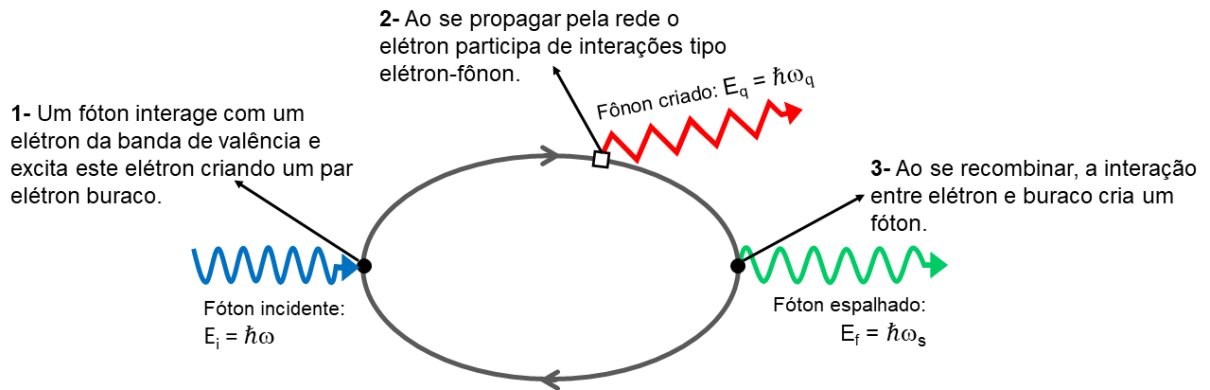


Figura 3.2: Descrição das interações e símbolos utilizados no diagrama de Feynman para representar um possível espalhamento Raman. Os vértices, representados pelos círculos e quadrado, correspondem às interações. As setas curvas, representadas em cinza, indicam a existência de um par elétron-buraco. O tempo é representado no eixo horizontal. O momento e energia se conservam ao considerar o diagrama como um todo.

dicar se estão sendo respectivamente, aniquiladas ou criadas neste dado vértice. Um fônon é representado pela onda triangular, da mesma forma a seta indica se este é aniquilado (entrando no vértice), ou se é criado (saindo do vértice). As setas curvas representadas em cinza na figura indicam a existência de um par elétron-buraco, ou éxciton.

Antes da interação **1**, o sistema representado na figura 3.2 se encontra em um estado  $|i\rangle$ , onde existe apenas um fóton. Mediante a interação **1** o sistema vai para um estado  $|a\rangle$ , onde um éxciton é criado no material. Devido à interação **2** um fônon é criado e o estado passa a ser  $|b\rangle$ , onde o par elétron-buraco coexiste com o fônon na rede. Como consequência da interação **3**, em que ocorre a recombinação entre elétron e buraco criando um fóton, o sistema passa para o estado final  $|f\rangle$ . O fóton é criado com energia menor que o fóton no estado  $|i\rangle$ . A este último, chamamos fóton espalhado.

Valendo-se das informações obtidas pelo diagrama de Feynman de cada evento permitido é possível generalizar a regra de ouro de Fermi para o processo de espalhamento em questão [107], ou seja, onde os estados  $|i\rangle$  e  $|f\rangle$  são conectados por diferentes estados intermediários e a criação de um fônon.

Levando em conta as três interações descritas na figura 3.2 a intensidade de interesse pode ser calculada considerando a teoria de perturbação de terceira ordem [105], já que o processo de espalhamento considera três vértices. Com isso a taxa de transições

para o espalhamento Raman anteriormente descrito, tem a seguinte forma [107]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_f \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{er} | b \rangle \langle b | H_{ep} | a \rangle \langle a | H_{er} | i \rangle}{(\hbar\omega_a - \hbar\omega_i)(\hbar\omega_b - \hbar\omega_i)} \right|^2 \delta(\omega_f - \omega_i), \quad (3.16)$$

onde a função delta impõe a conservação de energia entre os estados inicial e final, ao passo que a energia dos estados intermediários não tem restrição.<sup>4</sup>

Considera-se que o sistema passa pelos estados intermediários,  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$ , de forma virtual, ou seja, não requer que a energia seja conservada em cada processo, mas sim na totalidade entre o estado inicial e final. Os termos de energia no denominador restringem a contribuição para o espalhamento aos estados  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$ , cujas energias diferem suficientemente da energia inicial [107].

A ordem temporal para os eventos representados na figura 3.2 é da esquerda para a direita, contudo existem mais cinco combinações possíveis destes eventos de forma reordenada que contribuem para o espalhamento Raman. A magnitude dos outros termos de interação normalmente decaem muito rápido de forma que somente o termo contribuinte de ordem mais alta para um determinado processo radiativo precisa ser mantido. Além disso o termo dentro do módulo na equação 3.16 corresponde a uma generalização da Regra de ouro de Fermi, que considera as contribuições de todos os possíveis estados virtuais. Mais detalhes sobre estas contribuições podem ser encontrados no capítulo 7 da referência [105] e no capítulo 8 da referência [107].

Os estados são representados por kets da forma  $|n_l, n_s, m, \psi\rangle$ , onde  $n_l$  e  $n_s$  são os números de fótons incidentes e espalhados, respectivamente,  $m$  é o número de fônons e  $\psi$  é o estado em que se encontra o elétron. As energias são definidas para o sistema em função das frequências dos fótons incidentes e espalhados,  $\omega$  e  $\omega_s$ , respectivamente e para o fônon  $\omega_q$ . Quanto ao elétron, considere que inicialmente sua energia é igual a da banda de valência  $E^v$  e ao ser excitado vai para a banda de condução  $E^c$  e no fim da interação volta ao estado inicial  $\psi_0$  e energia  $E^v$ , dessa forma obtém-se informação sobre o sistema próximo à energia de ressonância, que corresponde ao caso que se deseja investigar neste

---

<sup>4</sup>Note que ao considerar a regra de ouro de Fermi todos os processos que levam o sistema do estado  $|i\rangle$  para o estado  $|f\rangle$  devem ser considerados. Com isso as transições ditas de primeira ordem consistem nos processos de absorção e emissão e não estão descritas na equação 3.16. Os processos de espalhamento consistem em transições indiretas de ordem superior, por meio de estados intermediários. O espalhamento Raman e a fluorescência são considerados processos de segunda ordem [107].

trabalho. Os estados e as respectivas energias são dados por:

$$\begin{aligned}
|i\rangle &= |n_l, 0, m, \psi_0\rangle; E_i = \hbar\omega_i = n_l\hbar\omega + m\hbar\omega_q + E^v, \\
|a\rangle &= |n_l - 1, 0, m, \psi_e\rangle; E_a = \hbar\omega_a = (n_l - 1)\hbar\omega + m\hbar\omega_q + E^c, \\
|b\rangle &= |n_l - 1, 0, (m \pm 1), \psi_e\rangle; E_b = \hbar\omega_b = (n_l - 1)\hbar\omega + (m \pm 1)\hbar\omega_q + E^c, \\
|f\rangle &= |n_l - 1, 1, (m \pm 1), \psi_0\rangle; E_f = \hbar\omega_f = (n_l - 1)\hbar\omega + (m \pm 1)\hbar\omega_q + \hbar\omega_s + E^v.
\end{aligned} \tag{3.17}$$

É importante observar que em nanoestruturas que apresentam um confinamento quântico para o vetor de onda, como as estudadas nesta tese, existe uma discretização para as bandas de energia, limitando as escolhas de energias possíveis para os elétrons, como foi discutido no capítulo 2. No caso de um sólido, estas energias  $E^c$  e  $E^v$  são os limites de um contínuo de energias possíveis. Uma transição entra a primeira banda de valência e a primeira banda de condução nas nanofitas de grafeno pode ser denotada por  $E_{11}$  e está associada ao primeiro éxciton nestas nanoestruturas [108, 109].

Substituindo as energias atribuídas aos estados, descritos em 3.17, na expressão 3.16 para o espalhamento Raman, a taxa de transição resulta em:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar^3} \sum_{n_s} \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{er} | b \rangle \langle b | H_{ep} | a \rangle \langle a | H_{er} | i \rangle}{(-\hbar\omega + E^c - E^v)(-\hbar\omega \pm \hbar\omega_q + E^c - E^v)} \right|^2 \delta(-\hbar\omega \pm \hbar\omega_q + \hbar\omega_s), \tag{3.18}$$

onde para remover a função delta, basta somar as contribuições de todos os  $n_s$  fônons espalhados. Pela definição dessa função, dada na equação 3.13, essa soma deve ser igual a um. Note ainda que ao fazer  $-\hbar\omega \pm \hbar\omega_q = -\hbar\omega_s$  na função delta de Dirac se seleciona exatamente a contribuição desejada. Com isso, e fazendo as substituições  $E_g = E^c - E^v$  e  $\hbar\omega = E_l$ , obtém-se:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar^3} \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{er} | b \rangle \langle b | H_{ep} | a \rangle \langle a | H_{er} | i \rangle}{(E_l - E_g)(E_l \pm \hbar\omega_q - E_g)} \right|^2, \tag{3.19}$$

onde  $E_g$  é a energia de transição entre a banda de valência e de condução, chamada *band gap* e a energia de excitação devido ao laser é  $E_l$ . O sinal positivo em  $\pm\hbar\omega_q$  corresponde a um fônon aniquilado e o sinal negativo a um fônon criado.

Observe que na situação de ressonância, ou seja, quando a energia de excitação  $E_l$  é igual a energia da transição  $E_g$  e também para energias de excitação  $E_l = \mp\hbar\omega_q + E_g$ , a equação 3.19 diverge. Esta divergência não corresponde à situação física observada, isso



pode ser evitado considerando que as interações tem um tempo de vida,  $\epsilon$ , diferente de zero. Para considerar esse tempo de vida na taxa de transição, atribuí-se aos estados  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$  uma energia complexa  $-i\Gamma$ , onde  $\Gamma$  é chamada constante de amortecimento e sua relação com o tempo de vida é dada por:  $\Gamma = \frac{\hbar}{\epsilon}$  [105].

A taxa de transição mensurável para o espalhamento Raman ressonante, considerando o espalhamento stokes, também chamada de seção de choque para o espalhamento, é dada por:

$$I \propto \frac{V}{\tau} = A \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{er} | b \rangle \langle b | H_{ep} | a \rangle \langle a | H_{er} | i \rangle}{(E_l - E_g + i\Gamma)(E_l - E_g - E_q + i\Gamma)} \right|^2, \quad (3.20)$$

onde  $V$  é o volume que contém a radiação espalhada e  $A$  é uma constante. A contribuição para diferentes modos de vibração pode ser obtida somando-se as parcelas devido a diferentes fônons,  $qs$  [107].

### 3.3 Espectro Raman de nanoestruturas de carbono

Na figura 3.3 podemos comparar os espectros Raman para uma monocamada de grafeno (a), uma amostra de nanotubos de carbono de parede única - SWCNT (b) e uma amostra de nanofitas de grafeno com 7 átomos de largura - 7AGNR (c). Como as duas últimas estruturas podem ser obtidas a partir da primeira é de se esperar que algumas de suas bandas características se mantenham. Que é o caso da banda G, observada em  $1581 \text{ cm}^{-1}$  no espectro do grafeno, nos nanotubos de carbono a banda G se divide em até seis picos, o mais intenso indicado por G na figura 3.3(b), tem frequência em  $1587 \text{ cm}^{-1}$  e o pico logo a sua direita indicado por G-, em  $1562 \text{ cm}^{-1}$  e a separação entre estes dois picos aumenta de acordo com que o diâmetro dos nanotubos diminui. No espectro mostrado na figura 3.3(c), característico das nanofitas 7AGNR, a banda G é observada em  $1608 \text{ cm}^{-1}$ , contudo é previsto que ocorra também uma banda G- [50], a qual assumimos que seja o pico com frequência em  $1589 \text{ cm}^{-1}$ .

A banda G se deve à vibração dos átomos de carbono em uma rede hexagonal ao longo do plano, que se deve ao fônon no ponto  $\Gamma$  que é degenerado para os ramos de fônons totalmente simétricos LO e TO. A divisão observada nessa banda no espectro Raman para os nanotubos de carbono, figura 3.3(b) se deve à quebra na simetria de translação com relação ao grafeno, ao enrolar o tubo, que elimina a degenerescência. O mesmo ocorre ao cortar as nanofitas de grafeno, contudo essa divisão na banda G não é tão clara no

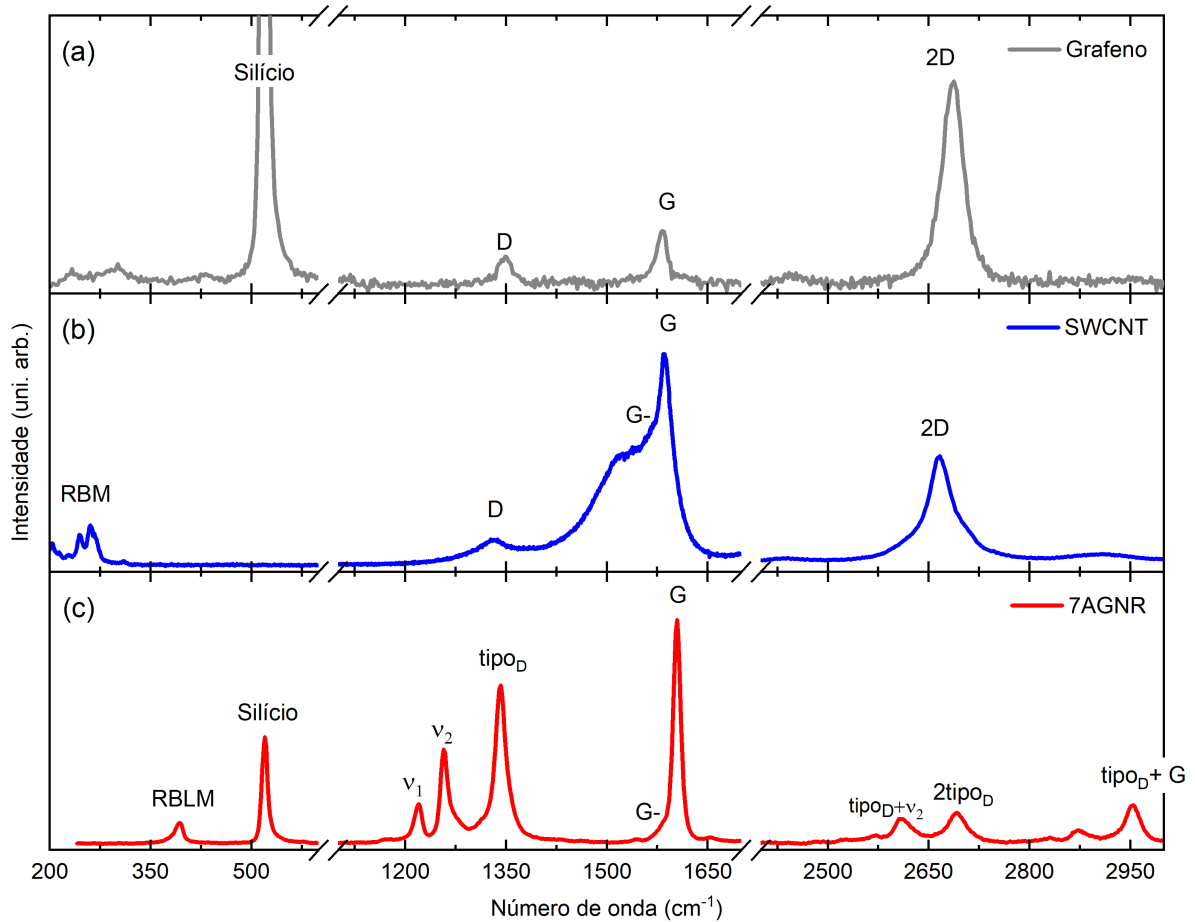


Figura 3.3: Comparação entre os espectros Raman obtidos para uma monocamada de grafeno CVD depositada sobre  $\text{SiO}_2$  (a), uma amostra em pó de nanotubos de carbono de parede única - SWCNT, tipo HiPco (b) e uma amostra de nanofitas de grafeno com 7 átomos de largura - 7AGNR, depositada sobre  $\text{SiO}_2$  (c). Os espectros foram obtidos com energia de excitação em 2,41 eV.

espectro Raman das 7AGNR, mostrado na figura 3.3(c).

A banda D no grafeno se deve aos fônons TO em torno do ponto K da zona de Brillouin, que são ativados por um processo de dupla ressonância entre vales, intermediado por defeitos [110]. Essa banda é altamente dispersiva com a energia de excitação, dado que os defeitos podem assumir vetores de onda com valores em um intervalo praticamente contínuo. A banda D também é observada nos espectros Raman de nanotubos de carbono. No entanto, as bandas observadas no espectro Raman das nanofitas de grafeno com frequências próximas a  $1350 \text{ cm}^{-1}$ , não são dispersivas e podem ser associadas à dobra da zona de Brillouin na dispersão de fônons, como descrito na seção 2.2.2. Onde diferentes fônons podem ser ativados devido ao confinamento quântico imposto aos vetores de onda na estrutura das nanofitas. Especialmente em GNR com largura dada por poucos átomos, como é o caso das amostras estudadas nessa tese.

A banda 2D é o sobretom da banda D nas estruturas de grafeno e no caso das nanofitas, podemos observar os sobretons devido às combinações dos fônons com frequências entre 1200 e 1650  $\text{cm}^{-1}$ . No espectro das 7AGNR é possível observar ainda um modo em 2007  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuído a uma combinação da banda G com a banda RBLM, contudo a intensidade deste pico é bastante inferior aos demais modos de segunda ordem.

Na seção 2.2.2 explicamos a origem do modo RBLM nas nanofitas de grafeno e sua relação com a largura dessas nanoestruturas. O modo RBM (sigla devido à expressão em inglês *radial breathing mode*) nos nanotubos de carbono se deve a vibração na direção radial. Como o movimento de expansão e contração do diâmetro se assemelha ao movimento de respiração, daí provém o nome: modo de respiração radial. A relação entre a frequência relativa ao modo RBM observada no espectro Raman e o diâmetro do nanotubo é a seguinte:

$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{A}{d_t} + B, \quad (3.21)$$

onde  $d_t$  é o diâmetro desta nanoestrutura, A e B são parâmetros relacionados com as condições do meio em que se encontram os nanotubos.

A bandas denominadas RBM e RBLM são características exclusivas dos nanotubos e nanofitas de grafeno, respectivamente, e nos dão informações sobre as dimensões destas nanoestruturas na direção de confinamento.

Na figura 3.3(b) por exemplo, podem ser vistas pelo menos 4 bandas atribuídas aos modos de respiração radial, indicação de que existe mais de uma espécie de nanotubo na amostra. E no espectro para a nanofita, figura 3.3(c), apenas um modo tipo respiração radial é observado e, portanto, apenas um tipo de nanofita compõe esta amostra.

Em situações de ressonância, a intensidade dos modos RBM e RBLM depende fortemente da energia de excitação e portanto o espectro Raman em torno de suas frequências, para estas nanoestruturas é diferente para distintas energias de excitação. Com isso a relação entre a intensidade de um determinado modo de vibração no espectro Raman, como função da energia de excitação, segundo a equação 3.20, pode nos dar informação sobre a energia de ressonância da estrutura. Essa relação é conhecida como perfil de ressonância, ou, perfil de excitação Raman (REP).

Ainda que as nanofitas de grafeno atômicamente precisas tenham sido caracterizadas por diversas técnicas, como fotoluminescência [111], microscopia por corrente de tunelamento (STM) [11, 13], reflectância e absorção ótica [46, 109, 112], a espectrosco-

pia Raman é até agora a única técnica capaz de avaliar a integridade estrutural destas nanoestruturas, desde sua fabricação até sua integração em nanodispositivos [33].

## 3.4 Detalhes Experimentais

### 3.4.1 Espectrômetro

A fim de construir os perfis de excitação Raman para as nanoestruturas investigadas nesta tese, utilizamos o espectrômetro T64000 da Horiba Jobin Ivon, que conta com dois modos de operação: o triplo e o *single* monocromador, para obter os espectros Raman. As configurações deste espectrômetro nos permitem realizar medidas de espalhamento Raman com energias de excitação desde ultra violeta (UV) até infra-vermelho próximo, (NIR), com excelente resolução espectral.

Em geral o mecanismo de atuação de um espectrômetro Raman pode ser descrito pelo esquema na figura 3.4: A energia de excitação proveniente de um laser passa por um caminho ótico contendo um filtro de linha, ( $f$ ), assim chamado porque seleciona o comprimento de onda desejado e rejeita os comprimentos de onda em seu entorno. Essa luz monocromática segue através de um separador de feixe (BS) que a direciona até a amostra por meio de uma lente objetiva que permite focalizar o laser na amostra, neste trabalho utilizamos uma lente objetiva com aumento de 50 vezes e abertura numérica de 0,55. A luz espalhada pela amostra retorna pelo caminho ótico através da objetiva, esta configuração é conhecida como retroespalhamento. Ao passar por um divisor de feixe, a luz espalhada pela amostra é direcionada, juntamente com a luz do laser, para uma configuração de espelhos (apresentado na figura 3.4 como **espelho cf.**) que leva a luz para uma de duas possíveis configurações. Na entrada do espectrômetro para cada uma destas configurações existe uma fenda (S1/S2) que ajuda a selecionar a quantidade de luz que entra no espectrômetro. Cada monocromador é composto de um espelho côncavo (C) que focaliza o feixe de luz em uma grade de difração (G) esta última dispersa o feixe permitindo a separação dos comprimentos de onda.

A eficiência das grades de difração depende do comprimento de onda da luz incidente e por esse motivo temos à disposição três conjuntos de grades que devem ser utilizados de acordo com o intervalo de energias de excitação: UV, Vis e NIR.

Pelo caminho 1, indicado na figura 3.4, a luz passa por um duplo monocromador,

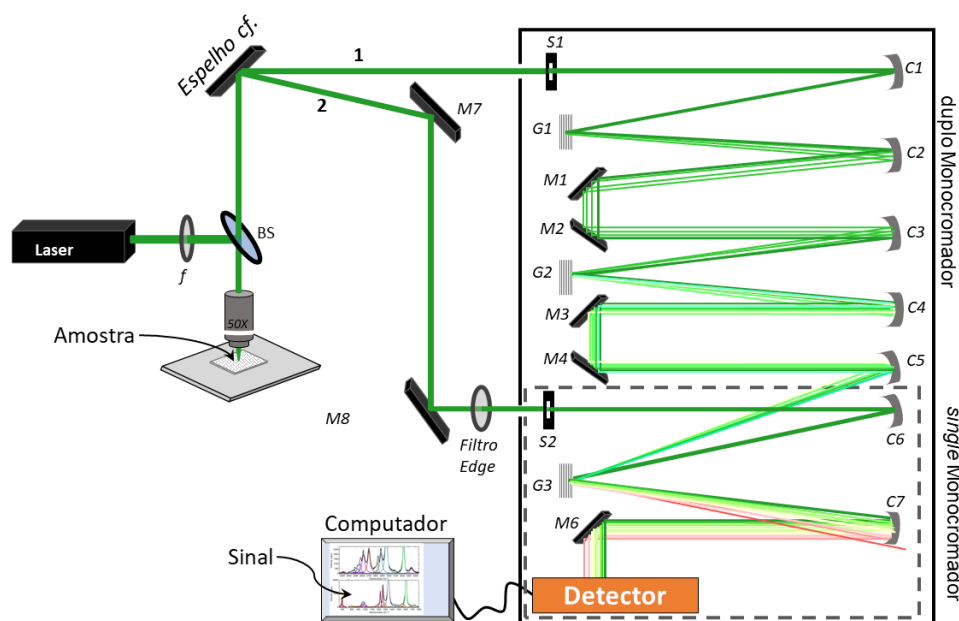


Figura 3.4: Representação das possíveis configurações experimentais do espectrômetro utilizado. Após passar por um filtro de linha ( $f$ ) a luz do laser passa por um divisor de feixe (BS) que a direciona por meio de uma lente objetiva até a amostra, a luz espalhada faz o caminho revertido e ao passar pelo BS é direcionada a um espelho configurável (espelho *cf.*) que pode enviá-la pelo caminho 2 a um monocrômador simples representado no painel inferior, ou pelo caminho 1 a um triplo monocrômador. As grades de difração, os espelhos esféricos e planos, são indicadas por G, C e M, respectivamente.

que no espectrômetro T64000 chamamos de "foremono" e em seguida por um monocrômador, essa é a configuração de um triplo monocrômador. Nesse caso a luz passa por três grades de difração de forma que ao percorrer o caminho óptico parte da luz é rejeitada e a intensidade da luz do laser que chega ao detector diminui, o que dispensa o uso de um filtro para eliminar a contribuição devido ao espalhamento Rayleigh.

Neste trabalho utilizamos o espectrômetro na configuração triplo para elaborar os perfis de excitação Raman das nanoestruturas de carbono. Para as medidas de espalhamento Raman com energias de excitação acima de 1,91 eV utilizamos grades com densidade de 1800 ranhuras por milímetro (gr/mm) e para as medidas com energias de excitação inferiores a 1,7 eV utilizamos grades de difração com 600 gr/mm específicas para NIR<sup>5</sup>. A resolução espectral é aproximadamente  $2\text{ cm}^{-1}$ , o que é muito relevante considerando que os espectros característicos de nanofitas têm bandas muito próximas.

Após passar pelo sistema monocrômador a luz é direcionada ao detector que está acoplado a um computador onde um software apresenta o sinal obtido pelo detector na

<sup>5</sup>Até o momento o laboratório não dispõe de grades de 1800 gr/mm com especificação para energias próximas ao infra-vermelho.

forma de um espectro.

Ao seguir pelo caminho 2, a configuração é de um *single* monocromador, mostrada no retângulo tracejado na figura 3.4, a luz espalhada vai da amostra diretamente para a grade de difração, que pode ter uma densidade de 600 gr/mm ou 1800 gr/mm e em seguida é enviada para o detector, no nosso caso uma CCD. Em comparação com a configuração triplo monocromador, mais fótons chegam ao detector, o que se traduz em um sinal Raman mais intenso. No entanto, para eliminar a contribuição do espalhamento Rayleigh é necessário posicionar um filtro tipo *edge* entre a luz espalhada e o espectrômetro, este tipo de filtro elimina todos os comprimentos de onda abaixo de um determinado valor. A necessidade do filtro *edge* inviabiliza as medidas que requerem várias energias de excitação, já que não temos disponibilidade deste tipo de filtro em todas as energias de excitação utilizadas para construir o perfil de espalhamento e, portanto, utilizamos a configuração triplo monocromador.

O detector acoplado ao sistema de medida que utilizamos é a CCD (sigla devido a expressão em inglês *charge-coupled device detector*) Symphony II, que está acoplada ao espectrômetro numa configuração BIVS (sigla devido a expressão em inglês *Back illuminated visible*), este dispositivo trabalha a uma temperatura de  $-133^{\circ}\text{C}$  e é resfriado por nitrogênio líquido. É importante ressaltar que a eficiência nominal deste detector permanece acima de 80% entre 450 e 730 nm. Entre 730 e 900 nm, sua eficiência decai para 42% [113]. Como resultado disso os espectros obtidos para energias de excitação mais baixas, com comprimentos de onda entre 750 e 900 nm, tem uma razão entre o sinal e o ruído muito maior que para os espectros obtidos com linhas de excitação na região de comprimentos de onda entre 440 e 650 nm.

As fontes de energia de excitação utilizadas neste trabalho e os respectivos intervalos de energia, são apresentados na tabela 3.1.

A medida para avaliar a degradação da amostra durante a obtenção dos espectros Raman, mostrada na seção 4.2, foi realizada no espectrômetro modelo Witec Alpha300. Este aparato dispõe de três linhas de laser, com comprimentos de onda igual a 457, 532 e 633 nm. E se encontra disponível no laboratório de caracterização e processamento de nanomateriais - LCPNano, do departamento de física da UFMG. Neste espectrômetro também obtivemos os espectros comparativos dentre as diferentes amostras de GNR, apresentados na seção 4.2, utilizando o laser de 532 nm.

Tabela 3.1: Energias de excitação utilizadas neste trabalho.

Fonte	Comprimento de onda (nm)	Energia (eV)
laser de He-Cd, Kimmon KR1801C	441	2,81
Laser Ar-Kr, Innova 70C	454-647	2,7 - 1,91
Laser de corante usando R6G, Coherent 899	568-600	2,18 - 2,07
Laser de Ti:Safira, Spectra-Physics 3900S	735-901nm	1,68 - 1,37

### 3.4.2 Medidas em baixa temperatura

Para as medidas onde avaliamos a integridade das nanoestruturas investigadas neste trabalho, com a variação da temperatura, utilizamos o espectrômetro no modo *single* e a grade de difração com uma densidade de 600 ranhuras por milímetro. Uma vez que a intensidade do sinal nesta configuração é maior, o tempo de acumulação pode ser reduzido, além disso, neste experimento a energia de excitação é fixa e podemos escolher um comprimento de onda para o qual dispomos de um filtro tipo *edge*.

As medidas em baixa temperatura foram realizadas no criostato Linkam THMS600, este sistema permite uma variação de temperatura entre -195 e 600° C, utilizando-se uma bomba LNP96 que pode resfriar ou aquecer uma câmara contendo um porta-amostras. Para resfriar utiliza-se nitrogênio líquido e no sistema de aquecimento utiliza-se água. E um sistema de controle que permite variar a temperatura com taxas entre 0,1 e 150 °C/min. O porta-amostras é colocado em um ponto fixo no centro da câmara de resfriamento/aquecimento, a qual conta com um envoltório de aço inoxidável coberto com uma lamínula de vidro, como alternativa para diferentes tipos de amostras, pode-se utilizar um cadinho de quartzo. A câmara contendo o porta-amostras pode ser acoplada ao estágio do microscópio. A figura 3.5 mostra os elementos do sistema de resfriamento.

A taxa de variação de temperatura que utilizamos para resfriar as amostras foi de 10°/min e tomamos um tempo de estabilização em cada temperatura antes da obtenção dos espectros: 20 minutos no caso da amostra S@HiPco-SWCNT e entre 30 e 40 minutos ao medir a amostra de nanofitas de grafeno (7AGNR). Para manter o resfriamento o reservatório de nitrogênio líquido precisa ser completado a cada 1 hora aproximadamente.

