

CRISTIANO FANTINI LEITE

**INVESTIGAÇÃO
MICRO-RAMAN DE
NANOTUBOS DE CARBONO
ALINHADOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Belo Horizonte, MG, BRASIL
2001

**Investigação Micro-Raman
de Nanotubos de Carbono Alinhados**

Cristiano Fantini Leite

**INVESTIGAÇÃO MICRO-RAMAN
DE NANOTUBOS DE CARBONO
ALINHADOS**

Cristiano Fantini Leite

Orientador:

Marcos Assunção Pimenta

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Física da Universidade Federal de Minas Gerais em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Belo Horizonte, MG, Brasil
2001

Aos meus pais Lourivaldo e Marlene.

Agradecimentos

- Ao Marquinho pois graças à sua orientação e amizade foi possível realizar esta dissertação;
- À Sica e à Ariete pela importante ajuda que me deram na realização desse trabalho;
- Aos colegas do laboratório Luiz Gustavo e Maurício que ajudaram sempre que foi preciso;
- Ao Cezar pela ajuda com o Latex na hora de escrever a dissertação;
- À Ariete ao Chacham e ao Flávio Plentz por participarem da banca examinadora;
- A todos os colegas da Pós Graduação pelos momentos de descontração e principalmente pelo companheirismo;
- À Cristina (Biblioteca) e à Marluce (Secretaria da Pós) pela atenção e paciência sempre recebidas;
- Em especial aos meus pais que sempre me apoiaram e acreditaram no meu trabalho;
- Agradeço, de forma geral, a todas as pessoas que de algum modo colaboraram para a realização deste trabalho.

Este trabalho foi parcialmente financiado pela CAPES.

RESUMO

A espectroscopia Raman é uma ferramenta experimental muito útil no estudo das propriedades unidimensionais dos nanotubos de carbono, uma vez que através dela é possível investigar os espectros vibracionais e também a estrutura eletrônica dos nanotubos. Devido ao fato dos nanotubos serem sistemas unidimensionais, o espectro Raman polarizado de amostras de nanotubos de carbono alinhados é muito útil para o entendimento de suas propriedades de simetria. Neste trabalho, realizamos experimentos de espectroscopia micro-Raman polarizada em amostras de nanotubos de carbono alinhados previamente caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM). A análise das diferentes formas espectrais da banda G , quando variamos a posição do laser na amostra, permite-nos distinguir as contribuições de nanotubos semicondutores e metálicos. A dependência angular do espectro polarizado revela que a linha em torno de $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ é uma característica intrínseca de nanotubos de carbono metálicos. Além do mais, é mostrado que o efeito “antena” para o espalhamento Raman em nanotubos de carbono é mais forte para nanotubos metálicos do que para nanotubos semicondutores.

ABSTRACT

Raman spectroscopy is a very useful experimental tool for the understanding of the one-dimensional properties of carbon nanotubes since the Raman spectroscopy can probe both the phonon spectrum and the electronic structure of nanotubes. Due to the fact that the nanotubes are one-dimensional systems, the polarized Raman spectrum of aligned SWNTs samples is very useful for the understanding of their symmetry properties. In this work, polarized micro-Raman experiments were performed in samples of aligned single-wall carbon nanotubes previously characterized by scanning electron microscopy (SEM). The analysis of the different spectral shapes of the tangential G -band, when the position of the laser beam changes from spot to spot on the sample, allows us to distinguish the contribution from *metallic* and *semiconducting* nanotubes. The angular dependence of the polarized spectra reveal that the peak around $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ is an intrinsic feature of *metallic* SWNTs. Moreover, it is shown that the “antenna” effect for the Raman scattering in SWNTs is stronger for metallic than for semiconducting nanotubes.

Índice

1	Introdução	1
2	Nanotubos de Carbono	4
2.1	Materiais de Carbono	4
2.2	Estrutura dos nanotubos de carbono	6
2.2.1	Célula unitária	7
2.2.2	Rede Recíproca	10
2.3	Estrutura Eletrônica	12
2.4	Dispersão de Fônons	17
2.5	Teoria de Grupos em nanotubos de carbono	19
2.6	Espectroscopia Raman em Nanotubos de Carbono	21
2.6.1	Modo de Respiração Radial	23
2.6.2	Modos Tangenciais de Estiramento	25
2.7	Raman Ressonante em Nanotubos	26
2.8	Espalhamento Raman Polarizado em Nanotubos de Carbono	29
3	Espalhamento Raman	33

3.1	Aspectos Teóricos do Espalhamento Raman	33
3.1.1	Descrição Clássica	33
3.1.2	Descrição Quântica	35
3.1.3	O Tensor Raman	36
3.2	Efeito Raman Ressonante	37
3.3	Regras de Seleção	38
3.4	Detalhes Experimentais	39
4	Resultados	43
4.1	Amostras de Nanotubos Alinhados	43
4.2	Experimentos de Espalhamento Raman Polarizado	44
4.2.1	Teste do Espectrômetro	45
4.2.2	Espectros do RBM nas polarizações ZZ , ZX , XZ e XX	46
4.2.3	Espectros da banda G nas polarizações ZZ , XX , XZ e ZX	47
4.2.4	Espectros na polarização VV variando o ângulo θ	50
4.2.5	Espectros obtidos na polarização ZZ com luz vermelha	50
4.2.6	Dependência dos modos da banda G com o ângulo θ na polarização VV	55
5	Conclusões e Perspectivas	59

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática das hibridizações sp^3 , sp^2 e sp do átomo de carbono.	5
2.2	Estruturas de diferentes materiais de carbono: (a) diamante, (b) grafite, (c) fullerenos e (d) nanotubo.	6
2.3	(a) Célula unitária e a (b) zona de Brillouin do grafite bi-dimensional, definidas pelo losango pontilhado e pelo hexágono sombreado respectivamente	7
2.4	Célula unitária de um nanotubo de carbono $(4, 2)$, definida pelo retângulo $OABB'$ [4, 5, 6].	8
2.5	Os três tipos diferentes de nanotubos de carbono de única camada: (a) <i>armchair</i> $(5, 5)$, (b) <i>zigzag</i> $(9, 0)$, (c) <i>quiral</i> $(10, 5)$ [4].	8
2.6	Espaço recíproco para nanotubos (a) <i>zigzag</i> $(4, 0)$ e (b) <i>armchair</i> $(3, 3)$. . .	11
2.7	Relações de dispersão de energia para o grafite bi-dimensional em toda a região da zona de Brillouin e ao longo do triângulo formado pelos pontos de alta simetria ΓMK (em destaque) [5].	12
2.8	Possíveis vetores quirais identificados pelos inteiros (n, m) com a indicação se o nanotubo formado por cada vetor quiral é semicondutor ou metálico [4].	13

2.9	Densidade de estados eletrônicos uni-dimensional por célula unitária para dois nanotubos zigzag (a) para o nanotubo (10, 0) que tem comportamento semicondutor e (b) para o nanotubo (9,0) que tem comportamento metálico. A linha pontilhada representa a densidade de estados para o grafite bi-dimensional. [8]	14
2.10	Densidade de estados eletrônicos calculada por um modelo tight binding para nanotubos armchair e zigzag mostrando as energias das transições eletrônica E_{11} e E_{22} [9]	15
2.11	Cálculo das energias de transição E_{ii} em função do diâmetro do nanotubo [10, 6]. Nanotubos semicondutores e metálicos são indicados por cruzes e círculos respectivamente. Os quadrados indicam nanotubos zigzag. As linhas de energia 1,92 eV e 2,41 eV correspondem às energias de laser que usamos nos experimentos.	16
2.12	(a) Diagrama de dispersão de fônons para o grafite bi-dimensional e (b) a correspondente densidade de estados fônons por átomo de carbono por cm^{-1} . [19, 7, 5].	17
2.13	(a) Diagrama de dispersão de fônons para um nanotubo armchair (10, 10) com 72 curvas distintas e (b) correspondente densidade de estados de fônons [5].	19
2.14	Espectros Raman característicos para diferentes materiais de carbono [11].	23
2.15	Espectros Raman obtidos de uma amostra purificada de nanotubos de carbono obtidos com laser de excitação em cinco comprimentos de onda diferentes [9]	24
2.16	Espectros Raman dos modos tangenciais de nanotubos com diâmetro $d_t = 1.37 \pm 0.20$ nm, obtidos com várias energias de excitação diferentes [15]. . .	26
2.17	Espectros obtidos com três energias de laser diferentes (a) para o modo de respiração e (b) para os modos tangenciais.	27

2.18	Espectros da banda G correspondentes a nanotubos (a) semicondutores e (b) metálicos.	29
2.19	Espectros Raman de uma amostra de nanotubos alinhados obtidos em diferentes geometrias de polarização [20]	30
2.20	Espectros obtidos na polarização VV para diferentes valores de α [21]	32
3.1	Diagrama representando os mecanismos de espalhamento Rayleigh e Raman	35
3.2	Diagrama esquemático do espectrômetro Raman [28].	40
3.3	Montagem experimental para os experimentos de espalhamento Raman polarizado.	42
4.1	Imagem da amostra obtida por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o bom alinhamento dos nanotubos (acima) e foto obtida pelo microscópio óptico onde são feitas as medidas de Raman (abaixo). Os eixos e o feixe do laser são também indicados.	44
4.2	Espectros do tetracloreto de carbono nas polarizações VV , HH , VH e HV	46
4.3	Espectros do RBM obtidos nas diferentes configurações de polarização, em diferentes pontos nas amostras com $E_{laser} = 2.41$ eV.	47
4.4	Ajustes dos espectros obtidos nas polarizações ZZ , XX , XZ e ZX	49
4.5	Ajustes dos espectros dos modos tangenciais na polarização VV obtidos variando o ângulo θ	51
4.6	Espectros Raman do RBM e TM obtidos com laser de 1,92 eV em cinco pontos diferentes da amostra	52
4.7	Ajustes dos espectros obtidos subtraindo o espectro #5 dos espectros #1 a #4. As frequências e as larguras (entre parêntesis) dos modos observados são indicados. O espectro correspondente do RBM é apresentado para cada um dos espectros.	53

4.8	Imagem da amostra obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de $27 \times$ (acima) e de $3700 \times$ (abaixo)	56
4.9	Ajustes dos espectros obtidos variando o ângulo entre a polarização da luz e o eixo dos nanotubos. As frequências e as larguras (entre parêntesis) dos picos são indicadas. O RBM na polarização ZZ também é mostrado. . . .	57
4.10	Dependência angular dos modos vibracionais da banda G com a polarização da luz.	58

Capítulo 1

Introdução

Materiais de carbono são encontrados em várias formas, devido às diferentes hibridizações possíveis do átomo de carbono: sp^3 , sp^2 e sp . As mais conhecidas formas do carbono são o diamante e o grafite. O diamante adota a hibridização sp^3 , onde cada um dos quatro elétrons de valência participa de uma ligação covalente σ , formando uma estrutura cristalina cúbica. O grafite possui hibridização sp^2 , onde três ligações covalentes σ são formadas no plano e o quarto elétron encontra-se deslocalizado, dando origem a uma ligação covalente π . O grafite possui uma estrutura de camadas, cada camada sendo uma rede hexagonal, com fortes ligações covalentes no plano e ligações fracas, do tipo Van der Waals entre as camadas.

Em 1985, H. W. Kroto e colaboradores [1] sintetizaram uma nova classe de compostos através da vaporização do grafite e condensação do vapor de carbono a alta temperatura em uma atmosfera de hélio. Esses novos compostos foram chamados de fullerenos. O mais simétrico e mais abundante dos fullerenos é o C_{60} , que tem a estrutura de um polígono de 60 vértices com 32 faces, sendo 20 hexágonos e 12 pentágonos e cada vértice possui um átomo de carbono. Além do C_{60} , outros fullerenos com maior número de átomos de carbono são também encontrados.

Em 1991 foi feita pela primeira vez a observação experimental de nanotubos de carbono por S. Iijima [2], que sintetizou estes materiais usando um método de evaporação

do grafite semelhante ao da síntese de fullerenos. O material sintetizado foi observado por microscopia eletrônica de transmissão e descrito como sendo composto por cilindros concêntricos com diâmetro externo da ordem de dezenas de nanômetros e comprimento da ordem de micrômetros. Esse material corresponde a nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWNTs)*. A descoberta dos MWNTs estimulou um grande número de trabalhos teóricos sobre a forma mais fundamental dos nanotubos de carbono, que são os nanotubos de única camada (SWNTs)†, mas a maioria dos trabalhos experimentais continuaram sendo feitos com MWNTs. Um grande avanço na ciência dos nanotubos de carbono foi a síntese de nanotubos de carbono de única camada (SWNTs) em 1993 [3], pois a partir daí vários trabalhos experimentais começaram a ser feitos com o objetivo de observar propriedades fundamentais previstas pela teoria e que não eram observadas em MWNTs

Um nanotubo de carbono de parede única pode ser descrito como uma folha de grafite enrolada na forma de um cilindro com diâmetro de poucos nanômetros e comprimento da ordem de alguns micrômetros, sendo fechado com um hemisfério de um fullereno em cada uma das bordas. Devido à grande razão comprimento/diâmetro (da ordem de 10^4 – 10^5), os nanotubos são considerados como sendo estruturas uni-dimensionais. O estudo dos nanotubos de carbono tem despertado grande interesse entre pesquisadores devido à sua estrutura uni-dimensional que é responsável por propriedades fundamentais muito importantes na física do estado sólido e que levam à possibilidade de várias aplicações nanotecnológicas.

A estrutura eletrônica é uma das propriedades físicas mais interessantes dos nanotubos de carbono. Os nanotubos podem ser semicondutores ou metálicos dependendo do seu diâmetro e quiralidade, e sem depender de qualquer dopagem. Essa propriedade eletrônica faz com que os nanotubos possam futuramente ser usados na fabricação de dispositivos eletrônicos nanométricos, tornando-se assim a base da nanoeletrônica, assim como o silício é hoje a base da microeletrônica.

Entre as técnicas experimentais usadas no estudo dos nanotubos de carbono, a espectroscopia Raman é uma das que mais tem contribuído para o entendimento de suas propriedades unidimensionais. Com a espectroscopia Raman é possível investigar o es-

*abreviatura para Multi-wall nanotubes

†abreviatura para Single-wall nanotubes

pectro vibracional e obter informações sobre a estrutura eletrônica dos nanotubos através do efeito Raman ressonante. Muitos trabalhos de espectroscopia Raman em SWNTs vêm sendo feitos com o objetivo de entender suas propriedades uni-dimensionais.

Neste trabalho vamos nos dedicar ao estudo Raman polarizado de nanotubos de carbono alinhados. Nosso objetivo nesse trabalho é identificar a simetria dos modos vibracionais dos nanotubos e diferenciar modos relacionados a nanotubos semicondutores e a nanotubos metálicos. No capítulo 2 faremos uma revisão bibliográfica dos nanotubos de carbono, discutindo seus aspectos estruturais, seu espectro de fônons e sua estrutura eletrônica. Encerramos o capítulo descrevendo os resultados de alguns trabalhos de espectroscopia Raman polarizada que serão importantes na discussão dos nossos resultados. No capítulo 3 vamos discutir aspectos teóricos e experimentais da espectroscopia Raman, onde descrevemos também como são feitas as medidas com polarização. No capítulo 4 serão mostrados os experimentos de espectroscopia Raman polarizada que foram realizados e a discussão dos resultados obtidos. No último capítulo será feita uma conclusão do trabalho, onde apontaremos também algumas perspectivas para continuação desse trabalho.

Capítulo 2

Nanotubos de Carbono

Este capítulo tem por objetivo descrever propriedades gerais dos nanotubos de carbono, ou seja, dar uma introdução à teoria básica necessária para o estudo dos nanotubos. Começamos descrevendo sua estrutura atômica, mostrando o espaço real e o espaço recíproco. Descrevemos depois a estrutura eletrônica e o diagrama de dispersão de fônons dos nanotubos comparando com os resultados do grafite. Através das propriedades de simetria, chegamos por teoria de grupos às representações irredutíveis dos modos vibracionais. Terminamos o capítulo com uma revisão bibliográfica sobre espectroscopia Raman em nanotubos de carbono.

2.1 Materiais de Carbono

O carbono é o mais importante elemento químico da natureza e o que forma o maior número de estruturas distintas, tais como o diamante, o grafite, os fullerenos e os nanotubos de carbono. O átomo de carbono possui quatro elétrons na camada de valência que podem se organizar de maneiras diferentes para formar ligações covalentes dando origem assim às três diferentes hibridizações, sp^3 , sp^2 e sp que são mostradas na figura 2.1. Essas diferentes hibridizações dão origem às diferentes formas do carbono. O diamante é um exemplo de hibridização sp^3 , onde cada átomo de carbono forma quatro

fortes ligações covalentes σ , e é rodeado por quatro vizinhos mais próximos ocupando os vértices de um tetraedro, o que dá ao diamante uma estrutura cúbica. No grafite a hibridização é sp^2 , na qual o átomo de carbono forma três fortes ligações covalentes σ no plano e uma ligação fraca π fora do plano. Isso faz com que o grafite possua uma estrutura de camadas, com cada camada sendo uma rede hexagonal com uma distância de 1.42 Å entre os átomos de carbono mais próximos e uma separação de 3.35 Å entre as camadas mantidas por ligações de Van der Waals. Entre as propriedades físicas desses dois materiais, podemos citar que o grafite possui um alto coeficiente elástico no plano, devido às fortes ligações σ . Assim, ele é muito rígido no plano mas as camadas são facilmente separadas. O diamante é o material mais duro da natureza (menos deformável). Eles possuem também a mais alta condutividade térmica e o mais alto ponto de fusão [4].