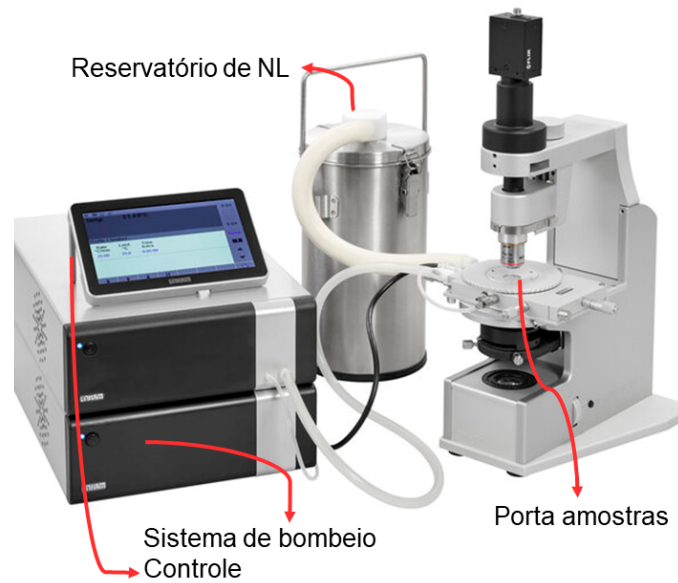


Figura 3.5: Representação do equipamento Linkam THMS600, utilizado para a variação de temperatura nas amostras.

### 3.4.3 Normalização

A resposta do espectrômetro depende fortemente do comprimento de onda da luz espalhada, por isso se faz necessário um procedimento de calibração da intensidade neste tipo de sistema de medida. Para se estabelecer um dado perfil de intensidades normalmente se compara o espectro de emissão de energia de uma fonte de luz padrão e o espectro medido pelo espectrômetro [44]. Com isso, o processo de calibração consiste basicamente na normalização dos espectros obtidos por um perfil de intensidades previamente calibrado. Neste trabalho utilizamos a intensidade corrigida do silício para normalizar os espectros, pois este é um material bastante estudado e que pode ser medido sob as mesmas circunstâncias que nossas amostras.

Para a construção dos perfis de excitação Raman, os espectros foram normalizados pela intensidade do pico do silício observado em  $521 \text{ cm}^{-1}$ , corrigida pela sua seção de choque de espalhamento. Com isso, a intensidade de cada espectro Raman obtido para as diferentes energias de excitação, é corrigida com relação à eficiência do espectrômetro. Já que tanto as características do detector quanto das grades de difração influenciam na intensidade do espectro. O fator de correção utilizado para pico do silício com frequência em  $521 \text{ cm}^{-1}$ , estabelecido por J. B. Renucci, *et al.*, corresponde à relação de intensificação do sinal do silício devido a ressonância, que é máxima em torno de  $3,35 \text{ eV}$  [114].

A figura 3.6 apresenta os valores da seção de choque de espalhamento como função



do comprimento de onda do laser de excitação, para o pico com frequência em  $521\text{ cm}^{-1}$ , utilizados para a correção da intensidade do silício.

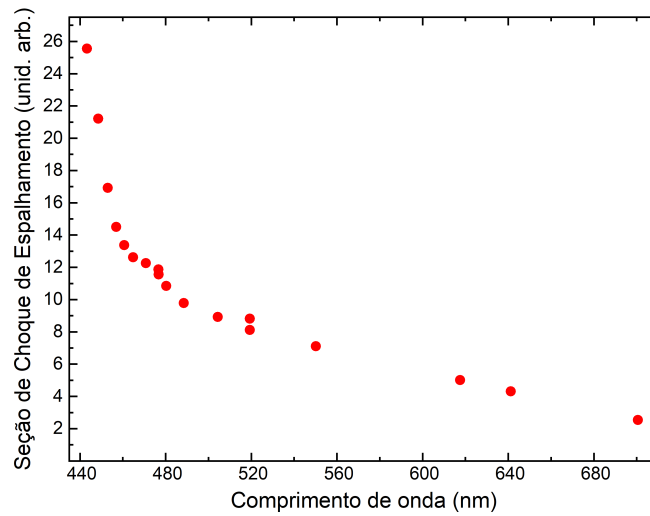


Figura 3.6: Seção de choque Raman do modo de primeira ordem do silício como função da energia de excitação. Dados extraídos da referência [114].

Para realizar os experimentos uma amostra de silício foi colocada na câmara do criostato ao lado das amostras, onde foi medido sob as mesmas condições experimentais. A intensidade do pico do silício em  $521\text{ cm}^{-1}$  é uma referência confiável, dado que este material foi estudado em diversas energias de excitação [114, 115].

## Capítulo 4

# Nanofitas de Grafeno

O estudo de nanofitas de grafeno (GNR) teve início ao se propor um modelo para investigar os efeitos de borda no grafeno [45]. O trabalho teórico se estendeu então em torno das propriedades que estruturas quase unidimensionais, com a forma de nanofitas, obtidas a partir do grafeno, poderiam apresentar. Até que em 2010, Jinming Cai e colaboradores publicaram a metodologia para a fabricação de nanofitas de grafeno atômicamente precisas [11]. Este trabalho abriu as portas para um caminho desafiador e promissor no rumo de construir dispositivos eletrônicos em escalas cada vez menores, com grande precisão [116, 117].

Experimentalmente as nanofitas de grafeno podem ser obtidas por diferentes metodologias, partindo da folha de grafeno por exemplo, por *etching* utilizando-se uma ponta de STM [118] ou nanopartículas de níquel [15]. Além disso é possível fabricá-las através de litografia por feixe de elétrons [119], a partir da abertura de nanotubos de carbono [120–123] ou pela ativação térmica de nanopartículas de diamante [124, 125]. Estas metodologias para a obtenção de nanofitas são chamadas *top down*. É importante salientar que as nanofitas produzidas por estes métodos nem sempre têm bordas com geometria regular [126].

Em nanofitas de grafeno longas e estreitas os elétrons sofrem um confinamento quase unidimensional, que foi discutido na seção 2.2, o que se traduz em propriedades muito interessantes, como a possibilidade de ajustar o band gap em função da largura da nanofita [55], alta mobilidade de portadores de carga [127], propriedades magnéticas restritas às bordas [53] e excelente condutividade térmica [75]. Ademais apresentam grande versatilidade, sendo possível adaptar estas propriedades por meio de dopagem e confor-

mações distintas de bordas [12, 128]. Estas características fazem das GNRs candidatas promissoras às aplicações em nanoeletrônica, incluindo transistores de efeito de campo (FETs) [116, 117].

A largura das nanofitas é um parâmetro muito importante uma vez que o espaçamento entre as bandas de energia depende inversamente da largura, como discutido na seção 2.2. O *band gap* desejável para a aplicação em nanoeletrônica seria em torno 1 eV [117], o que se considera um semicondutor convencional e para tanto é desejável que a largura da nanofita seja menor que 2 nm, de acordo com a previsão para o *band gap* em função da largura, mostrada na figura 2.8. A largura das nanofitas obtidas pelas metodologias *top down* em geral é maior que 10 nm, o que corresponde a um *band gap* menor que 0,1 eV, somente alguns poucos trabalhos reportam a produção de nanofitas com larguras inferiores [44, 122, 129, 130].

Por outro lado as nanofitas produzidas pelas metodologias *bottom up* têm o tipo de borda, a topologia e a largura muito bem definidas, uma vez que são especificadas pela estrutura da molécula precursora, ou monômero, cujo design pode ser escolhido [11]. Uma forma de visualizar este regime de produção de nanofitas de grafeno é que o *gap* eletrônico pode ser então escolhido, quando estas são sintetizadas pela metodologia *bottom-up*.

O fato de poder fabricar nanofitas de grafeno que possuem uma largura ínfima e bem definida ao longo de seu comprimento, bordas atômica e precisamente, com alta reprodutibilidade e a possibilidade de variação em suas células unitárias, larguras e bordas, permite o estudo de propriedades vibracionais fundamentais nestas nanoestruturas e sua relação com propriedades óticas e eletrônicas.

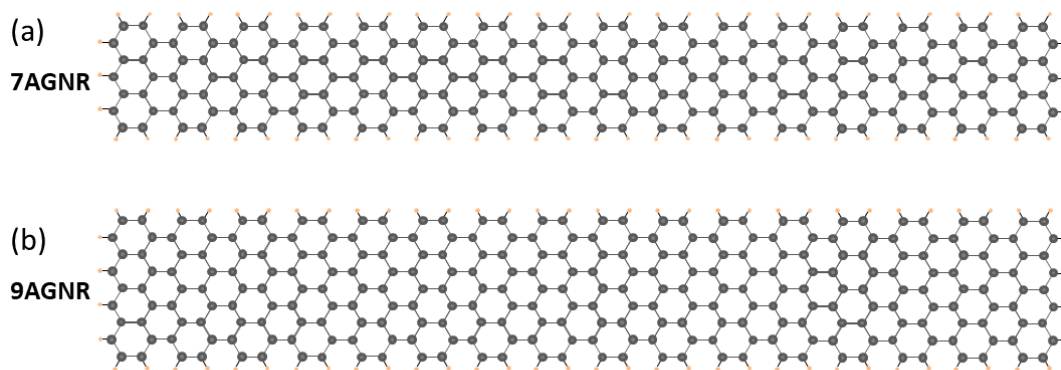


Figura 4.1: Representação da estrutura de uma nanofita de grafeno com borda tipo *armchair* com 7 (a) e 9 (b) átomos de largura, 7AGNR e 9AGNR, respectivamente. Os átomos de hidrogênio que passavam as bordas das nanofitas estão representados na cor rosa e em cinza os átomos de carbono.

Em específico neste capítulo temos como objetivo mostrar como se pode obter o espaçamento entre as bandas de energia para nanofitas 7AGNRs e 9AGNRs atômica-mente precisas, através do perfil de excitação Raman e discutir as principais diferenças e similaridades entre os espectros Raman das nanofitas 7AGNR e 9AGNR.

A figura 4.1 esquematiza a estrutura de uma nanofita 7AGNR em (a) e 9AGNR em (b). A estrutura dessas nanofitas é bastante conhecida e bem definida pela metodologia de preparação que é descrita na seção 4.1.

## 4.1 Metodologia de preparação das amostras

As nanofitas de grafeno (GNR - do inglês *Graphene Nanoribbons*) contidas nas amostras que foram estudadas nesse trabalho foram produzidas em um equipamento onde se faz ultra-alto vácuo (UHV) que foi projetado especificamente para permitir a fabricação de amostras de GNRs [112]. Este sistema foi desenvolvido por nossos colaboradores no laboratório nanotech@surfaces, que faz parte do Laboratório Federal Suíço Ciência e Tecnologia de Materiais - Empa. O equipamento, denominado *GNR reactor*, fabrica amostras de nanofitas de alta qualidade com grande reprodutibilidade de forma totalmente automatizada.

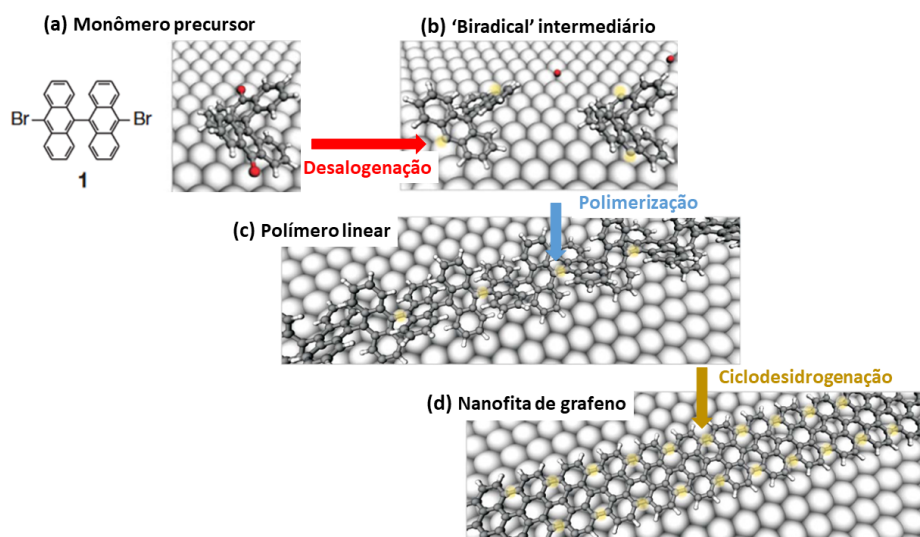


Figura 4.2: (a) Representação do monômero 10,10'-dibromo-9,9'-bianthryl, (b) o biradical formado a partir da desalogenação deste monômero, em (c) a cadeia polimérica que surge da ligação destes biradicais e em (d) a nanofita sintetizada após a ciclodesidrogenação do referido polímero. As bolinhas cinza representam átomos de carbono, em branco o hidrogênio, em vermelho o halogênio e a superfície de ouro é representada por grandes esferas brancas. Figura adaptada de [11].

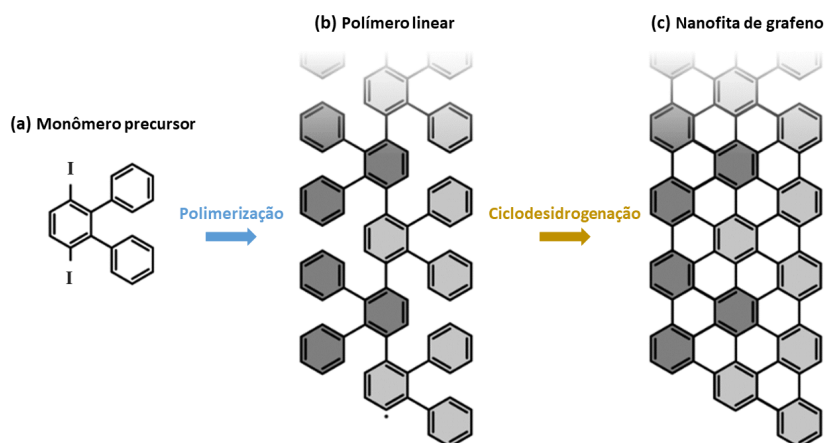


Figura 4.3: (a) Representação do monômero precursor 3',6'-di-iodine-1,1':2',1''-terphenyl (DITP), em (b) a cadeia polimérica que surge da ligação dos monômeros desalogenados. Em (c) a representação da nanofita sintetizada após a ciclodesidrogenação da cadeia formada em (b). Figura adaptada de [13]

Para produzir as nanofitas 7AGNRs, a molécula 10,10'-dibromo-9,9'-bianthryl (DBBA) é utilizada como monômero precursor [11], a figura 4.2(a) mostra uma representação desta molécula. As nanofitas 9AGNRs são sintetizadas a partir da molécula 3',6'-di-iodine-1,1':2',1''-terphenyl (DITP) [13], cuja representação pode ser vista na figura 4.3(a). As nanofitas 13AGNRs foram sintetizados usando como monômeros precursores a molécula 2,2'-Di((1,1'-biphenyl)-2-yl)-10,10'-dibromo-9,9'-bianthracene, representada na figura 4.4(a).

A síntese de nanofitas ocorre sobre uma superfície metálica que além de substrato atua como catalisador para o acoplamento covalente das moléculas precursoras. Como substrato de crescimento foram utilizados filmes finos de ouro (111) sobre mica. Inicialmente a superfície do ouro é limpa por um processo de bombardeio com plasma de argônio durante 10 minutos em ultra-alto vácuo, posteriormente é aquecida a 470° C durante 10 minutos, este procedimento é realizado duas vezes. Após o processo de limpeza o substrato retorna à temperatura ambiente e então os monômeros precursores são sublimados a partir de um cadinho de quartzo depositando-se na superfície do ouro. A temperatura de sublimação da molécula DBBA é 200° C e da DITP é 70° C, o processo de deposição dura em torno de 4 minutos, o que é tempo suficiente para obter uma cobertura correspondente a uma camada de nanofitas no substrato [112].

Uma vez depositadas as moléculas a formação da nanofita se dá mediante o aquecimento do substrato em 3 etapas: desalogenação, polimerização e ciclodesidrogenação. A

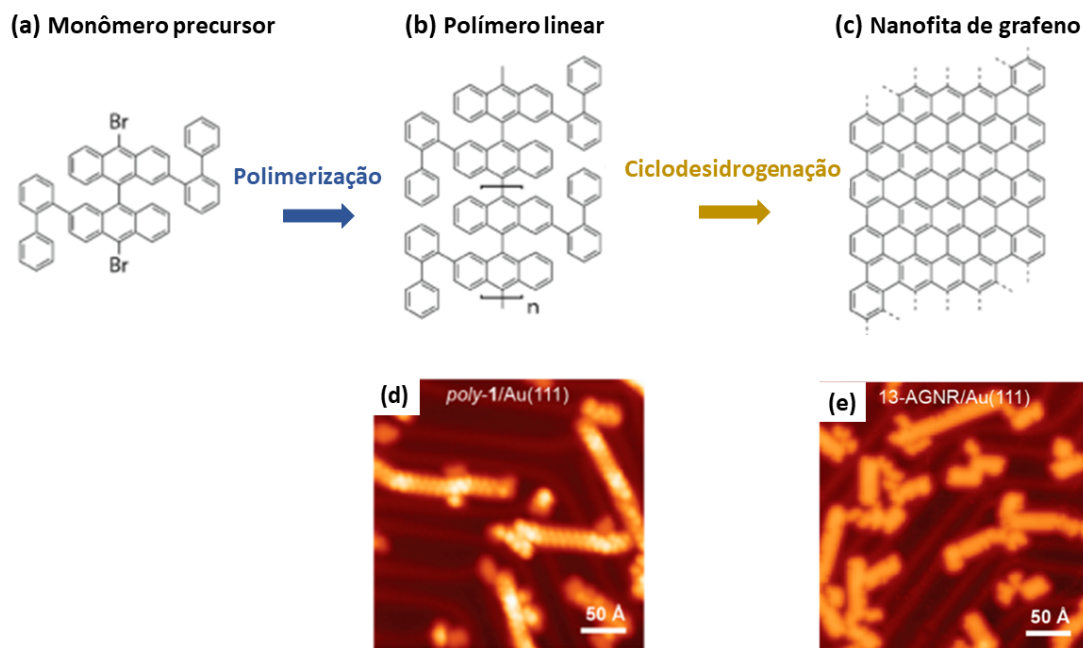


Figura 4.4: (a) Representação do monômero 2,2'-Di((1,1'-biphenyl)-2-yl)-10,10'-dibromo-9,9'-bianthracene, em (b) a cadeia polimérica que surge da ligação dos monômeros desalogenados. Em (c) a representação da nanofita 13AGNR sintetizada após a ciclodesidrogenação do polímero representado em (b). Em (d) e (e) imagens de STM do polímero e das nanofitas representados em (b) e (c), respectivamente, sobre uma superfície de ouro (111). Figura adaptada de [68].

primeira etapa, que consiste na perda dos átomos halogênicos (bromo no caso da molécula DBBA e iodo na molécula DITP), se inicia a partir de 150° C, a figura 4.2(b) mostra um esquema do biradical formado após a desalogenação da molécula DBBA. A segunda etapa ocorre a 200° C, a temperatura é mantida constante durante 10 minutos o que permite a formação dos polímeros mostrados nas figuras 4.2(c), 4.3(b) e 4.4(b) que dão origem às nanofitas de 7, 9 e 13 átomos de largura, respectivamente. O último passo na fabricação das nanofitas é a desidrogenação do polímero formado no passo anterior. A perda dos átomos de hidrogênio permite novas ligações C-C e a formação de novos anéis aromáticos, o que se pode chamar ciclodesidrogenação, com isso a estrutura do polímero se torna coplanar, essa etapa ocorre ao se manter o substrato a 400° C durante 10 minutos [112]. A figura 4.2(d) mostra onde ocorre a perda de hidrogênio na estrutura da nanofita 7AGNR.

No processo de desidrogenação, os átomos de hidrogênio que se desprendem dos monômeros precursores inicialmente se difundem sobre a superfície do ouro até que são liberados por meio da dessorção no vácuo [131]. É importante notar que os monômeros são capazes de se mover através da superfície muito provavelmente porque os átomos da superfície apoiam essa deriva [70], contudo o mecanismo exato por traz desse movimento

das moléculas não está claro na literatura.

Uma vez que o processo de aquecimento continua, é possível fabricar nanofitas pela junção lateral das nanofitas preexistentes, como por exemplo nanofitas de 14 e 21 átomos de largura devido à associação de 7AGNR [69].

Nesta abordagem de produção o precursor molecular define a largura e a estrutura da borda das nanofitas de grafeno resultantes, átomo a átomo [13]. Contudo as nanofitas 13AGNR apresentam a maior irregularidade dentre as amostras que estudamos. Na figura 4.4(e) é possível notar muitos seguimentos pequenos anexados às nanofitas. Um trabalho recente replicou a produção de 13AGNR a partir de um monômero distinto, obtendo nanofitas mais regulares [71]. Não encontramos nenhum trabalho na literatura sobre a estabilidade destas nanofitas e nenhum trabalho observou o modo RBLM para as 13AGNR.

#### 4.1.1 Transferência

Uma vez que as nanofitas são fabricadas sobre ouro é de grande interesse que sejam transferidas para diferentes substratos de forma que possam ser submetidas a uma variedade de condições experimentais e também para possíveis aplicações em dispositivos. A figura 4.5 mostra imagens de microscopia de varredura por tunelamento (STM, sigla do inglês *scanning tunneling microscope*) logo após o preparo das nanofitas 7AGNR (a) e (b) 9AGNR no substrato de ouro.

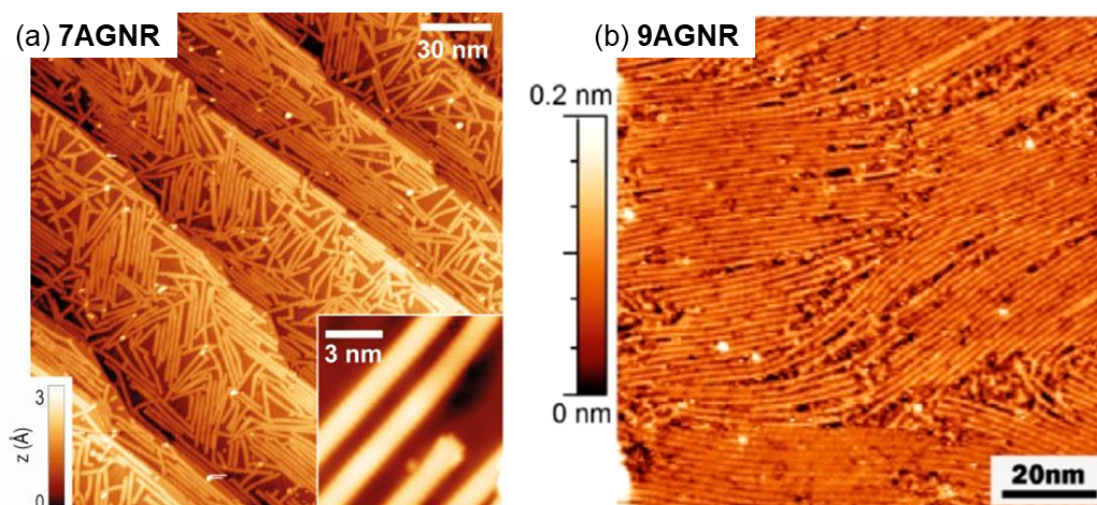


Figura 4.5: (a) Imagem de STM de nanofitas 7AGNRs, figura adaptada do site do laboratório que produz as amostras em questão [132] e (b) as nanofitas 9AGNRs sobre substrato de ouro, figura adaptada da referência [112].

Após sua fabricação, a amostra de nanofitas 7AGNRs estudada neste trabalho, foi transferida para um substrato de silício coberto com uma camada de óxido de silício. O processo de transferência, descrito a seguir, foi repetido três vezes, portanto a amostra 7AGNR consiste em três camadas de nanofitas não orientadas sobrepostas. A amostra de nanofitas 9AGNRs foi transferida para um substrato de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em apenas uma camada.

O processo de transferência, representado na figura 4.6 começa por separar o filme de ouro contendo as nanofitas de grafeno do substrato de mica, para tanto a amostra é colocada em uma solução de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$  38%) em temperatura ambiente, de forma que flutue. O ácido atua na interface entre a mica e o ouro durante aproximadamente 15 minutos até que a mica se separe do filme de ouro indo para o fundo do recipiente e o filme de ouro permanece na superfície do ácido. Uma vez que a mica vai para o fundo do recipiente, como indicado na figura 4.6, a concentração de  $\text{HCl}$  é reduzida gradualmente com água deionizada [112].

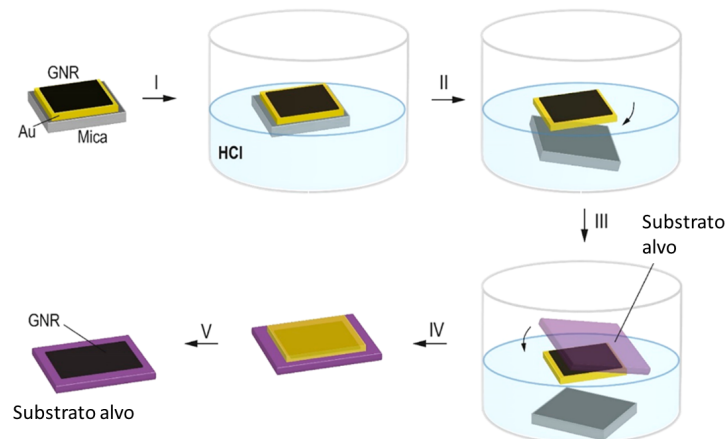


Figura 4.6: Passo a passo no processo de transferência das nanofitas de grafeno (GNR). Passo I: faz-se boiar o substrato de mica e ouro em ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ). Passo II: o substrato de mica é separado do filme fino de ouro ( $\text{Au}$ ) que permanece flutuando no ácido. Passo III: o substrato alvo é colocado em contato com o filme de nanofitas sobre o ouro. Passo IV: aumenta-se a adesão entre o substrato alvo e o filme de nanofitas. Passo V: corrói-se o filme de ouro. Figura adaptada de [112].

O terceiro passo consiste em colocar o substrato alvo em contato com o filme de ouro flutuante, de forma que a face com nanofitas tenha contato com o substrato alvo, isso permite retirar a amostra de nanofitas da solução. Uma representação do processo pode ser vista na figura 4.6-III. O filme de nanofitas precisa ser fixado no novo substrato, para aumentar a adesão entre o filme e o substrato alvo aplica-se uma gota de etanol (99%) no topo do filme de ouro e se seca em condições ambiente, em seguida a amostra



é colocada sobre uma placa aquecida a  $100^\circ\text{C}$  durante 10 min. O último passo consiste em remover a película de ouro que encobre as nanofitas, para isso uma solução padrão de iodeto de potássio e iodeto ( $\text{KI}/\text{I}_2$ ) é usada para corroer o ouro. Algumas gotas são colocadas sobre o filme de ouro até que a coloração dourada característica desapareça, o que leva em torno de 5 minutos. Após o procedimento de corrosão a amostra de nanofitas é mergulhada em água ultrapura, em seguida passa por enxágue com acetona e etanol e finalmente é seca com fluxo de nitrogênio. Este processo de transferência sem o auxílio de polímeros para intermediar o processo permite obter uma amostra muito limpa, com poucos rasgos e menos rugas que em processos auxiliados por polímeros [112].

## 4.2 Resultados

Nanofitas de carbono com bordas do tipo *armchair*, com larguras de 7, 9 e 13 átomos foram investigadas através da espectroscopia Raman, utilizando múltiplas energias de excitação. Os detalhes sobre a síntese das nanofitas são apresentados no apêndice A1.

Os espectros característicos das amostras de nanofitas de grafeno 7AGNR, 9AGNR e 13AGNR, são apresentados nas figuras 4.7(a), (b) e (c), respectivamente. Estes espectros foram obtidos obtidos com laser de excitação em 532,1 nm, no espectrômetro Raman modelo Witec Alpha300, a potência do laser medida na saída da lente objetiva, com ampliação de 50X, era  $1,5 \pm 0,2$  mW.

No espectro Raman obtido para a amostra 7AGNR, apresentado na figura 4.7(a), é possível observar o modo vibracional denominado RBLM, que é o modo devido à vibração tipo respiração radial, com frequência em  $395\text{ cm}^{-1}$ . Entre  $1200$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  podemos identificar quatro bandas bem definidas denominadas  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu'_2$  e a banda  $\nu_3$ , com frequências em  $1222$ ,  $1262$ ,  $1278$  e  $1345\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A banda com frequência em  $1345\text{ cm}^{-1}$  é tratada como banda tipo D na literatura. Ainda que com intensidade muito mais baixa, é possível observar um modo em  $1315\text{ cm}^{-1}$  e um modo em  $1185\text{ cm}^{-1}$ , este último poderia ser atribuído ao flexionamento da ligação C-H, no plano [66]. Devido à baixa intensidade estes modos não são observados para a maioria das energias de excitação observadas. A banda  $\nu'_2$  que se encontra entre as bandas  $\nu_2$  e  $\nu_3$  se diferencia por apresentar maior largura a meia altura. Na região da banda G é possível identificar um modo com frequência em  $1585$ , que chamamos G-, um modo em  $1609\text{ cm}^{-1}$ , que chamamos G+ e um

modo com intensidade muito baixa em  $1546\text{ cm}^{-1}$ . As lorentzianas ajustadas às referidas bandas estão mostradas em cinza na figura 4.7(a).