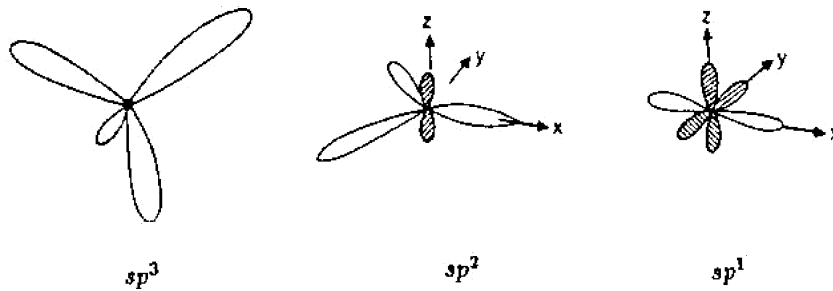


Figura 2.1: Representação esquemática das hibridizações sp^3 , sp^2 e sp do átomo de carbono.

Em 1985 foi feita a primeira observação experimental do fullereno C_{60} [1] que tem a estrutura de um icosaédro formado por 12 pentágonos e 20 hexágonos. Essas estruturas são exemplos de estruturas 0-dimensional (*pontos quânticos*) e foram os precursores dos nanotubos de carbono, observados pela primeira vez em 1991 [2].

A figura 2.2 mostra as quatro formas do carbono: diamante, grafite, fullereno e nanotubo. A seguir discutimos detalhadamente a estrutura dos nanotubos.

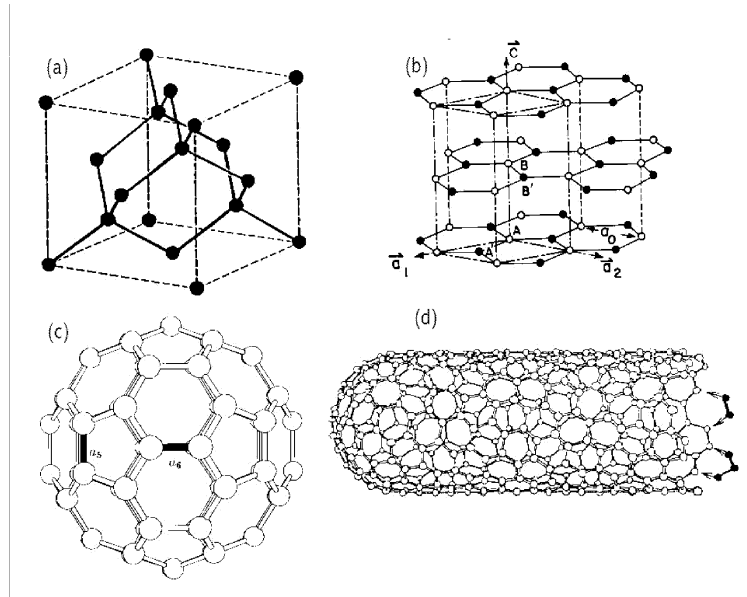


Figura 2.2: Estruturas de diferentes materiais de carbono: (a) diamante, (b) grafite, (c) fullereno e (d) nanotubo.

2.2 Estrutura dos nanotubos de carbono

Para entender a estrutura dos nanotubos de carbono, vamos antes estudar o grafite bi-dimensional (2D), definido como sendo uma única camada do grafite. A figura 2.3 mostra a célula unitária e a zona de Brillouin do grafite, onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários da rede no espaço real que podem ser escritos em coordenadas x, y como

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

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

Os correspondentes vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 de rede recíproca do grafite são obtidos fazendo $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Então eles são escritos em coordenadas x, y como

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

A primeira zona de Brillouin do grafite bi-dimensional é definida como sendo o hexágono sombreado na fig.2.3(b) onde são definidos três pontos de alta simetria do espaço recíproco

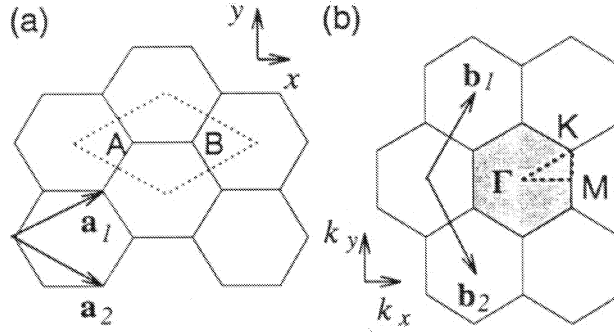


Figura 2.3: (a) Célula unitária e a (b) zona de Brillouin do grafite bi-dimensional, definidas pelo losango pontilhado e pelo hexágono sombreado respectivamente

do grafite que são os pontos Γ , K e M localizados no centro do hexágono, no vértice e no centro da aresta, respectivamente.

Um nanotubo de carbono de única camada (SWNT) é definido como uma camada de grafite bi-dimensional enrolada na forma de um cilindro de diâmetro nanométrico, com comprimento da ordem de alguns micrômetros e fechado nas extremidades por hemisférios de fullerenos.

Definidas a célula unitária e a zona de Brillouin do grafite 2D vamos agora defini-las para o nanotubo de carbono.

2.2.1 Célula unitária

Para se definir a célula unitária de um nanotubo de carbono, é usado um vetor que define a direção na qual a folha de grafite deve ser enrolada para formar o nanotubo. Esse vetor é chamado **vetor quiral**, e é definido como

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

onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , são os vetores unitários no espaço real da rede hexagonal bi-dimensional do grafite, definidos na seção anterior, e n e m são inteiros. O nanotubo é então definido pelo par de índices (n, m) . A figura 2.4 mostra a célula unitária de um nanotubo $(4, 2)$.

Os nanotubos podem ser classificados em três tipos diferentes denominados *armchair*, *zigzag* e *quiral*. Esses três tipos de nanotubos se diferenciam pelo processo pelo qual a

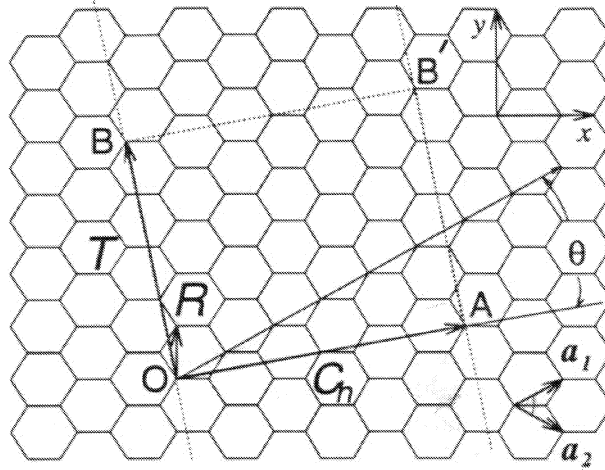


Figura 2.4: Célula unitária de um nanotubo de carbono (4,2), definida pelo retângulo $OABB'$ [4, 5, 6].

folha de grafite é enrolada para formar o nanotubo, ou seja, se diferenciam pelos índices (n, m) do vetor quiral. No caso de $n = m \neq 0$, o nanotubo é chamado *armchair*, quando $m = 0$ e $n \neq 0$, o nanotubo é denominado *zigzag* e no caso geral, quando $n \neq m \neq 0$, o nanotubo é chamado *quiral*. Os três tipos de nanotubos são mostrados na figura 2.5.

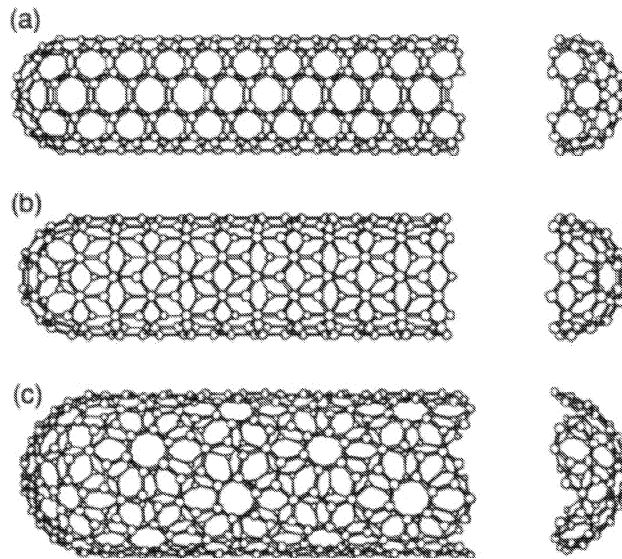


Figura 2.5: Os três tipos diferentes de nanotubos de carbono de única camada: (a) *armchair* (5,5), (b) *zigzag* (9,0), (c) *quiral* (10,5) [4].

O ângulo entre o vetor \vec{C}_h e a direção \vec{a}_1 é chamado ângulo quiral θ , e é outro parâmetro importante para se entender a estrutura de um nanotubo. Os possíveis valores para o ângulo quiral θ estão contidos no intervalo $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ devido à simetria hexagonal da rede. As propriedades físicas dos nanotubos são determinadas pelo seu diâmetro e o ângulo quiral, ambos especificados pelos inteiros (n, m) .

Como o vetor quiral define a direção na qual a folha de grafite é enrolada, ele então deve estar ao longo da circunferência do nanotubo. Dessa forma, o diâmetro do nanotubo pode ser definido pelo vetor quiral como sendo

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = a_{c-c} \sqrt{3} (m^2 + n^2 + mn)^{1/2} / \pi, \quad (2.4)$$

onde $a_{c-c} = 1.44 \text{ \AA}$ é a distância entre os dois átomos de carbono mais próximos. O ângulo quiral pode ser obtido pela expressão

$$\theta = \tan^{-1}[\sqrt{3}m/(m + 2n)]. \quad (2.5)$$

Os três tipos de nanotubos podem ser definidos também pelo ângulo quiral. Em particular, nanotubos *armchair* correspondem a $\theta = 30^\circ$ e nanotubos *zigzag* correspondem a $\theta = 0^\circ$. Para os outros valores de θ os nanotubos são *quirais*.

Além do vetor quiral, é necessário ainda um outro vetor para se definir a célula unitária de um nanotubo de carbono. Esse vetor é chamado **vetor de translação** (\vec{T}) como mostra a figura 2.4. Ele é paralelo ao eixo do nanotubo e perpendicular ao vetor quiral, unindo o átomo de origem, ponto **O** da figura, até o primeiro átomo cristalograficamente idêntico ao primeiro, ponto **B** na figura. O vetor de translação pode ser escrito em termos de \vec{a}_1 e \vec{a}_2 como

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2. \quad (2.6)$$

Usando $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ e o fato de que t_1 e t_2 não tenham divisores comuns exceto a unidade, obtemos expressões para t_1 e t_2 dadas por

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R} \quad \text{e} \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}, \quad (2.7)$$

onde d_R é o máximo divisor comum de $(2m+n)$ e $(2n+m)$. Introduzindo d como o m.d.c. de n e m , então d_R pode ser dado por

$$d_R = \begin{cases} d & \text{se } n-m \text{ não é múltiplo de } 3d; \\ 3d & \text{se } n-m \text{ é múltiplo de } 3d. \end{cases}$$

A célula unitária do nanotubo é definida então como sendo o retângulo formado pelos vetores \vec{T} e \vec{C}_h , enquanto os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 definem a área da célula unitária do grafite. O número de hexágonos da célula unitária do nanotubo, é obtido dividindo-se a área da célula unitária pela área de um hexágono, e é dado por

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R} \quad (2.8)$$

A célula unitária do nanotubo deve ter então $2N$ átomos de carbono, pois cada célula unitária do grafite bi-dimensional possui dois átomos.

2.2.2 Rede Recíproca

Como vimos, o vetor quiral e o vetor de translação definem a célula unitária de um nanotubo de carbono no espaço real. É útil também conhecermos o espaço recíproco dos nanotubos de carbono. Estritamente falando, a rede recíproca do nanotubo é unidimensional, mas podemos propor um modelo para mapear essa rede recíproca unidimensional em duas dimensões que é válido se ignorarmos as interações dos elétrons $\sigma - \pi$. Nesse modelo para o espaço recíproco, os vetores base da rede recíproca são \vec{K}_1 e \vec{K}_2 , obtidos da relação $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$, onde \vec{R}_i são os vetores base da rede direta e \vec{K}_j são os vetores base da rede recíproca. Os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 podem então ser escritos como

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2), \quad (2.9)$$

$$\vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2), \quad (2.10)$$

onde \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores base da rede recíproca do grafite 2D. A figura 2.6 mostra a rede recíproca de um nanotubo armchair (a) e um zigzag (b). Devido à topologia dos

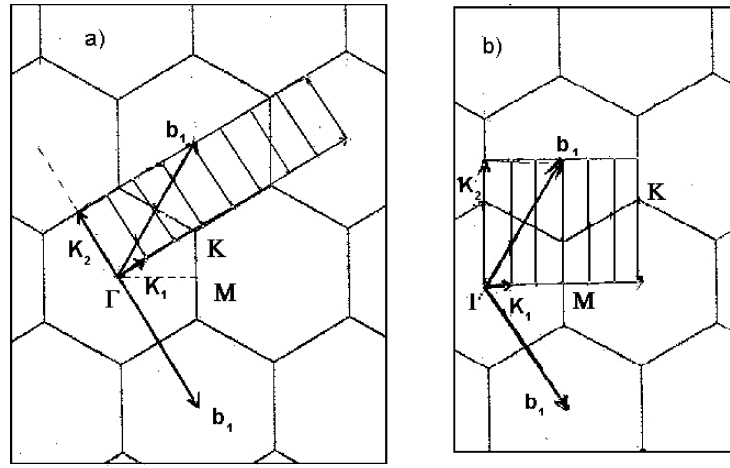


Figura 2.6: Espaço recíproco para nanotubos (a) *zigzag* (4,0) e (b) *armchair* (3,3).

nanotubos, observa-se uma quantização do vetor de onda \vec{k} na direção circunferencial \vec{K}_1 . Na direção \vec{K}_2 , os vetores de onda são contínuos devido à simetria de translação. Porém, para tubos de comprimento finito, é esperado que na direção \vec{K}_2 os vetores de onda também sejam quantizados. Como nas amostras estudadas experimentalmente os nanotubos possuem comprimento muito maior do que o diâmetro, vamos considerar somente a aproximação para nanotubos de comprimento infinito, onde o vetor de onda é discreto somente na direção \vec{K}_1 .

Devido a essa quantização do vetor de onda, os valores permitidos de \vec{K} na zona de Brillouin formam linhas discretas, como mostra a figura 2.6. A separação entre as linhas aumenta quanto menor for o diâmetro do nanotubo. Para nanotubos de diâmetros muito grandes, a separação entre os vetores de onda fica muito pequena, praticamente desaparecendo o efeito de quantização da zona de Brillouin. Isso mostra que a quantização do vetor de onda é uma característica de estruturas uni-dimensionais como é o caso dos nanotubos de pequeno diâmetro. A discretização da zona de Brillouin é fundamental na determinação da densidade de estados eletrônicos e das relações de dispersão de fônons dos nanotubos.

2.3 Estrutura Eletrônica

Como vimos, a geometria dos nanotubos de carbono leva à quantização do vetor de onda na direção circunferencial da rede recíproca. Essa quantização faz com que os nanotubos apresentem uma estrutura eletrônica uni-dimensional o que acarreta em incríveis propriedades eletrônicas que tem despertado um enorme interesse no estudo dos nanotubos tanto em função de suas propriedades fundamentais de confinamento quântico como também por possíveis aplicações tecnológicas.

Com relação à condução de eletricidade, a estrutura eletrônica dos nanotubos faz com que eles possam ser semicondutores ou metálicos, dependendo apenas de sua quiralidade e diâmetro (n, m) , independente de qualquer dopagem ou defeito na estrutura.

Para entender a estrutura eletrônica dos nanotubos, vamos considerar inicialmente o grafite 2D. Novamente consideramos um modelo simplificado onde as interações dos elétrons $\sigma - \pi$ são ignoradas. Na figura 2.3 mostramos a zona de Brillouin do grafite onde definimos os pontos de alta simetria Γ , M e K . O cálculo de primeiros princípios da energia de dispersão dos elétrons π do grafite [4, 5, 7] mostra que o grafite é um condutor pois a banda de valência toca a banda de condução nos pontos K da zona de Brillouin, que é por onde passa o nível de Fermi. Isso pode ser visto na figura 2.7 que mostra a dispersão dos elétrons π para toda a zona de Brillouin e (em destaque) para o triângulo ΓMK .

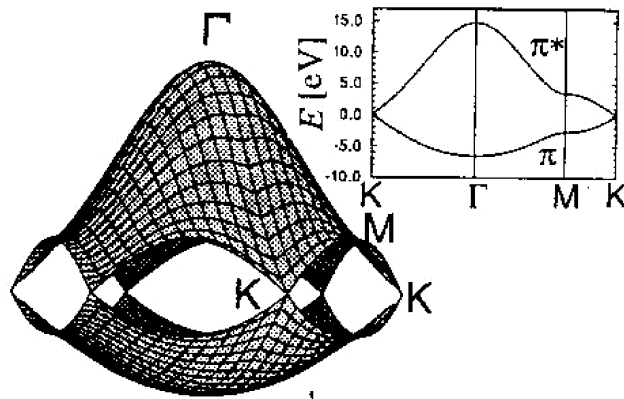


Figura 2.7: Relações de dispersão de energia para o grafite bi-dimensional em toda a região da zona de Brillouin e ao longo do triângulo formado pelos pontos de alta simetria ΓMK (em destaque) [5].