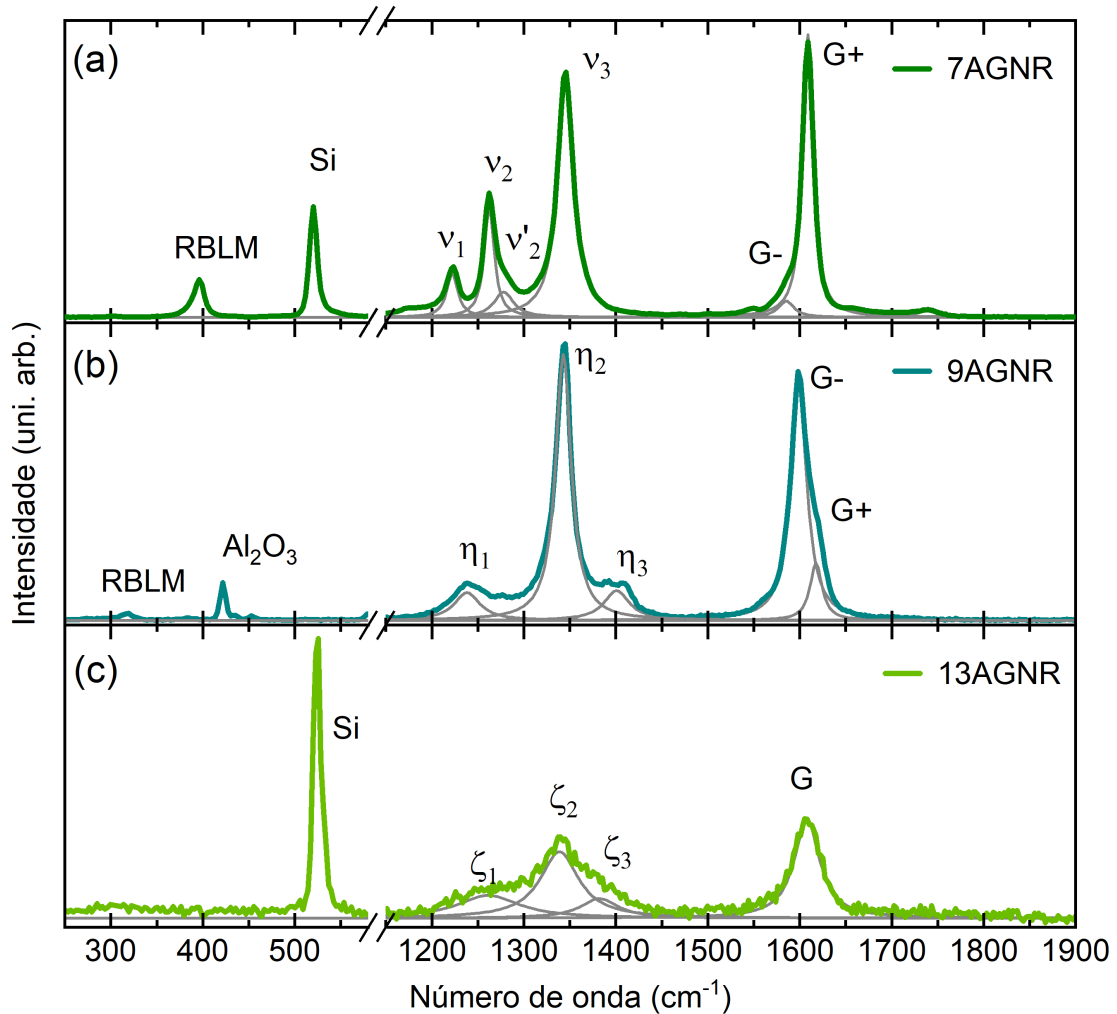


Figura 4.7: Espectros Raman característicos das nanofitas de grafeno com borda tipo *armchair* com 7 (a), 9 (b) e 13 (c) átomos de largura. Espectros foram obtidos com a linha de laser de  $532,1\text{ nm}$ ,  $1,5\text{ mW}$  de potência e 180, 300 e 60 segundos de acumulação, respectivamente.

O espectro característico da nanofita 9AGNR, na figura 4.7(b), apresenta o modo RBLM em  $317\text{ cm}^{-1}$  e três bandas na região de frequências em torno de onde se observada a banda D no grafeno, com frequências em  $1239$ ,  $1343$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$ , aqui denominadas bandas  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  e  $\eta_3$ . Na região da banda G é possível identificar um modo com frequência em  $1598$  e um modo em  $1618\text{ cm}^{-1}$  que chamamos G- e G+ respectivamente. As lorentzianas ajustadas às referidas bandas estão mostradas em cinza na figura 4.7(b).

No espectro característico da amostra 13AGNR, mostrado na figura 4.7(c), pudemos identificar três bandas com frequências entre  $1200$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Denominamos estas bandas  $\zeta_1$ ,  $\zeta_2$  e  $\zeta_3$ , com frequências em  $1262\text{ cm}^{-1}$ ,  $1338\text{ cm}^{-1}$  e  $1385\text{ cm}^{-1}$ , respectiva-

mente. Nesta amostra a banda G foi observada em  $1607\text{ cm}^{-1}$ . As lorentzianas ajustadas às bandas  $\zeta_1$ ,  $\zeta_2$ ,  $\zeta_3$  e G são representadas pelas curvas cinza na figura 4.7(c). O modo RBLM não foi observado no espectro Raman obtido para amostra 13AGNR [71]. Além disso, comparando os três espectros na figura 4.7 podemos perceber que as bandas  $\zeta_1$ ,  $\zeta_2$ ,  $\zeta_3$  e G apresentam larguras à meia altura bem maiores que nas amostras 7AGNR e 9AGNR, o que indica degradação nesse tipo de amostra [33]. Por este motivo não investigamos esta amostra em mais detalhes.

Em geral o espectro Raman das nanofitas de grafeno é muito parecido com o espectro do grafeno com defeitos, por este motivo na literatura a banda mais próxima de  $1350\text{ cm}^{-1}$  observada nos espectros para as GNRs é comumente chamada banda tipo D. No entanto diferenças notáveis são observadas nos espectros Raman a depender da precisão e periodicidade das bordas, que pode ser uma determinação da qualidade das nanofitas. O espectro também está sujeito à topologia das GNRs, como razão entre largura e comprimento, dobras e torções [34].

Logo ao iniciar a investigação com a amostra 7AGNR observamos que esta se degradava com o tempo de exposição ao laser, como já foi reportado na literatura [33,111]. Para compreender o processo de degradação procedemos com uma medida que avalia a intensidade dos modos Raman em função do tempo de exposição ao laser, realizada no espectrômetro Raman modelo Witec Alpha300, usando a linha de excitação laser em  $532,1\text{ nm}$  com  $1\text{ mW}$  de potência. O gráfico na figura 4.8 mostra o decaimento da intensidade das bandas G e RBLM com o tempo de exposição ao laser. Para construir este gráfico um espectro com acumulação de  $0,5$  segundo é adquirido a cada  $0,5$  segundos.

O decaimento exponencial das intensidades para as duas bandas com o tempo de exposição ao laser, indica que a degradação é induzida pelo laser. Para verificar se a diminuição da intensidade do espectro Raman induzida pela luz do laser é reversível, o laser foi desligado durante  $2$  minutos e ao religar verificamos que o sinal proveniente da amostra não retorna à intensidade inicial, indicando que o efeito é irreversível, e portanto, o laser de fato degrada a amostra de nanofitas em contato com o ar.

Com a intenção de evitar essa degradação passamos a realizar as medidas de espalhamento Raman em ambiente controlado, em um criostato onde é possível manter as amostras de nanofitas em uma atmosfera de nitrogênio. Os detalhes sobre o procedimento e o aparato para diminuição da temperatura estão descritos na seção 3.4.2. Uma vez que

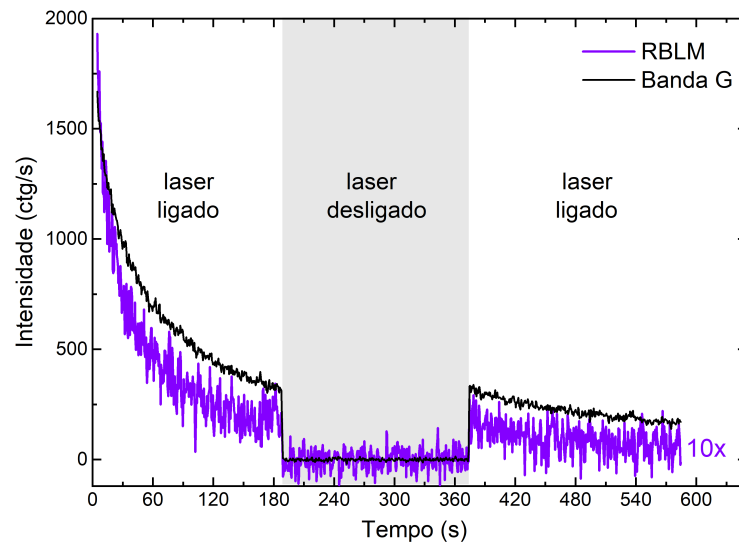


Figura 4.8: A figura mostra o decaimento das intensidades para as bandas RBLM e G com o tempo de exposição ao laser de 532 nm, com 1 mW de potência. Os dados para o RBLM foram multiplicados por 10 para que a comparação entre os decaimentos ficasse mais clara.

decidimos utilizar o criostato realizamos as medidas à temperatura de 80 K.

Para nos certificar de que as nanofitas não sofrem mudanças estruturais bruscas com a queda de temperatura, realizamos um experimento para avaliar o comportamento dos espectros Raman das nanofitas 7AGNRs ao variar gradativamente a temperatura entre 80 e 320K. Para este experimento cada espectro foi obtido com 120 segundos de acumulação e três espectros foram obtidos em sequência, em seguida elevamos 10 K na temperatura no interior do criostato e esperamos entre 30 e 45 minutos para que a temperatura se estabilizasse antes de obter o seguinte espectro. A figura 4.9 mostra o comportamento da frequência e da largura a meia altura (FWHM) para as bandas RBLM,  $\nu_3$  e G+ com o aumento da temperatura.

Todas as bandas no espectro das nanofitas de grafeno apresentam um aumento na frequência devido a redução da temperatura. Quando todos os modos decrescem em frequência com o aumento de temperatura essa variação pode ser atribuída a expansão da rede devido a vibração térmica [133].

Podemos comparar a variação da frequência da banda G+ nesta amostra de GNRs com o RBLM, a partir do coeficiente de temperatura, que é obtido como a inclinação do ajuste linear nos gráficos da figura 4.9(a) e (c). Para a banda RBLM obtivemos  $\frac{\partial \omega_{rblm}}{\partial T} = -0,003 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ , e para a banda G+ obtivemos  $\frac{\partial \omega_{G+}}{\partial T} = -0,009 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ . O valor reportado na literatura para a banda G no grafeno é  $\frac{d\omega_G}{dT} = -0,016 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ ,

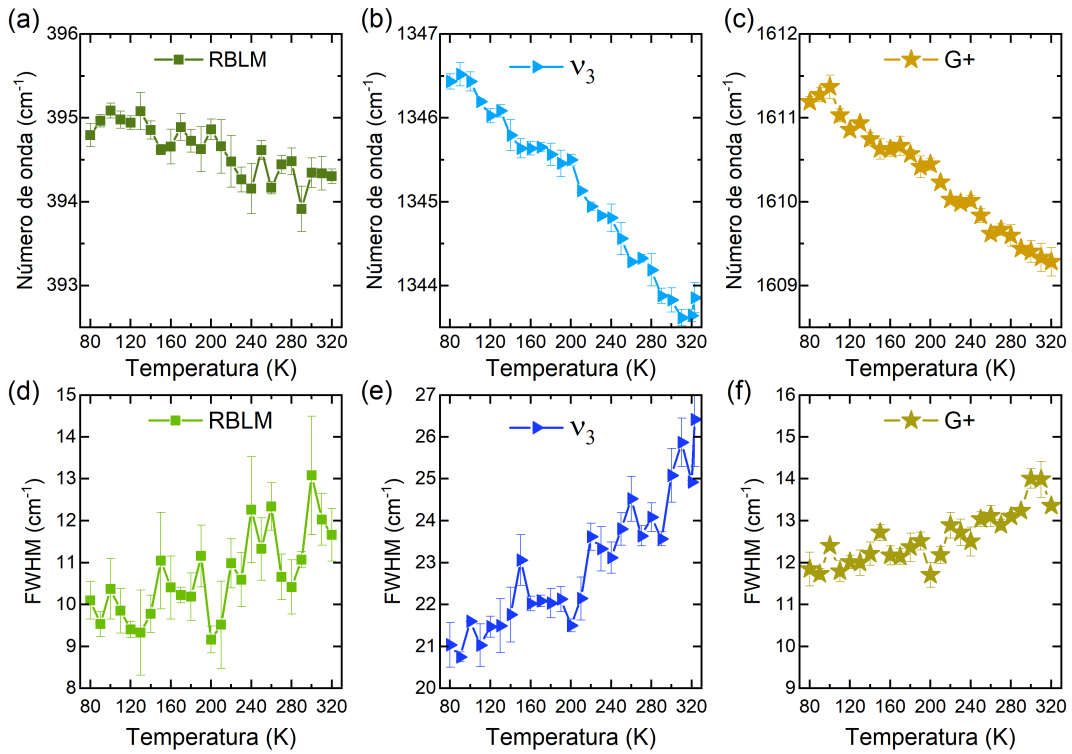


Figura 4.9: Os gráficos mostram a dependência da frequência com a temperatura dentro do criostato para as bandas RBLM (a),  $\nu_3$  ou banda tipo-D (b) e G+ (c). Os gráficos em (d), (e) e (f) mostram a largura a meia altura (FWHM) com a variação da temperatura para as respectivas bandas. Os espectros foram obtidos para a energia de excitação em 2,54 eV, com 1 mW de potência e uma acumulação de 120 s. As barras de erro são o desvio da média para três espectros obtidos em sequência.

para temperaturas variando entre 83 e 373 K [133] e para a banda G no grafite (HOPG - *highly oriented pyrolytic graphite*) obteve-se um coeficiente de temperatura igual a  $-0,011 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ , em função de aquecimento induzido por laser [134]. O coeficiente de temperatura obtido para a banda tipo-D, figura 4.9(b), é  $\frac{\partial \omega_{\nu_3}}{\partial T} = -0,012 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ . O que indica que as nanofitas não sofrem variações anormais com a variação da temperatura no intervalo avaliado.

O efeito de diminuição da largura a meia altura com a redução da temperatura, como mostram os gráficos nas figuras 4.9(d,e,f), é uma vantagem para a diferenciação entre as bandas na região entre  $1200$  e  $1450 \text{ cm}^{-1}$  e os modos G+ e G-.

### 4.3 Medidas de Espalhamento Raman Ressonante

O espalhamento Raman em nanofitas de grafeno com sete átomos de espessura, apresenta transições excitônicas com energias em torno de 2,3 eV [108]. Para as nanofitas

de grafeno com nove átomos de espessura, devido ao menor espaçamento entre as bandas de energia, espera-se que seja observada uma ressonância em torno de 1,4 eV [13]. Dispondo de um grande intervalo de energias de excitação nos propusemos investigar estas nanoestruturas através do espalhamento Raman ressonante. Nesta seção apresentamos os resultados das medidas realizadas a 80 K, em um ambiente que diminui a degradação das amostras, como foi discutido na seção anterior.

Para que o efeito de ressonância não seja mascarado pela eficiência do equipamento de medida, todos os espectros apresentados e conseqüentemente as intensidades dos modos Raman, foram normalizados em relação à intensidade do modo de estiramento do silício, como discutido na seção 3.4.3.

Como descrito na seção 3.2, a intensidade do espalhamento Raman para um determinado modo vibracional com frequência  $\omega_q$ , em uma estrutura que apresenta uma transição excitônica em torno da energia do *gap*,  $E_g$ , pode ser descrita como função da energia de excitação pela equação 3.20. Os termos no numerador dessa expressão correspondem ao valor esperado para os elementos de matriz do acoplamento elétron-fônon e vamos considerá-los um parâmetro de ajuste nos perfis de excitação Raman apresentados neste capítulo. Isso, porque nos interessa obter a energia de transição  $E_g$  para um determinado fônon com energia  $E_q$ , em um experimento de espalhamento Raman realizado na configuração de retroespalhamento, em que não variamos a polarização da luz incidente nem a orientação relativa da amostra. Fazendo todas estas considerações os perfis de excitação Raman apresentados neste capítulo podem ser ajustados pela seguinte expressão:

$$I = \frac{A^2}{((E_l - E_g)^2 + \Gamma^2)((E_l - E_g - E_q)^2 + \Gamma^2)} \quad (4.1)$$

Ao considerarmos um intervalo de energias de excitação em que duas transições são possíveis para os elétrons no material a expressão que se ajusta ao perfil de excitação Raman, considerando as duas ressonâncias, é dada por:

$$I = \frac{A^2}{((E_l - E_1)^2 + \Gamma_1^2)((E_l - E_1 - E_q)^2 + \Gamma_1^2)} + \frac{B^2}{((E_l - E_2)^2 + \Gamma_2^2)((E_l - E_2 - E_q)^2 + \Gamma_2^2)}, \quad (4.2)$$

em que os parâmetros obtidos através do ajuste são as energias de transição  $E_1$  e  $E_2$  e os termos de amortecimento  $\Gamma_1$  e  $\Gamma_2$ . Os termos A e B para a primeira e segunda transição, respectivamente, também são considerados parâmetros no ajuste para um fônon específico.

### 4.3.1 Modo tipo respiração radial - RBLM

A figura 4.10 mostra dez espectros Raman obtidos para as amostras 7AGNR (a) e 9AGNR (b) a 80 K, com energias de excitação entre 1,9 eV e 2,7 eV. O modo análogo à respiração radial (RBLM) na amostra 7AGNR é observado em  $398\text{ cm}^{-1}$ . Nos espectros mostrados na figura 4.10(a) é possível observar que a intensidade da banda RBLM varia com a energia, contudo para as mesmas energias de excitação não se observa um aumento da intensidade no modo RBLM, nos espectros Raman da amostra 9AGNR mostrados na figura 4.10(b), este comportamento é condizente com o que foi reportado na literatura [35, 112].

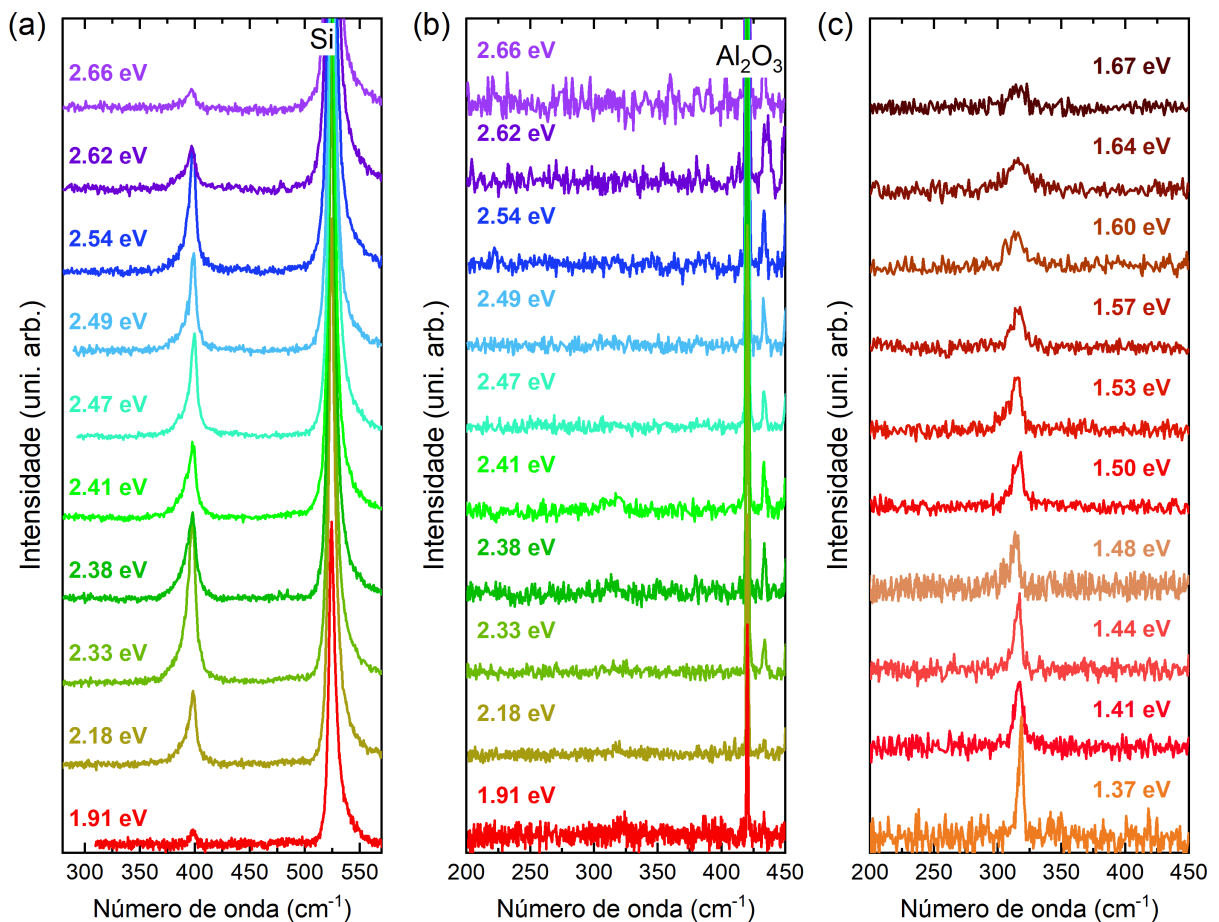


Figura 4.10: Espectros Raman na região de frequências onde se observa o modo RBLM, obtidos para energias de excitação entre 1,91 e 2,66 eV, com duas acumulações de 5 minutos e potência de 1 mW para a amostra 7AGNR, mostrados em (a) e 1,5 mW para a amostra 9AGNR, mostrados em (b). Em (c) os espectros obtidos para a amostra 9AGNR com 1 mW de potência e duas acumulações de 4 minutos, para energias de excitação entre 1,37 e 1,67 eV.

As nanofitas de carbono com 9 átomos de largura são as mais estáveis dentre as nanofitas produzidas com bordas atômicas precisas [112]. Por isso, não observar

uma intensidade significativa para o modo RBLM nos espectros Raman dessa amostra, em um determinado intervalo de energias de excitação, pode ser uma indicação de que as 9AGNRs não estão em ressonância neste dado intervalo. Não obstante, se pode perceber um aumento apreciável na intensidade da banda RBLM, com frequência em  $316 \text{ cm}^{-1}$ , conforme diminui-se a energia de excitação, como mostra a figura 4.10(c).

As variações nas intensidades de uma banda característica das nanofitas de grafeno com 7 e 9 átomos de largura, como mostradas na figura 4.10(a) e (c), indicam que nesta faixa de energias de excitação as nanoestruturas estão em ressonância. Com isso podemos construir um gráfico relacionando a intensidade de uma determinada banda no espectro para cada energia de excitação, a este gráfico chamamos perfil de excitação Raman, ou REP (sigla devido à expressão em inglês *Raman excitation profile*). A partir do REP é possível obter as energias de transição para estas nanoestruturas, já que a intensidade do espalhamento Raman, dada pela equação 4.1, depende da energia de excitação  $E_l$ .

A figura 4.11(a) mostra o perfil de intensidades do modo RBLM nos espectros Raman para a amostra 7AGNR, obtidos em 21 energias de excitação entre 1,90 e 2,73 eV. O gráfico na figura 4.11(c) é o perfil de excitação Raman obtido para este modo vibracional na amostra 7AGNR. Neste REP podem ser identificados dois máximos, e portanto, o ajuste deve ser feito a partir da equação 4.2, considerando duas energias de ressonância. A energia do fônon envolvido no processo é igual a 49,3 meV, que pode ser obtida da seguinte forma:  $E_q = hc\omega$ , em que  $h$  é a constante de Planck,  $\omega$  é a frequência do modo vibracional denominado RBLM e  $c$  a velocidade da luz no vácuo.

Na figura 4.11(c) observamos dois máximos no perfil de ressonância para as 7AGNRs. Os valores de energia correspondentes a cada um destes máximos, obtidos através do ajuste representado pela curva cinza são  $2,26 \pm 0,01$  e  $2,49 \pm 0,01$  eV, com  $\Gamma_1 = 0,13 \pm 0,01$  eV e  $\Gamma_2 = 0,09 \pm 0,01$  eV, respectivamente. Estes picos no REP estão associados às primeiras transições entre bandas,  $E_{11}$  e  $E_{22}$ , que têm energias muito próximas [109], o que dificulta sua determinação experimentalmente. As transições  $E_{11}$  e  $E_{22}$  estão indicadas pelas setas azuis na figura 4.16(a).

A primeira energia de transição,  $E_{11}$ , corresponde ao espaçamento entre a banda de condução e de valência na estrutura eletrônica das nanofitas de grafeno. E os valores reportados na literatura para esse *band-gap* nas nanofitas 7AGNR, variam entre 2,1 e 2,5 eV [46, 68], obtidos para medidas de absorção ótica por reflectância e pelo espaçamento



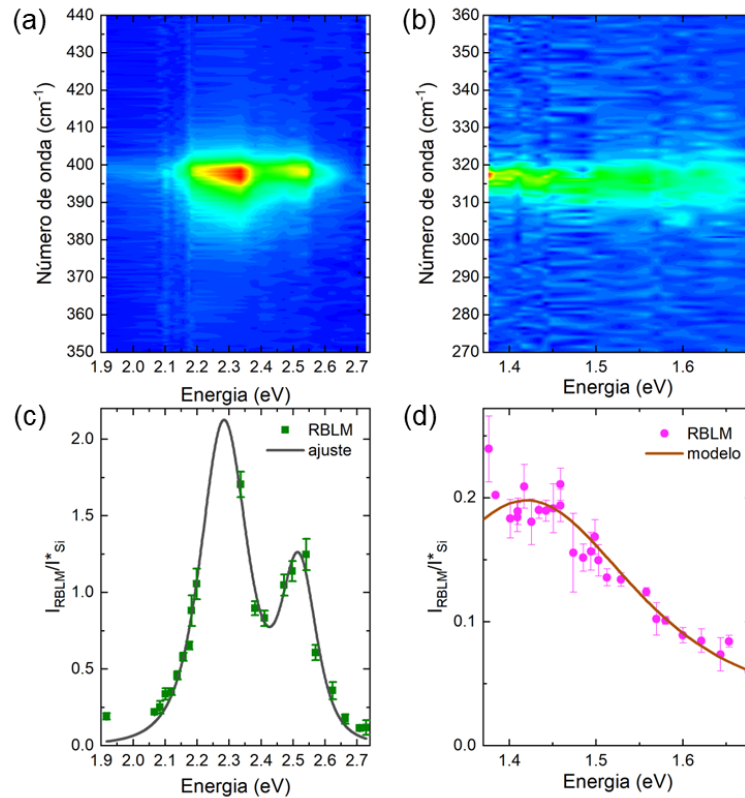


Figura 4.11: Em (a) e (b) estão representados os gráficos de contorno relacionando os espectros Raman e as energias de excitação para as amostras 7AGNR e 9AGNR, respectivamente. Os gráficos em (c) e (d) mostram o perfil de excitação para o modo RBLM nas amostras 7AGNR e 9AGNR, respectivamente. As barras de erro se devem ao desvio da média para quatro espectros obtidos.

entre os picos na corrente de condução por tunelamento, respectivamente. A medida mais precisa reportada pelo grupo que produziu as amostras que medimos neste trabalho, indicam um *band gap* de  $2,37 \pm 0,06$  eV, considerando o mapeamento das bandas de energia em uma 7AGNR através de espectroscopia de tunelamento de varredura [135]. Observando o gráfico na figura 4.11(a) nossos resultados estão em concordância com estes trabalhos. Além disso, o perfil de excitação que obtivemos permite diferenciar muito bem as transições  $E_{11}$  e  $E_{22}$  na amostra 7AGNR.

Muito recentemente foi publicado um trabalho que define o REP para a banda RBLM em nanofitas 7AGNR sintetizadas dentro de nanotubos de carbono de parede única, em que obtiveram as energias de transição  $E_{11} = 2,18$  eV e  $E_{22} = 2,43$  em temperatura ambiente [136]. Devido a esta concordância podemos concluir que a metodologia utilizada nessa tese é confiável para definir as energias de transição em nanofitas de grafeno.

O gráfico de contorno apresentado na figura 4.11(b) mostra as intensidades do

modo RBLM nos espectros Raman para a amostra 9AGNR, obtidos para 18 energias de excitação entre 1,37 e 1,68 eV. No gráfico da figura 4.11(d) o aumento na intensidade do modo tipo respiração radial com a diminuição da energia de excitação é notável. Como a primeira energia de transição observada para as nanofitas de grafeno com 9 átomos de espessura se encontra em torno de 1,4 eV [13], o perfil apresentado na figura 4.11(d) é uma boa indicação da ressonância para as nanofitas 9AGNR. No entanto, como o equipamento disponível não permite realizar medidas com energias menores que 1,37 eV, não é possível obter um ajuste para este perfil de excitação da mesma forma que foi feito no perfil de excitação mostrado no gráfico 4.11(c). Desse modo, a curva marrom no gráfico 4.11(d) corresponde a um modelo para o perfil de excitação, elaborado a partir da equação 4.1, considerando uma energia de transição em 1,4 eV e  $\Gamma = 0,22$  eV, para um fônon com energia  $E_q$  igual a 39,2 meV.

### 4.3.2 Modos em torno de $1350 \text{ cm}^{-1}$

A figura 4.12(a) mostra dez espectros obtidos para a amostra 7AGNR, com energias de excitação entre 1,9 e 2,7 eV e em 4.12(b) os espectros obtidos com as mesmas energias de excitação para a amostra 9AGNR.

Podemos observar que todas as bandas no espectro das nanofitas variam a intensidade nesse intervalo de energias de excitação. As bandas  $\nu_3$  e  $\eta_2$ , com frequência mais próximas à  $1350 \text{ cm}^{-1}$ , são bastante intensas nestas duas amostras, estas bandas são identificadas como tipo-D na literatura. A figura 4.12(c) mostra dez espectros obtidos para a amostra 9AGNR com energias de excitação mais baixas, entre 1,37 e 1,68 eV, próximo ao esperado para a primeira energia de transição nesta nanoestrutura. Nesse intervalo de energias de excitação observa-se que a banda  $\eta_1$ , com frequência em  $1238 \text{ cm}^{-1}$ , é mais intensa que a banda  $\eta_2$ , com frequência em  $1338 \text{ cm}^{-1}$ , e que ambas apresentam variação nas intensidades em função da energia de excitação.

A dependência entre a frequência observada para a banda D no espectro Raman e a energia de excitação, em materiais gráfiticos, é muito importante, uma vez que o caráter dispersivo para a frequência dessa banda se deve a um processo de dupla ressonância envolvendo fônons no ponto K da zona de Brillouin e os defeitos na estrutura cristalina [76]. A relação de dispersão aproximada para a banda D em materiais gráfiticos [76] é apresentada pela linha tracejada no gráfico em 4.13(b), em comparação com as frequências

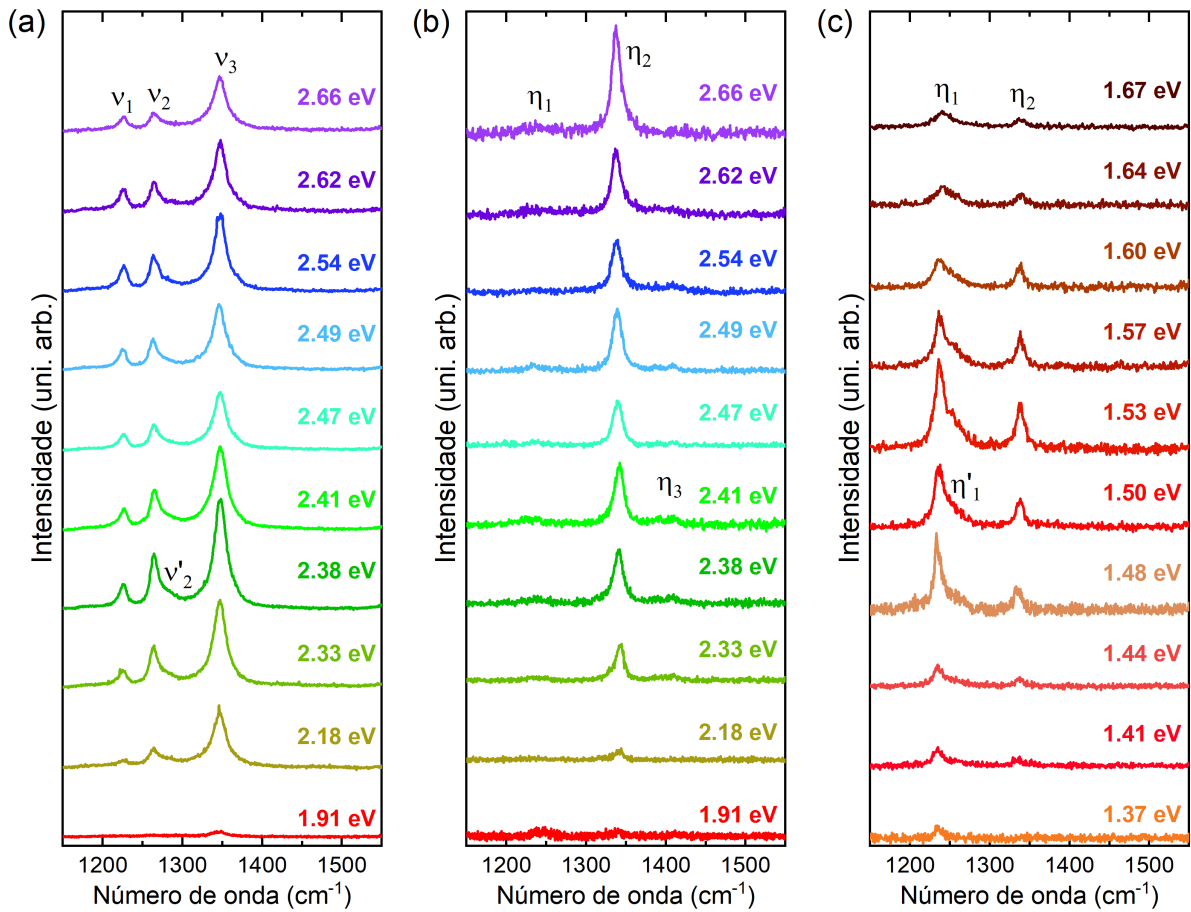


Figura 4.12: Os espectros mostrados em (a) foram obtidos para a amostra 7AGNR com 2 mW de potência e duas acumulações de 4 minutos e em (b) para amostra 9AGNR, foram obtidos com 1,5 mW de potência e duas acumulações de 5 minutos. Em (a) e (b) foram usadas energias de excitação entre 1,91 e 2,66 eV. E em (c) os espectros obtidos para a amostra 9AGNR com 1 mW de potência e duas acumulações de 4 minutos, para energias de excitação entre 1,37 e 1,67 eV.

das bandas chamadas tipo-D nas nanofitas de grafeno com 7 e 9 átomos de largura,  $\nu_3$  e  $\eta_2$ , respectivamente, os quadrados em vermelho mostram a relação entre a frequência e a energia de excitação para a banda  $\eta_3$  para na amostra 9AGNR.

Observe no gráfico em 4.13(b), que as frequências das bandas  $\nu_3$  e  $\eta_2$  não apresentam uma dispersão em função da energia de excitação como é esperado para a banda D em materiais gráfiticos. O ajuste linear nos dados mostrados no gráfico da figura 4.13(b) resulta em um coeficiente de dispersão para a banda  $\nu_3$ , observada na amostra 7AGNR, igual a  $3,0 \pm 0,9 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$  e para as bandas  $\eta_2$  e  $\eta_3$ , observadas na amostra 9AGNR, obtivemos coeficientes iguais a  $1,5 \pm 0,6 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$  e  $-10 \pm 9,4 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ , respectivamente. Enquanto que para a banda D no grafeno o coeficiente de dispersão é aproximadamente  $50 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$  [76]. Considerando o erro devido ao ajuste nos dados podemos afirmar que

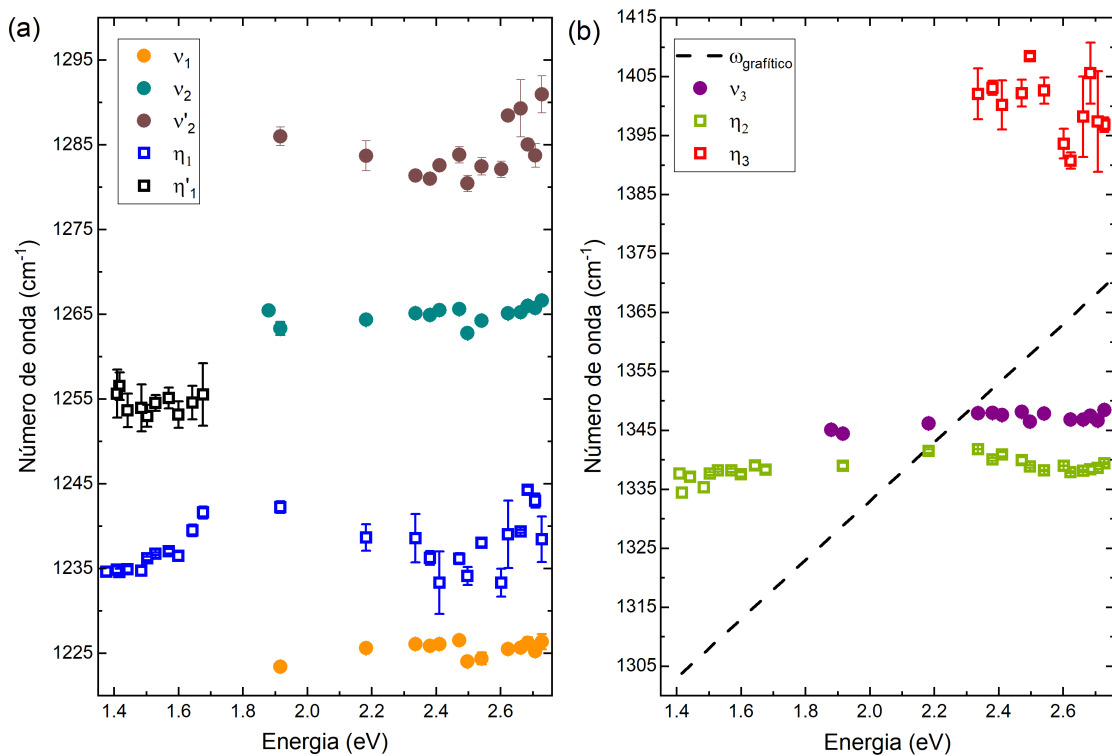


Figura 4.13: O gráfico em (a) mostra a dispersão de frequências em função da energia de excitação para os modos  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu'_2$ ,  $\eta_1$  e  $\eta'_1$ . Em (b) a comparação entre a dispersão das bandas  $\nu_3$ ,  $\eta_2$  e  $\eta_3$ , a linha tracejada corresponde à dispersão para banda D em materiais grafiticos [76]. As barras de erro são os desvios da média para os valores obtidos a partir de dois espectros para cada energia medida. Os quadrados e círculos, indicam os dados para 9AGNR e 7AGNR, respectivamente.

estas bandas não são dispersivas.

De fato, este resultado corrobora com a observação de que as bandas denominadas tipo-D nas nanofitas de grafeno são ativada pelo processo de *zone folding*, que traz os pontos do interior da zona de Brillouin do grafeno para o ponto  $\Gamma$ , como foi discutido na seção 2.2.2, e por isso não são dispersivas. Uma banda em torno de  $1350 \text{ cm}^{-1}$  pode inclusive ser vista na dispersão de fônons para a 7AGNRs mostrada na figura 2.10.

A relação entre a frequência e a energia de excitação para as bandas observadas com frequência entre  $1200$  e  $1300 \text{ cm}^{-1}$  no espectro Raman, são mostradas no gráfico (a) da figura 4.13, para ambas amostras. Estas bandas também apresentam variação da frequência em função da energia em torno do erro associado às medidas. Para a amostra 7AGNR, as banda  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  e  $\nu'_2$  mostradas no gráfico 4.13(a), apresentam coeficientes de dispersão igual a  $1,9 \pm 1,1 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ ,  $2,8 \pm 1,0 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$  e  $4,2 \pm 3,9 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ , respectivamente. Para a amostra 9AGNR, a banda  $\eta_1$  apresenta um coeficiente de dispersão igual a  $3,2 \pm 0,6 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$  e  $\eta'_1$  igual  $-1,7 \pm 4,3 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ .

Além disso, é importante observar que na literatura as bandas  $\nu_2$  e  $\eta_1$ , são atribuídas à vibração de dobra no plano para a ligação C-H, nas bordas das nanofitas 7AGNR e 9AGNR [112, 127, 136]. Nossos resultados não indicam que esse seja o caso, já que estes modos apresentam frequências muito diferentes nestas duas nanofitas, comportamento que não está previsto para os modos relativos às ligações C-H nas bordas das nanofitas [50]. Note que o espaçamento entre as frequências observadas para as bandas  $\nu_2$  e  $\eta_1$  é aproximadamente  $25 \text{ cm}^{-1}$ , como pode ser visto no gráfico 4.13(a).

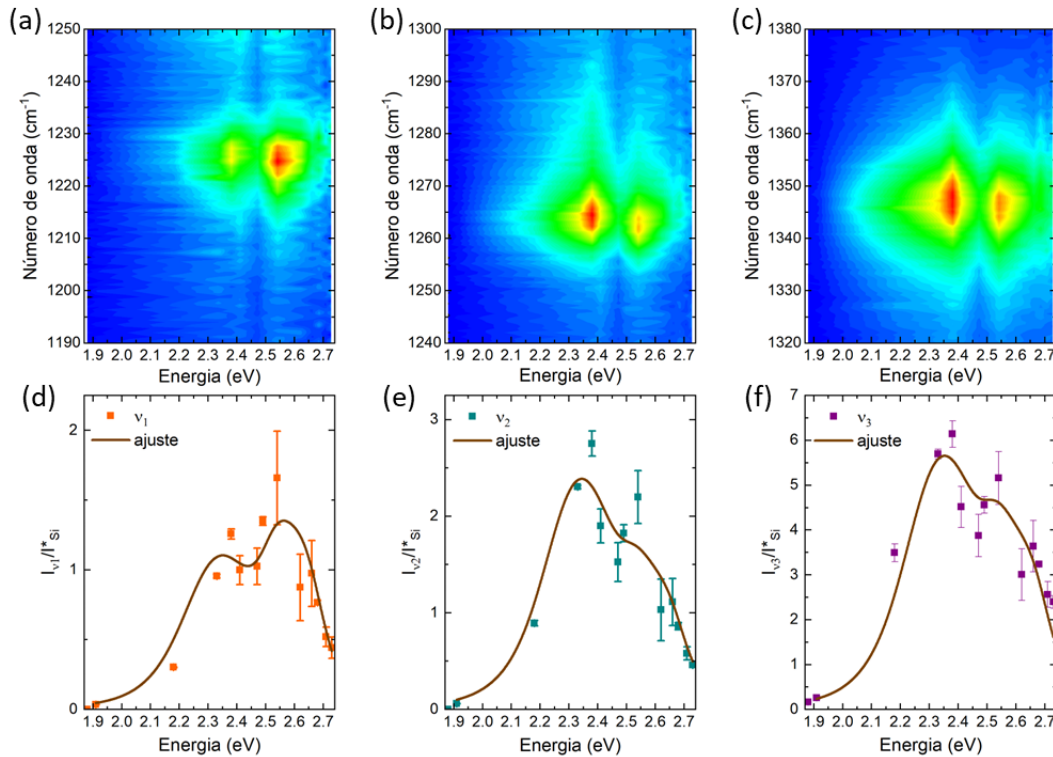


Figura 4.14: Os gráficos de contorno mostram o perfil de intensidade das bandas  $\nu_1$  (a),  $\nu_2$  (b) e  $\nu_3$  (c) nos espectros Raman para a amostra 7AGNR. Os perfis de excitação Raman correspondentes, são apresentados em (d), (e) e (f). As barras de erro são o desvio da média para os valores obtidos a partir de dois espectros.

Os gráficos de contorno em 4.14(a), (b) e (c) mostram a variação na intensidade das bandas  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  nos 14 espectros Raman obtidos para a amostra 7AGNR, para diferentes energias de excitação entre 1,85 e 2,80 eV. A partir das intensidades normalizadas obtivemos o perfil de excitação Raman para cada uma destas bandas, os gráficos em 4.14(d), (e) e (f), mostram a intensidade em função da energia para as bandas  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ , respectivamente.

Para os perfis de ressonância mostrados nos gráficos 4.14(d-f), fizemos o ajuste das intensidades como função da energia de excitação, considerando a equação 4.2. Os dois

máximos observados nos perfis de ressonância, para cada uma das bandas características das nanofitas de 7 átomos de largura, nos dão informação sobre as energias de transição ótica da nanoestrutura considerada. A partir dos ajustes nos perfis de excitação Raman mostrados pelas curvas em marrom em (d), (e) e (f), obtivemos duas energias de transição para as nanofitas 7AGNRs. O primeiro máximo é observado em  $2,26 \pm 0,01$  eV e o segundo em  $2,51 \pm 0,01$  eV. Em concordância com os valores obtidos para o perfil de excitação obtido para o modo RBLM na seção 4.2.1. O valor de ajuste para a constante de amortecimento relacionada à primeira transição é  $\Gamma_1 = 0,19 \pm 0,03$  eV, e para a segunda transição o valor de  $\Gamma_2 =$  foi fixado em 0,1 eV.

No que concerne à variação das intensidades nos espectros obtidos para a amostra 9AGNR, para energias de excitação entre 1,91 e 2,82 eV, as figuras 4.15(a), (b) e (c) mostram os gráficos de contorno para as bandas  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  e  $\eta_3$ , respectivamente. As bandas  $\eta_1$  e  $\eta_3$  apresentam intensidade muito baixa nos espectros Raman nesse intervalo de energias de excitação, não obstante, o comportamento é precisamente o mesmo observado para a banda mais intensa nesse trecho de frequências,  $\eta_2$ . Para cada energia de excitação obtivemos a intensidade das bandas e com isso elaboramos os perfis de excitação Raman mostrados nos gráficos 4.15(d), (e) e (f). Note que as intensidades das bandas  $\eta_1$  e  $\eta_3$  são uma ordem de grandeza menor que a intensidade de  $\eta_2$ .

O ajuste nos perfis de excitação é feito novamente considerando a equação 4.2, uma vez que os dados sugerem a existência de dois máximos nos REPs, no intervalo de energias de excitação apresentado na figura 4.15. Esta observação concorda com resultados teóricos e experimentais publicados na literatura, que propõem a existência de duas energias de transição ótica para as nanofitas 9AGNRs entre 2,3 e 3,0 eV [109, 112, 137]. A partir do ajuste, mostrado pelas curvas em marrom nos gráficos 4.15(d), (e) e (f), obtivemos um máximo em  $2,38 \pm 0,01$  eV com  $\Gamma_1 = 0,13 \pm 0,05$  eV. O outro máximo indicado em  $2,78 \pm 0,01$  eV foi obtido ao fixar um valor para  $\Gamma_2 = 0,08$  eV. Devido à indisponibilidade de linhas de laser, não foi possível realizar as medidas para energias de excitação maiores que 2,81 eV. Com isso ao fazer o ajuste dos REPs o parâmetro  $\Gamma_2$  apresentou um erro associado muito alto e portanto optei por fixar este parâmetro. Com isso a posição do segundo máximo é pouco representativa, ainda que muito próxima ao valor previsto [109, 112].

As energias de transição em  $\approx 2,4$  e 2,8 eV estão de acordo com experimentos de absorção ótica [112] e de reflectância [109] realizados em amostras de nanofitas 9AGNR,

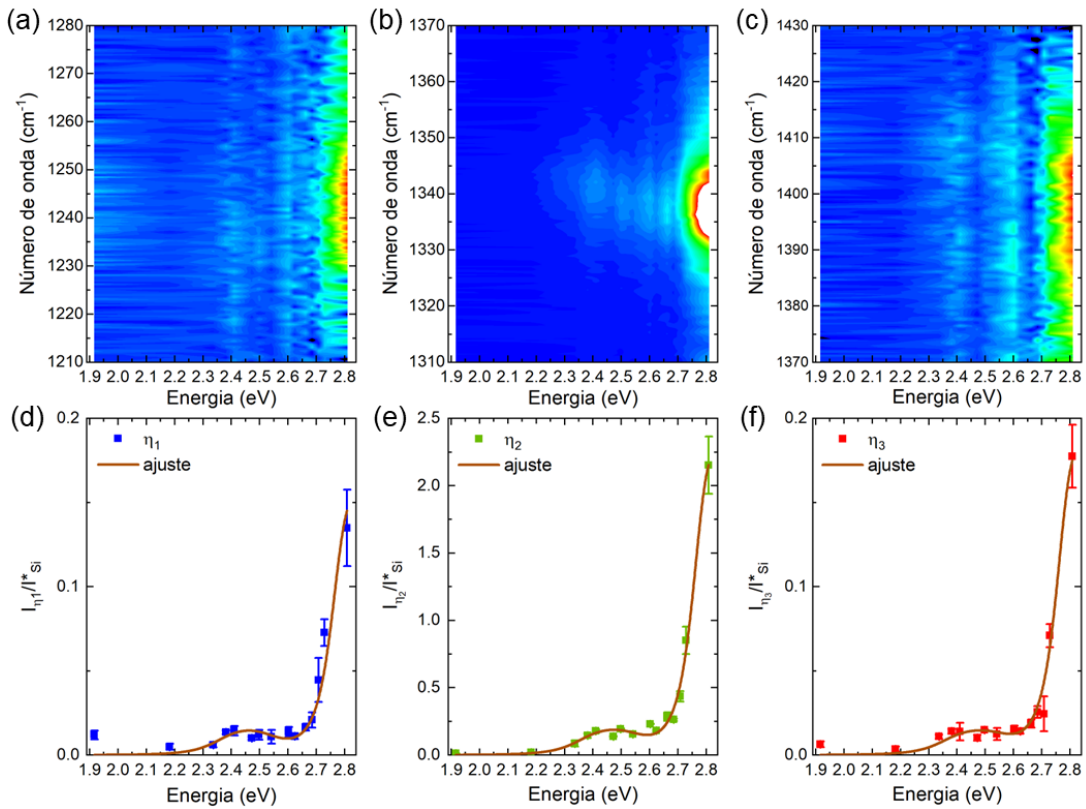


Figura 4.15: Os gráficos de contorno em (a), (b) e (c) mostram as intensidades das bandas  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  e  $\eta_3$  nos espectros Raman, para a amostra 9AGNR. Os perfis de excitação Raman correspondentes são apresentados em (d), (e) e (f). As barras de erro são o desvio da média para os valores obtidos a partir de dois espectros.

produzidas pela mesma metodologia que a amostra investigada neste trabalho. Esses valores também são comparáveis aos cálculos teóricos para as energias de transição nesta nanofita [13, 109]. De acordo com a estrutura de bandas calculada para as 9AGNRs pela aproximação  $\text{GW}^1$  [109], mostrada na figura 4.16(b), estas energias correspondem, muito provavelmente às transições  $E_{21}$  e  $E_{12}$ , representadas pelas setas em marrom.

A identificação de uma ressonância intensa para a banda  $\eta_2$  com o laser de 488 nm é uma vantagem para avaliar a presença de nanofitas 9AGNRs uma vez que estejam integradas em um nanodispositivo, por exemplo. Sabendo dessa ressonância um espectro Raman confiável pode ser obtido em menor tempo e com menor potência, com energia de excitação em 2,81 eV, diminuindo a degradação da amostra, da mesma forma que o laser de 532 é utilizado para caracterizar a integridade estrutural das nanofitas 7AGNR em nanodispositivos [33].

O comportamento da intensidade das bandas  $\eta_1$  e  $\eta_2$  em função da energia de

<sup>1</sup>A referência [138] contém uma revisão atualizada a respeito da aproximação GW.

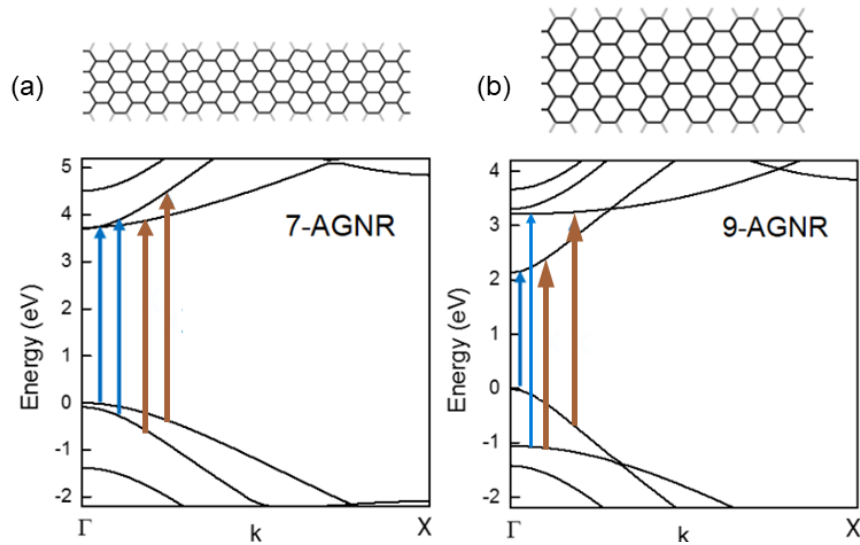


Figura 4.16: Estrutura de bandas calculada pela aproximação GW para uma nanofita com 7 (a) e 9 (b) átomos de largura. As setas azuis indicam as primeiras transições permitidas entre bandas com mesmo índice  $E_{11}$  e  $E_{22}$ , e as setas marrom indicam as transições secundária  $E_{12}$  e  $E_{21}$ . Figura adaptada da referência [109].

excitação, para energias entre 1,67 e 1,37 eV, próximo à primeira energia de transição das 9AGNR, é muito diferente do que foi observado em torno das energias de excitação na região do visível. Além disso, no intervalo de menores energias de excitação aparece a banda  $\eta'_1$ , que não pôde ser distinguida no espectro Raman para energias entre 1,91 e 2,82 eV. Observe na figura 4.17 que a alteração na intensidade das bandas observadas no espectro Raman em função da energia de excitação é consistente entre as bandas  $\eta_1$ ,  $\eta'_1$  e  $\eta_2$ , contudo a banda  $\eta_1$  é mais intensa que a banda  $\eta_2$  nesse primeiro intervalo de ressonância, enquanto que a relação oposta é observada para energias de excitação mais altas.

O perfil de excitação para as bandas  $\eta_1$ ,  $\eta'_1$  e  $\eta_2$  não pôde ser ajustado com a equação 4.1, no intervalo de energias entre 1,37 e 1,67 eV. Contudo, a partir desta equação podemos modelar um perfil de espalhamento Raman para as 9AGNRs, considerando três energias de transição, a primeira em 1,4 eV, de acordo com o *band gap* previsto para esta nanofita [13], a segunda em 2,38 eV e a terceira em 2,79 eV. A partir dos parâmetros obtidos para os ajustes nos REPs mostrados na figura 4.15, e fazendo  $\Gamma = 0,05, 0,14$  e  $0,09$  eV, para a primeira segunda e terceira energias de transição, respectivamente, obtivemos os modelos apresentados na figura 4.17 pelas curvas em azul claro, cinza e verde.

Note que os dados apresentados para as quatro energias de excitação mais baixas se distanciam muito do modelo, portanto, são o que impedem o ajuste dos dados à equação



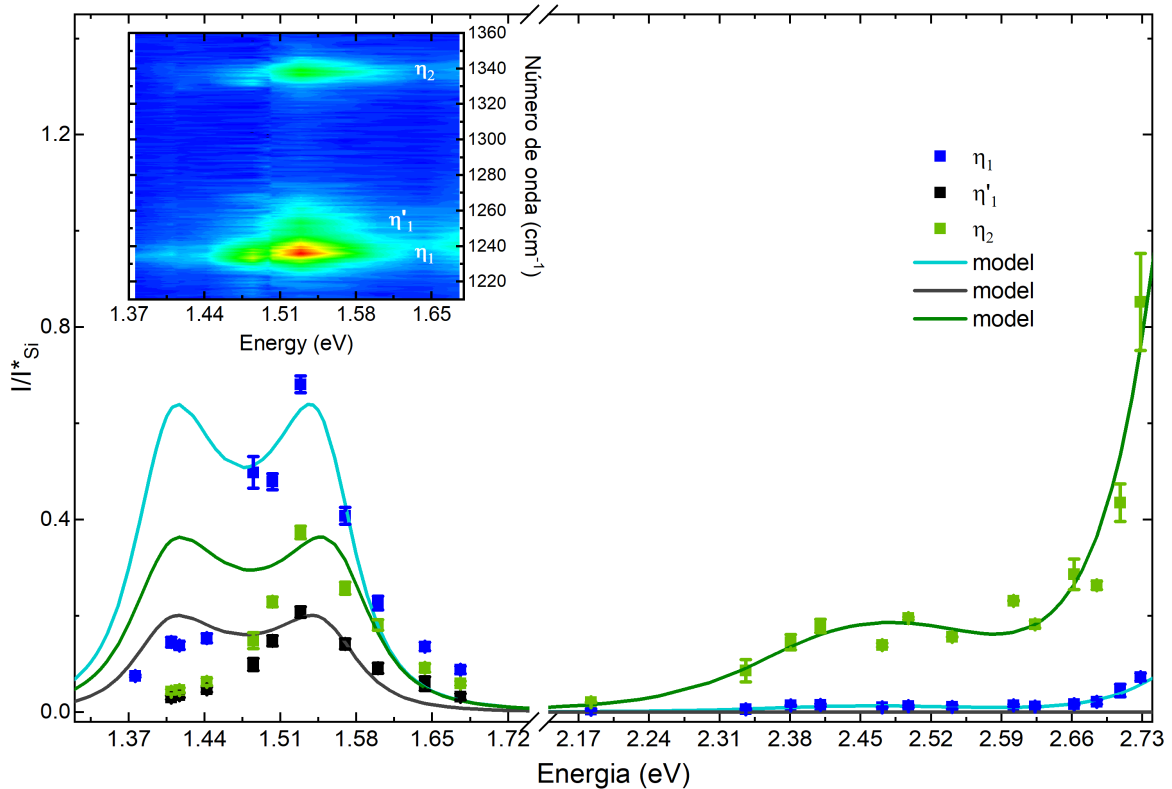


Figura 4.17: Os pontos no gráfico mostram as intensidades das bandas  $\eta_1$ ,  $\eta'_1$  e  $\eta_2$  nos espectros Raman, para a amostra 9AGNR, o *inset* mostra o gráfico de contorno com os espectros obtidos no intervalo de energias de excitação entre 1,73 e 1,67 eV. As curvas em azul, cinza e verde, são modelos para os perfis de excitação das bandas  $\eta_1$ ,  $\eta'_1$  e  $\eta_2$ , respectivamente. As barras de erro são o desvio da média para os valores obtidos a partir de dois espectros.

4.1 neste intervalo de energias de excitação, já que o máximo devido à energia de transição mais a energia do fônon ( $E_l = E_g + E_q$ ) no nosso modelo, concorda bem com os dados. A discrepância entre os dados e o modelo para as energias de excitação mais baixas, não aparece no perfil de excitação para a banda RBLM, mostrado na figura 4.11, cuja frequência no espectro Raman ( $315 \text{ cm}^{-1}$ ) é muito próxima à frequência do pico do silício ( $521,5 \text{ cm}^{-1}$ ), que foi usado para corrigir a intensidade dos espectros. Essa observação indica que a correção pela intensidade do silício é mais efetiva para bandas observadas com frequências próximas a do pico do silício.

### 4.3.3 Modos em torno da banda G

A figura 4.18 mostra os espectros Raman obtidos para as nanofitas de grafeno em torno da frequência da banda G, para a amostra 7AGNR com energias de excitação entre 1,91 e 2,66 eV no painel (a) e no painel (b) os espectros obtidos para a amostra 9AGNR no mesmo intervalo de energias de excitação. Os espectros mostrados no painel (c) foram

obtidos com energias de excitação entre 1,37 e 1,67 eV. Este intervalo de energias está próximo à ressonância prevista para as nanofitas de grafeno com nove átomos de largura.

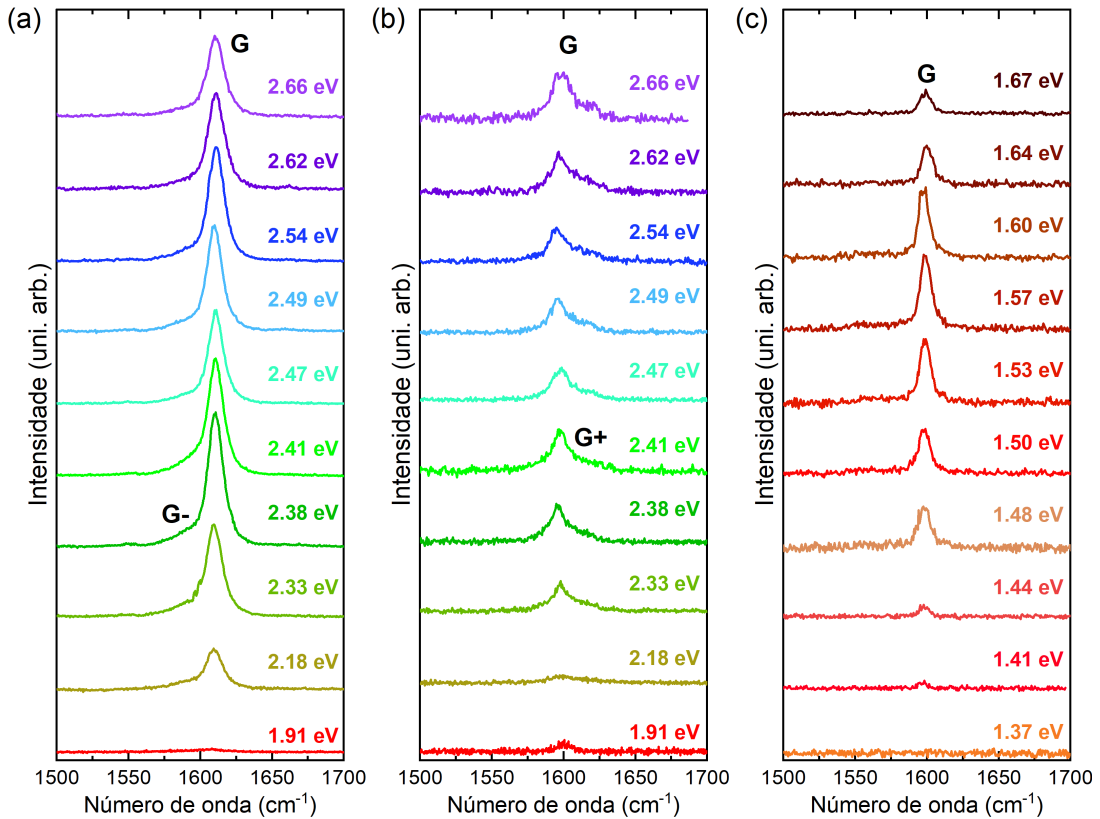


Figura 4.18: Espectros Raman na região de frequências em torno da banda G mostrados em (a) foram obtidos para a amostra 7AGNR com 2 mW de potência e duas acumulações de 4 minutos e em (b) para amostra 9AGNR, foram obtidos com 1,5 mW de potência e duas acumulações de 5 minutos. Em (a) e (b) foram usadas energias de excitação entre 1,91 e 2,66 eV. E em (c) os espectros obtidos para a amostra 9AGNR com 1 mW de potência e duas acumulações de 4 minutos, para energias de excitação entre 1,37 e 1,67 eV.