Na figura 2.9 é mostrada a densidade de estados eletrônicos calculada para um nanotubo (a) (10,0) semicondutor e (b) (9,0) metálico [8, 5, 6]. Observe que o diagrama é formado por estreitas singularidades (*singularidades de Van Hove*) em torno do nível de Fermi E_F . Essas singularidades são características de estruturas uni-dimensionais. Observe que para o grafite 2D a densidade de estados (linha pontilhada na figura) não apresenta singularidades, já que ela varia linearmente com a energia sendo zero no nível de Fermi.

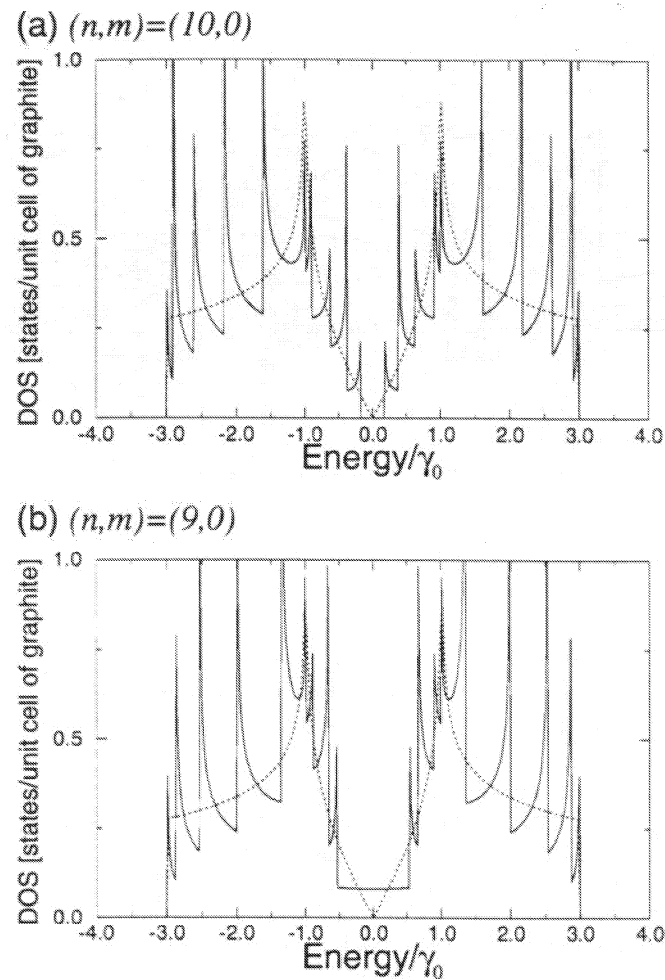


Figura 2.9: Densidade de estados eletrônicos uni-dimensional por célula unitária para dois nanotubos zigzag (a) para o nanotubo (10,0) que tem comportamento semicondutor e (b) para o nanotubo (9,0) que tem comportamento metálico. A linha pontilhada representa a densidade de estados para o grafite bi-dimensional. [8]

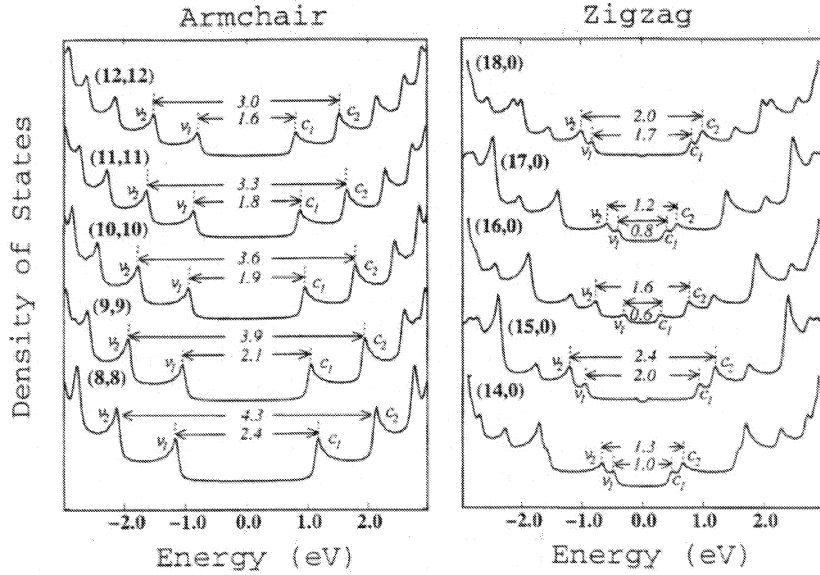


Figura 2.10: Densidade de estados eletrônicos calculada por um modelo tight binding para nanotubos armchair e zigzag mostrando as energias das transições eletrônica E_{11} e E_{22} [9]

As curvas de densidade de estados eletrônicos mostram que os nanotubos metálicos têm uma densidade de estados pequena mas não nula no nível de Fermi. Para nanotubos semicondutores, a densidade de estados é zero no nível de Fermi, e existe um *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução, que corresponde à energia de transição E_{11} entre as primeiras singularidades de Van Hove. Como já vimos, a separação entre os vetores de onda na zona de Brillouin do nanotubo diminui com o aumento do diâmetro do nanotubo, e conseqüentemente, a separação entre as singularidades também diminui. Isso é mostrado na figura 2.10 que apresenta a densidade de estados para nanotubos armchair e nanotubos zigzag com (n, m) diferentes calculada pelo método *tight binding* [9]. Note que a energia das transições E_{ii} diminui com o aumento do diâmetro do nanotubo.

Devido à existência de singularidades na densidade de estados, é esperada uma alta absorção óptica quando a energia do fóton coincide com uma transição E_{ii} . Essa absorção óptica pode ocorrer tanto para nanotubos semicondutores como para metálicos, sendo as energias para metálicos maiores do que para semicondutores. A existência dessa forte absorção óptica entre as singularidades faz com que a espectroscopia Raman seja uma ferramenta experimental muito útil no estudo da estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono, devido ao forte acoplamento elétron-fônon no efeito Raman ressonante. Este efeito acontece quando a energia do fóton incidente e/ou espalhado coincide com uma

transição eletrônica, em geral E_{11} para nanotubos metálicos e E_{22} ou E_{33} para nanotubos semicondutores, uma vez que essas energias estão na região da luz visível. O gráfico de figura 2.11 representa a energia das transições E_{ii} em função do diâmetro do nanotubo d_t , calculada para todos os nanotubos usando o método tight-binding [10]. As quatro energias de transição mais baixas são, respectivamente, E_{11}^S e E_{22}^S para semicondutores, E_{11}^M para metálicos e E_{33}^S para semicondutores. Essa figura será muito útil na interpretação dos espectros Raman que serão apresentados no capítulo 4.

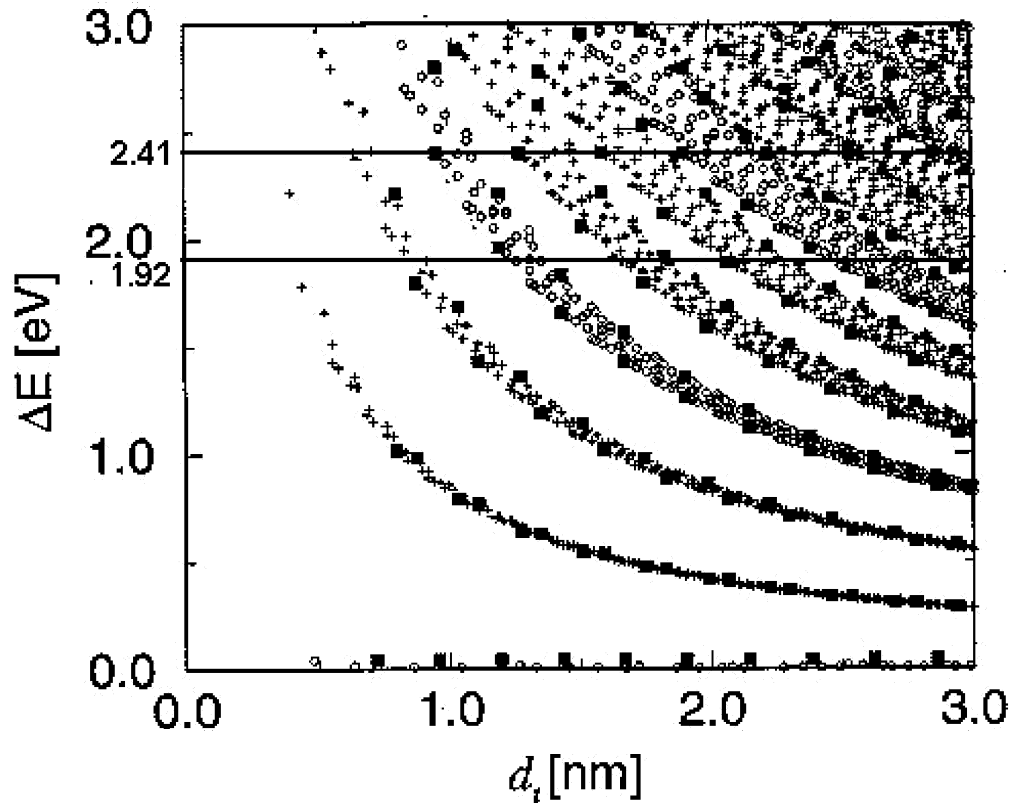


Figura 2.11: Cálculo das energias de transição E_{ii} em função do diâmetro do nanotubo [10, 6]. Nanotubos semicondutores e metálicos são indicados por cruzeiros e círculos respectivamente. Os quadrados indicam nanotubos zigzag. As linhas de energia 1,92 eV e 2,41 eV correspondem às energias de laser que usamos nos experimentos.

2.4 Dispersão de Fônons

Assim como a estrutura eletrônica, as relações de dispersão de fônons em nanotubos de carbono também podem ser obtidas a partir das relações de dispersão para o grafite 2D que são calculadas resolvendo-se as equações de movimento abaixo, para os deslocamentos u_{ij} de N átomos na célula unitária

$$M_i \ddot{u}_i = \sum_j K^{ij} (u_j - u_i) \quad (i = 1 \cdots N), \quad (2.12)$$

onde M_i é a massa do átomo i e K^{ij} representa um elemento do tensor de constantes de força entre os átomos i e j [5]. Então, para se determinar os modos normais de vibração é preciso obter os elementos K^{ij} do tensor K . Como uma folha de grafite possui dois átomos na célula unitária*, são esperados então seis modos normais de vibração, e assim o diagrama de dispersão deve ter seis curvas de dispersão de fônons como é mostrado na figura 2.12(a). A fig 2.12(b) mostra a correspondente densidade de estados de fônons por átomo de carbono por cm^{-1} . As três curvas de dispersão que se originam no ponto Γ da zona de Brillouin são os fônons acústicos e as outras correspondem aos fônons ópticos.

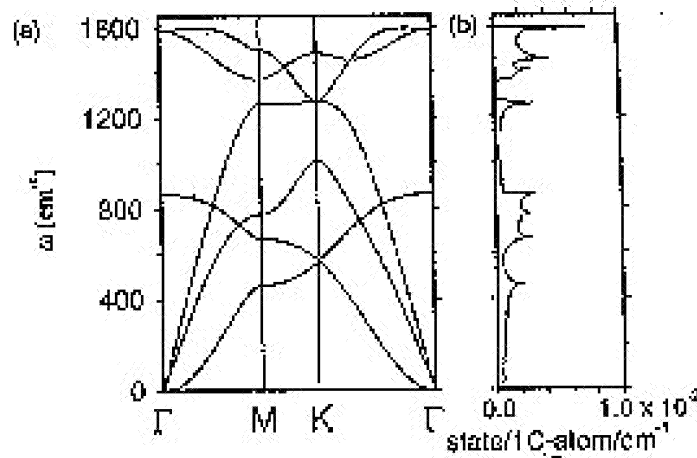


Figura 2.12: (a) Diagrama de dispersão de fônons para o grafite bi-dimensional e (b) a correspondente densidade de estados fônons por átomo de carbono por cm^{-1} . [19, 7, 5].

*O grafite possui quatro átomos na sua célula unitária mas a célula unitária da folha de grafite possui dois átomos

Para os nanotubos, as relações de dispersão de fônons são determinadas “dobrando-se” as curvas de dispersão do grafite 2D ao longo do vetor K_2 da zona de Brillouin uni-dimensional. Isso faz com que as relações de dispersão dependam da quiralidade e do diâmetro do nanotubo pois a discretização do vetor de onda na direção circunferencial é diferente para cada (n, m) . Sendo N o número de hexágonos por célula unitária do nanotubo, como definido na equação (2.8), e como cada hexágono possui dois átomos de carbono, temos então $2N$ átomos de carbono na célula unitária e portanto, $6N$ graus de liberdade. Assim, o diagrama de dispersão para um nanotubo de carbono deve ter $6N$ ramos de fônons.

A relação da energia de dispersão de fônons uni-dimensional para os nanotubos é dada por:

$$\omega_{1D}^{m\mu}(k) = \omega_{2D}^m(k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu\vec{K}_1) ; \quad (2.13)$$

$$(m = 1, \dots, 6 \quad \mu = 0, \dots, N - 1 \quad e \quad -\pi/T < k \leq \pi/T) ,$$

onde ω_{2D}^m denota a relação de dispersão de fônons para o grafite bi-dimensional, k é o vetor de onda uni-dimensional e T é a magnitude do vetor de translação [5].

A idéia de dobras no diagrama de dispersão do grafite é aplicável a quase todos os fônons dos nanotubos. Porém esse método nem sempre dá um resultado correto principalmente para fônons de baixa frequência. Então para se chegar ao diagrama de dispersão correto deve-se encontrar o tensor de constantes de força para os nanotubos e resolver as equações de movimento [5].

Como já foi dito, as relações de dispersão são diferentes para cada tipo de nanotubo. Como exemplo, é mostrado na figura 2.13 o diagrama de dispersão obtido para o nanotubo armchair (10, 10). Esse nanotubo possui 40 átomos na célula unitária ($N = 20$) e portanto 120 graus de liberdade. No entanto, devido à simetria desse nanotubo (D_{10h}), 48 modos são duplamente degenerados e 24 são não degenerados, portanto, há no diagrama 72 curvas de dispersão de fônons distintas. As curvas com energia próximas de 1600 cm^{-1} no ponto Γ ($k=0$), correspondem aos modos tangenciais de estiramento dos nanotubos,

que são ativos em Raman e são de grande interesse neste trabalho. Esses modos serão discutidos com detalhes na seção 2.6.

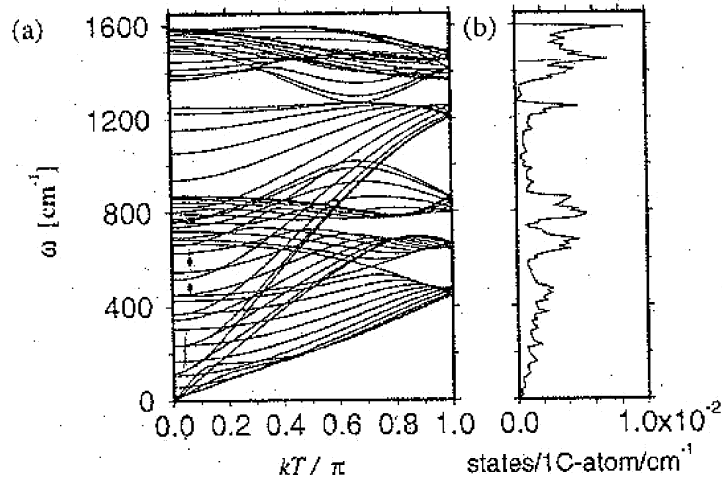


Figura 2.13: (a) Diagrama de dispersão de fônons para um nanotubo armchair (10,10) com 72 curvas distintas e (b) correspondente densidade de estados de fônons [5].

2.5 Teoria de Grupos em nanotubos de carbono

Nesta seção vamos discutir as propriedades de simetria dos nanotubos de carbono. A teoria de grupos será muito útil na interpretação dos espectros Raman que serão apresentados no capítulo 4. Como muitas das propriedades físicas dos sólidos dependem das relações de dispersão nas proximidades de $k=0$, as simetrias da célula unitária fornecem informações suficientes para a interpretação de muitas propriedades físicas.

Para identificar as operações de simetria, vamos primeiramente definir as direções horizontal e vertical, como sendo as direções perpendicular e paralela ao eixo do nanotubo, respectivamente. Os nanotubos *armchair* (n, n) e *zigzag* $(n, 0)$ possuem um eixo vertical de rotação C_n e n eixos horizontais C_2 . Cada eixo C_2 intercepta o centro de uma ligação $C-C$ ou o centro de um hexágono, que estão localizados em lados opostos do nanotubo. As operações C_n e C_2 formam um grupo de ponto D_n , mas esses nanotubos (armchair

e zigzag) possuem também o centro de inversão como elemento de simetria. Então, a simetria total desses nanotubos será o grupo simórfico obtido pelo produto direto $D_n \otimes C_i$, sendo C_i o grupo formado apenas pela inversão e a identidade. O resultado do produto direto $D_n \otimes C_i$ depende se n é par ou ímpar como é mostrado abaixo:

$$D_n \otimes C_i = \begin{cases} D_{nh} & \text{quando } n=2j \text{ (par)} \\ D_{nd} & \text{quando } n=2j+1 \text{ (ímpar)} \end{cases}$$

Portanto, para n par o grupo de simetria é D_{nh} , que possui ainda como elementos de simetria um plano de reflexão horizontal σ_h , que resulta do produto da rotação C_{2m}^m pela inversão, e n planos verticais σ_v que resultam do produto de C_2 com a inversão. Para n ímpar não há rotação C_2 ao longo do eixo principal e portanto não há plano horizontal. No entanto existem planos diagonais entre os eixos C_2 , o que resulta num grupo de simetria D_{nd} .