Na figura 4.18(b), podemos observar a divisão da banda G nas nanofitas de grafeno com nove átomos de largura. A divisão no modo  $E_{2g}$ , degenerado no grafeno bidimensional, é prevista para as nanofitas de grafeno e a separação entre as frequências dos dois modos resultantes depende do número de átomos na célula unitária da nanofita [65]. No caso da 9AGNR daria lugar a um modo longitudinal ótico, com frequência em  $1585 \text{ cm}^{-1}$  e um modo transversal ótico, com frequência em  $1614 \text{ cm}^{-1}$  [50]. Essa divisão ocorre devido ao tamanho finito das 9AGNR e à anisotropia nas direções x e y [13].

A banda G mais intensa observada nos espectros apresentados na figura 4.18(b), com frequência em  $1598 \text{ cm}^{-1}$ , está relacionado às ligações C-C que se estendem ao longo do comprimento da nanofita. Chamamos esta banda de G- e o segundo pico, observado em  $1616 \text{ cm}^{-1}$ , se deve aos deslocamentos atômicos ortogonais ao eixo da nanofita 9AGNR

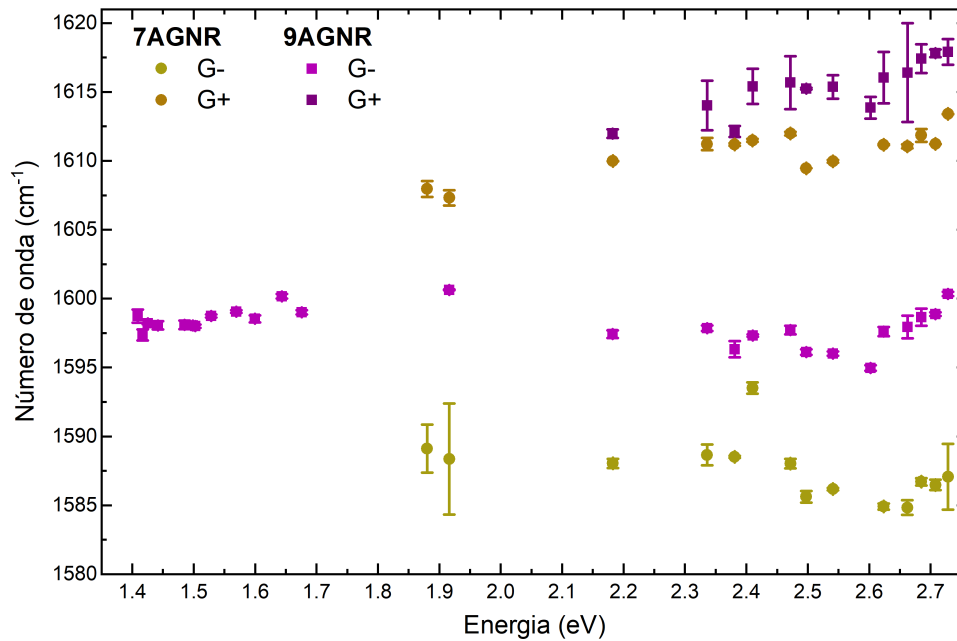


Figura 4.19: Frequências observadas para as banda G+ e G- em função da energia de excitação, onde os quadrados e círculos, indicam os dados para 9AGNR e 7AGNR, respectivamente. As barras de erro são o desvio da média para os valores obtidos a partir de dois espectros.

[35], chamamos esta banda de G+. Contudo, ao diminuir a energia de excitação, a intensidade do modo G+ diminui drasticamente, de tal forma que apenas o modo G- pode ser observado nos espectros Raman mostrados na figura 4.18(c).

A divisão da banda G em um modo longitudinal ótico e um modo transversal ótico, também é prevista para a nanofita de 7 átomos de largura, com frequências em 1595 e 1607  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [50], contudo o modo LO nas AGNR tem simetria  $A_g$ . Portanto a banda que observamos nos espectros na figura 4.18(a), com frequência em 1611  $\text{cm}^{-1}$ , está associada ao modo TO, que chamamos G+ e a banda observada em 1588  $\text{cm}^{-1}$ , que denominamos G-, ao modo LO [50].

As frequências observadas nos espectros Raman para as bandas que denominamos G+ e G- são apresentadas no gráfico da figura 4.19. O ajuste linear nos dados para a amostra 7AGNR, apresentados no gráfico em 4.19, indica que a banda mais intensa, G+, tem um coeficiente de dispersão igual a  $4,7 \pm 1 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ . Enquanto a banda G- apresenta um coeficiente igual a  $-3,8 \pm 2 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ . O modo observado em 1547  $\text{cm}^{-1}$  apresenta um coeficiente de dispersão igual a  $-6,1 \pm 5 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ . Para a amostra 9AGNR, as bandas G+ e G- apresentam coeficientes de dispersão igual a de  $10,4 \pm 1,6 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$  e  $-0,6 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ , respectivamente. Uma investigação da pequena dispersão observada para estas bandas ainda está pendente.

As figuras 4.20(a) e (b) apresentam os gráficos de contorno gerados a partir dos espectros obtidos para as amostras 7AGNR e 9AGNR, respectivamente, em torno da frequência observada para a banda G nestas nanoestruturas. Com base nestes gráficos é possível notar a variação na intensidade da banda G mais intensa, no intervalo de energias de excitação entre 1,85 e 2,81 eV. Contudo, a banda G menos intensa nessa região, contribui apenas com um alargamento do perfil de intensidades na direção do número de onda. Note que no painel 4.20(b) o perfil de intensidade se alarga entre 1610 e 1620  $\text{cm}^{-1}$  devido à banda G+ e que no painel (c) o perfil de intensidades se limita entre 1590 e 1610 porque não se observa a banda G+ neste intervalo de energias de excitação. A partir das intensidades normalizadas, obtemos o perfil de espalhamento Raman para a banda G mais intensa nas duas amostras, apresentados nos gráficos em 4.20(d), (e) e (f).

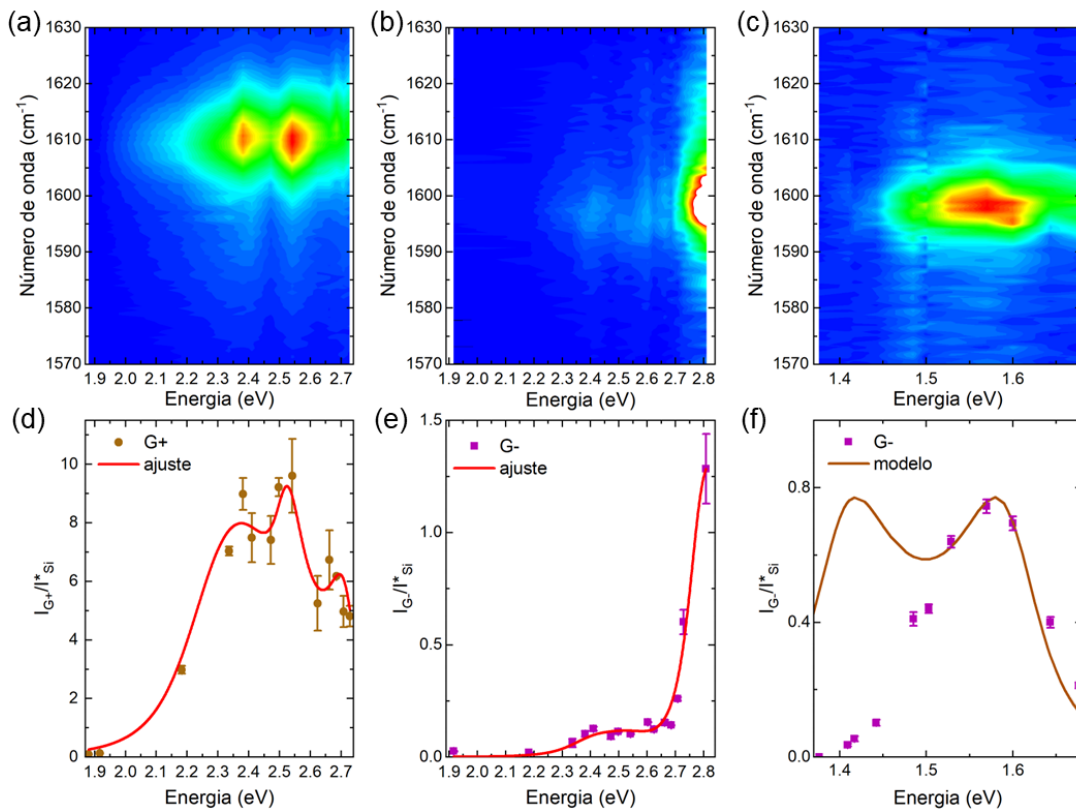


Figura 4.20: Os gráficos de contorno em (a) e (b) mostram as intensidades das bandas G mais intensas nos espectros Raman, para a amostra 7AGNR e 9AGNR, no intervalo de energias de excitação entre 1,85 e 2,8 eV. E no painel (c) o contorno de intensidades para a banda G mais intensa na amostra 9AGNR, obtido para energias de excitação entre 1,37 e 1,67 eV. Os perfis de excitação Raman correspondentes, são apresentados nos gráficos em (d), (e) e (f), onde as curvas em vermelho são ajustes a partir da equação 4.2 e a curva marrom é um modelo a partir da equação 4.1. As barras de erro são o desvio da média para os valores obtidos a partir de dois espectros.

A variação na intensidade da banda G nos espectros Raman em função da energia de excitação, apresentada na figura 4.20(d), está de acordo com o que foi reportado em amostras de nanofitas de grafeno com 7 átomos de largura, em diferentes trabalhos encontrados na literatura [108, 111, 136]. A partir do ajuste no perfil de excitação Raman, mostrado pela curva vermelha na figura 4.20(d), obtemos duas energias de transição, em  $2,26 \pm 0,01$  e  $2,52 \pm 0,01$  eV, com  $\Gamma_1 = 0,19 \pm 0,02$  eV e  $\Gamma_2 = 0,06 \pm 0,01$  eV, de acordo com os resultados apresentados nas seções 4.3.1 e 4.3.2.

O ajuste no perfil de excitação Raman para a banda G-, na amostra 9AGNR, é apresentado pela curva vermelha na figura 4.20(e). De onde obtivemos duas energias de transição: em  $2,38 \pm 0,01$  eV com  $\Gamma_1 = 0,13$  eV e em  $2,78 \pm 0,01$  eV, considerando  $\Gamma_2$  fixo igual a 0,08 eV.

Utilizando a energia esperada para a primeira transição nas 9AGNR, igual a 1,40 eV, apresentamos um modelo para o perfil de ressonância com energias de excitação entre 1,37 e 1,67 eV, a partir da equação 4.1, mostrado pela curva marrom na figura 4.20(f), com  $\Gamma = 0,06$  eV. Note que o modelo para o perfil de excitação discorda com relação aos dados provenientes das cinco energias de excitação mais baixas, mas concorda com o segundo pico no modelo correspondente a  $E_l = E_g + E_q$ . Da mesma forma que o modelo para as bandas  $\eta_1$ ,  $\eta'_1$  e  $\eta_2$ , mostrado na figura 4.17. Acreditamos que a normalização pela intensidade do silício não está sendo tão efetiva para estas bandas com frequência muito maiores que  $521,5 \text{ cm}^{-1}$ , como é o caso das bandas  $\eta_1$  e G. Além disso a eficiência do detector para medidas nessas energias de excitação é baixa. A conjunção deste efeitos pode ser parte da causa dessa incompatibilidade entre o modelo e os dados obtidos.

## 4.4 Conclusões

Obtivemos com sucesso as energias de transição para uma amostra de nanofitas de grafeno com 7 átomos de largura e borda tipo *armchair*, a partir do espalhamento Raman ressonante. Foi possível definir o perfil de excitação Raman para cinco modos vibracionais observados no espectro da amostra 7AGNR entre 300 e  $1650 \text{ cm}^{-1}$ : RBLM,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  e a banda G. Nossos resultados para as energias de transição nestas nanoestruturas estão de acordo com os resultados experimentais e teóricos disponíveis na literatura, o que está resumido na tabela 4.1. As referências indicadas por <sup>♥</sup> se tratam de resultados obtidos a

partir de espectroscopia Raman.

Tabela 4.1: Energias de transição obtidas para as nanofitas 7AGNR em comparação com outros trabalhos.

<b>7AGNR</b>	$E_{11}$ (eV)	$E_{22}$ (eV)	referência
Esta tese	2,26	2,49	
Experimental	2,5		[68]
	2,37		[135]
	1,6		[127]
	2,3		[108] <sup>♡</sup> , [139] e [109]
	2,2	2,4	[112]
	2,1	2,3	[46] e [111] <sup>♡</sup>
	2,18	2,45	[136] <sup>♡</sup>
Teórico	$\approx 1,6$	$\approx 2,6$	[140]
	1,9	2,3	[46]

Ainda que os trabalhos teóricos indiquem a existência de duas energias de transição em torno de 2 eV, correspondentes à transição entre a última banda de valência e a primeira banda de condução  $E_{11}$  e entre a penúltima banda de valência e a segunda banda de condução,  $E_{22}$ , poucos trabalhos observaram a definição entre estas duas energias de transição, dentre eles esta tese. Além disso devido à proximidade entre estas bandas de energias não se observam as energias cruzadas  $E_{12}$  e  $E_{21}$ .

Para a amostra de nanofitas de grafeno com bordas tipo *armchair* e 9 átomos de largura obtivemos o perfil de excitação Raman para 4 modos vibracionais, observados no espectro da amostra 9AGNR entre 1200 e 1650  $\text{cm}^{-1}$  no intervalo de energias entre 1,91 e 2,81 eV:  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $\eta_3$  e banda G-. Além disso observamos uma razoável concordância entre os dados que obtivemos e o modelo para o perfil de excitação Raman no intervalo de energias de excitação entre 1,37 e 1,7 eV. Os resultados que obtivemos para as energias de transição nestas nanoestruturas são mostrados na tabela 4.2 em comparação com resultados experimentais e teóricos disponíveis na literatura.

Na literatura não existe um consenso sobre a definição das energias  $E_{22}$ ,  $E_{12}$  e  $E_{21}$  para as nanofitas 9AGNR, de forma que na segunda e terceira coluna da tabela não fizemos essa atribuição. A ressonância que observamos com energia em 2,42 eV, é consistente nos quatro perfis de excitação obtidos para os diferentes modos de vibração observados na amostra 9AGNR. Ainda que apresente intensidade muito baixa, é muito provável que esta ressonância se deve a uma das transições cruzadas.

Tabela 4.2: Energias de ressonância observadas para nanofitas 9AGNR em comparação com outros trabalhos. O \* indica o valor correspondente ao modelo que concorda com dados que obtivemos.

<b>9AGNR</b>	$E_{11}$ (eV)	$E_2$ (eV)	$E_3$ (eV)	Referência
Esta tese	1,4*	2,42	$\approx 2,77$	
Experimental	1			[127]
	$\approx 1,3$	$\approx 2,2$		[109]
	1,4			[13]
		2,4	2,8	[112]
Teórico	$\approx 1,3$		$\approx 2,9$	[109]
	1,6			[139]
	1,05	$\approx 2,2$	$\approx 2,9$	[13]
	$\approx 1$	$\approx 2,3$	$\approx 3,1$	[141]

A principal diferença entre os espectros Raman para as amostras de nanofitas 7AGNR e 9AGNR é que em torno da ressonância para a nanofita 7AGNR não se observam alterações além da intensidade nos modos vibracionais. Ao passo que para a nanofita 9AGNR, nos espectros Raman obtidos para energias mais próximas a ressonância, observam-se o surgimento de uma banda em  $1255 \text{ cm}^{-1}$  e desaparecimento das bandas em  $1400$  e  $1616 \text{ cm}^{-1}$ . Além disso, o modo RBLM não pôde ser observado com intensidade relevante nos espectros obtidos com energias de excitação entre  $1,91$  e  $2,81 \text{ eV}$ . Este comportamento é uma indicação de que a ressonância de fato depende do modo de vibração. Uma vez que a nanoestrutura da nanofita 9AGNR pode apresentar energias de transição que unem estados de energia com diferentes paridades,  $E_{12}$  e  $E_{21}$ , esta é a razão mais provável para as mudanças observadas no espectro Raman com a variação da energia de excitação.

## Capítulo 5

# Espalhamento Raman em Cadeias de Enxofre Encapsuladas em Nanotubos de Carbono

Entre as diferentes moléculas inorgânicas que foram encapsuladas em nanotubos de carbono, as cadeias poliméricas de enxofre são um exemplo do quão excepcionais podem ser as propriedades de uma estrutura encapsulada por um nanotubo de carbono. Isso, porque cadeias abertas de enxofre não são observadas em condições autônomas (não suportada por outra estrutura). Contudo, em 2013 Toshihiko Fujimori e colaboradores publicaram a metodologia para a síntese de cadeias monoatômicas de enxofre no interior de nanotubos de carbono de parede única (SWCNT) e parede dupla (DWCNT) [98]. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução - HRTEM (sigla devido ao nome em inglês *high-resolution transmission electron microscopy*), mostradas na figura 5.1, indicam que cadeias de enxofre lineares e tipo zigzag podem ser observadas no interior de nanotubos de carbono com parede única e dupla.

Em 1986 Springborg e Jones calcularam pela teoria de funcional de densidade as superfícies de energia para diferentes cadeias poliméricas de enxofre. Nesse trabalho eles concluíram que cadeias com conformação tipo zigzag plana e cadeias lineares de enxofre devem apresentar caráter condutor [142]. Sendo polímeros condutores as cadeias de enxofre estariam sujeitas à instabilidade de Peierls<sup>1</sup>, portanto seriam instáveis [98],

---

<sup>1</sup>Uma estrutura unidimensional uniformemente espaçada composta por átomos carregados não deve manter sua conformação, Peierls propôs que devido às vibrações naturais dos átomos uma estrutura unidimensional não seria estável [143].



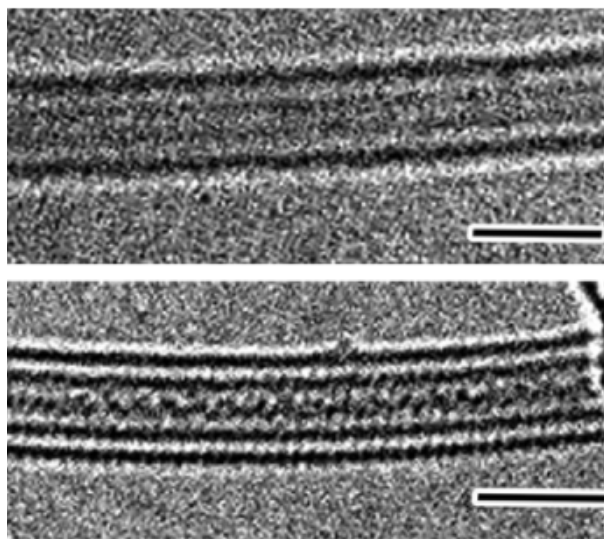


Figura 5.1: Imagem de HRTEM em nanotubos de carbono preenchidos com cadeias enxofre, de cima para baixo: SWCNT e DWCNT, a barra de escala tem 2 nm. Figura adaptada de [98].

isso indica que além de confinar as cadeias de enxofre os nanotubos de carbono devem representar um suporte para esta estrutura [144]. É interessante notar então que neste sistema híbrido as cadeias de enxofre encapsuladas podem apresentar caráter metálico ou semicondutor, dependendo das condições de confinamento [98]. Situação contrastante com o enxofre em estado natural que é um isolante em pressão ambiente [145] e apenas em pressões ultra-altas ( $P > 90$  GPa) apresenta um caráter condutor [146, 147].

Os nanotubos utilizados nesse primeiro momento para sintetizar as cadeias de enxofre, foram fabricados segundo a metodologia de descarga por arco elétrico, do inglês (*electric arc discharge*), os quais chamamos EA-CNT. Esta metodologia permite fabricar tanto nanotubos de parede única quanto com parede dupla, uma vez preenchidos com cadeias de enxofre os nanotubos de parede única foram denominados S@SWCNTs e os com dupla parede S@DWCNTs, a figura 5.1 nos permite visualizar estas estruturas. Nesse trabalho, Fujimori e colaboradores observaram que as cadeias de enxofre encapsuladas atuam como polímeros condutores aumentando a condutividade elétrica dos nanotubos de carbono que as encapsularam [98]. Desde então alguns trabalhos investigaram as propriedades físicas e químicas destes sistemas híbridos [144, 148–154].

Pode se dizer que este sistema híbrido, composto pelos nanotubos preenchidos com cadeias de enxofre, tem grande relevância por ser considerado candidato potencial para compor os cátodos da próxima geração de baterias recarregáveis baseadas em enxofre e por isso vários trabalhos se dedicam a investigar suas propriedades eletroquímicas [148,

150, 151].

O enxofre é o 16° elemento mais abundante na litosfera e atualmente é obtido em grandes quantidades como subproduto no refino de petróleo [155], além disso existem grandes reservas de enxofre em minas de sal e em regiões vulcânicas [156]. O enxofre puro é um sólido quebradiço de cor amarelada, sem cheiro e sem gosto, insolúvel em água e não metálico. O enxofre é altamente reativo formando ligações com quase todos os metais, com exceção de ouro e platina, também se liga a vários não-metais [156].

Como a quantidade de enxofre extraída da natureza atualmente é muitas vezes superior à comercializada, principalmente em forma de fertilizantes e de ácido sulfúrico, o armazenamento do excedente representa um desafio aos produtores [155]. Para consumir as imensas quantidades de enxofre sendo produzidas, é necessário desenvolver novos materiais que tenham grande demanda e metodologias de síntese simples para preparar produtos de alto valor. Esta realidade tem motivado a pesquisa em engenharia de novos materiais baseados em enxofre, dentre estes estudos o desenvolvimento de baterias embasadas em Lítio-Enxofre [155].

Em temperaturas a partir de 159° C o enxofre se encontra em estado líquido, nessa condição se encontram cadeias de enxofre devido à abertura dos anéis  $S_8$ , que constituem o elemento sólido, o processo de polimerização que as gera é conhecido como ROP, sigla devido a expressão em inglês *ring-opening polymerization*. O enxofre líquido pode ser resfriado abruptamente dando origem ao enxofre vítreo, o qual conserva cadeias poliméricas entre os anéis de enxofre em uma estrutura sólida. O espalhamento Raman para esse material revela bandas características para o anel  $S_8$  com frequência em 220 e 474  $cm^{-1}$  e para as cadeias poliméricas de enxofre em 469 e 461  $cm^{-1}$ , a uma temperatura de 250 K. Contudo, as espécies tipo polímero de enxofre obtidas por ROP são termicamente instáveis e uma vez aquecidas a temperaturas superiores a 275 K retornam à conformação de anel ( $S_8$ ) que é termodinamicamente mais estável [157]. Sendo assim, uma vez encapsuladas, as cadeias de enxofre se encontram de fato em uma situação singular.

Em 2015 Guanghui Li e colaboradores [149], produziram cadeias de enxofre encapsuladas por nanotubos de carbono de parede única, seguindo o procedimento estabelecido no trabalho de Fujimori e colaboradores. Nesse trabalho foram utilizados nanotubos com parede única sintetizados por dois métodos: descarga por arco elétrico, denominados EA-SWCNT, e nanotubos sintetizados pelo método HiPco (sigla devido ao nome em inglês

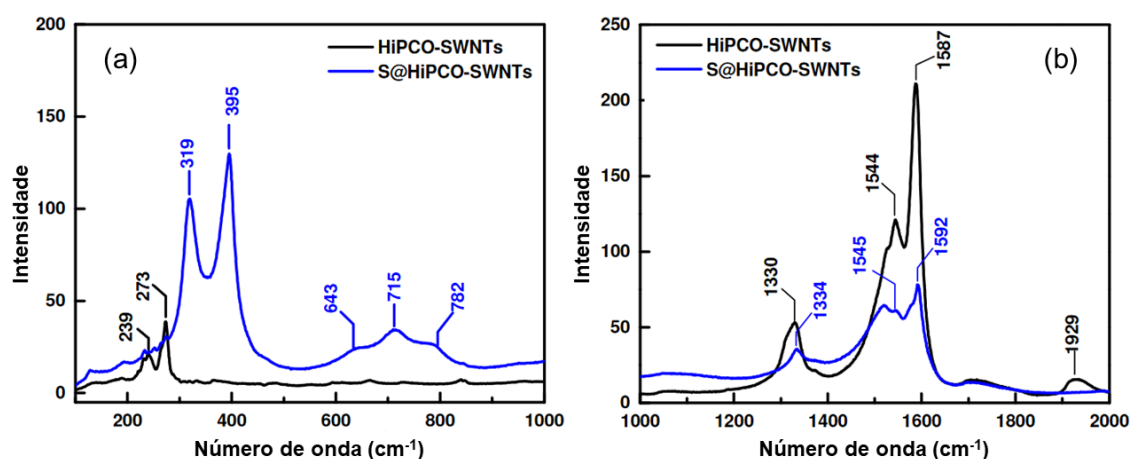


Figura 5.2: Espectros Raman da amostra de nanotubos de carbono, antes (HiPco-SWNTs) e depois (S@HiPco-SWNTs) de ser preenchida com as cadeias de enxofre, na região dos modos RBM (a) e banda G (b). O comprimento de onda do laser de excitação é 532 nm. Figura adaptada do material suplementar na referência [149].

*High-pressure carbon monoxide*) denominados HiPco-SWCNT. Os sistemas compostos por cadeias de enxofre encapsuladas nestes dois tipos de nanotubos de carbono foram denominados S@EA-SWCNT e S@HiPco-SWCNT. Para caracterizar o sistema híbrido recém produzido, Guanghui Li *et. al.* se utilizaram da espectroscopia Raman, em que constataram um intenso sinal correspondente às cadeias de enxofre encapsuladas por nanotubos de carbono tipo HiPco [149]. A figura 5.2 mostra o espectro Raman da amostra de nanotubos de carbono antes de ser submetida ao processo para encapsular o enxofre em preto e em azul o espectro da amostra após o processo de encapsulamento, onde se pode ver o pronunciado sinal atribuído às cadeias de enxofre em 319 e 395  $\text{cm}^{-1}$  e também os modos de segunda ordem em 643, 715 e 782  $\text{cm}^{-1}$ .

Embora o aparecimento de um intenso sinal Raman para as cadeias de enxofre encapsuladas sugira uma interação entre as cadeias de enxofre e os nanotubos de carbono, cálculos teóricos que investigaram a interação de moléculas triatômicas de enxofre com SWCNTs indicam que o enxofre não reage com o interior do nanotubo [158]. Além disso, o primeiro estudo experimental sobre esse sistema híbrido concluiu, a partir de experimentos de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, que a interação química entre as cadeias de enxofre e as paredes dos nanotubos é fraca [98]. Como consequência as cadeias não se aderem à superfície dos nanotubos, contudo ocorre transferência de carga entre as cadeias de enxofre e os nanotubos de carbono, o que pôde ser observado na alteração da banda G, tanto em nanotubos de parede única quanto de parede dupla [98, 149].

Além disso, simulações computacionais da dinâmica molecular para uma cadeia de enxofre encapsulada indicaram que estas sofre uma intensa repulsão pelos átomos de carbono no nanotubo, de modo que as cadeias de enxofre devem permanecer confinadas ao longo do eixo dos SWCNTs [144].

Ainda que outras moléculas, como corantes [28], quando encapsuladas por SWCNT tenham apresentado uma intensificação do sinal Raman semelhante ao que foi reportado para a amostra S@HiPco-SWCNT, o mecanismo responsável pelo aumento na intensidade do espalhamento Raman em cadeias de enxofre encapsuladas não foi esclarecido até então. O trabalho que identificou o sinal das cadeias de enxofre na amostra S@HiPco-SWCNTs, propôs que o sinal observado se deve ao forte acoplamento elétron-fônon entre os elétrons nos nanotubos e as vibrações das cadeias de enxofre encapsuladas [149]. No entanto falta elucidar a diferença entre os espectros Raman obtidos para as amostras S@HiPco-SWCNT e S@EA-SWCNT. Nesta lacuna de informações encontramos uma das motivações para essa tese.

Neste trabalho, investigamos detalhadamente o espalhamento Raman das cadeias de enxofre encapsuladas por HiPco-SWCNTs, nanotubos com menor diâmetro e também por nanotubos de maior diâmetro, EA-SWCNTs. E propusemos uma explicação para a origem da intensificação no espalhamento Raman das cadeias de enxofre encapsuladas.

## 5.1 Metodologia de produção das amostras

As amostras S@HiPco-SWCNT e S@EA-SWCNT investigadas nessa tese foram produzidas e fornecidas por colaboradores no centro para ciência e engenharia em nanoescala e no departamento de química e engenharia ambiental da Universidade da Califórnia (*Center for Nanoscale Science and Engineering and Department of Chemical and Environmental Engineering, Riverside, CA, 92521, USA*).

Dois tipos de nanotubos de carbono de parede única foram utilizados para produzir as amostras estudadas neste trabalho, estes dois tipos se diferem pela metodologia de produção, são eles: os arco elétrico (EA-SWCNTs) que foram obtidos da Carbon Solutions Inc. (produto P2-SWNT) e os HiPco-SWCNTs que foram adquiridos da NanoIntegris.

A fim de se obter a amostra depositada sobre quartzo, o pó de nanotubos de carbono foi disperso em solução aquosa de colato de sódio por sonicação, depois de cen-

trifugar a dispersão a porção sobrenadante foi filtrada por uma membrana de celulose e o filme resultante foi então depositado sobre um substrato de quartzo. O enxofre (99,99%, Sigma-Aldrich) foi inserido dentro dos SWCNTs pela exposição das amostras de filme fino ao enxofre na fase de vapor a 600° C sob um vácuo estático.