No caso dos nanotubos quirais, as operações de simetria são apenas N rotações ao longo do eixo principal e portanto esses nanotubos pertencem ao grupo de ponto cíclico C_N .

Como já vimos, os nanotubos de carbono possuem $6N$ ramos de fônons. Os modos ativos em Raman podem ser obtidos por teoria de grupos, considerando a simetria das vibrações no centro da zona de Brillouin (ponto Γ) pois somente vetores de onda próximos de $k = 0$ são acoplados à luz incidente devido à necessidade de conservação do momento e energia no processo de espalhamento. São mostrados abaixo os modos vibracionais obtidos para os diferentes tipos de nanotubos.

Para nanotubos *armchair* com n par ($n = 2j$) o grupo de ponto é D_{nh} e os modos vibracionais são distribuídos nas representações irredutíveis da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \Gamma_{2j}^{vib} = & 4A_{1g} + 2A_{1u} + 4A_{2g} + 2A_{2u} + 4B_{1g} + 2B_{1u} + 4B_{2g} + 2B_{2u} + \\ & + 4E_{1g} + 8E_{1u} + 8E_{2g} + 4E_{2u} + \cdots + 4E_{(j-1)g} + 8E_{(j-1)u} . \end{aligned} \quad (2.14)$$

Para os nanotubos *zigzag* com n par, cujo grupo também é D_{nh} , e *zigzag* com n

ímpar, cujo grupo é D_{nd} , os modos vibracionais são

$$\begin{aligned} \Gamma_{2j}^{vib} = & 4A_{1g} + 2A_{1u} + 4A_{2g} + 2A_{2u} + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + \\ & + 6E_{1g} + 6E_{1u} + 6E_{2g} + 6E_{2u} + \cdots + 6E_{(j-1)g} + 6E_{(j-1)u} . \end{aligned} \quad (2.15)$$

Para os nanotubos *armchair* com n ímpar ($n = 2j + 1$), o grupo de ponto é D_{nd} e os modos vibracionais são:

$$\begin{aligned} \Gamma_{2j+1}^{vib} = & 3A_{1g} + 3A_{1u} + 3A_{2g} + 3A_{2u} + 3B_{1g} + 6E_{1g} + 6E_{1u} + \\ & + 6E_{2g} + 6E_{2u} + \cdots + 6E_{jg} + 6E_{ju} . \end{aligned} \quad (2.16)$$

Finalmente, os nanotubos quirais, que são os menos simétricos, pertencentes ao grupo C_N , possuem os seguintes modos vibracionais:

$$\Gamma_N^{vib} = 6A + 6B + 6E_1 + 6E_2 + \cdots + 6E_N . \quad (2.17)$$

Entre os modos vibracionais, os que nos interessam neste trabalho são os modos ativos no Raman. Os modos ativos no Raman são aqueles que pertencem às representações irredutíveis que se transformam pelas operações de simetria como as funções de base que são combinações dos quadrados e dos produtos cruzados das coordenadas. Dessa forma, são ativos no Raman os modos de simetria A , E_1 e E_2 (A_{1g} , E_{1g} e E_{2g} para grupos simórficos), como pode ser visto nas tabelas de caracteres dos grupos C_N , D_{nh} e D_{nd} . Regras de seleção determinam que o número de modos ativos no Raman não depende do número total de modos vibracionais, ou seja, não depende do número de átomos na célula unitária, sendo constante para cada tipo de nanotubo. As informações sobre os tipos de nanotubos e os modos ativos no Raman para cada um são resumidas na tabela 2.1.

2.6 Espectroscopia Raman em Nanotubos de Carbono

A espectroscopia Raman é uma ferramenta muito usada no estudo das várias formas dos materiais de carbono. Em particular, para os nanotubos, é uma das técnicas expe-

Tabela 2.1: Grupo de ponto e discriminação dos modos ativos no Raman para os diferentes tipos de nanotubos.

Tipo de Nanotubo	Grupo de Ponto	Modos ativos no Raman
Armchair (n, n) n par	D_{nh}	$4A_{1g} + 3E_{1g} + 8E_{2g}$
Armchair (n, n) n ímpar	D_{nd}	$3A_{1g} + 5E_{1g} + 6E_{2g}$
Zigzag $(n, 0)$ n par	D_{nh}	$4A_{1g} + 5E_{1g} + 6E_{2g}$
Zigzag $(n, 0)$ n ímpar	D_{nd}	$4A_{1g} + 5E_{1g} + 6E_{2g}$
Quiral (n, m) $n \neq m \neq 0$	C_N	$5A + 5E_1 + 6E_2$

rimentais que mais tem contribuído no estudo de suas propriedades uni-dimensionais. A figura 2.14 mostra os espectros Raman para as diferentes formas do carbono. Além de ser usada para estudar os modos normais de vibração, a espectroscopia Raman é usada no estudo dos nanotubos também para a caracterização de amostras em termos da distribuição de diâmetros e para estudar a densidade de estados eletrônicos uni-dimensional através do efeito Raman ressonante, que será discutido no capítulo seguinte. Recentemente, a espectroscopia Raman está sendo também usada para a determinação de (n, m) de nanotubos de carbono isolados [14].

Vimos que o número de ramos no diagrama de dispersão de fônons depende do número de átomos de carbono na célula unitária, mas que a teoria de grupos mostra que o número de modos ativos no Raman não depende do número de átomos, sendo constante para cada tipo de nanotubo, conforme podemos ver na tabela 2.1.

A figura 2.15 mostra o resultado do primeiro trabalho de espalhamento Raman em nanotubos [9], no qual foram obtidos espectros de uma amostra de nanotubos não orientados com diferentes energias de excitação. Vemos pela figura que nem todos os modos ativos no Raman foram observados experimentalmente, devido ao fato de que alguns modos têm intensidades muito baixas, não sendo portanto observados nos espectros. A figura mostra espectros diferentes para diferentes comprimentos de onda da luz incidente. Essa diferença nos espectros se deve ao efeito Raman ressonante nos nanotubos, que acontece devido à ressonância da energia do fóton com uma transição eletrônica. Observamos também a presença de duas bandas muito intensas que aparecem nas regiões

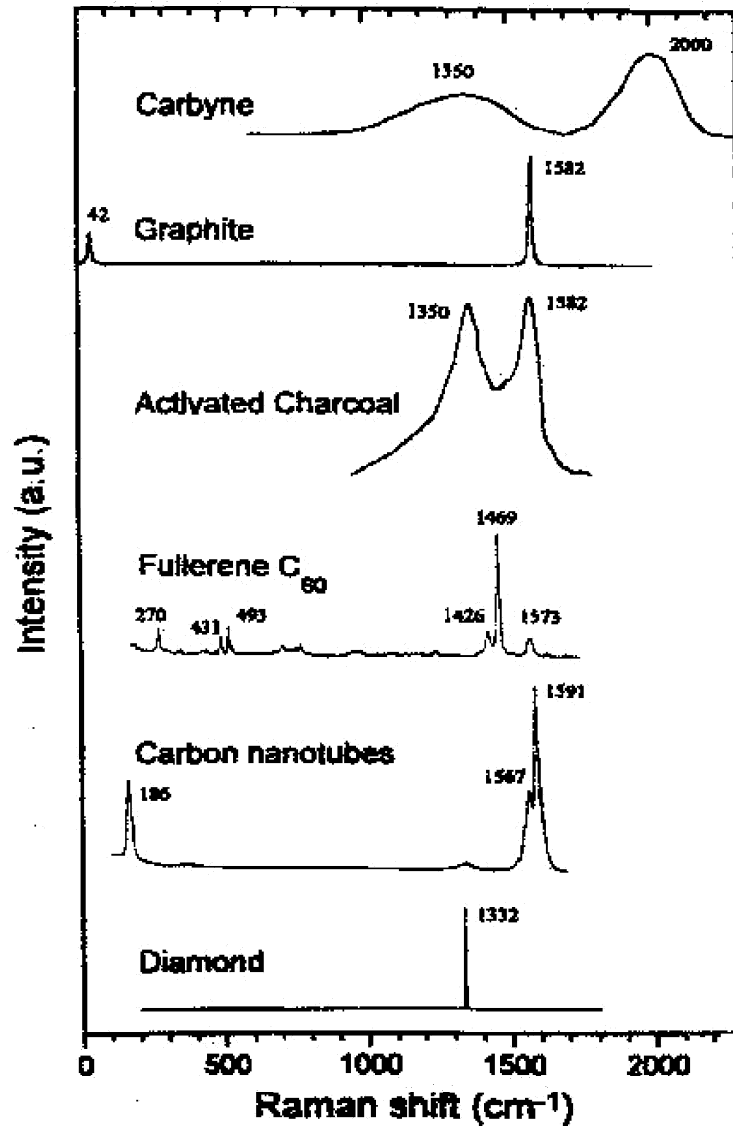


Figura 2.14: Espectros Raman característicos para diferentes materiais de carbono [11].

entre $150\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ e $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. Essas bandas são associadas respectivamente ao *Modo de Respiração Radial (RBM)* e aos *Modos Tangenciais de Estiramento (TM)*. O estudo dessas duas bandas é o principal objetivo desse trabalho.

2.6.1 Modo de Respiração Radial

O modo de respiração radial (RBM) corresponde aos átomos de carbono vibrando radialmente em relação ao eixo do nanotubo. Ele pertence à representação irredutível idêntica $A(A_{1g})$, e depende fortemente do diâmetro do nanotubo e não depende da quira-

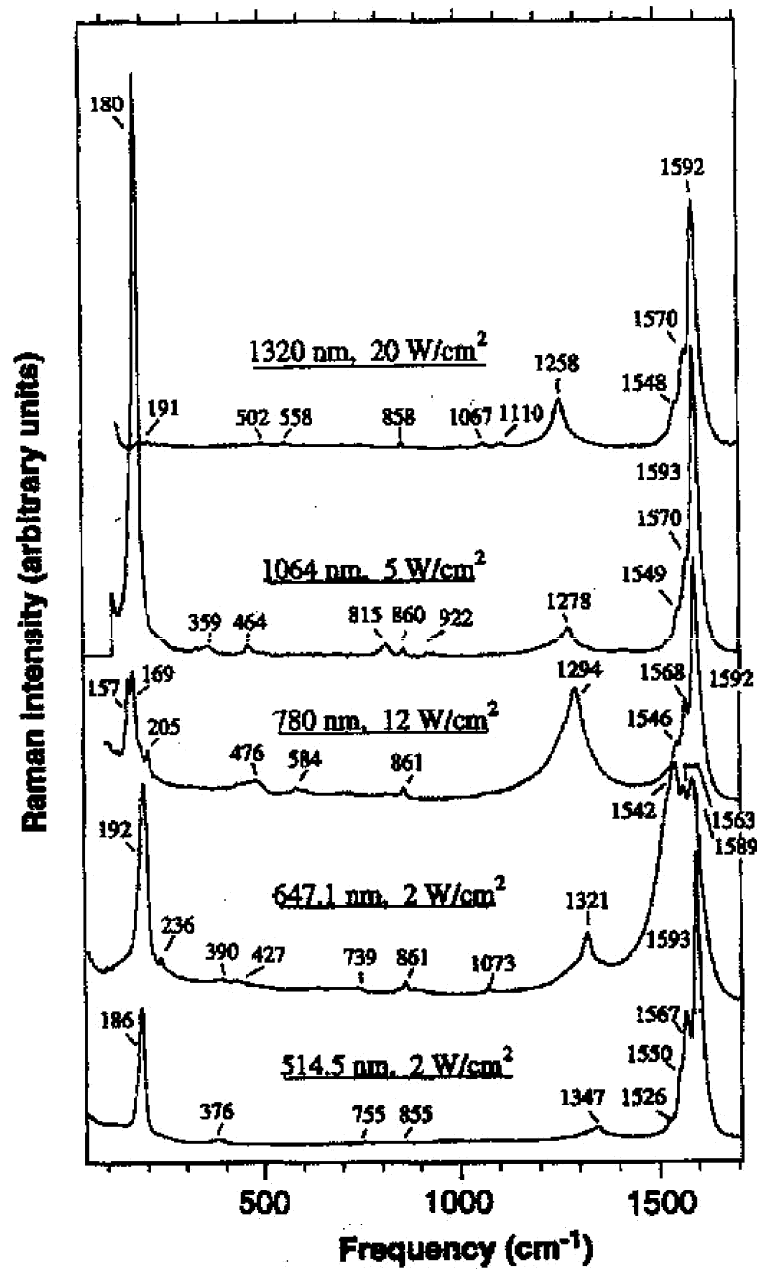


Figura 2.15: Espectros Raman obtidos de uma amostra purificada de nanotubos de carbono obtidos com laser de excitação em cinco comprimentos de onda diferentes [9]

lidade. Cálculos teóricos e resultados experimentais mostraram que a frequência do RBM é inversamente proporcional ao diâmetro do nanotubo [12, 13]. O valor experimental da constante de proporcionalidade foi obtido recentemente [14] e vale $248 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^{-1}$, ou seja

$$\omega_{RBM} = 248/d_t \quad (2.18)$$

É observado que o espectro do RBM apresenta uma forte dependência com a frequência do laser pois, para cada energia de laser, nanotubos de diâmetros diferentes vão estar em ressonância e portanto serão evidenciados preferencialmente. Usando a relação entre o diâmetro do nanotubo e a frequência do RBM, podemos utilizar o espectro do RBM para determinar a distribuição de diâmetros de nanotubos na amostra.

A seção de choque para o espalhamento Raman do RBM diminui com o aumento do diâmetro do nanotubo, portanto, a intensidade do RBM é muito fraca para nanotubos de diâmetro grande.

2.6.2 Modos Tangenciais de Estiramento

Os modos tangenciais de estiramento são originados do modo E_{2g} do grafite localizado a $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ e estão associados com vibrações $C - C$ tangenciais ao eixo do nanotubo. A teoria de grupos prevê que essa banda seja formada por modos de simetria $A(A_{1g})$, $E_1(E_{1g})$ e $E_2(E_{2g})$.

Estudos da dependência da banda dos modos tangenciais (também chamada banda- G) com a energia do laser, mostram uma mudança na forma da banda quando a energia do laser está em ressonância com a transição eletrônica E_{11}^M entre as singularidades na densidade de estados eletrônicos de nanotubos metálicos [15]. Esse trabalho mostra que para energias do laser próximas da energia de 2 eV, há um alargamento da banda- G e para valores maiores e menores de energia os espectros são semelhantes. Esse alargamento da banda- G é explicado pelo fato de a energia do laser incidente estar em ressonância com a transição eletrônica E_{11}^M para nanotubos metálicos. A figura 2.16 mostra os espectros obtidos por Pimenta et al. [15] para diferentes energias de excitação. Estudos do espectro Raman anti-Stokes comparado com o Stokes fornece informações adicionais

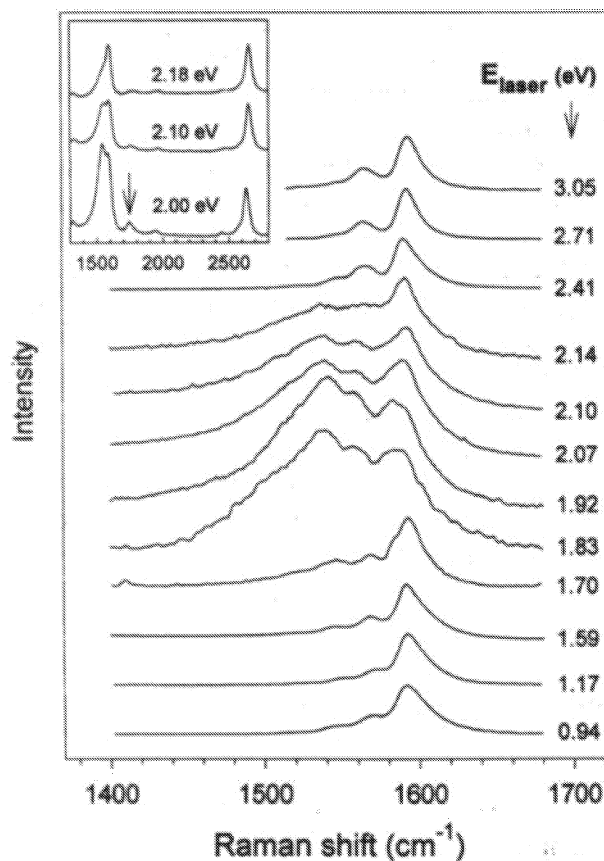


Figura 2.16: Espectros Raman dos modos tangenciais de nanotubos com diâmetro $d_t = 1.37 \pm 0.20$ nm, obtidos com várias energias de excitação diferentes [15].

sobre a estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono. Com o espectro anti-Stokes é possível fazer uma melhor análise do efeito Raman ressonante diferenciando espectros de nanotubos semicondutores e metálicos, uma vez que a ressonância com o fóton espalhado é diferente para os espectros Stokes e anti-Stokes. É observado também que a razão entre as intensidades dos espectros Stokes e anti-Stokes não pode ser usada para determinar a temperatura da amostra, como é feito para cristais tri-dimensionais, já que diferentes nanotubos na amostra podem contribuir nos espectros Stokes e anti-Stokes.