Para realizar o encapsulamento de enxofre no pó de SWCNT o enxofre e o pó foram selados a vácuo em um tubo de quartzo com dois compartimentos, os SWCNTs foram colocados no compartimento superior e o enxofre no compartimento inferior. O tubo selado foi inserido em um forno vertical e aquecido a 600° C por 48 horas. O enxofre no tubo selado atinge o equilíbrio de fase líquido-vapor e os vapores se difundiram para o compartimento superior onde se encontram os SWCNTs, dessa forma os nanotubos de carbono são expostos ao vapor de enxofre saturado sem ter contato com enxofre líquido.

Após o tratamento com vapor de enxofre as amostras foram aquecidas a 350° C em fluxo de argônio durante 10 horas para remover qualquer enxofre depositado no exterior dos SWCNTs.

Para se certificar de que o enxofre foi encapsulado pelos SWCNTs nestas amostras, nossos colaboradores realizaram medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, XPS (sigla devido ao nome em inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*), a partir das quais se pôde determinar a porcentagem de enxofre presente nas amostras S@HiPco-SWCNT e S@EA-SWCNT, que é apresentada na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Porcentagem de enxofre nas amostras estudadas obtidas por XPS em duas amostras.

Amostras	% de enxofre
S@HiPco-SWCNT 1	8
S@HiPco-SWCNT 2	7
S@EA-SWCNT 1	3
S@EA-SWCNT 2	4

O grupo que produziu as amostras também investigou a presença de cadeias no interior dos nanotubos por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, figura 5.3(a), onde uma curva com contraste mais escuro no interior do tubo indica a presença de uma cadeia de enxofre. Um esquema para a cadeia de enxofre encapsulada está representado na figura 5.3(b).

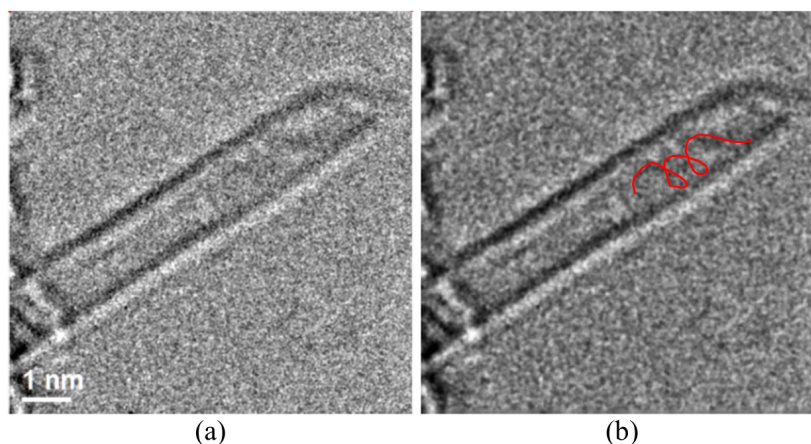


Figura 5.3: (a) Imagem de HRTEM da amostra S@HiPco-SWCNT, na figura (b) foi feita um representação esquemática da cadeia de enxofre encapsulada cujo contraste pode ser visto em (a).

## 5.2 Resultados e Discussões

A figura 5.4 apresenta o espectro Raman característico das duas amostras investigados nesse trabalho, (a) S@HiPco-SWCNT e (b) S@EA-SWCNT. Existem duas diferenças significativas entre os tipos de SWCNTs utilizados para produzir estas duas amostras: a distribuição de diâmetros e suas propriedades eletrônicas. Para os nanotubos de carbono utilizados na amostra S@HiPco-SWCNTs, a distribuição de diâmetros está entre 0,8 e 1,2 nm, segundo a fabricante (NanoIntegris). Os nanotubos de carbono preparados pelo método de descarga por arco elétrico, utilizados na preparação da amostra S@EA-SWCNTs, apresentam uma distribuição de diâmetros entre 1,4 e 1,6 nm [159].

As bandas atribuídas às cadeias de enxofre, que chamaremos  $\omega_1$  e  $\omega_2$  podem ser vistas na figura 5.4(a) e têm frequências em 319 e 395  $cm^{-1}$ , respectivamente. Também são visíveis os sobretons destas duas bandas indicados por  $2 \times \omega_1$ ,  $\omega_1 + \omega_2$  e  $2 \times \omega_2$  com frequências em 643, 715 e 782  $cm^{-1}$ . Como não observamos os modos atribuídos às cadeias poliméricas de enxofre já reportadas [157], é possível concluir que o ambiente em que estão encapsulas as cadeias de enxofre, nas amostras S@HiPco-SWCNT e S@EA-SWCNT, lhes confira rigidez e conformação diferenciadas, nos referimos à está condição como autônoma.

A fim de elucidar a natureza dos dois picos associados à cadeia de enxofre encapsulada, nossos colaboradores no grupo de estrutura eletrônica, do departamento de física da UFMG, realizaram um cálculo para a estrutura da cadeia de enxofre em condições autônomas. Onde foi considerada uma cadeia com geometria espiral e seção transversal

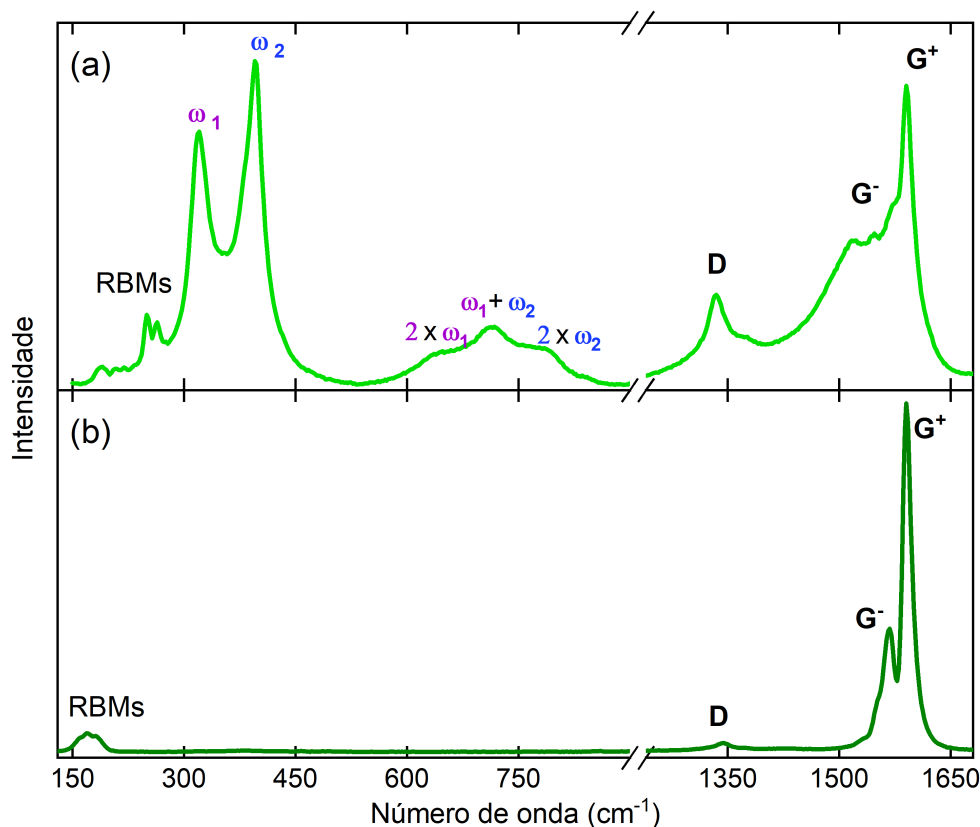


Figura 5.4: (a) Espectro Raman característico da amostra S@HiPco-SWCNTs,  $\omega_1$  e  $\omega_2$  são os modos atribuídos às cadeias de enxofre. (b) Espectro Raman para a amostra S@EA-SWCNTs. Os espectros foram obtidos com a energia de excitação 2,41 eV.

quadrada, como mostra a figura 5.11 (e,f). A partir da qual se obteve uma constante de mola para o modo de estiramento das ligações S-S na cadeia de enxofre igual a  $k = 12,92 \text{ eV}/\text{Å}^2$ . E com isso o modo de estiramento da cadeia encapsulada teria uma frequência de  $330 \text{ cm}^{-1}$ . Considerando-se que o modo de estiramento está no plano perpendicular ao eixo da cadeia de enxofre. Esta geometria considerada permite uma degenerescência do modo de estiramento. Note que uma vez encapsuladas pelos SWCNTs, é possível que ocorra a divisão desse modo da cadeia em dois modos independentes não degenerados com duas frequências distintas, como um modo longitudinal e um modo transversal, o que pode justificar os modos observados nos espectros Raman. A quebra de simetria acima mencionada, deve ser um resultado do encapsulamento e do confinamento ao qual estão submetidas as cadeias [160].

Com o intuito de circunscrever as possíveis diferenças entre as duas amostras, obtivemos os espectros Raman das amostras de cadeias de enxofre encapsuladas por SWCNTs na forma de filme fino depositado sobre um substrato de quartzo usando várias linhas de

laser, com energias de excitação variando desde 1,69 até 2,81 eV. As Figuras 5.5(a) e (b) apresentam os espectros obtidos para as amostras S@HiPco-SWCNTs e S@EA-SWCNTs, respectivamente.

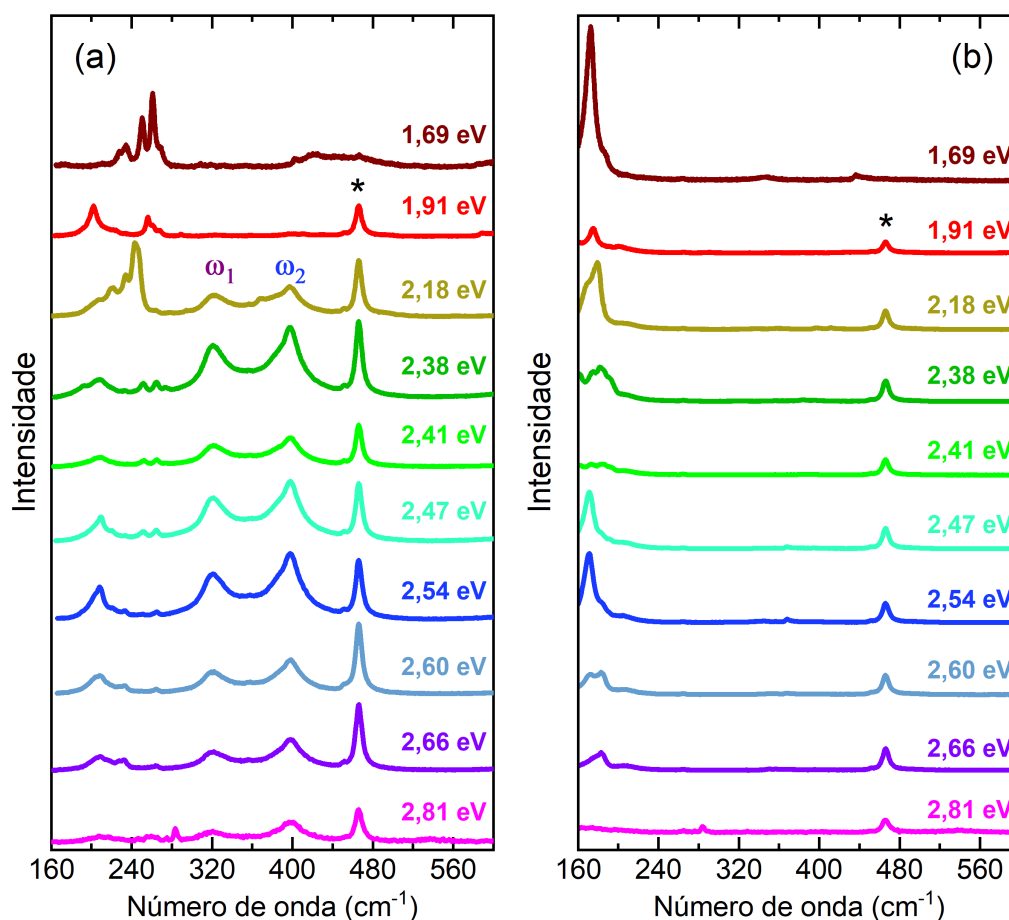


Figura 5.5: Espectros Raman para as amostras (a) S@HiPco-SWCNT e (b) S@EA-SWCNT obtidos com diferentes energias de excitação, entre 1,69 e 2,81 eV, à temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos com 2 mW de potência e 2 minutos de acumulação. O símbolo \* indica o modo vibracional do substrato de quartzo em 466 cm<sup>-1</sup>.

As amostras de cadeias de enxofre encapsuladas por nanotubos de carbono na forma de pó apresentam um comportamento muito semelhante ao mostrado na figura 5.5. No entanto são mais difíceis de se manipular ao realizar medidas de espalhamento Raman ressonante, isso porque é estritamente necessário que o ponto de incidência do laser de excitação seja sempre o mesmo e que o foco seja ajustado com muita precisão e reprodutibilidade, o que se faz desafiador em uma amostra em pó de nanotubos de carbono. Além disso devido a alta absorção da amostra em pó a temperatura local da amostra não é precisamente a mesma para todas as energias de excitação. Por outro lado, a absorção de uma amostra de nanotubos sobre um substrato em geral não induz aumento



na temperatura pelo laser uma vez que o substrato atue como dissipador de calor e desde que a potência do laser seja moderada [161]. E por estes motivos apresentamos nesta tese os dados referente às amostras que consistem em filmes finos de SWCNT que foram depositados em um substrato de quartzo e posteriormente preenchidos com cadeias de enxofre, como descrito na seção 5.1.

Nos espectros Raman para as amostras S@HiPco-SWCNT da figura 5.5(a), podemos observar claramente as bandas associados aos modos vibracionais das cadeias de enxofre, assinalados por  $\omega_1$  e  $\omega_2$ , com exceção da energia de excitação mais baixa (1,69 eV) em que não é possível definir as bandas atribuídas às cadeias de enxofre. Uma variação na intensidade das bandas  $\omega_1$  e  $\omega_2$  nesse intervalo de energias de excitação, indica uma situação de ressonâncias para as cadeias de enxofre encapsuladas. E além disso podemos ver os modos de respiração radial (RBMs) dos SWCNTs, com frequências entre 200 e 300  $\text{cm}^{-1}$ . Já para a amostra S@EA-SWCNTs nenhum sinal Raman relevante é observado para as cadeias de enxofre em toda a gama de energias de excitação utilizadas no experimento, como se pode notar na figura 5.5(b). Os RBMs para os nanotubos na amostra S@EA-SWCNTs são observados nos espectros com frequências inferiores a 200  $\text{cm}^{-1}$ .

As amostras de cadeias de enxofre encapsuladas por SWCNT não haviam sido investigadas em trabalhos anteriores, no intervalo de energias de excitação apresentado na figura 5.5. Neste trabalho utilizamos energias de excitação que abrangem transições ópticas para nanotubos de carbono semicondutores e metálicos, por este motivo se observam as variações de intensidade nos modos RBM nos espectros Raman da figura 5.5. A notável diferença entre o espectros das amostras S@HiPco-SWCNT e S@EA-SWCNTs para frequências inferiores a 300  $\text{cm}^{-1}$  se deve ao fato de que as amostras contém diferentes tipos de nanotubos e portanto, especificamos os tipos de nanotubos presentes nas amostras.

A partir do gráfico de Kataura, apresentado na figura 5.6, podemos identificar quais nanotubos estão presentes nas amostras S@EA-SWCNT e S@HiPco-SWCNT, fazendo a correspondência entre a frequência de espalhamento Raman observada para o modo RBM e a energia de excitação empregada. Os pontos em vermelho na figura 5.6, correspondem à previsão de Kataura [86] para a energia de transição dos nanotubos de carbono metálicos e em azul para os nanotubos semicondutores. Os nanotubos observados na amostra S@HiPco-SWCNT estão circulados em verde e os nanotubos identificados

na amostra S@EA-SWCNT estão circulos em lilás. As linhas horizontais no gráfico da figura 5.6 indicam as energias de excitação em que realizamos as medidas. Com base nessa identificação, atribuímos os índices  $(n, m)$  a partir dos quais obtemos o diâmetro dos nanotubos, calculado a partir da equação 2.45 com  $a_{cc} = 0,142$ . O diâmetro está representado no eixo superior do gráfico na figura 5.6. Os nanotubos de carbono identificados são discriminados na tabela 5.2.

A linha tracejada na figura 5.6 indica uma zona de separação entre as amostras, à direita estão representados os nanotubos identificados na amostra S@EA-SWCNT e à esquerda os nanotubos identificados na amostra S@HiPco-SWCNT. Note que ambas amostras apresentam uma quantidade relevante de nanotubos tanto semicondutores quanto metálicos, no intervalo de energias investigado, o que sugere que o caráter eletrônico do nanotubo em si, não é o principal fator responsável pelo intenso sinal Raman das cadeias de enxofre encapsuladas na amostra S@HiPco-SWCNT. Sendo assim, o diâmetro dos nanotubos de carbono deve ser considerado um fator importante para o aumento do sinal Raman das cadeias de enxofre por eles encapsuladas. A partir da tabela 5.2 podemos concluir que a distribuição de diâmetros nas amostras S@EA-SWCNT e S@HiPco-SWCNT

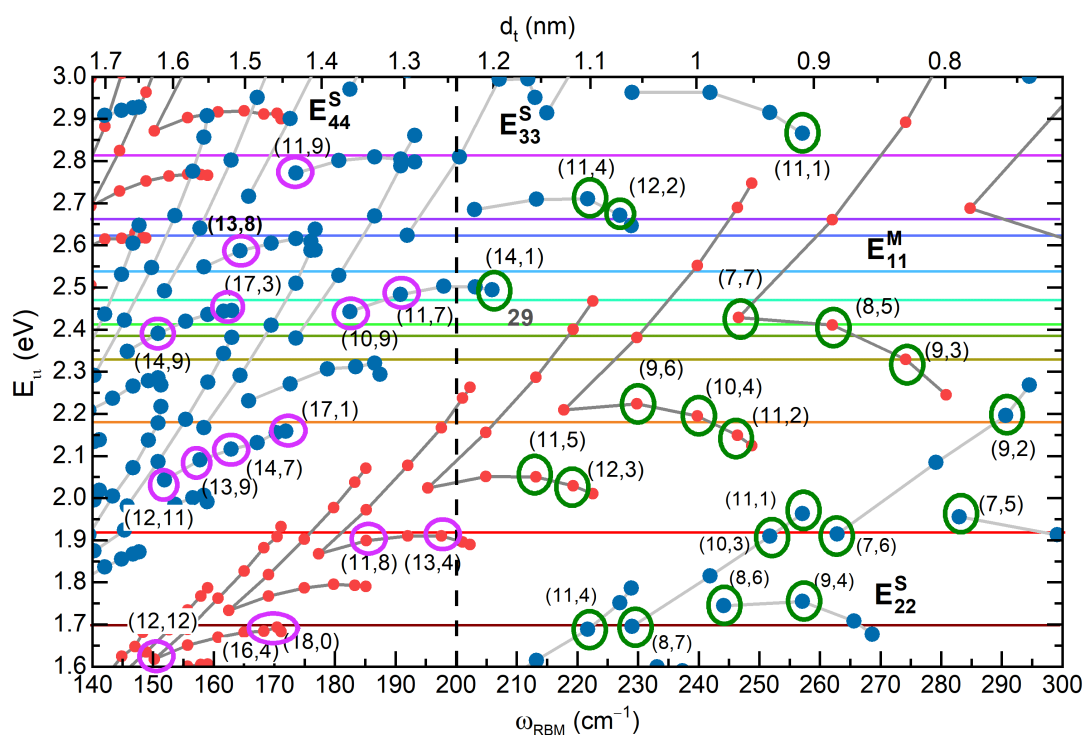


Figura 5.6: Representação dos nanotubos identificados na amostra S@EA-SWCNT, marcados em lilás e em verde para a amostra S@HiPco-SWCNT, sobre o gráfico de Kataura. A linha tracejada indica onde se distingue as amostras, em função dos RBMs observados. As linhas horizontais indicam as energias de excitação utilizadas.

Tabela 5.2: Espécies de nanotubos de carbono identificadas  $(n, m)$ , frequências observadas  $\omega_{RBM}$  e os correspondentes diâmetros  $d_t$  e energias previstos. Os nanotubos metálicos estão mostrados em vermelho e em preto os que são semicondutores.

S@HiPco-SWCNT				S@EA-SWCNT			
(n,m)	$\omega_{RBM}$ (cm <sup>-1</sup> )	$d_t$ (nm)	$E_t$ (eV)	(n,m)	$\omega_{RBM}$ (cm <sup>-1</sup> )	$d_t$ (nm)	$E_t$ (eV)
(9,2)	292	0,795	2,196	(13,4)	197	1,205	1,910
(7,5)	285	0,817	1,956	(11,7)	192	1,230	2,483
(9,3)	274	0,847	2,329	(10,9)	183	1,289	2,443
(7,6)	266	0,882	1,914	(11,8)	188	1,293	1,899
(8,5)	264	0,889	2,411	(11,9)	175	1,358	2,771
(11,1)	258	0,903	2,866	(17,1)	173	1,372	2,159
(11,1)	259	0,903	1,963	(18,0)	172	1,409	1,683
(9,4)	260	0,903	1,755	(16,4)	168	1,435	1,684
(10,3)	254	0,923	1,909	(13,8)	165	1,437	2,587
(11,2)	245	0,949	2,149	(14,7)	161	1,450	2,116
(7,7)	248	0,949	2,428	(17,3)	162	1,462	2,443
(8,6)	246	0,952	1,744	(13,9)	158	1,500	2,090
(10,4)	241	0,978	2,195	(12,11)	148	1,560	2,043
(8,7)	230	1,018	1,695	(14,9)	152	1,572	2,391
(9,6)	231	1,024	2,223	(12,12)	152	1,627	1,618
(12,2)	231	1,027	2,672				
(11,4)	221	1,053	2,710				
(11,4)	219	1,053	1,688				
(12,3)	219	1,076	2,029				
(11,5)	213	1,110	2,050				
(14,1)	208	1,137	2,494				

é tal como a prevista na literatura, em geral há mais nanotubos semicondutores que metálicos, e que a amostra onde se pode perceber o sinal Raman das cadeias encapsuladas tem uma grande quantidade de SWCNT com diâmetros menores que 1 nm.

Notamos que a amostra S@HiPco-SWCNT pode nos dar informações sobre a interação entre as cadeias encapsuladas e os SWCNT que as contém, concluímos que esta amostra deveria ser investigada mais detalhadamente. Com o objetivo de compreender a origem da intensificação do sinal das cadeias de enxofre encapsuladas, passamos a realizar as medidas de espalhamento Raman na amostra S@HiPco-SWCNT a 80 K, porque dessa forma obtivemos uma melhor definição dos modos vibracionais associados às cadeias de enxofre encapsuladas, o que se deve à redução da largura a meia altura (FWHM - do inglês *full width at half maximum*) nas bandas  $\omega_1$  e  $\omega_2$ . O gráfico em 5.7(a) apresenta a variação da largura a meia altura das bandas características da cadeia de enxofre nos espectros Raman da amostra S@HiPco-SWCNT, com temperaturas variando de 313 a 80 K. A figura 5.7(b) mostra como foi feito o ajuste de lorentzianas nos espectros Raman

provenientes da amostra S@HiPco-SWCNT. Nesta figura é possível perceber que a definição das bandas  $\omega_1$  e  $\omega_2$  no espectro obtido a 80K é melhor que no espectro obtido a 293K.

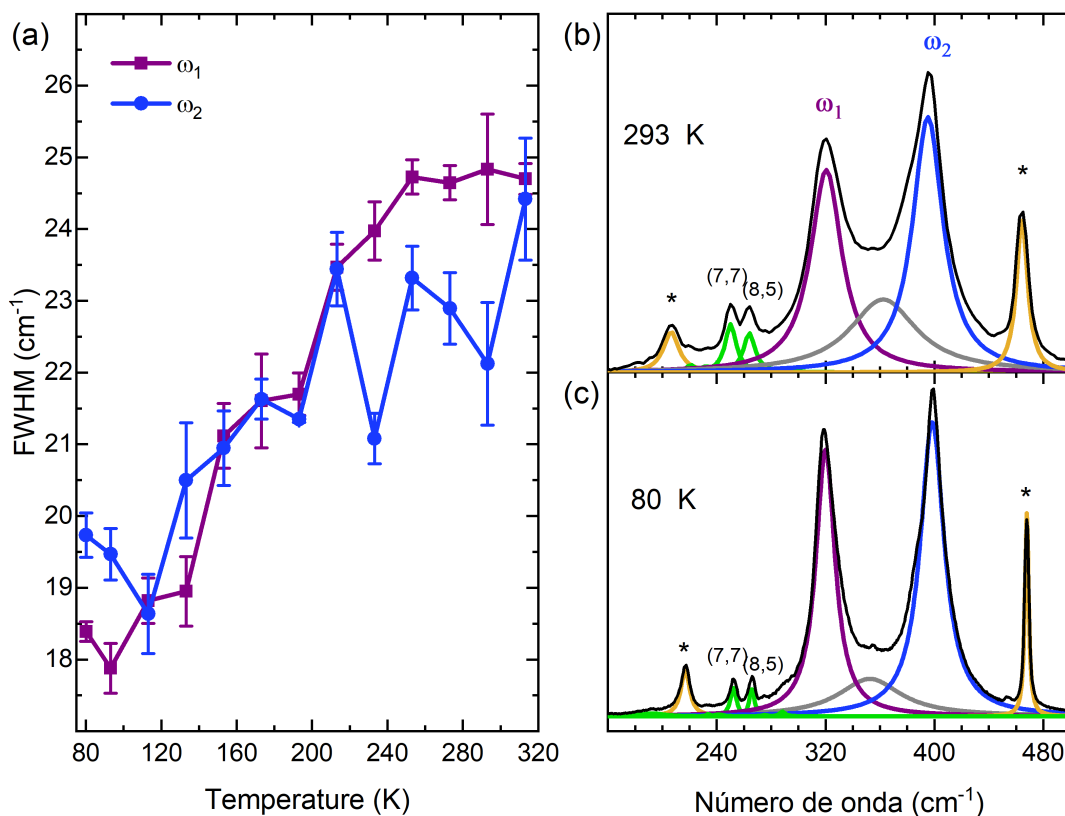


Figura 5.7: A figura 5.7(a) mostra a evolução da largura a meia altura das bandas  $\omega_1$  e  $\omega_2$  com a variação de temperatura entre 313 e 80 K. Os espectros foram obtidos com 1,5 mW de potência em duas acumulações de 1 minuto e energia de excitação em 2,18 eV. As barras de erro são o desvio da média para dois espectros obtidos em sequência. As figuras 5.7(b) e (c) mostram o ajuste de lorentzianas feito nos espectros Raman da amostra S@HiPco-SWCNT, obtidos a 293 K e 80 K, respectivamente, para a energia de excitação em 2,41 eV, com potência de 2 mW e duas acumulações de 1 minuto.

O espalhamento Raman para cadeias de enxofre imersas em uma base vítrea de anéis de enxofre, foi investigado em um intervalo de temperaturas entre 93 a 273 K [157]. Nesse trabalho, Andrikopoulos reporta que as cadeias se desestabilizam a partir de 275 K, voltando à configuração de anéis,  $S_8$ , a 278 K. Como não observamos uma variação radical no espectro da amostra S@HiPco-SWCNT no intervalo entre 275 e 313 K, podemos afirmar que os nanotubos de carbono definem um papel importantíssimo na estabilização das cadeias de enxofre.

A fim de compreender os fenômenos responsáveis pela intensificação do sinal Raman das cadeias de enxofre encapsuladas por nanotubos de carbono, realizamos uma

investigação detalhada da amostra S@HiPco-SWCNT por meio do espalhamento Raman ressonante em baixa temperatura. A figura 5.8(a) apresenta os espectros Raman obtidos a 80 K para 10 energias de excitação entre 1,91 e 2,81 eV.

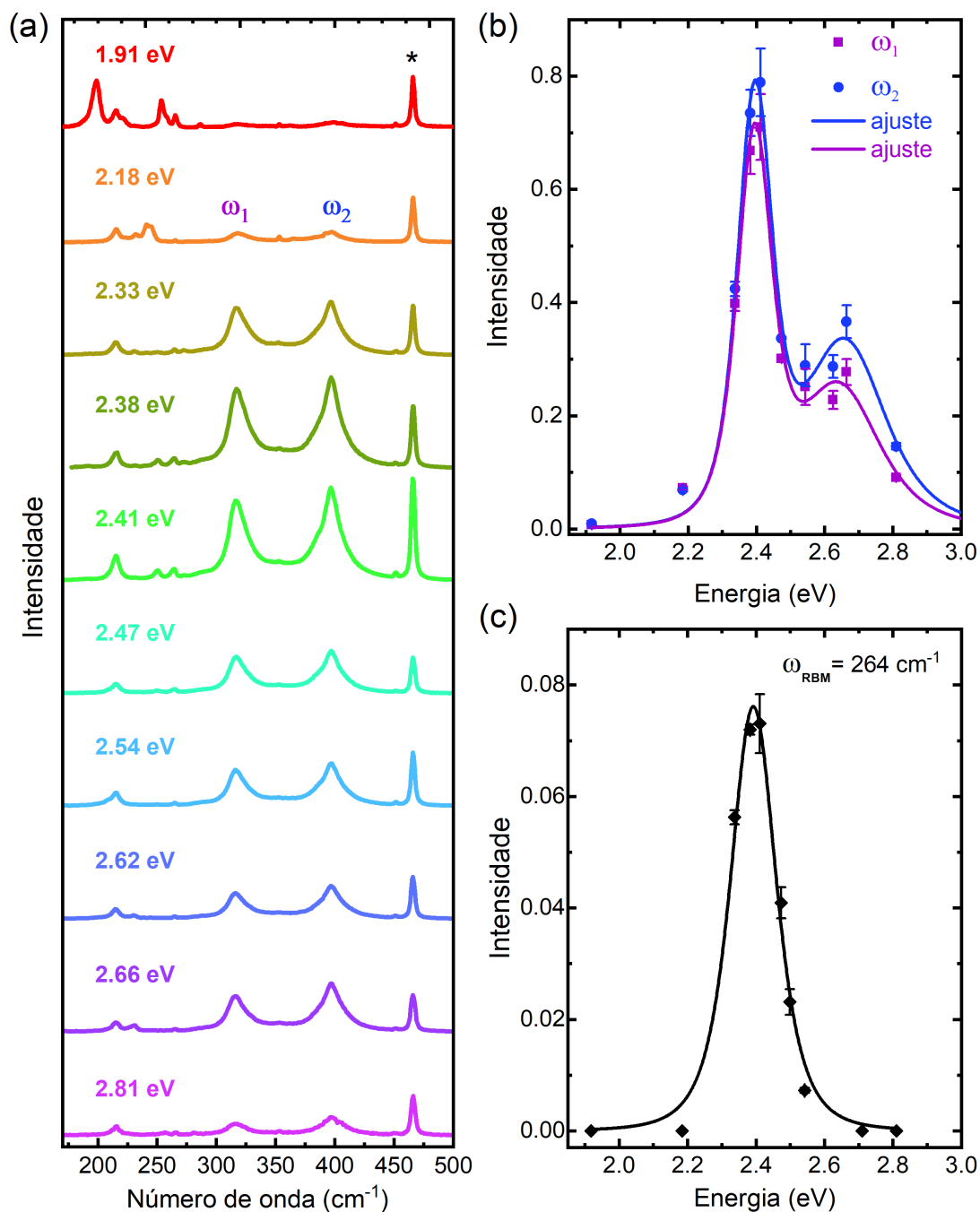


Figura 5.8: (a) Espectros Raman obtidos para a amostra S@HiPco-SWCNT, a 80 K, com potência em 2,5 mW e duas acumulações de 5 minutos, para diferentes energias de excitação. Perfil de excitação Raman para as bandas  $\omega_1$  e  $\omega_2$  das cadeias de enxofre encapsuladas em (b) e em (c) para o modo de respiração radial do nanotubo (8,5). As barras de erro são o desvio da média sobre os dados obtidos para três espectros.

Na figura 5.8(a) é possível observar um forte comportamento de ressonância para

as bandas atribuídas às cadeias de enxofre encapsuladas. A partir destas medidas de espalhamento Raman construímos o perfil de excitação Raman (REP) para as bandas  $\omega_1$  e  $\omega_2$  na amostra S@HiPco-SWCNT, apresentados na figura 5.8(b), a intensidade da banda  $\omega_1$  em função da energia de excitação do laser está representada pelos quadrados em lilás, e da banda  $\omega_2$ , os círculos azuis.

Note que os dados da intensidade de espalhamento Raman como função da energia de excitação mostrados na figura 5.8(b), apresentam duas regiões de ressonância o que sugere uma correspondência com duas energias de transição para a estrutura responsável pelo espalhamento. Portanto, os dados podem ser ajustados pela equação 4.2, obtida a partir da expressão teórica para a seção de choque de espalhamento Raman, como discutido na seção 3.2. As curvas contínuas no gráfico da figura 5.8(b) são as curvas de ajuste nos perfis de excitação Raman para as bandas  $\omega_1$  em lilás e  $\omega_2$  em azul. Os parâmetros de ajuste correspondem às energias de transição ótica  $E_1$  e  $E_2$  e ao termo de amortecimento devido ao tempo de vida da excitação  $\Gamma$ . Como na energia de transição, o acoplamento elétron-fônon é fixo para um determinado fônon com energia  $E_q$ , os termos A e B na equação 4.2, são considerados constantes a serem ajustadas. Esta abordagem tem sido amplamente utilizada para nanotubos de carbono [67, 162] e cadeias lineares de carbono encapsuladas dentro deles [22].

É possível perceber na figura 5.8(b) que os perfis de excitação Raman para as bandas  $\omega_1$  e  $\omega_2$  são muito semelhantes. De fato, o primeiro pico no REP correspondente à primeira energia de transição ótica  $E_1$ , e o ajuste indica que ocorre em  $2,37 \pm 0,01$  eV para as bandas  $\omega_1$  e  $\omega_2$ . O segundo pico,  $E_2$ , é observado em  $2,62 \pm 0,02$  eV para  $\omega_1$  e em  $2,63 \pm 0,02$  eV para  $\omega_2$ . As constantes de amortecimento obtidas dos ajustes para os picos nos perfis de excitação Raman são  $\Gamma = 0,09$  eV para o primeiro pico e  $\Gamma = 0,22$  eV para o segundo. O valor  $\Gamma \approx 0,1$  eV é semelhante aos valores médios observados para os termos de amortecimento dos modos de respiração radial em SWCNT tipo HiPco [163].

A figura 5.8(c) mostra o perfil de excitação Raman para o modo de respiração radial com frequência em  $264 \text{ cm}^{-1}$ . Os parâmetros de ajuste para o REP do nanotubo (8,5) são  $E_{11} = 2,37$  eV e  $\Gamma = 0,11$  eV. Essa proximidade nas energias de transição observadas para as duas nanoestruturas sugere uma interação entre as cadeias de enxofre e o nanotubos de carbono (8,5).

Partindo da comparação entre as energias de transição das cadeias e dos nanotubos

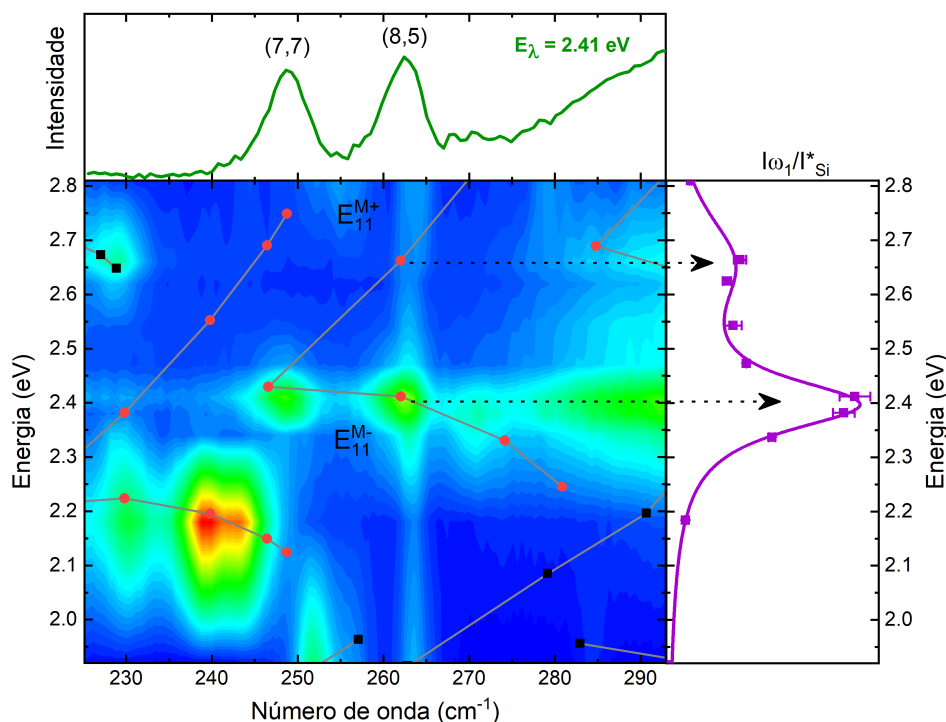


Figura 5.9: Gráfico de contorno da energia de excitação do laser pelo espectro Raman e sua relação com as transições óticas das cadeias de enxofre no painel direito. A intensidade do espalhamento Raman, dada pela escala de cores, aumenta do azul escuro ao vermelho. Os pontos representam as energias de transição ótica para SWCNTs segundo o gráfico de Kataura. O painel superior mostra um espectro Raman obtido com  $E_{laser} = 2,41$  eV.

podemos relacionar as propriedades eletrônicas e vibracionais destas duas nanoestruturas. A figura 5.9 apresenta um gráfico de contorno da energia de excitação com relação aos espectros Raman em torno das frequências dos modos de respiração radial, onde a escala de cores representa a intensidade Raman normalizada, o que permite identificar os máximos de ressonância para os correspondentes SWCNT presentes na amostra S@HiPco-SWCNT. Os pontos em vermelho e os quadrados pretos no painel central são as energias das transições óticas obtidas por cálculos *tight-binding* representados em função das frequências dos RBMs, estes pontos correspondem à parte do gráfico de Kataura na faixa de energias de excitação medidas e de frequências observadas para os modos RBM.

O painel superior da figura 5.9 mostra um espectro Raman para a amostra S@HiPco-SWCNT, na faixa de frequências onde se observam os RBMs. Este espectro foi obtido com a energia de excitação do laser em 2,41 eV, que é quase coincidente com as energias de transição observadas. Relacionando o espectro Raman com o gráfico de contorno na figura 5.9 podemos identificar os bandas dos RBMs associados aos SWCNTs (7,7) e (8,5).

O painel direito na figura 5.9 mostra o perfil Raman de ressonância para a banda

$\omega_1$  onde podemos ver claramente que os dois máximos têm as mesmas energias que as das transições  $E_{11}^M$  do nanotubo (8,5) (indicado pelas setas pontilhadas). A energia de excitação  $E_{11}^M$  se divide em  $E_{11}^{M+}$  e  $E_{11}^{M-}$  devido ao efeito de deformação trigonal [82], explicado na figura 2.16. No perfil de excitação Raman para o modo RBM do nanotubo (8,5), mostrado na figura 5.8(c), o segundo pico de ressonância não se manifesta porque a seção de choque para o espalhamento Raman do modo RBM na energia de transição  $E_{11}^{M+}$  é muito baixa [67,162]. Contudo a excitação correspondente<sup>2</sup> deve interagir com as cadeias de enxofre encapsuladas dando origem ao pico menos intenso no REP das bandas  $\omega_1$  e  $\omega_2$ . Enquanto a transição  $E_{11}^{M-}$  deve estar relacionada com a ressonância responsável pelo pico mais intenso. Esta relação indica que a interação entre os SWCNTs e as cadeias encapsuladas pode ser mais relevante quando se encontram dentro do nanotubo (8,5) [160].

Consciente de que outras quiralidades de nanotubos existentes na amostra S@HiPco-SWCNT apresentam excitações com energias próximas às do nanotubo (8,5), como é o caso do nanotubo (7,7), investigamos a disponibilidade de cada espécie  $(n, m)$  presente na amostra com energia de transição entre 2 e 2,8 eV e RBMs com frequências entre 200 e 300  $\text{cm}^{-1}$ .

A estimativa da percentagem de SWCNT é feita considerando que a intensidade dos perfis de excitação Raman corrigida pela eficiência calculada para o espalhamento, depende do número de espalhadores, ou seja, da quantidade de nanotubos [164]. Com isso obtivemos o equivalente à população relativa ou percentual de SWCNT metálicos, mostrada na figura 5.10.

Observando a figura 5.9 vemos que no intervalo de interesse, ou seja, onde podemos relacionar a energia de ressonância das cadeias com os nanotubos, encontramos mais nanotubos de carbono metálicos, assim a figura 5.10 mostra apenas a população de nanotubos metálicos com diâmetro entre 0,84 e 1,11 nanômetros, observados na amostra S@HiPco-SWCNT. Podemos concluir que dentre os nanotubos metálicos com menores diâmetros e energias de transição entre 2,3 e 2,6 eV a maior população é de nanotubos (8,5).

Até então nossas conclusões indicam que o aumento do sinal Raman observado para as vibrações das cadeias de enxofre encapsuladas está associado principalmente à sua interação com os nanotubos (8,5). Contudo, além da energia de transição o diâmetro

---

<sup>2</sup>Podemos designar como excitação um elétron na estrutura do SWCNT que foi excitado por um fóton com energia  $\approx E_{11}^{M+}$ .



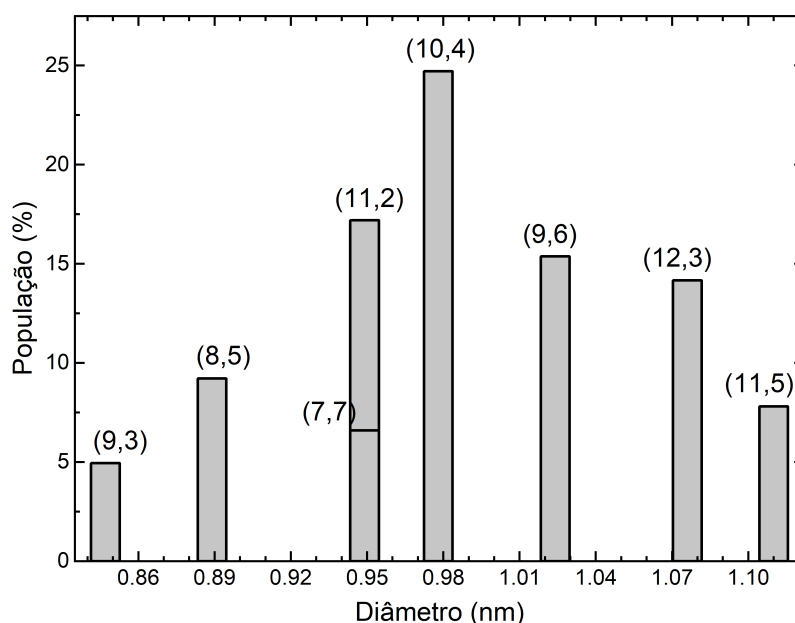


Figura 5.10: População percentual de nanotubos metálicos observados na amostra S@HiPco-SWCNT com diâmetros entre 0,84 e 1,11 nm.

deste nanotubo deve ser considerado um parâmetro relevante.

Segundo a tabela 5.2 podemos encontrar na amostra S@HiPco-SWCNT sete quiralidades de nanotubos com diâmetro entre 0,8 e 0,9 nm. Dentre os quais o SWCNT semicondutor (7,6), que está em ressonância quando excitado com uma energia de 1,92 eV, e tem um diâmetro 0,007 nm menor que nanotubo (8,5). Considerando que o principal parâmetro para justificar a interação entre as cadeias encapsuladas e os nanotubos fosse o diâmetro, poderíamos esperar que as cadeias de enxofre confinadas pelo nanotubo (7,6) exibissem um aumento de sinal quando excitadas pelo laser com energia igual a 1,91 eV, de forma semelhante ao que ocorre em torno da energia de excitação em 2,38 eV, contudo esse não é o caso. Outro exemplo seriam os nanotubos semicondutores (11,1) e (9,4) que têm um diâmetro 0,004 nm maior que o (8,5) e que se encontram próximo a situação de ressonância quando excitado com as energias de 1,92, 2,81 e 1,69 eV, no entanto para estas energias de excitação o sinal Raman das cadeias de enxofre encapsuladas é muito baixo. Esta observação indica que os nanotubos semicondutores não interagem com as cadeias de enxofre da mesma forma que os nanotubos metálicos, ainda que ofereçam uma situação de confinamento muito semelhante.

Com isso é possível concluir que o confinamento espacial das cadeias de enxofre na amostra S@HiPco-SWCNT, fixado pelo diâmetro dos SWCNT, não é o único fator

responsável pela intensificação no sinal Raman observado para as cadeias de enxofre. De fato, uma investigação teórica relacionando as densidades de estados eletrônicos nas cadeias de enxofre encapsuladas e pelos nanotubos (7,7) e (8,5), indica a presença de orbitais ressonantes entre esses dois sistemas, que formam um estado eletrônico hibridizado [160]. Os cálculos foram feitos por nossos colaboradores no grupo de estrutura eletrônica, do departamento de física da UFMG e os resultados são apresentados na figura 5.11.

A estrutura eletrônica e a configuração estrutural otimizada para os SWCNTs preenchidos com as de cadeias de enxofre autônomas, foram computadas usando uma implementação da teoria do funcional da densidade (DFT) com aproximação local de bases pseudo-atômicas, por meio do código SIESTA<sup>3</sup> [166].

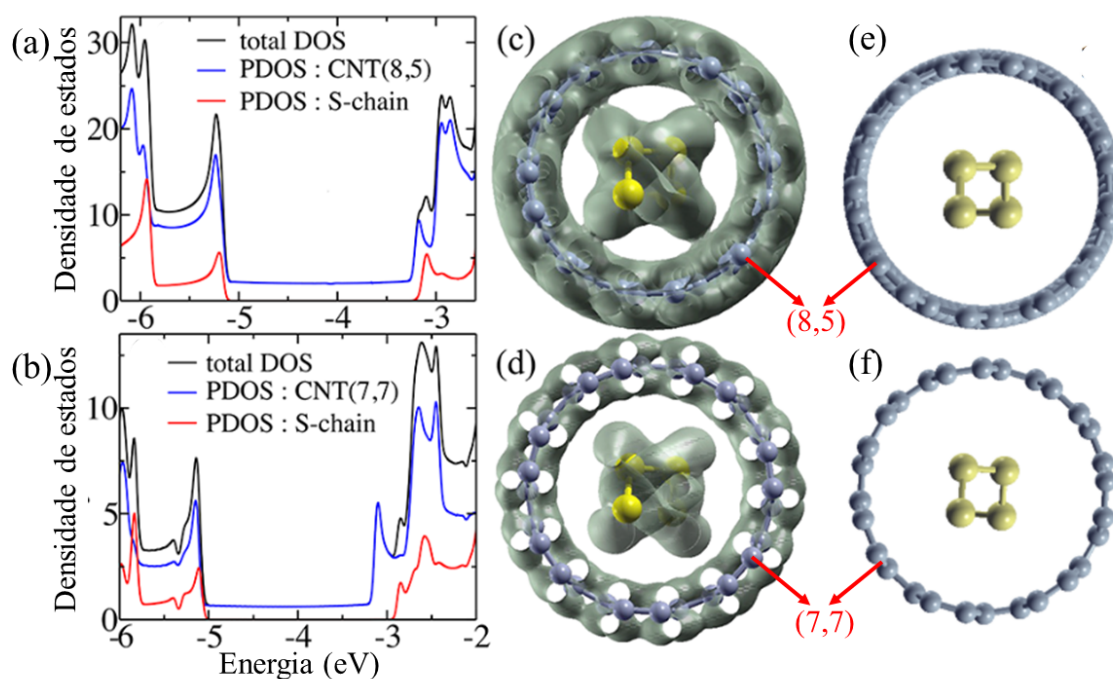


Figura 5.11: (a) Densidade de estados total, curva preta (DOS) e parcial (PDOS) para a cadeia de enxofre encapsulada, em vermelho, para o nanotubo (8,5), em azul e em (b) O mesmo para o nanotubo (7,7). A densidade local de estados, preenchimento cinza, mostra a hibridização dos estados em torno da primeira singularidade de van Hove para a cadeia de enxofre encapsulada pelo nanotubo (8,5) na figura (c), o que não se observa para a cadeia de enxofre encapsulada no nanotubo (7,7) em (d). As figuras (e) e (f) mostram a configuração otimizada para as cadeias encapsuladas. Figura adaptada de [160].

Os gráficos nas figuras 5.11(a) e (b) mostram a densidade de estados parcial (PDOS) para as cadeias de enxofre e para os nanotubos (8,5) e (7,7) e também a densi-

<sup>3</sup>SIESTA - *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms* - é tanto um método quanto sua implementação de programa de computador, utilizado para realizar cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular *ab-initio* de moléculas e sólidos [165].

dade de estados total (DOS) para o sistema híbrido, representado pelas curvas pretas. As figuras 5.11(c) e (d) mostram a densidade local de estados para as cadeias encapsuladas pelos nanotubos (8,5) e (7,7), respectivamente, sobrepostas à configuração otimizada para a estrutura do sistema composto, nas figuras 5.11(e) e (f), os átomos de carbono estão representados como esferas em azul claro e os átomos de enxofre são mostrados como esferas amarelas nas figuras, a densidade local de estados é representada pelo preenchimento cinza. Note que a densidade local de estados para as cadeias de enxofre, na figura 5.11(c), se sobrepõem a do nanotubo, indicando a hibridização dos orbitais nessas nanoestruturas. A densidade local de estados também é representada na figura 5.11(d), para a cadeia encapsulada em um nanotubo (7,7) onde não ocorre a sobreposição, ainda que a energia de transição e o diâmetro dos nanotubos (7,7) e (8,5) tenham valores muito próximos.

De posse dessa informação sobre a intrínseca relação entre as propriedades eletrônicas das nanoestruturas na amostra S@HiPco-SWCNT, podemos concluir que a intensificação do sinal Raman das cadeias de enxofre encapsuladas pelos SWCNTs com diâmetro em torno de 0,89 nm, se deve à curta distância e à ocorrência de orbitais excitados ressonantes em coincidência nas duas nanoestruturas que compõem o sistema híbrido, isto significa que na parte excitada do espectro eletrônico, as cadeias de enxofre e o SWCNT possuem orbitais eletrônicos com autovalores quase coincidentes e funções de onda sobrepostas. Esses fatores permitem a hibridização dos orbitais eletrônicos do nanotubo e da cadeia de enxofre encapsulada [160].

Tendo em consideração as justificativas para o elevado sinal Raman das cadeias de enxofre encapsuladas na amostra S@HiPco-SWCNT, podemos concluir a respeito da amostra S@EA-SWCNT, que a maior distância entre o nanotubo de carbono e as cadeias de enxofre encapsuladas (uma vez que os nanotubos EA-SWCNT têm diâmetros em torno 1,4 nm), juntamente com a ausência de orbitais ressonantes entre estas duas nanoestruturas, explicam porque não identificamos o sinal dos modos  $\omega_1$  e  $\omega_2$  nos espectros Raman para a amostra S@EA-SWCNT.

## Capítulo 6

### Conclusões

Nesta tese investigamos o espalhamento Raman ressonante em nanoestruturas de carbono que apresentam confinamento quântico unidimensional de elétrons e fônons e foram observadas as energias de transição devido à quantização dos vetores de onda nessas nanoestruturas.

Obtivemos com sucesso as energias de transição para amostras de nanofitas de grafeno com 7 e 9 átomos de largura e borda tipo *armchair*, a partir do perfil de espalhamento Raman. Observamos diferenças relevantes nos espectros Raman para a amostra de nanofitas 9AGNR com a variação da energia de excitação em torno das energias de transição. Ao excitar com energias na região do infra vermelho próximo identificamos o surgimento de uma banda em  $1255\text{ cm}^{-1}$  e desaparecimento das bandas em  $1400$  e  $1616\text{ cm}^{-1}$ , que aparecem em ressonância com as energias  $E_{12}$  e  $E_{21}$ . Observamos ainda que o modo RBLM não exibe intensidade relevante nos espectros obtidos com energias de excitação entre  $1,91$  e  $2,81\text{ eV}$ , sendo observado apenas em energias na região do infravermelho próximo que corresponde à transição  $E_{11}$ . Os perfis de espalhamento Raman para as nanofitas 7AGNRs nos permitem diferenciar as energias de transição  $E_{11}$  e  $E_{22}$ . Como perspectiva para o estudo destas nanoestruturas propomos uma investigação detalhada da dependência angular do espalhamento Raman com relação à polarização da luz incidente e espalhada em amostras de nanofitas alinhadas, com o intuito de definir as simetrias dos modos observados no espectro Raman.

Explicamos a origem e o mecanismo responsável pela intensificação do sinal Raman para cadeias de enxofre encapsuladas por nanotubos de carbono de parede simples. As medidas de espalhamento Raman ressonante em baixa temperatura nos permitiram

construir os perfis de excitação Raman para os modos vibracionais das cadeias de enxofre na amostra S@HiPco-SWCNT e compará-los diretamente com os perfis para os nanotubos presentes nessa amostra. Com isso identificamos que existe uma sobreposição entre a ressonância para as cadeias de enxofre e para os nanotubos metálicos (8,5), o que propicia a intensificação do sinal Raman para as cadeias nessa situação de confinamento. Em comparação com outros nanotubos com energias de transição muito próximas às do nanotubo (8,5), como o caso dos nanotubos (9,3) e (7,7) a diferença está no diâmetro: o nanotubo (7,7) é 0,6 nm maior e o nanotubo (9,3) é 0,4 nm menor. Com relação ao diâmetro, outros três tubos presentes na amostra tem diâmetros similares: (11,1), (7,6) e (9,4), contudo o sinal Raman relativo às cadeias de enxofre é muito baixo ao serem excitada com energias próximas às transições para estes nanotubos. Portanto as cadeias apresentam uma especificidade de interação com o nanotubo metálico (8,5) devido a uma condição exclusiva de confinamento.

Os espectros Raman da amostra S@HiPco-SWCNT no intervalo de temperaturas entre 275 e 313 K, não apresentam indícios de que a cadeia de enxofre esteja se desestabilizando, a partir dessa observação podemos afirmar que o confinamento estrutural que os nanotubos de carbono impõe às cadeias de enxofre se traduz em um importante robustecimento de sua estrutura, em comparação com outro trabalho que investigou o espalhamento Raman em cadeias de enxofre com a variação de temperatura [157]. Temos em vista investigar o espalhamento Raman nessa amostra variando a temperatura entre 300 e 600 K, para definir o ponto de instabilidade estrutural para as cadeias encapsuladas.

## Referências Bibliográficas

- [1] P. Ehrenfreund, W. Irvine, L. Becker, J. Blank, J. Brucato, L. Colangeli, S. Derenne, D. Despois, A. Dutrey, H. Fraaije *et al.*, “Astrophysical and astrochemical insights into the origin of life,” *Reports on progress in physics*, vol. 65, no. 10, p. 1427, 2002.
- [2] L. E. F. Torres, S. Roche, and J.-C. Charlier, *Introduction to graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport*. Cambridge University Press, 2014.
- [3] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, “Honeycomb carbon: a review of graphene,” *Chemical reviews*, vol. 110, no. 1, pp. 132–145, 2010.
- [4] J. J. Dowling, “Scattering of polarized light by a colloidal graphite solution,” *Nature*, vol. 157, no. 3996, pp. 734–735, 1946.
- [5] J. Nelson and D. Riley, “The thermal expansion of graphite from 15 c. to 800 c.: Part i. experimental,” *Proceedings of the Physical Society (1926-1948)*, vol. 57, no. 6, p. 477, 1945.
- [6] M. Posternak, A. Baldereschi, A. Freeman, E. Wimmer, and M. Weinert, “Prediction of electronic interlayer states in graphite and reinterpretation of alkali bands in graphite intercalation compounds,” *Physical Review Letters*, vol. 50, no. 10, p. 761, 1983.
- [7] D. Chung, “Review graphite,” *Journal of materials science*, vol. 37, no. 8, pp. 1475–1489, 2002.
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D.-e. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.

- [9] N. K. S. Geim, A. K., “The rise of graphene,” pp. 183–191. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- [10] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc *et al.*, “Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils,” *science*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312–1314, 2009.
- [11] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng *et al.*, “Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons,” *Nature*, vol. 466, no. 7305, pp. 470–473, 2010.
- [12] I. A. Verzhbitskiy, M. D. Corato, A. Ruini, E. Molinari, A. Narita, Y. Hu, M. G. Schwab, M. Bruna, D. Yoon, S. Milana *et al.*, “Raman fingerprints of atomically precise graphene nanoribbons,” *Nano letters*, vol. 16, no. 6, pp. 3442–3447, 2016.
- [13] L. Talirz, H. Söde, T. Dumsclaff, S. Wang, J. R. Sanchez-Valencia, J. Liu, P. Shinde, C. A. Pignedoli, L. Liang, V. Meunier *et al.*, “On-surface synthesis and characterization of 9-atom wide armchair graphene nanoribbons,” *ACS nano*, vol. 11, no. 2, pp. 1380–1388, 2017.
- [14] X. Xu, M. Di Giovannantonio, J. I. Urgel, C. A. Pignedoli, P. Ruffieux, K. Müllen, R. Fasel, and A. Narita, “On-surface activation of benzylic ch bonds for the synthesis of pentagon-fused graphene nanoribbons,” 2021.
- [15] P. Solís-Fernández, K. Yoshida, Y. Ogawa, M. Tsuji, and H. Ago, “Dense arrays of highly aligned graphene nanoribbons produced by substrate-controlled metal-assisted etching of graphene,” *Advanced Materials*, vol. 25, no. 45, pp. 6562–6568, 2013.
- [16] H. S. Wang, L. Chen, K. Elibol, L. He, H. Wang, C. Chen, C. Jiang, C. Li, T. Wu, C. X. Cong *et al.*, “Towards chirality control of graphene nanoribbons embedded in hexagonal boron nitride,” *Nature Materials*, vol. 20, no. 2, pp. 202–207, 2021.
- [17] A. V. Talyzin, I. V. Anoshkin, A. V. Krasheninnikov, R. M. Nieminen, A. G. Nasilulin, H. Jiang, and E. I. Kauppinen, “Synthesis of graphene nanoribbons encapsulated in single-walled carbon nanotubes,” *Nano letters*, vol. 11, no. 10, pp. 4352–4356, 2011.

- [18] Y. Zhang, K. Cao, T. Saito, H. Kataura, H. Kuzmany, T. Pichler, U. Kaiser, G. Yang, and L. Shi, “Carbon nanotube-dependent synthesis of armchair graphene nanoribbons,” *Nano Research*, pp. 1–6, 2021.
- [19] B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi, “Carbon nanotube encapsulated fullerenes: a unique class of hybrid materials,” *Chemical Physics Letters*, vol. 315, no. 1-2, pp. 31–36, 1999.
- [20] G. S. Tulevski, A. D. Franklin, D. Frank, J. M. Lobe, Q. Cao, H. Park, A. Afzali, S.-J. Han, J. B. Hannon, and W. Haensch, “Toward high-performance digital logic technology with carbon nanotubes,” *ACS nano*, vol. 8, no. 9, pp. 8730–8745, 2014.
- [21] D. Nishide, T. Wakabayashi, T. Sugai, R. Kitaura, H. Kataura, Y. Achiba, and H. Shinohara, “Raman spectroscopy of size-selected linear polyynes  $c_{2n}h_2$  ( $n=4-6$ ) encapsulated in single-wall carbon nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 13, pp. 5178–5183, 2007.
- [22] L. Moura, L. Malard, M. Carneiro, P. Venezuela, R. B. Capaz, D. Nishide, Y. Achiba, H. Shinohara, and M. Pimenta, “Charge transfer and screening effects in polyynes encapsulated inside single-wall carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 80, no. 16, p. 161401, 2009.
- [23] L. Moura, C. Fantini, A. Righi, C. Zhao, H. Shinohara, and M. Pimenta, “Dielectric screening in polyynes encapsulated inside double-wall carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 83, no. 24, p. 245427, 2011.
- [24] N. F. Andrade, T. L. Vasconcelos, C. P. Gouvea, B. S. Archanjo, C. A. Achete, Y. A. Kim, M. Endo, C. Fantini, M. S. Dresselhaus, and A. G. Souza Filho, “Linear carbon chains encapsulated in multiwall carbon nanotubes: Resonance raman spectroscopy and transmission electron microscopy studies.” *Carbon*, vol. 90, pp. 172–180, 2015.
- [25] S. Heeg, L. Shi, T. Pichler, and L. Novotny, “Raman resonance profile of an individual confined long linear carbon chain,” *Carbon*, vol. 139, pp. 581–585, 2018.
- [26] W. Q. Neves, R. S. Alencar, R. S. Ferreira, A. C. Torres-Dias, N. F. Andrade, A. San-Miguel, Y. A. Kim, M. Endo, D. W. Kim, H. Muramatsu *et al.*, “Effects of pressure



- on the structural and electronic properties of linear carbon chains encapsulated in double wall carbon nanotubes,” *Carbon*, vol. 133, pp. 446–456, 2018.
- [27] T. Takenobu, T. Takano, M. Shiraishi, Y. Murakami, M. Ata, H. Kataura, Y. Achiba, and Y. Iwasa, “Stable and controlled amphoteric doping by encapsulation of organic molecules inside carbon nanotubes,” *Nature materials*, vol. 2, no. 10, pp. 683–688, 2003.
- [28] E. Gaufrès, N.-W. Tang, F. Lapointe, J. Cabana, M.-A. Nadon, N. Cottenye, F. Raymond, T. Szkopek, and R. Martel, “Giant raman scattering from j-aggregated dyes inside carbon nanotubes for multispectral imaging,” *Nature Photonics*, vol. 8, no. 1, pp. 72–78, 2014.
- [29] R. Alencar, A. Aguiar, R. Ferreira, R. Chambard, B. Jusselme, J.-L. Bantignies, C. Weigel, S. Clément, R. Aznar, D. Machon *et al.*, “Raman resonance tuning of quaterthiophene in filled carbon nanotubes at high pressures,” *Carbon*, vol. 173, pp. 163–173, 2021.
- [30] R. Graupner, “Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes.” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 38, p. 673, 2007.
- [31] C. Fantini, M. Usrey, and M. Strano, “Investigation of electronic and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes functionalized with diazonium salts,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 48, pp. 17 941–17 946, 2007.
- [32] J. Laudénbach, D. Schmid, F. Herziger, F. Hennrich, M. Kappes, M. Muoth, M. Haluska, F. Hof, C. Backes, F. Hauke *et al.*, “Diameter dependence of the defect-induced raman modes in functionalized carbon nanotubes,” *Carbon*, vol. 112, pp. 1–7, 2017.
- [33] J. Overbeck, G. Borin Barin, C. Daniels, M. L. Perrin, L. Liang, O. Braun, R. Darwish, B. Burkhardt, T. Dumschlaff, X.-Y. Wang *et al.*, “Optimized substrates and measurement approaches for raman spectroscopy of graphene nanoribbons,” *physica status solidi (b)*, vol. 256, no. 12, p. 1900343, 2019.
- [34] C. Casiraghi and D. Prezzi, “Raman spectroscopy of graphene nanoribbons: A review,” *GraphITA*, pp. 19–30, 2017.