2.7 Raman Ressonante em Nanotubos

Mostramos aqui uma medida que fizemos dos espectros das bandas do modo de respiração radial e dos modos tangenciais de estiramento em uma amostra de nanotubos não orientados com diferentes energias de laser. Observamos aqui a dependência dos

espectros com a energia do laser incidente. O efeito ressonante, que será discutido melhor no capítulo 3, acontece quando a energia do fóton incidente ou do fóton espalhado está em ressonância com uma transição eletrônica. Usamos aqui três diferentes comprimentos de onda de laser para excitar a amostra; verde $\lambda = 514,5$ nm (2,41 eV), amarelo $\lambda = 568$ nm (2,19 eV) e vermelho $\lambda = 647,1$ nm (1,92 eV). A figura 2.17 mostra os espectros nesses três comprimentos de onda para o modo de respiração radial (a) e para os modos tangenciais (b). Observa-se nos espectros do RBM a presença de picos diferentes para cada

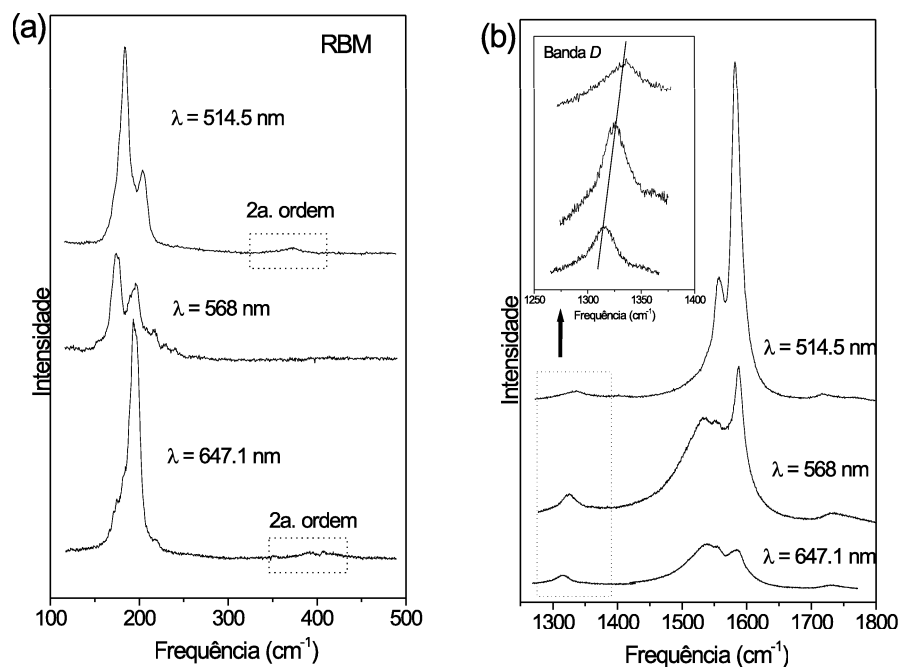


Figura 2.17: Espectros obtidos com três energias de laser diferentes (a) para o modo de respiração e (b) para os modos tangenciais.

comprimento de onda. Como já foi dito, a frequência do RBM é inversamente proporcional ao diâmetro do nanotubo, então em cada espectro estão sendo observados nanotubos de diâmetros diferentes. Nos espectros obtidos com luz verde e vermelha observamos também os modos de segunda ordem, com o dobro da frequência do RBM de primeira ordem.

Com relação aos modos tangenciais observamos na figura uma mudança no perfil dos

espectros. Essa mudança se deve ao fato de que quando a amostra é excitada com a luz vermelha, cuja energia do fóton é 1,92 eV, o espectro obtido corresponde principalmente a nanotubos metálicos, pois a energia do fóton está próxima da transição eletrônica E_{11}^M para nanotubos metálicos (veja fig. 2.11). Já no caso da luz verde, a energia do fóton incidente (2,41 eV) está próxima da transição eletrônica E_{33}^S para nanotubos semicondutores (fig. 2.11), de forma que o espectro obtido corresponde principalmente a nanotubos semicondutores. Com a luz amarela o espectro apresenta contribuições de nanotubos semicondutores e metálicos. A figura 2.17 (b) mostra também no espectro dos nanotubos uma banda fraca com frequência de $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$. Essa banda é chamada banda D . Observe que a frequência da banda D aumenta com o aumento da energia do laser, assim como acontece em outros materiais de carbono que apresentam essa banda. A banda D entretanto não será discutida nesse trabalho que se dedicará apenas ao estudo do RBM e do TM.

Observamos que o espectro dos modos tangenciais de nanotubos semicondutores, pode ser ajustado usando um conjunto de quatro Lorentzianas, que representam a resposta de osciladores harmônicos. A curva Lorentziana é representada pela expressão

$$I = \frac{A\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} , \quad (2.19)$$

onde os parâmetros de ajuste são a frequência ω_0 , a largura Γ e a intensidade integrada A . O espectro correspondente a nanotubos metálicos é ajustado basicamente por duas Lorentzianas e por uma linha larga e assimétrica com frequência mais baixa. Essa linha é ajustada por um pico de *Breit-Wigner-Fano* e resulta do acoplamento de fônons com um contínuo eletrônico [10, 31, 33]. Ela é representada pela expressão

$$I(\omega) = I_0 \frac{[1 + (\omega - \omega_{BWF})/q\Gamma^2]}{[1 + [(\omega - \omega_{BWF})/\Gamma]^2]} . \quad (2.20)$$

Os parâmetros de ajuste são q , ω_{BWF} , I_0 e Γ , onde $1/q$ é a medida da interação entre fônons e um contínuo de estados eletrônicos, ω_{BWF} é a frequência do pico à máxima intensidade I_0 , e Γ é a meia largura do pico *BWF*. As figuras 2.18 (a) e (b) mostram os espectros ajustados da banda G para nanotubos semicondutores e nanotubos metálicos respectivamente.

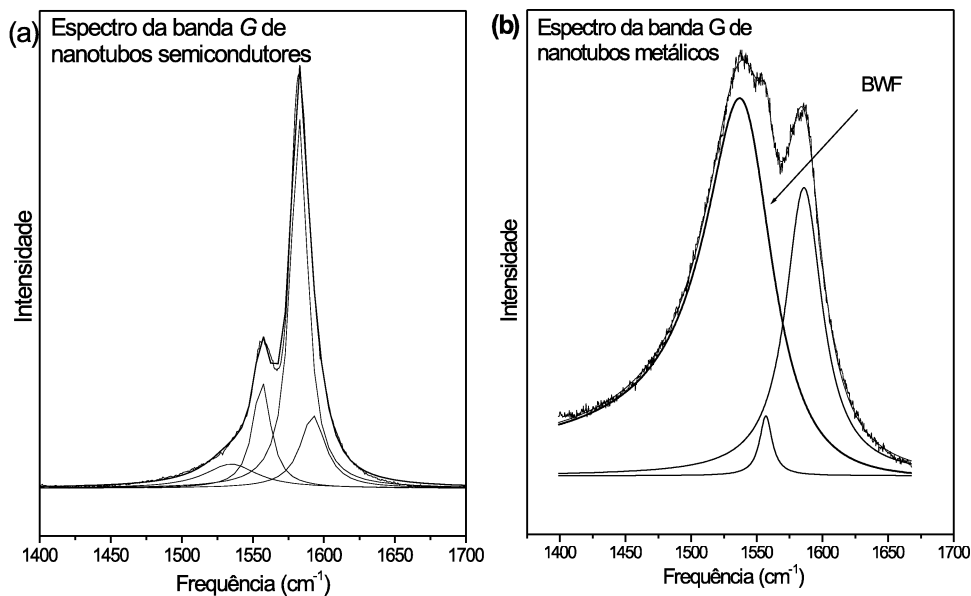


Figura 2.18: Espectros da banda G correspondentes a nanotubos (a) semicondutores e (b) metálicos.

2.8 Espalhamento Raman Polarizado em Nanotubos de Carbono

Estudos de espalhamento Raman polarizado são muito importantes na investigação das propriedades unidimensionais dos nanotubos de carbono. A alta anisotropia estrutural dos nanotubos resulta em vetores de onda quase contínuos ao longo do eixo e vetores de onda discretos na direção circunferencial, como já foi discutido anteriormente. Isso causa uma anisotropia em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, e algumas dessas propriedades podem ser observadas pelo espectro Raman polarizado.

Trabalhos experimentais de espectroscopia Raman polarizada em nanotubos só foram possíveis com a síntese de nanotubos alinhados. Os primeiros trabalhos foram realizados com MWNTs e mostram a dependência da banda- G com a polarização da luz. No trabalho de Rao et al. [18] é mostrado que a intensidade é mínima quando o ângulo entre a polarização da luz e o eixo do nanotubo é $\theta \approx 60^\circ$, o que está de acordo com o resultado teórico para SWNTs [30].

Três trabalhos experimentais de espalhamento Raman polarizado em SWNTs foram publicados recentemente [16, 20, 21]. No primeiro [16] são obtidos espectros polarizados de nanotubos de carbono alinhados monodispersos em cristais de aluminofosfato. Esse trabalho mostra a dependência da intensidade da banda- G com a geometria de espalhamento e evidencia a simetria A_{1g} do modo de respiração radial.

No segundo trabalho [20] foi feito um estudo detalhado de espectroscopia Raman polarizada na região espectral da banda G em feixes de SWNTs alinhados. Nesse estudo as amostras foram excitadas por uma linha de laser de comprimento de onda 514.5 nm (2.41 eV), que está em ressonância com nanotubos semicondutores. Na figura 2.19(a) é

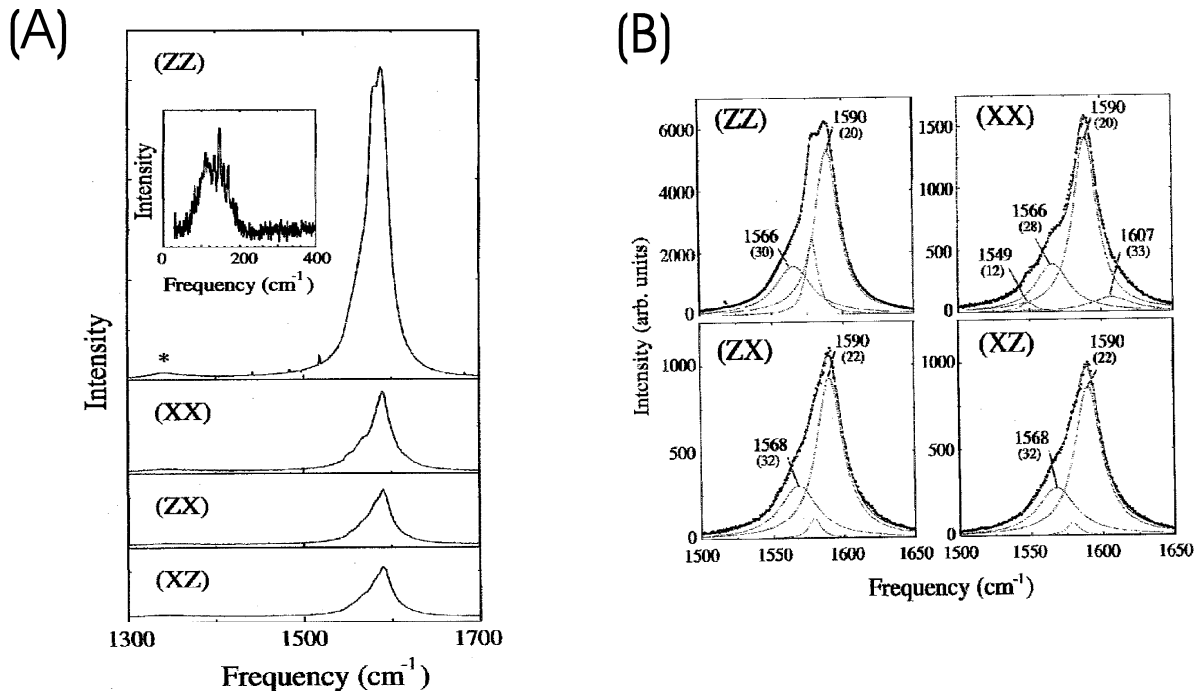


Figura 2.19: Espectros Raman de uma amostra de nanotubos alinhados obtidos em diferentes geometrias de polarização [20]

mostrada a dependência da intensidade da banda G com a polarização da luz incidente e espalhada. Os espectros foram ajustados por cinco Lorentzianas centradas em 1549, 1567, 1580, 1590 e 1607 cm^{-1} . Com exceção do pico em 1580 cm^{-1} , os outros quatro estão de acordo com o esperado para nanotubos semicondutores. Foi observado que a intensidade do pico em 1580 cm^{-1} depende muito da posição do laser na amostra, e dessa forma essa

linha não foi considerada uma característica intrínseca de nanotubos semicondutores. A figura 2.19(b) mostra os ajustes dos espectros da banda G nas quatro configurações. Foi atribuída aos modos centrados em 1549 e 1607 cm^{-1} , que só aparecem na configuração XX , a simetria $E_2(E_{2g})$. Os picos em 1567 e 1590 cm^{-1} , que estão presentes em todas os espectros, são considerados como modos não resolvidos de simetria $A + E_1$ ($A_{1g} + E_{1g}$). As intensidades relativas desses modos estão de acordo com a previsão teórica [30].

No outro trabalho, Duesberg et al. [21] obtiveram espectros em feixes com um pequeno número de SWNTs alinhados, previamente caracterizados por microscopia de varredura de força atômica (SFM). Os nanotubos foram excitados com laser de He-Ne (632.8 nm) e os espectros observados estão relacionados a nanotubos metálicos. Os espectros foram obtidos na polarização VV (polarizações paralelas da luz incidente e espalhada) variando o ângulo α entre o eixo do nanotubo e a polarização da luz. A figura 2.20 mostra os espectros obtidos para os vários valores de α . Observa-se que o sinal desaparece totalmente em $\alpha = 90^\circ$ e a intensidade da banda G varia com $\cos^2 \alpha$. Esse resultado está relacionado com o efeito de depolarização em nanotubos metálicos, proposto teoricamente por Ajiki e Ando [22].

Esses trabalhos descritos acima serão úteis na discussão dos nossos resultados de espalhamento Raman polarizado, que serão apresentados no capítulo 4.

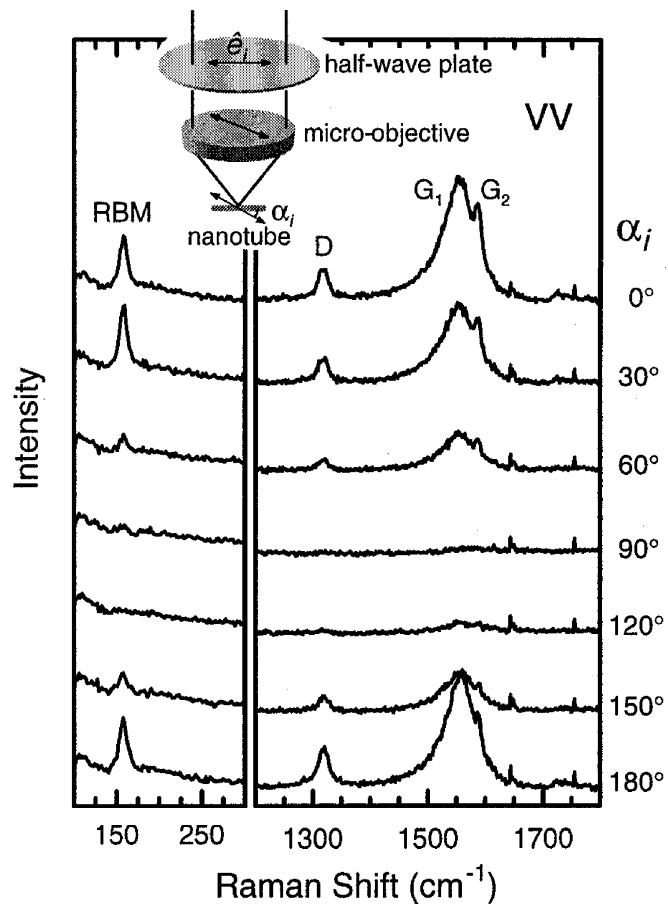


Figura 2.20: Espectros obtidos na polarização VV para diferentes valores de α [21]

Capítulo 3

Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman consiste de um espalhamento inelástico de luz que ocorre quando a radiação eletromagnética monocromática interage com os modos normais de vibração de um material. No espalhamento elástico, a luz espalhada tem a mesma frequência da luz incidente. Entretanto, no espalhamento inelástico a frequência da luz espalhada é diferente, podendo ser maior ou menor do que a da luz incidente. Essa diferença entre as frequências das radiações incidente e espalhada está relacionada à frequência dos modos normais de vibração do material. Vamos neste capítulo discutir a teoria do espalhamento Raman e apresentar os detalhes experimentais do estudo de espectroscopia Raman que fizemos em amostras de nanotubos de carbono.

3.1 Aspectos Teóricos do Espalhamento Raman

3.1.1 Descrição Clássica

O efeito Raman está relacionado ao momento de dipolo elétrico \vec{M} induzido na molécula ou na célula unitária de um cristal pelo campo elétrico \vec{E} da radiação oscilante. O momento de dipolo induzido pode ser escrito como [23]

$$\vec{M} = \alpha \vec{E}, \tag{3.1}$$

onde α é a polarizabilidade eletrônica, que em geral, depende da coordenada q de um determinado modo normal de vibração. Portanto, a polarizabilidade α pode ser descrita por um desenvolvimento em série de Taylor da coordenada q , ou seja,

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

onde a derivada com relação a q é tomada na posição de equilíbrio.

Sendo ω a frequência do modo de vibração e ω_0 a frequência da luz incidente, podemos escrever \vec{E} e q na forma

$$q = q_0 \cos \omega t \quad e \quad \vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t. \quad (3.3)$$

Considerando pequenas oscilações, de forma que os termos de ordem mais altas podem ser desprezados em (3.2) e substituindo (3.3) e (3.2) em (3.1) temos

$$\vec{M} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \cos \omega t. \quad (3.4)$$

Usando a relação $2 \cos(a) \cos(b) = \cos(a+b) + \cos(a-b)$, podemos escrever a eq.(3.4) da forma

$$\vec{M} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 [\cos(\omega_0 - \omega)t + \cos(\omega_0 + \omega)t] \quad (3.5)$$

O primeiro termo contém somente a frequência da radiação incidente, e dá origem ao espalhamento elástico, chamado *espalhamento Rayleigh*. As componentes com frequência $(\omega + \omega_0)$ e $(\omega - \omega_0)$ dão origem ao espalhamento Raman (espalhamento inelástico), sendo $(\omega - \omega_0)$ a componente do espalhamento Raman *Stokes* e a componente de frequência $(\omega + \omega_0)$ correspondente ao espalhamento Raman *anti-Stokes*.

Vemos então que para que aconteça o espalhamento Raman é necessário que

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \neq 0, \quad (3.6)$$

ou seja, deve haver uma variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada q da posição de equilíbrio. O espectro Raman é então formado de picos que correspondem aos modos vibracionais da molécula.

3.1.2 Descrição Quântica

Vamos agora descrever quanticamente o espalhamento Raman, e para isso vamos considerar os estados vibracionais do oscilador harmônico, cujas energias são dadas por

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega , \quad (3.7)$$

onde n é o número de quantas do oscilador, que no nosso caso estará associado ao número de fônons. O espalhamento Raman é um processo no qual há criação ou destruição de fônons. Consideremos uma luz monocromática interagindo com um sistema no estado descrito pela função de onda ψ_0 . Os mecanismos de espalhamento podem ser representados

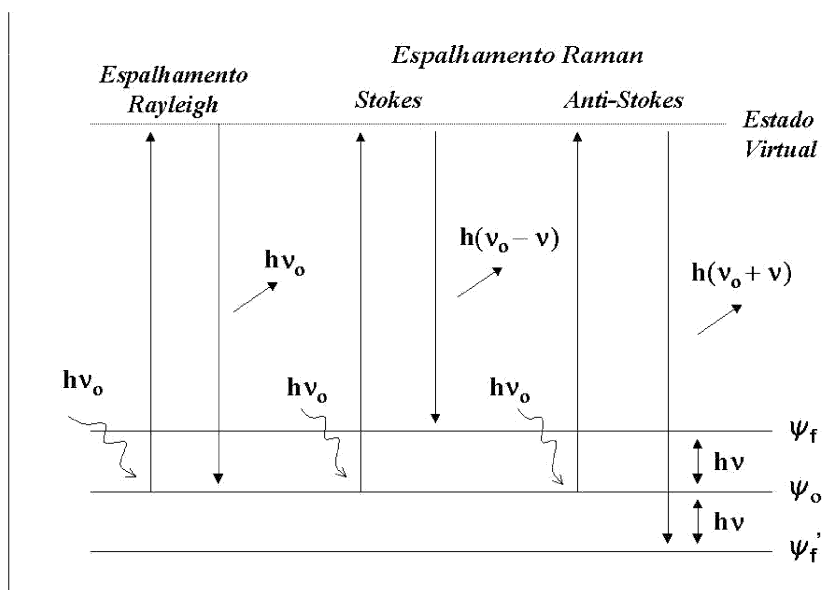


Figura 3.1: Diagrama representando os mecanismos de espalhamento Rayleigh e Raman

pela figura 3.1. Ao absorver um fóton incidente, o sistema passa para um estado instável chamado de estado virtual, e em seguida emite um fóton e retorna a um nível vibracional inferior. Se o fóton emitido tiver a mesma energia do fóton incidente, o sistema retorna ao estado inicial ψ_0 . Esse processo corresponde ao espalhamento Rayleigh. Se o fóton emitido tiver energia menor do que a do fóton incidente, o sistema atinge um estado final ψ_f cuja energia é maior do que a energia de ψ_0 , acontecendo nesse caso a criação de um fônon, aumentando assim sua energia vibracional. Esse processo é o chamado espalhamento

Raman Stokes. Por outro lado, se o sistema emite um fóton com energia maior do que do fóton incidente, ele atinge um estado vibracional final ψ_f' de energia menor do que no estado ψ_0 . Esse processo corresponde ao espalhamento Raman anti-Stokes, que envolve a destruição de um fônon.

Classicamente seria esperado que as intensidades das bandas Stokes e anti-Stokes fossem iguais no espectro Raman. Porém é observado que as bandas Stokes são mais intensas do que as bandas anti-Stokes. Pelo tratamento quântico pode-se dizer que as intensidades dependem da probabilidade de um fônon ser criado ou destruído. Essas probabilidades estão relacionadas com a população dos estados excitados vibracionais a uma dada temperatura T . É esperado então que à temperatura ambiente, a intensidade das bandas Stokes sejam maiores do que das bandas anti-Stokes. A relação entre as intensidades é dada por

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu}{\nu_0 - \nu} \right)^4 \exp(-h\nu/kT) . \quad (3.8)$$

Para modos com frequências baixas a diferença entre as intensidades Stokes e anti-Stokes é pequena, mas para frequências altas as bandas anti-Stokes são difíceis de ser observadas.

A equação que relaciona as intensidades é geralmente usada para se determinar a temperatura da amostra, medindo-se as intensidades Stokes e anti-Stokes, porém ela não é válida para amostras onde há efeito ressonante causado por fótons incidentes ou espalhados, como será discutido na seção 3.2.

3.1.3 O Tensor Raman

A relação entre as componentes do momento de dipolo induzido e as componentes do campo elétrico incidente é dada por

$$\vec{M} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{zz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \vec{E} . \quad (3.9)$$

Os elementos α_{ij} são as componentes do tensor simétrico polarizabilidade. Em geral, cada componente pode ser modulada por um determinado modo de vibração de coordenada

q_k , e pode ser escrita como

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \text{termos de ordem superior} . \quad (3.10)$$

Definimos então

$$\alpha_{ij}^k = \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 , \quad (3.11)$$

como sendo os elementos do tensor Raman, que é escrito como

$$\alpha^k = \begin{pmatrix} \alpha_{xx}^k & \alpha_{xy}^k & \alpha_{xz}^k \\ \alpha_{yx}^k & \alpha_{yy}^k & \alpha_{yz}^k \\ \alpha_{zx}^k & \alpha_{zy}^k & \alpha_{zz}^k \end{pmatrix} . \quad (3.12)$$

Vemos então que, para que aconteça o espalhamento Raman, é necessário que pelo menos um dos elementos do tensor Raman seja diferente de zero.

3.2 Efeito Raman Ressonante

Quando o sistema é excitado por uma radiação eletromagnética cuja energia está próxima da energia de transição entre alguns dos níveis eletrônicos, ocorre o chamado efeito Raman ressonante. A principal característica do espalhamento Raman ressonante é a grande intensidade da banda observada no espectro, várias ordens de grandeza mais intensa do que a observada no espectro Raman obtido fora de ressonância.

Como o espalhamento Raman envolve dois fótons (um absorvido e um emitido), a intensidade do espalhamento Raman pode ser escrita em função da energia do laser como [24, 25]

$$I(E_l) = \int \left| M \frac{g(E)}{(E_l - E - i\Gamma_r)(E_l \pm E_f - E - i\Gamma_r)} \right|^2 dE , \quad (3.13)$$

onde o primeiro e o segundo termo no denominador descrevem respectivamente a ressonância com a luz incidente e com a luz espalhada, sendo E_l é a energia do laser, E é a energia da transição eletrônica e E_f é a energia do fônon. O termo $E_l \pm E_f$ corresponde aos processos

anti-Stokes (+) e Stokes (-). O numerador $g(E)$ é a densidade de estados eletrônicos conjunta e M é dado por $M = M_{mv}M_{ef}M_{vn}$, onde M_{mv} , M_{vn} e M_{ef} são respectivamente os elementos de matriz para a absorção elétron-radiação, a emissão elétron-radiação e a interação elétron-fônon. Γ_r é o termo de amortecimento que corresponde ao alargamento da linha e está relacionado ao tempo de vida do estado intermediário.

A equação (3.13) mostra que há um grande aumento da intensidade do sinal Raman quando a frequência da luz incidente ou da luz espalhada está próxima da frequência da transição eletrônica. No caso do espalhamento Raman ressonante, o estado intermediário não é um estado virtual, e sim um autoestado do sistema. Esse efeito causa uma amplificação na intensidade do sinal Raman do material analisado. Como o espectro Raman ressonante está relacionado com as transições eletrônicas no material, um estudo por espectroscopia Raman ressonante fornece também informação sobre as transições óticas do material.

No espalhamento Raman, as frequências da luz espalhada são diferentes nos processos Stokes e anti-Stokes. Assim, a amplificação da intensidade do espectro no efeito Raman ressonante acontece de forma diferente nos dois processos. Portanto, no caso de um espalhamento ressonante, a equação (3.8) não pode ser usada para relacionar as intensidades dos espectros Raman Stokes e anti-Stokes.

3.3 Regras de Seleção

No espalhamento Raman estão envolvidas duas transições do dipolo elétrico, relativas à transição do nível inicial ψ_m para o nível virtual ψ_v e do nível virtual para o final ψ_n . Portanto, o espalhamento Raman pode ocorrer somente se forem permitidas transições de dipolo entre os estados ψ_m e ψ_n e algum estado virtual ψ_v .

Sendo o momento de dipolo elétrico dado por $\vec{M} = e\vec{r}$, onde e é a carga elétrica, podemos dizer que, para que aconteça o espalhamento Raman, devem ser obedecidas as condições $\langle \psi_m | e\vec{r} | \psi_v \rangle \neq 0$ e $\langle \psi_v | e\vec{r} | \psi_n \rangle \neq 0$. Se as duas transições devem ser

diferentes de zero, o produto delas também deve ser diferente de zero, ou seja:

$$\langle \psi_m | e^{\vec{r}} | \psi_v \rangle \langle \psi_v | e^{\vec{r}} | \psi_n \rangle \neq 0 . \quad (3.14)$$

Temos então que

$$\langle \psi_m | \vec{r} \cdot \vec{r} | \psi_n \rangle \neq 0 . \quad (3.15)$$

O termo $\vec{r} \cdot \vec{r}$ inclui todas as formas bilineares das coordenadas [26]. É possível então, conhecendo-se o grupo de simetria da molécula ou do sólido estudado, determinar quais são os modos vibracionais ativos no Raman. Os modos ativos no Raman são aqueles associados às representações irreduzíveis cujas funções de base, que podem ser encontradas nas tabelas de caracteres, são x^2 , y^2 , z^2 , xz , xy , yz ou combinações desses termos.

O número de modos vibracionais que pertencem à representação irreduzível γ é dado pela expressão

$$n^{(\gamma)} = \frac{1}{h} \sum_j g_j \chi_j^{(\gamma)} \chi_j, \quad (3.16)$$

onde h é a ordem do grupo, g_j é o número de operações na classe j , $\chi_j^{(\gamma)}$ são os caracteres da representação irreduzível para a classe j e χ_j são os caracteres da representação redutível associados às componentes cartesianas dos deslocamentos de todos os átomos de suas posições de equilíbrio.

3.4 Detalhes Experimentais

O espectrômetro Raman utilizado nos experimentos consiste de um triplo monocromador (DILOR XY), equipado com um detetor CCD. Um microscópio óptico (OLYMPUS BH-2) é acoplado ao espectrômetro para focalizar o feixe do laser na amostra e para coletar a luz espalhada. Um laser de Argônio-Kriptônio (COHERENT INNOVA 70C) foi usado para excitar a amostra. Nos experimentos usamos principalmente as linhas de excitação de 514,5 nm e 647,1 nm. O espectrômetro Raman é mostrado de forma esquemática na figura 3.2(a).

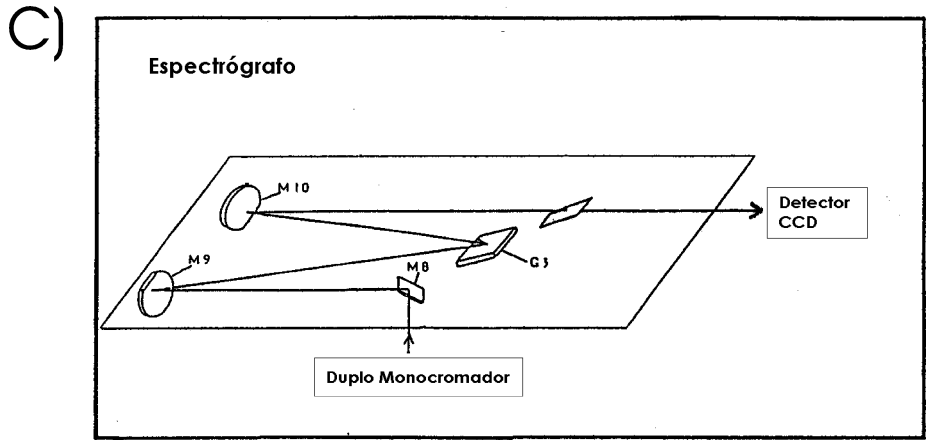
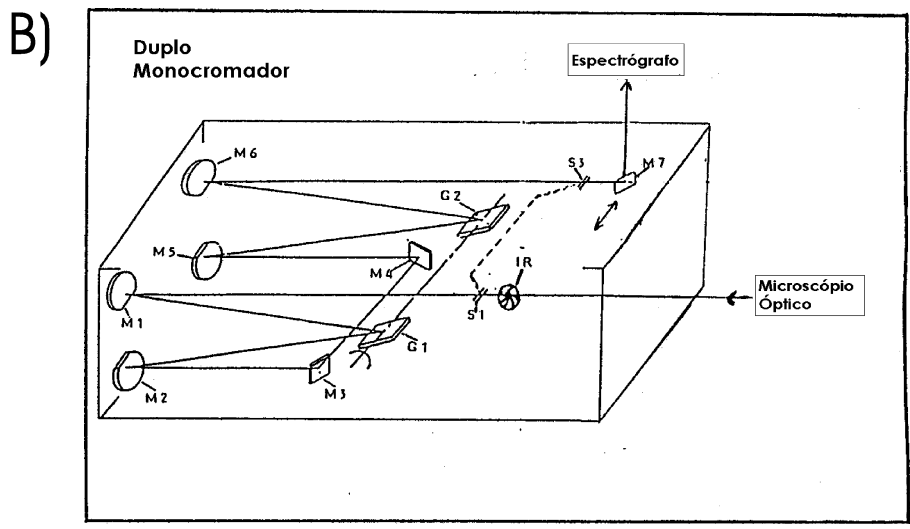
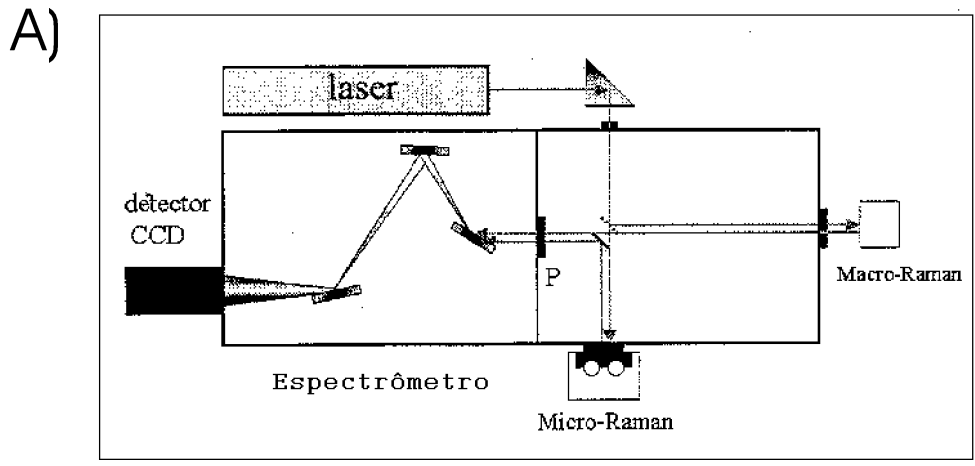


Figura 3.2: Diagrama esquemático do espectrômetro Raman [28].

A luz proveniente do laser passa por um filtro de interferência, onde são eliminadas as frequências de plasma do laser, e incide na amostra, focalizada pelo microscópio óptico. O microscópio permite analisar uma região da amostra da ordem de $\sim 1 \mu\text{m}$. A luz retro-espalhada pela amostra (180°) é coletada pela objetiva do microscópio e levada ao espectrômetro. No espectrômetro a luz passa primeiro por um duplo monocromador (fig. 3.2b) que é formado por quatro espelhos esféricos de distância focal 500 mm e duas redes de difração de 1800 linhas/mm. O duplo monocromador é usado para eliminar a luz espalhada que possui a mesma frequência do laser (espalhamento elástico), permitindo a passagem apenas do intervalo de frequências da luz espalhada que se deseja analisar.

Ao sair do duplo monocromador, a luz é enviada a um espectrógrafo (fig.3.2c), que é formado por dois espelhos esféricos de distância focal 500 mm e uma rede de difração também de 1800 linhas/mm. Ele é usado para dispersar a luz espalhada. Ao sair do espectrômetro, o sinal é então enviado para o detetor CCD. O detetor CCD é resfriado por nitrogênio líquido, para trabalhar a uma temperatura de 140K. O sinal é então amplificado, digitalizado e enviado ao computador.

Nesse trabalho foram feitas várias medidas de espectros com luz polarizada. Para a realização dos experimentos com luz polarizada, usamos a montagem experimental mostrada na figura 3.3. Nessa montagem foi colocada uma placa de meia onda antes do microscópio para girar o campo elétrico da luz incidente, que sai do laser já polarizada. Uma outra placa de meia onda foi colocada depois da amostra para girar o campo elétrico da luz espalhada. Um polarizador analisador vertical foi colocado na entrada do espectrômetro.