- [35] B. V. Senkovskiy, D. Haberer, D. Y. Usachov, A. V. Fedorov, N. Ehlen, M. Hell, L. Petaccia, G. Di Santo, R. A. Durr, F. R. Fischer, and A. Grüneis, “Spectroscopic characterization of n=9 armchair graphene nanoribbons,” *Physica Status Solidi - rapid research letters*, vol. 11, no. 8, p. 1700157, 2017.
- [36] D. R. Cooper, B. D’Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway *et al.*, “Experimental review of graphene,” *International Scholarly Research Notices*, vol. 2012, 2012.
- [37] A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi *et al.*, “Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature,” *Nano letters*, vol. 11, no. 6, pp. 2396–2399, 2011.
- [38] S. Morozov, K. Novoselov, M. Katsnelson, F. Schedin, D. Elias, J. A. Jaszczak, and A. Geim, “Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer,” *Physical review letters*, vol. 100, no. 1, p. 016602, 2008.
- [39] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,” *science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008.
- [40] Y. Wei, B. Wang, J. Wu, R. Yang, and M. L. Dunn, “Bending rigidity and gaussian bending stiffness of single-layered graphene,” *Nano letters*, vol. 13, no. 1, pp. 26–30, 2013.
- [41] A. A. Balandin, “Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials,” *Nature materials*, vol. 10, no. 8, pp. 569–581, 2011.
- [42] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. Peres, and A. K. Geim, “Fine structure constant defines visual transparency of graphene,” *Science*, vol. 320, no. 5881, pp. 1308–1308, 2008.
- [43] S.-M. Dubois, Z. Zanolli, X. Declercq, and J.-C. Charlier, “Electronic properties and quantum transport in graphene-based nanostructures,” *The European Physical Journal B*, vol. 72, no. 1, pp. 1–24, 2009.
- [44] L. G. d. O. L. Cançado, “Raman spectroscopy of nanographites,” 2006.

- [45] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, and K. Kusakabe, “Peculiar localized state at zigzag graphite edge,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 65, no. 7, pp. 1920–1923, 1996.
- [46] R. Denk, M. Hohage, P. Zeppenfeld, J. Cai, C. A. Pignedoli, H. Söde, R. Fasel, X. Feng, K. Müllen, S. Wang *et al.*, “Exciton-dominated optical response of ultra-narrow graphene nanoribbons,” *Nature communications*, vol. 5, no. 1, pp. 1–7, 2014.
- [47] A. Carvalho, J. Warnes, and C. Lewenkopf, “Edge magnetization and local density of states in chiral graphene nanoribbons,” *Physical Review B*, vol. 89, no. 24, p. 245444, 2014.
- [48] J. Li, S. Sanz, N. Merino-Díez, M. Vilas-Varela, A. Garcia-Lekue, M. Corso, D. G. de Oteyza, T. Frederiksen, D. Peña, and J. I. Pascual, “Topological phase transition in chiral graphene nanoribbons: from edge bands to end states,” *Nature communications*, vol. 12, no. 1, pp. 1–8, 2021.
- [49] A. Cresti, N. Nemeč, B. Biel, G. Niebler, F. Triozon, G. Cuniberti, and S. Roche, “Charge transport in disordered graphene-based low dimensional materials,” *Nano Research*, vol. 1, no. 5, pp. 361–394, 2008.
- [50] R. Gillen, M. Mohr, C. Thomsen, and J. Maultzsch, “Vibrational properties of graphene nanoribbons by first-principles calculations,” *Physical Review B*, vol. 80, no. 15, p. 155418, 2009.
- [51] P. Tian, L. Tang, K. Teng, and S. Lau, “Graphene quantum dots from chemistry to applications,” *Materials today chemistry*, vol. 10, pp. 221–258, 2018.
- [52] K. Wakabayashi, K.-i. Sasaki, T. Nakanishi, and T. Enoki, “Electronic states of graphene nanoribbons and analytical solutions,” *Science and technology of advanced materials*, vol. 11, no. 5, p. 054504, 2010.
- [53] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Energy gaps in graphene nanoribbons,” *Physical review letters*, vol. 97, no. 21, p. 216803, 2006.
- [54] K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, and M. Sigrist, “Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons,” *Physical Review B*, vol. 59, no. 12, p. 8271, 1999.

- [55] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, “Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons,” *Physical review letters*, vol. 98, no. 20, p. 206805, 2007.
- [56] A. Chaves, G. Lima, W. de Paula, C. Cordeiro, A. Delfino, T. Frederico, and O. Oliveira, “Dynamical gap generation in graphene nanoribbons: An effective relativistic field theoretical model,” *Physical Review B*, vol. 83, no. 15, p. 153405, 2011.
- [57] L. Yang, C.-H. Park, Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Quasiparticle energies and band gaps in graphene nanoribbons,” *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 18, p. 186801, 2007.
- [58] T. Wassmann, A. P. Seitsonen, A. M. Saitta, M. Lazzeri, and F. Mauri, “Structure, stability, edge states, and aromaticity of graphene ribbons,” *Physical review letters*, vol. 101, no. 9, p. 096402, 2008.
- [59] P. Koskinen, S. Malola, and H. Häkkinen, “Self-passivating edge reconstructions of graphene,” *Physical review letters*, vol. 101, no. 11, p. 115502, 2008.
- [60] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence,” *Physical Review B*, vol. 54, no. 24, p. 17954, 1996.
- [61] R. B. Christensen, T. Frederiksen, and M. Brandbyge, “Identification of pristine and defective graphene nanoribbons by phonon signatures in the electron transport characteristics,” *Physical Review B*, vol. 91, no. 7, p. 075434, 2015.
- [62] R. R. Cloke, *Synthesis of doped graphene nanoribbons from molecular and polymeric precursors*. University of California, Berkeley, 2015.
- [63] B. V. Senkovskiy, A. V. Fedorov, D. Haberer, M. Farjam, K. A. Simonov, A. B. Preobrajenski, N. Mårtensson, N. Atodiresei, V. Caciuc, S. Blügel *et al.*, “Semiconductor-to-metal transition and quasiparticle renormalization in doped graphene nanoribbons,” *Advanced electronic materials*, vol. 3, no. 4, p. 1600490, 2017.
- [64] L. Talirz, H. Söde, S. Kawai, P. Ruffieux, E. Meyer, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, C. A. Pignedoli, and D. Passerone, “Band gap of atomically precise graphene nanoribbons as a function of ribbon length and termination,” *ChemPhysChem*, vol. 20, no. 18, pp. 2348–2353, 2019.

- [65] R. Gillen, M. Mohr, and J. Maultzsch, “Symmetry properties of vibrational modes in graphene nanoribbons,” *Physical Review B*, vol. 81, no. 20, p. 205426, 2010.
- [66] M. Yamada, Y. Yamakita, and K. Ohno, “Phonon dispersions of hydrogenated and dehydrogenated carbon nanoribbons,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 5, p. 054302, 2008.
- [67] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta, “Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant raman spectroscopy: Environment and temperature effects,” *Physical review letters*, vol. 93, no. 14, p. 147406, 2004.
- [68] Y.-C. Chen, D. G. De Oteyza, Z. Pedramrazi, C. Chen, F. R. Fischer, and M. F. Crommie, “Tuning the band gap of graphene nanoribbons synthesized from molecular precursors,” *ACS nano*, vol. 7, no. 7, pp. 6123–6128, 2013.
- [69] C. Ma, L. Liang, Z. Xiao, A. A. Purotzky, K. Hong, W. Lu, V. Meunier, J. Bernholc, and A.-P. Li, “Seamless staircase electrical contact to semiconducting graphene nanoribbons,” *Nano letters*, vol. 17, no. 10, pp. 6241–6247, 2017.
- [70] A. Narita, Z. Chen, Q. Chen, and K. Müllen, “Solution and on-surface synthesis of structurally defined graphene nanoribbons as a new family of semiconductors,” *Chemical science*, vol. 10, no. 4, pp. 964–975, 2019.
- [71] J. Yamaguchi, H. Hayashi, H. Jippo, A. Shiotari, M. Ohtomo, M. Sakakura, N. Hieda, N. Aratani, M. Ohfuchi, Y. Sugimoto *et al.*, “Small bandgap in atomically precise 17-atom-wide armchair-edged graphene nanoribbons,” *Communications Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 1–9, 2020.
- [72] D. Liu, C. Daniels, V. Meunier, A. G. Every, and D. Tománek, “In-plane breathing and shear modes in low-dimensional nanostructures,” *Carbon*, vol. 157, pp. 364–370, 2020.
- [73] D. Liu, A. G. Every, and D. Tománek, “Continuum approach for long-wavelength acoustic phonons in quasi-two-dimensional structures,” *Physical Review B*, vol. 94, no. 16, p. 165432, 2016.

- [74] J. Overbeck, G. B. Barin, C. Daniels, M. L. Perrin, O. Braun, Q. Sun, R. Darawish, M. De Luca, X.-Y. Wang, T. Dumsclaff *et al.*, “A universal length-dependent vibrational mode in graphene nanoribbons,” *ACS nano*, vol. 13, no. 11, pp. 13 083–13 091, 2019.
- [75] H. Tomita and J. Nakamura, “Ballistic phonon thermal conductance in graphene nanoribbons,” *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 31, no. 4, p. 04D104, 2013.
- [76] M. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. Cancado, A. Jorio, and R. Saito, “Studying disorder in graphite-based systems by raman spectroscopy,” *Physical chemistry chemical physics*, vol. 9, no. 11, pp. 1276–1290, 2007.
- [77] R. Gillen, M. Mohr, J. Maultzsch, and C. Thomsen, “Lattice vibrations in graphene nanoribbons from density functional theory,” *physica status solidi (b)*, vol. 246, no. 11-12, pp. 2577–2580, 2009.
- [78] R. Saito, M. Furukawa, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, “Raman spectra of graphene ribbons,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, no. 33, p. 334203, 2010.
- [79] S. Iijima and T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter,” *nature*, vol. 363, no. 6430, pp. 603–605, 1993.
- [80] L. E. F. Foa Torres, S. Roche, and J.-C. Charlier, *Electronic properties of carbon-based nanostructures*. Cambridge University Press, 2014, p. 11–90.
- [81] L. de Moura Guimaraes, “Perfis de espalhamento raman ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmemente enriquecidos,” 2011.
- [82] C. F. Leite, “Estudo de elétrons e fônons em nanotubos de carbono por espalhamento raman ressonante,” *Brasil: Universidade Federal de Minas Gerais*, 2005.
- [83] C. L. Kane and E. Mele, “Size, shape, and low energy electronic structure of carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 10, p. 1932, 1997.

- [84] J. Mintmire and C. White, “Universal density of states for carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 81, no. 12, p. 2506, 1998.
- [85] C. White and J. Mintmire, “Density of states reflects diameter in nanotubes,” *Nature*, vol. 394, no. 6688, pp. 29–30, 1998.
- [86] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba, “Optical properties of single-wall carbon nanotubes,” *Synthetic metals*, vol. 103, no. 1-3, pp. 2555–2558, 1999.
- [87] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, “Trigonal warping effect of carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 61, no. 4, p. 2981, 2000.
- [88] E. Malic, J. Maultzsch, S. Reich, and A. Knorr, “Excitonic absorption spectra of metallic single-walled carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 82, no. 3, p. 035433, 2010.
- [89] P. M. Ajayan *et al.*, “Capillarity-induced filling of carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 361, no. 6410, pp. 333–334, 1993.
- [90] S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, J. C. Withers, and R. Loutfy, “Yttrium carbide in nanotubes,” *Nature*, vol. 362, no. 6420, pp. 503–503, 1993.
- [91] M. Monthioux, “Filling single-wall carbon nanotubes,” *Carbon*, vol. 40, no. 10, pp. 1809–1823, 2002.
- [92] J. Sloan and M. Monthioux, “Filled carbon nanotubes:(xcnts),” *Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications*, pp. 225–271, 2011.
- [93] B. W. Smith, M. Monthioux, and D. E. Luzzi, “Encapsulated c 60 in carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 396, no. 6709, pp. 323–324, 1998.
- [94] M. H. Green *et al.*, “The opening and filling of single walled carbon nanotubes (swts),” *Chemical Communications*, no. 3, pp. 347–348, 1998.
- [95] A. Monteiro, P. Cachim, and P. Costa, “Mechanics of filled carbon nanotubes,” *Diamond and related materials*, vol. 44, pp. 11–25, 2014.

- [96] J. Lu, S. Nagase, D. Yu, H. Ye, R. Han, Z. Gao, S. Zhang, and L. Peng, “Amphoteric and controllable doping of carbon nanotubes by encapsulation of organic and organometallic molecules,” *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 11, p. 116804, 2004.
- [97] A. Ilie, J. S. Bendall, K. Nagaoka, S. Egger, T. Nakayama, and S. Crampin, “Encapsulated inorganic nanostructures: A route to sizable modulated, noncovalent, on-tube potentials in carbon nanotubes.” *ACS Nano*, vol. 5, no. 4, p. 2559, 2011.
- [98] T. Fujimori, A. Morelos-Gómez, Z. Zhu, H. Muramatsu, R. Futamura, K. Urita, M. Terrones, T. Hayashi, M. Endo, S. Y. Hong *et al.*, “Conducting linear chains of sulphur inside carbon nanotubes,” *Nature communications*, vol. 4, no. 1, pp. 1–8, 2013.
- [99] S. Cambré, J. Campo, C. Beirnaert, C. Verlackt, P. Cool, and W. Wenseleers, “Asymmetric dyes align inside carbon nanotubes to yield a large nonlinear optical response.” *Nature Nanotechnology*, vol. 10, p. 248, 2015.
- [100] A. K. Sahoo, S. Kanchi, T. Mandal, C. Dasgupta, and P. K. Maiti, “Translocation of bioactive molecules through carbon nanotubes embedded in the lipid membrane,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 10, no. 7, pp. 6168–6179, 2018.
- [101] J. Villalva, A. Develioglu, N. Montenegro-Pohlhammer, R. Sánchez-de Armas, A. Gamonal, E. Rial, M. García-Hernández, L. Ruiz-Gonzalez, J. S. Costa, C. J. Calzado *et al.*, “Spin-state-dependent electrical conductivity in single-walled carbon nanotubes encapsulating spin-crossover molecules,” *Nature communications*, vol. 12, no. 1, pp. 1–8, 2021.
- [102] Y. R. Poudel and W. Li, “Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes filled with foreign materials: a review,” *Materials Today Physics*, vol. 7, pp. 7–34, 2018.
- [103] C. V. Raman, “A new radiation,” *Indian Journal of physics*, vol. 2, pp. 387–398, 1928.
- [104] J. R. Ferraro, *Introductory raman spectroscopy*. Elsevier, 2003.
- [105] M. Cardona and Y. Y. Peter, *Fundamentals of semiconductors*. Springer, 2005, vol. 619.



- [106] M. Klein and B. M. Cardona, “Topics in applied physics 8, light scattering in solids iv,” *Springer, Berlin/New York, 1975*) p, vol. 147, 1975.
- [107] R. Loudon, *The quantum theory of light*. OUP Oxford, 2000.
- [108] J. Zhu, R. German, B. V. Senkovskiy, D. Haberer, F. R. Fischer, A. Grüneis, and P. H. van Loosdrecht, “Exciton and phonon dynamics in highly aligned 7-atom wide armchair graphene nanoribbons as seen by time-resolved spontaneous raman scattering,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 37, pp. 17975–17982, 2018.
- [109] S. Zhao, G. B. Barin, T. Cao, J. Overbeck, R. Darawish, T. Lyu, S. Drapcho, S. Wang, T. Dumsclaff, A. Narita *et al.*, “Optical imaging and spectroscopy of atomically precise armchair graphene nanoribbons,” *Nano letters*, vol. 20, no. 2, pp. 1124–1130, 2020.
- [110] C. Thomsen and S. Reich, “Double resonant raman scattering in graphite,” *Physical review letters*, vol. 85, no. 24, p. 5214, 2000.
- [111] B. Senkovskiy, M. Pfeiffer, S. Alavi, A. Bliesener, J. Zhu, S. Michel, A. Fedorov, R. German, D. Hertel, D. Haberer *et al.*, “Making graphene nanoribbons photoluminescent,” *Nano letters*, vol. 17, no. 7, pp. 4029–4037, 2017.
- [112] G. Borin Barin, A. Fairbrother, L. Rotach, M. Bayle, M. Paillet, L. Liang, V. Meunier, R. Hauert, T. Dumsclaff, A. Narita *et al.*, “Surface-synthesized graphene nanoribbons for room temperature switching devices: substrate transfer and ex situ characterization,” *ACS applied nano materials*, vol. 2, no. 4, pp. 2184–2192, 2019.
- [113] H. S. Catalogue, “Ccd detectors for spectroscopy and scientific applications.”
- [114] J. B. Renucci, R. N. Tyte, and M. Cardona, “Resonant raman scattering in silicon,” *Physical Review B*, vol. 11, p. 3885, 1975.
- [115] J. Wagner and M. Cardona, “Absolute efficiency and dispersion of raman scattering by phonons in silicon,” *Solid state communications*, vol. 48, no. 3, pp. 301–303, 1983.
- [116] H. Wang, H. S. Wang, C. Ma, L. Chen, C. Jiang, C. Chen, X. Xie, A.-P. Li, and X. Wang, “Graphene nanoribbons for quantum electronics,” *Nature Reviews Physics*, vol. 3, no. 12, pp. 791–802, 2021.

- [117] J. P. Llinas, A. Fairbrother, G. B. Barin, W. Shi, K. Lee, S. Wu, B. Y. Choi, R. Braganza, J. Lear, N. Kau *et al.*, “Short-channel field-effect transistors with 9-atom and 13-atom wide graphene nanoribbons,” *Nature communications*, vol. 8, no. 1, pp. 1–6, 2017.
- [118] L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Lambin, and L. P. Biro, “Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography,” *Nature nanotechnology*, vol. 3, no. 7, pp. 397–401, 2008.
- [119] Z. Chen, Y.-M. Lin, M. J. Rooks, and P. Avouris, “Graphene nano-ribbon electronics,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 40, no. 2, pp. 228–232, 2007.
- [120] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, and J. M. Tour, “Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons,” *Nature*, vol. 458, no. 7240, pp. 872–876, 2009.
- [121] A. Hirsch, “Unzipping carbon nanotubes: a peeling method for the formation of graphene nanoribbons,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, no. 36, pp. 6594–6596, 2009.
- [122] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, and H. Dai, “Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 458, no. 7240, pp. 877–880, 2009.
- [123] F. Yu, H. Zhou, Z. Zhang, D. Tang, M. Chen, H. Yang, G. Wang, H. Yang, C. Gu, and L. Sun, “Experimental observation of radial breathing-like mode of graphene nanoribbons,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 10, p. 101904, 2012.
- [124] A. Affoune, B. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Kaburagi, and Y. Hishiyama, “Experimental evidence of a single nano-graphene,” *Chemical Physics Letters*, vol. 348, no. 1-2, pp. 17–20, 2001.
- [125] L. Cançado, M. Pimenta, B. Neves, G. Medeiros-Ribeiro, T. Enoki, Y. Kobayashi, K. Takai, K.-i. Fukui, M. Dresselhaus, R. Saito *et al.*, “Anisotropy of the raman spectra of nanographite ribbons,” *Physical review letters*, vol. 93, no. 4, p. 047403, 2004.

- [126] S. Dutta and S. K. Pati, “Novel properties of graphene nanoribbons: a review,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 38, pp. 8207–8223, 2010.
- [127] Z. Chen, H. I. Wang, J. Teyssandier, K. S. Mali, T. Dumsclaff, I. Ivanov, W. Zhang, P. Ruffieux, R. Fasel, H. J. Räder *et al.*, “Chemical vapor deposition synthesis and terahertz photoconductivity of low-band-gap  $n=9$  armchair graphene nanoribbons,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, no. 10, pp. 3635–3638, 2017.
- [128] X. Zhou and G. Yu, “Modified engineering of graphene nanoribbons prepared via on-surface synthesis,” *Advanced Materials*, vol. 32, no. 6, p. 1905957, 2020.
- [129] D. Wei, L. Xie, K. K. Lee, Z. Hu, S. Tan, W. Chen, C. H. Sow, K. Chen, Y. Liu, and A. T. S. Wee, “Controllable unzipping for intramolecular junctions of graphene nanoribbons and single-walled carbon nanotubes,” *Nature communications*, vol. 4, no. 1, pp. 1–9, 2013.
- [130] Y. Gong, M. Long, G. Liu, S. Gao, C. Zhu, X. Wei, X. Geng, M. Sun, C. Yang, L. Lu *et al.*, “Electronic transport properties of graphene nanoribbon arrays fabricated by unzipping aligned nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 87, no. 16, p. 165404, 2013.
- [131] J. Bjork, S. Stafstrom, and F. Hanke, “Zipping up: cooperativity drives the synthesis of graphene nanoribbons,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 38, pp. 14884–14887, 2011.
- [132] K. Weinmann, “Breakthrough in nanoelectronics -a nanotransistor made of graphene,” novembro 2017.
- [133] I. Calizo, A. Balandin, W. Bao, F. Miao, and C. Lau, “Temperature dependence of the raman spectra of graphene and graphene multilayers,” *Nano letters*, vol. 7, no. 9, pp. 2645–2649, 2007.
- [134] P. Tan, Y. Deng, Q. Zhao, and W. Cheng, “The intrinsic temperature effect of the raman spectra of graphite,” *Applied physics letters*, vol. 74, no. 13, pp. 1818–1820, 1999.
- [135] H. Söde, “Electronic properties of atomically precise graphene nanoribbons,” Ph.D. dissertation, University of Zurich, 2015.

- [136] H. Kuzmany, L. Shi, M. Martinati, S. Cambré, W. Wenseleers, J. Kürti, J. Koltai, G. Kukucska, K. Cao, U. Kaiser *et al.*, “Well-defined sub-nanometer graphene ribbons synthesized inside carbon nanotubes,” *Carbon*, vol. 171, pp. 221–229, 2021.
- [137] S. Osella, A. Narita, M. G. Schwab, Y. Hernandez, X. Feng, K. Mullen, and D. Beljonne, “Graphene nanoribbons as low band gap donor materials for organic photovoltaics: quantum chemical aided design,” *ACS nano*, vol. 6, no. 6, pp. 5539–5548, 2012.
- [138] L. Reining, “The gw approximation: content, successes and limitations,” *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, vol. 8, no. 3, p. e1344, 2018.
- [139] A. D. Zdetsis and E. Economou, “Rationalizing and reconciling energy gaps and quantum confinement in narrow atomically precise armchair graphene nanoribbons,” *Carbon*, vol. 116, pp. 422–434, 2017.
- [140] G. Sanders, A. Nugraha, R. Saito, and C. Stanton, “Coherent radial-breathing-like phonons in graphene nanoribbons,” *Physical Review B*, vol. 85, no. 20, p. 205401, 2012.
- [141] D. Prezzi, D. Varsano, A. Ruini, A. Marini, and E. Molinari, “Optical properties of graphene nanoribbons: The role of many-body effects,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 4, p. 041404, 2008.
- [142] M. Springborg and R. Jones, “Energy surfaces of polymeric sulfur: structure and electronic properties,” *Physical review letters*, vol. 57, no. 9, p. 1145, 1986.
- [143] R. Peierls, *More surprises in theoretical physics*. Princeton University Press, 1991.
- [144] C. K. Addington, J. M. Mansell, and K. E. Gubbins, “Computer simulation of conductive linear sulfur chains confined in carbon nanotubes,” *Molecular Simulation*, vol. 43, no. 7, pp. 519–525, 2017.
- [145] B. Meyer, “Elemental sulfur,” *Chemical Reviews*, vol. 76, no. 3, pp. 367–388, 1976.
- [146] T. Slykhouse, “The effect of pressure on the absorption edge of sulfur,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 7, p. 275, 1958.

- [147] H. Luo, S. Desgreniers, Y. K. Vohra, and A. L. Ruoff, “High-pressure optical studies on sulfur to 121 gpa: Optical evidence for metallization,” *Physical review letters*, vol. 67, no. 21, p. 2998, 1991.
- [148] C.-P. Yang, Y.-X. Yin, Y.-G. Guo, and L.-J. Wan, “Electrochemical (de) lithiation of 1d sulfur chains in li–s batteries: a model system study,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 6, pp. 2215–2218, 2015.
- [149] G. Li, C. Fu, M. B. Oviedo, M. Chen, X. Tian, E. Bekyarova, M. E. Itkis, B. M. Wong, J. Guo, and R. C. Haddon, “Giant raman response to the encapsulation of sulfur in narrow diameter single-walled carbon nanotubes,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, no. 1, pp. 40–43, 2016.
- [150] C. Fu, M. B. Oviedo, Y. Zhu, A. von Wald Cresce, K. Xu, G. Li, M. E. Itkis, R. C. Haddon, M. Chi, Y. Han *et al.*, “Confined lithium–sulfur reactions in narrow-diameter carbon nanotubes reveal enhanced electrochemical reactivity,” *ACS nano*, vol. 12, no. 10, pp. 9775–9784, 2018.
- [151] K. Urita, T. Fujimori, H. Notohara, and I. Moriguchi, “Direct observation of electrochemical lithium–sulfur reaction inside carbon nanotubes,” *ACS Applied Energy Materials*, vol. 1, no. 2, pp. 807–813, 2018.
- [152] J. Yang, J. Lee, J. Lee, and W. Yi, “Gas sensing mechanism of sulfur chain-encapsulated single-walled carbon nanotubes,” *Diamond and Related Materials*, vol. 97, p. 107474, 2019.
- [153] ———, “Field-emission properties of sulfur chain-encapsulated single-walled carbon nanotubes,” *Diamond and Related Materials*, vol. 101, p. 107554, 2020.
- [154] A. V. Okotrub, A. I. Chernov, A. N. Lavrov, O. A. Gurova, Y. V. Shubin, Y. N. Palyanov, Y. M. Borzdov, A. K. Zvezdin, E. Lähderanta, L. G. Bulusheva *et al.*, “Magnetic properties of 1d iron–sulfur compounds formed inside single-walled carbon nanotubes,” *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, vol. 14, no. 10, p. 2000291, 2020.

- [155] J. J. Griebel, R. S. Glass, K. Char, and J. Pyun, "Polymerizations with elemental sulfur: A novel route to high sulfur content polymers for sustainability, energy and defense," *Progress in Polymer Science*, vol. 58, pp. 90–125, 2016.
- [156] R. C. Brasted, "Sulfur, chemical element," abril 2022.
- [157] K. Andrikopoulos, A. Kalamounias, O. Falagara, and S. Yannopoulos, "The glassy and supercooled state of elemental sulfur: Vibrational modes, structure metastability, and polymer content," *The Journal of chemical physics*, vol. 139, no. 12, p. 124501, 2013.
- [158] Á. Castillo, L. Lee, and A. Greer, "Encapsulation and convex-face thiozonolysis of triatomic sulfur (s<sub>3</sub>) with carbon nanotubes," *Journal of physical organic chemistry*, vol. 25, no. 1, pp. 42–49, 2012.
- [159] J.-W. T. Seo, N. L. Yoder, T. A. Shastry, J. J. Humes, J. E. Johns, A. A. Green, and M. C. Hersam, "Diameter refinement of semiconducting arc discharge single-walled carbon nanotubes via density gradient ultracentrifugation," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, no. 17, pp. 2805–2810, 2013.
- [160] V. V. Nascimento, W. Q. Neves, R. S. Alencar, G. Li, C. Fu, R. C. Haddon, E. Bekyarova, J. Guo, S. S. Alexandre, R. W. Nunes *et al.*, "Origin of the giant enhanced raman scattering by sulfur chains encapsulated inside single-wall carbon nanotubes," *ACS nano*, vol. 15, no. 5, pp. 8574–8582, 2021.
- [161] Y. Zhang, H. Son, J. Zhang, J. Kong, and Z. Liu, "Laser-heating effect on raman spectra of individual suspended single-walled carbon nanotubes," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 5, pp. 1988–1992, 2007.
- [162] R. Saito, C. Fantini, and J. Jiang, "Excitonic states and resonance raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes," in *Carbon Nanotubes*. Springer, 2007, pp. 251–286.
- [163] J. Park, Y. Oyama, R. Saito, W. Izumida, J. Jiang, K. Sato, C. Fantini, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, "Raman resonance window of single-wall carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 74, no. 16, p. 165414, 2006.

- [164] A. Jorio, A. Santos, H. Ribeiro, C. Fantini, M. Souza, J. Vieira, C. Furtado, J. Jiang, R. Saito, L. Balzano *et al.*, “Quantifying carbon-nanotube species with resonance raman scattering,” *Physical Review B*, vol. 72, no. 7, p. 075207, 2005.
- [165] T. S. group (2020), “Siesta,” 2020.
- [166] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, “The siesta method for ab initio order-n materials simulation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, p. 2745, 2002.