Na figura definimos o eixo Y como a direção de propagação da luz, o eixo Z como a orientação do eixo do nanotubo no microscópio e o eixo X perpendicular ao eixo dos nanotubos e perpendicular à direção de propagação da luz. Usamos no nosso estudo a notação introduzida por Porto et al. [27] para geometrias de espalhamento, especificada por $\vec{k}_a(\vec{a}\vec{b})\vec{k}_b$, onde \vec{k}_a é o vetor de onda da luz incidente polarizada na direção \vec{a} e \vec{k}_b é o vetor de onda da luz espalhada polarizada na direção \vec{b} . Todos os experimentos foram feitos com a luz incidente e espalhada se propagando na direção Y .

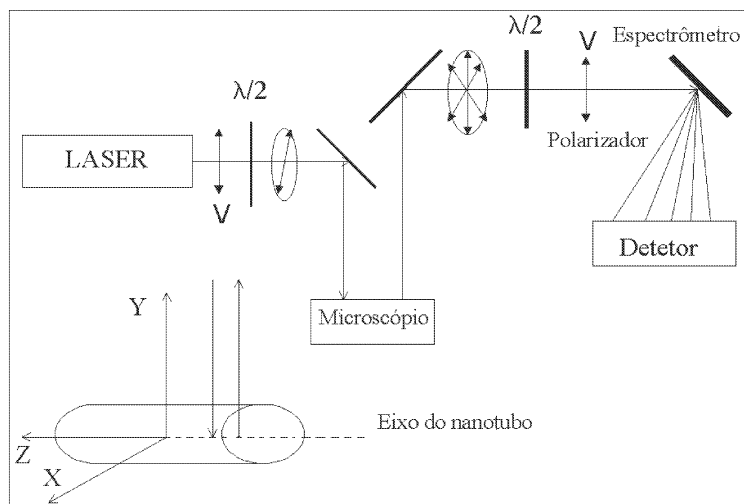


Figura 3.3: Montagem experimental para os experimentos de espalhamento Raman polarizado.

Capítulo 4

Resultados

Como vimos no capítulo 2, a espectroscopia Raman vem sendo muito utilizada no estudo das propriedades uni-dimensionais dos nanotubos de carbono. Neste capítulo são mostrados nossos resultados de uma sistemática caracterização micro-Raman em amostras de nanotubos de carbono de única camada (SWNTs). As amostras de nanotubos alinhados foram estudadas por espalhamento Raman polarizado. Os espectros foram obtidos em diferentes geometrias de espalhamento e com diferentes energias de laser. Começamos o capítulo descrevendo o processo de síntese dos nanotubos de carbono alinhados e depois mostramos os nossos resultados de espalhamento Raman polarizado.

4.1 Amostras de Nanotubos Alinhados

As amostras estudadas de nanotubos de carbono alinhados de única camada foram sintetizadas pelo método do arco elétrico, que é muito usado na síntese de SWNTs e MWNTs. O método consiste de eletrodos de grafite, mantidos em uma atmosfera de H_2 a 200 torr, separados de uma distância de ~ 2 mm e submetidos a uma diferença de potencial que faz fluir uma alta corrente elétrica contínua de ~ 150 A. Quando o arco está em operação, um depósito de carbono forma-se no eletrodo negativo e os feixes de SWNTs formam-se alinhados com a direção da corrente. Em geral, para a síntese de

SWNTs são usados metais de transição como catalizadores e neste caso foram usados Fe, Co e Ni. A amostra formada é composta de poucos feixes de nanotubos de carbono tendo um bom alinhamento, e apresenta uma larga distribuição de diâmetros centrada em $d_t = 1,85 \text{ nm}$ ($\Delta d = 0,25 \text{ nm}$). O processo de síntese das amostras é descrito detalhadamente na referência [29]. A figura 4.1 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra e também sua foto obtida pelo microscópio óptico, acoplado ao espectrômetro Raman, onde o ponto branco representa o ponto de incidência do laser. Pela figura é possível ver o bom alinhamento do feixe de nanotubos na direção do eixo Z e também o sistema de coordenadas XYZ utilizado para a realização das medidas de Raman.

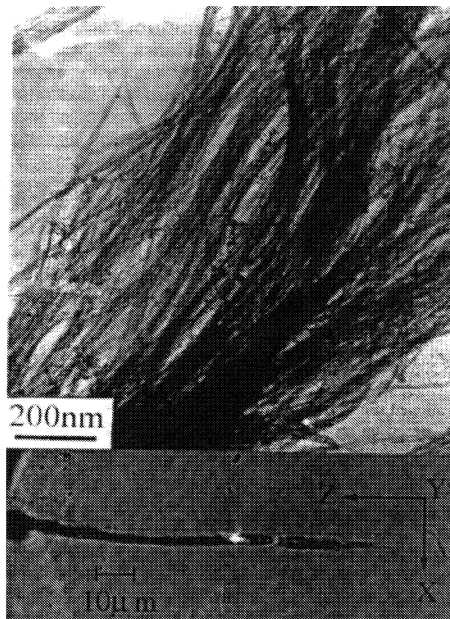


Figura 4.1: Imagem da amostra obtida por microscopia eletrônica de transmissão mostrando o bom alinhamento dos nanotubos (acima) e foto obtida pelo microscópio óptico onde são feitas as medidas de Raman (abaixo). Os eixos e o feixe do laser são também indicados.

4.2 Experimentos de Espalhamento Raman Polarizado

Nesses experimentos definimos a direção Y como a direção de propagação da luz, a direção Z como a direção do eixo do nanotubo, e definimos o ângulo θ como sendo

o ângulo entre a polarização da luz e o eixo do nanotubo. Para os experimentos com polarização usamos os comprimentos de onda no vermelho 647,1 nm e no verde 514,5 nm. Foram feitas medidas dos espectros do modo de respiração radial e dos modos tangenciais de estiramento em vários pontos nas amostras. Essas medidas foram feitas usando as polarizações ZZ , ZX , XZ e XX , onde as letras representam respectivamente a direção da polarização da luz incidente e a direção da polarização da luz espalhada. Fizemos também medidas com as polarizações incidente e espalhada paralelas uma à outra e variando o ângulo θ .

4.2.1 Teste do Espectrômetro

Antes das medidas com nanotubos fizemos testes de polarização com tetracloreto de carbono e com benzeno, variando a polarização da luz incidente e espalhada. Definindo V como a polarização vertical (polarização que a luz sai do laser) e H como a polarização horizontal, obtivemos os espectros nas configurações de polarização VV , HH , VH e HV , onde em cada par de letras a primeira representa a polarização da luz incidente e a segunda a polarização da luz espalhada. A figura 4.2 mostra os espectros obtidos para o CCl_4 . É esperado que as vibrações da representação totalmente simétrica, estejam presentes apenas quando as polarizações da luz incidente e espalhada são paralelas uma à outra. Observamos na figura 4.2 que nos espectros com as polarizações cruzadas (VH e HV) o modo da representação totalmente simétrica (A_1), centrado em 459 cm^{-1} , desaparece como era esperado. Isso mostra o bom funcionamento da montagem que foi feita para os experimentos de polarização. A diferença nas intensidades dos modos entre os espectros VV e HH são causadas apenas por diferentes respostas do espectrômetro para as polarizações V e H , e não por algum efeito ressonante ou de anisotropia do material. Assim com esse teste poderemos fazer correções nas intensidades dos espectros polarizados dos nanotubos, eliminando as diferenças devido à resposta do espectrômetro para as diferentes polarizações.

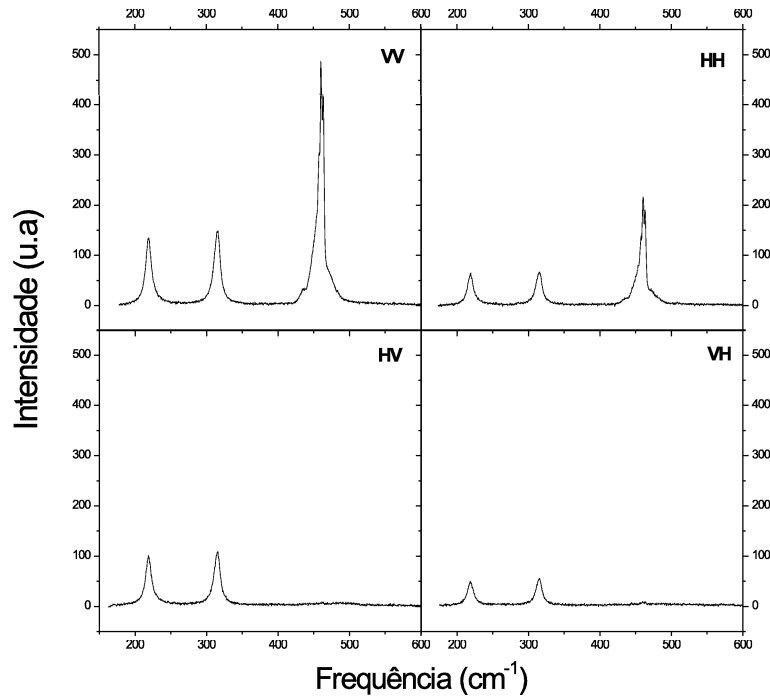


Figura 4.2: Espectros do tetracloreto de carbono nas polarizações VV , HH , VH e HV .

4.2.2 Espectros do RBM nas polarizações ZZ , ZX , XZ e XX

Fizemos várias medidas da dependência dos espectros do RBM com as diferentes geometrias de polarização. A teoria mostra que o RBM é um modo totalmente simétrico possui simetria A (A_{1g}). É esperado que o modo totalmente simétrico não apareça no espectro Raman quando as polarizações da luz incidente e espalhada estão cruzadas. Mostramos na figura 4.3 alguns espectros observados para o RBM nas diferentes polarizações. Observamos que nas polarizações cruzadas, o pico do RBM diminui muito de intensidade desaparecendo quase totalmente. O fato desse modo não desaparecer totalmente pode estar relacionado com interações entre nanotubos na amostra e com o fato de embora a amostra apresentar um bom alinhamento dos nanotubos, nem todos os nanotubos estão perfeitamente alinhados. Por teoria de grupos é esperado que um modo totalmente simétrico esteja presente no espectro XX . Observa-se porém que em alguns espectros XX o pico desaparece totalmente e em outros o pico desaparece quase totalmente. Isso está relacionado com o “efeito antena” que será explicado mais a frente com os outros

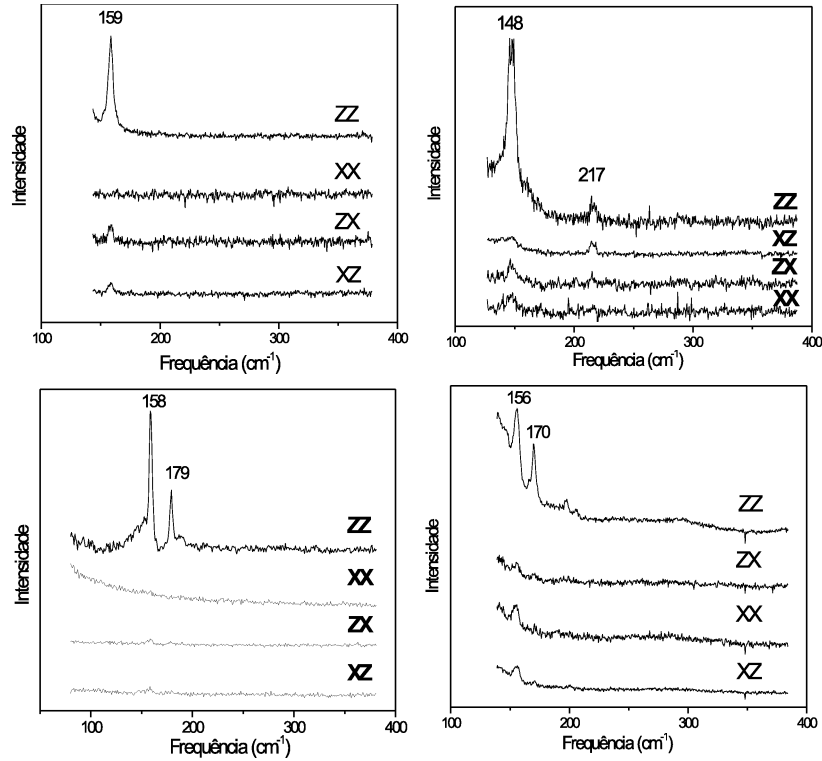


Figura 4.3: Espectros do RBM obtidos nas diferentes configurações de polarização, em diferentes pontos nas amostras com $E_{laser} = 2.41$ eV.

experimentos.

4.2.3 Espectros da banda G nas polarizações ZZ, XX, XZ e ZX

Nestes experimentos foram obtidos os espectros do RBM e do TM das amostras alinhadas em vários pontos diferentes usando a luz verde de 514.5 nm (2.41 eV), nas quatro geometrias de polarização (ZZ, XX, XZ e ZX)*.

Considerando somente os modos tangenciais, que são originados do modo E_{2g} do grafite, a teoria de grupos prevê para os nanotubos de carbono de única camada seis modos ativos no Raman: para os nanotubos quirais são dois modos de simetria A, dois

*Os feixes da luz incidente e espalhada se propagam na direção y , então para simplificar a notação $\vec{k}_a(ab)\vec{k}_b$ usamos apenas as letras correspondentes às polarizações

E_1 e dois E_2 . Para os grupos simórficos (armchair e zigzag), as vibrações atômicas podem estar ao longo do eixo do nanotubo ou na direção circunferencial. Por causa dessa alta simetria, somente três dos seis picos são esperados no espectro Raman (A_{1g} , E_{1g} e E_{2g}). A tabela 4.1 mostra as funções de base correspondentes às representações irreduzíveis dos modos ativos no Raman.

Tabela 4.1: Funções de base relacionadas aos modos ativos no Raman

função de base	D_{nd}	D_{nh}	$C_{N/\Omega}$
$(x^2 + y^2), z^2$	A_{1g}	A_{1g}	A
zx, yz	E_{1g}	E_{1g}	E_1
$(x^2 - y^2), xy$	E_{2g}	E_{2g}	E_2

Considerando as geometrias de espalhamento, de acordo com a tabela 4.1 é esperado que os modos totalmente simétricos $A(A_{1g})$ apareçam nas configurações de polarizações paralelas ZZ e XX do espectro Raman polarizado (a direção Z está ao longo do eixo do nanotubo), enquanto os modos $E_1(E_{1g})$ devem estar presentes em polarizações cruzadas (configurações ZX e XZ). Os modos $E_2(E_{2g})$ devem aparecer somente na configuração XX (luz incidente e espalhada perpendiculares ao eixo do nanotubo). Embora a presença de interações nanotubo-nanotubo pode causar algumas mudanças no comportamento vibracional de aglomerados de SWNTs, incluindo efeitos de quebra de simetria, essas interações não são importantes para o espectro da banda G sob condições ambientes, de maneira que as simetrias para nanotubos livres (D_{nh} , D_{nd} ou C_N) podem ser usadas.

Ajustando-se os espectros observa-se que a banda dos modos tangenciais apresenta cinco picos distintos centrados em aproximadamente 1550, 1565, 1580, 1590 e 1610 cm^{-1} . Com excessão do pico em $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$, o espectro está de acordo com aquele da figura 2.18(a), cujos picos estão intrinsecamente relacionados aos nanotubos *semicondutores*. Os ajustes dos espectros obtidos nas quatro polarizações, estão mostrados na figura 4.4. Observamos que os dois picos fracos em torno de $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$ aparecem somente na configuração XX. Podemos então concluir que associados aos modos de simetria $E_2(E_{2g})$. Dois outros picos em torno de $\sim 1565 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ correspon-

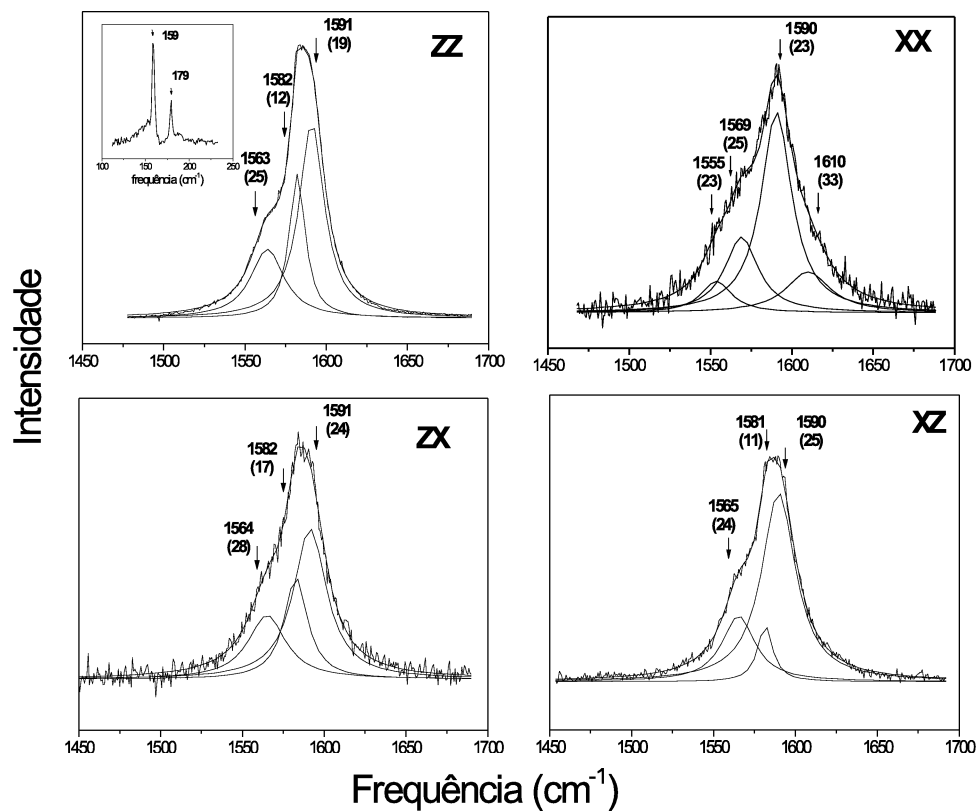


Figura 4.4: Ajustes dos espectros obtidos nas polarizações ZZ , XX , XZ e ZX

dem a dois modos não resolvidos com simetrias $A(A_{1g})$ e $E(E_{1g})$, uma vez que os dois picos aparecem em todas polarizações, incluindo a configuração XX . O resultado desse experimento é mostrado na tabela 4.2

Tabela 4.2: Representações irreduzíveis dos modos da banda G .

frequência (cm^{-1})	Representação Irreduzível
1550	$E_2(E_{2g})$
1565	$A + E_1(A_{1g} + E_{1g})$
1590	$A + E_1(A_{1g} + E_{1g})$
1610	$E_2(E_{2g})$

Observamos que os resultados desse experimento estão de acordo com a previsão teórica [30], com o resultado experimental obtido previamente [20] mostrado na seção 2.6.3. Observamos também nesse experimento que a intensidade do quinto pico em torno de 1580 cm^{-1} , depende fortemente da polarização e da posição do feixe do laser na amostra.

4.2.4 Espectros na polarização VV variando o ângulo θ

Na mesma amostra fizemos também medidas dos espectros na polarização VV (luz incidente paralela à luz espalhada), variando o ângulo entre a polarização da luz e o eixo Z . Essas medidas foram feitas girando de um ângulo $\theta/2$ a placa de $\lambda/2$ colocada antes do microscópio e girando também, do mesmo ângulo, a placa de meia onda situada depois da amostra. Isso faz com que as polarizações da luz incidente e espalhada sejam giradas de um ângulo θ .

No espectro dos modos tangenciais observa-se uma forte dependência da linha centrada em $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ com a polarização da luz, como é mostrado na figura 4.5. Observe que em $\theta = 90^\circ$, correspondendo à orientação XX , o modo E_{2g} , próximo de 1610 cm^{-1} aparece com pequena intensidade. O resultado mais importante desse experimento é o fato do pico em $\sim 1584\text{ cm}^{-1}$ desaparecer para $\theta = 90^\circ$. Esse resultado será melhor explicado mais à frente quando discutirmos os próximos experimentos.

4.2.5 Espectros obtidos na polarização ZZ com luz vermelha

Neste experimento, fizemos um estudo micro-Raman de feixes de SWNTs usando a linha de excitação do laser de $647,1\text{ nm}$ ($1,92\text{ eV}$). Introduzimos na análise dos dados experimentais a metodologia de subtrair os espectros de SWNTs de grandes diâmetros, permitindo assim analisar apenas a contribuição de SWNTs de pequeno diâmetro eliminando a contribuição de nanotubos de diâmetro grande.

A figura 4.6 mostra os espectros micro-Raman obtidos em cinco diferentes pontos na amostra, deslocados uns dos outros de poucos microns, usando a geometria de espalhamento ZZ . Note que a banda do modo de respiração radial, entre 100 e 200 cm^{-1} ,

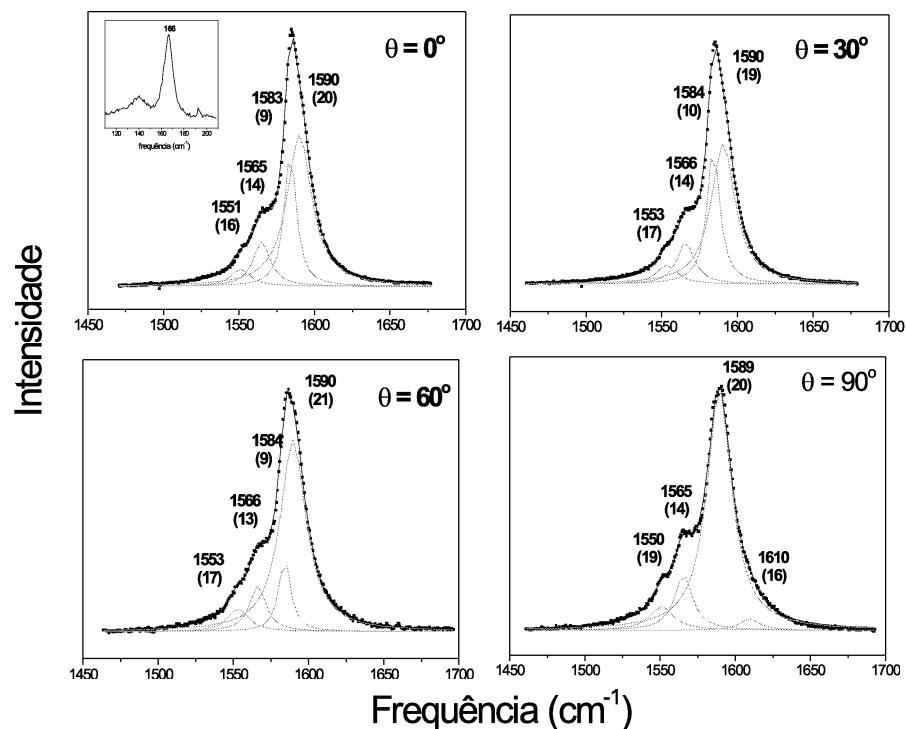


Figura 4.5: Ajustes dos espectros dos modos tangenciais na polarização VV obtidos variando o ângulo θ

é fortemente dependente do ponto de incidência do laser. Podemos observar no espectro #5 somente a presença de uma banda larga do RBM centrada na região de baixa frequência. De fato, esta é a forma típica da banda do RBM encontrada em vários pontos dessa amostra, e reflete a grande distribuição de diâmetro da amostra, ($d_t = 1,85 \pm 0,25$). Entretanto em alguns lugares da amostra, podemos também detectar SWNTs de pequeno diâmetro. Por exemplo, nos espectros #1 a #4, podemos observar a presença de diferentes picos estreitos de RBM sobrepostos à banda larga observada no espectro #5. Esses picos revelam que, além da larga distribuição de nanotubos de diâmetro grande, alguns pequenos tubos podem ser também encontrados em algumas regiões da amostra.

Para estudar apenas a contribuição desses nanotubos de diâmetros menores, o espectro #5 (figura 4.6) foi subtraído dos espectros de #1 a #4. O processo de subtração foi feito de maneira que o espectro subtraído apresente na região do RBM somente os picos estreitos, eliminando a larga banda associada a nanotubos de grande diâmetro.

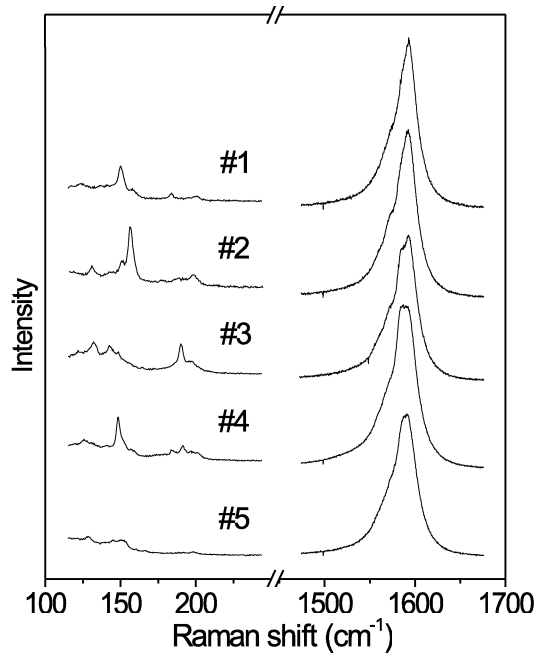


Figura 4.6: Espectros Raman do RBM e TM obtidos com laser de 1,92 eV em cinco pontos diferentes da amostra

Subtraímos também de forma análoga os espectros relativos aos modos tangenciais, e foi feito um ajuste dos espectros obtidos pela subtração, como é mostrado na figura 4.7. Observe que a banda dos modos tangenciais dos espectros subtraídos #1 e #2 pode ser ajustada usando duas funções Lorentzianas centradas em 1570 e 1594 cm^{-1} . Esses são espectros ZZ típicos de nanotubos semicondutores, onde os modos E_{2g} não estão presentes. O espectro subtraído #4 é bastante diferente dos espectros #1 e #2. Podemos observar nesse caso dois picos típicos de nanotubos semicondutores, mas o espectro é dominado por um largo pico em 1542 cm^{-1} e um pico estreito em 1582 cm^{-1} . O espectro #3 corresponde a uma situação intermediária entre os espectros #1 e #2 e o espectro #4.

Como foi mostrado anteriormente na seção 4.1 e também em outros trabalhos de espalhamento Raman ressonante [15, 32, 33], a banda tangencial em nanotubos metálicos apresenta um pico largo em torno de 1540 cm^{-1} e um pico estreito em torno de 1580 cm^{-1} , quando os fótons espalhado e incidente estão em ressonância com uma transição óptica E_{11}^M para tubos metálicos. Além disso, a linha em torno de 1540 cm^{-1} tem a forma de uma função *Breit-Wigner-Fano (BWF)*, que já foi descrita anteriormente. O pico largo nos espectros #3 e #4 foram ajustados usando uma função BWF cujos parâmetros de

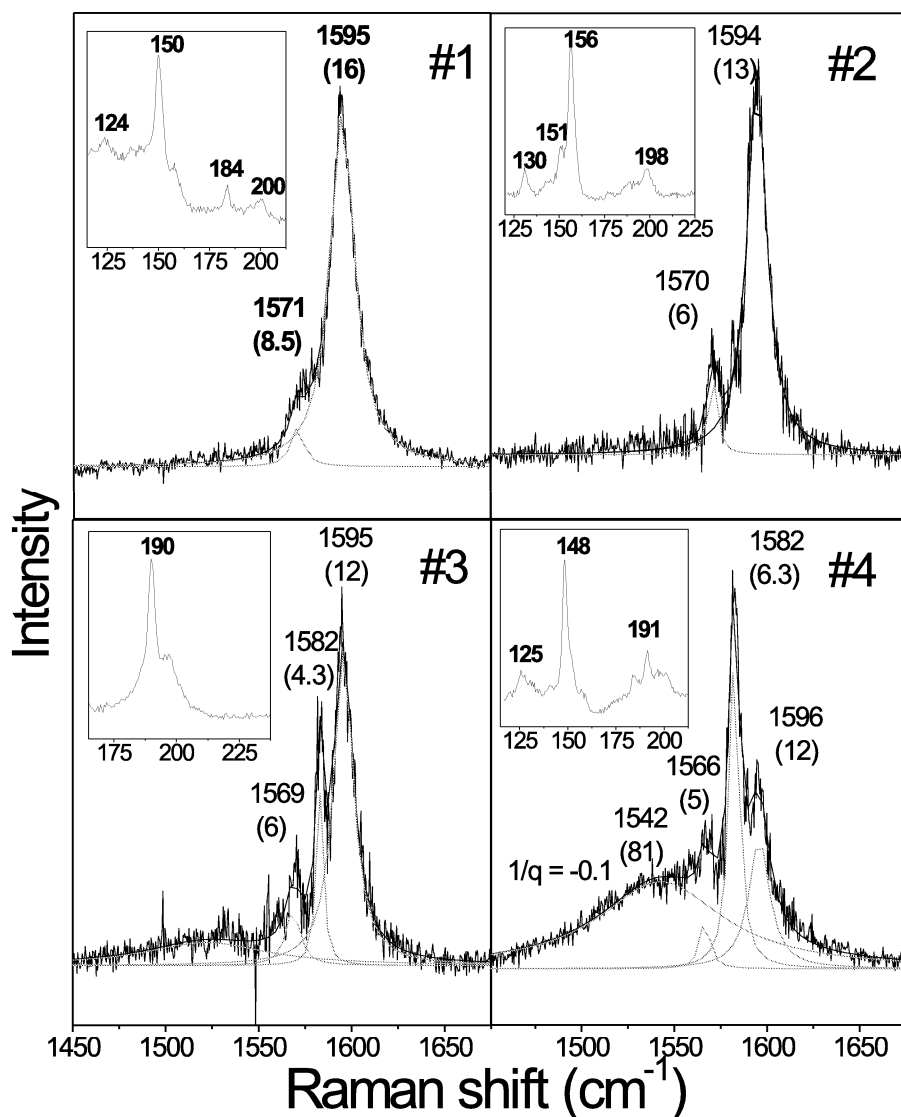


Figura 4.7: Ajustes dos espectros obtidos subtraindo o espectro #5 dos espectros #1 a #4. As frequências e as larguras (entre parêntesis) dos modos observados são indicados. O espectro correspondente do RBM é apresentado para cada um dos espectros.

ajuste das são $\omega_{BWF} = 1540 \text{ cm}^{-1}$, $1/q = -0,1$ e $\Gamma = 40,5 \text{ cm}^{-1}$. A linha em 1582 cm^{-1} é uma Lorentziana e sua intensidade está associada à intensidade da linha BWF.

As inserções na figura 4.7 mostram os espectros subtraídos na região espectral do modo de respiração radial dos nanotubos. Usando a expressão recentemente proposta que relaciona a frequência do RBM ao diâmetro do nanotubo ($\omega_{RBM} = 248 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^{-1}/d_t$) [14], é esperado que os picos do RBM apareçam entre 120 e 155 cm^{-1} , uma vez que o diâmetro

médio dos nanotubos é $d_t = 1,85 \pm 0,25$ nm. A banda larga e simétrica que aparece no espectro #5 está associada a esta distribuição de nanotubos de diâmetros maiores, que é predominante na amostra. Essa banda mais larga é menos intensa do que os picos que aparecem na região do RBM nos espectros #1 ao #4 devido à diminuição da seção de choque do espalhamento Raman para os modos de respiração com o aumento do diâmetro. Os picos finos observados para o RBM nos espectros #1 a #4, têm frequências entre 150 e 190 cm^{-1} e, dessa forma, estão associadas a SWNTs tendo diâmetros entre 1,3–1,65 nm. A presença desses picos está de acordo com as medidas de microscopia eletrônica de alta resolução, onde nanotubos de diâmetros menores são também encontrados na amostra.

Considerando todos os SWNTs com diâmetros entre 1,3–2,1 nm, esperamos em um experimento de Raman Stokes com $E_{laser} = 1,92$ eV, a observação de espectros para SWNTs quando os fótons incidentes ou espalhados estão em ressonância com a transição óptica E_{11}^M e E_{33}^S para os nanotubos metálicos e semicondutores respectivamente conforme é visto na figura 2.11. Tomando a dependência da separação de energia E_{ii} com o diâmetro, (figura 2.11) é esperado que os nanotubos metálicos observados em nosso experimento de Raman ressonante tenham diâmetro entre 1,3–1,4 nm e os semicondutores tenham diâmetros entre 1,5–1,9 nm. Dessa forma, com $E_{laser} = 1,92$ eV, os picos na região do RBM próximos de 150 cm^{-1} estão associados a nanotubos semicondutores, e os picos próximos de 190 cm^{-1} estão associados a nanotubos metálicos. Observe nos modos de respiração associados ao espectro subtraído #4 que o RBM associado a nanotubos semicondutores é mais intenso do que os picos em torno de 190 cm^{-1} associados a nanotubos metálicos, enquanto que a banda dos modos tangenciais é dominada por modos de nanotubos metálicos (1540 e 1582 cm^{-1}). Este resultado pode ser explicado em termos da diferença de energia para o processo ressonante de fótons espalhados associados às bandas do RBM e do TM. Para essa explicação vamos considerar a equação (3.13) para o efeito Raman ressonante mostrada no capítulo 3. Nesta equação vemos que quando a energia do fóton incidente ou do fóton espalhado está em ressonância com a energia da transição eletrônica há um grande aumento na intensidade do espectro Raman. Devido à diferença de energia entre o modos de respiração e os modos tangenciais ($\sim 0,2$ eV), os fótons espalhados nos dois modos também terão essa diferença de energia, portanto podemos ter uma ressonância com o fóton espalhado no RBM e não ter no TM. Por isso

em amostras onde se têm vários tipos de nanotubos em geral não é possível relacionar os espectros do RBM e do TM.

4.2.6 Dependência dos modos da banda G com o ângulo θ na polarização VV

Neste outro experimento, o objetivo é entender a origem do pico em $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$. Como já vimos, esse modo depende muito da posição do laser na amostra e sua intensidade varia muito com a polarização da luz (veja fig. 2.9) no espectro VV . O fato dessa linha variar muito com a posição do laser significa que ela depende muito do tipo de nanotubo que está sendo excitado. Então, para conseguirmos um bom resultado, devemos obter espectros numa região que possua uma distribuição pequena de nanotubos. Para isso a amostra foi previamente caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (SEM). Pelas medidas de SEM observa-se na amostra algumas regiões que possuem feixes muito finos de nanotubos de carbono, como mostra a figura 4.10. Nosso objetivo foi tentar fazer as medidas nesses feixes mais finos que contém um número pequeno de nanotubos. A amostra foi colocada em uma rede indexada (fig. 4.10(acima)) através das coordenadas cartesianas, de modo que a posição observada pela microscopia eletrônica pode também ser identificada no microscópio óptico acoplado ao espectrômetro Raman. Realizamos medidas de espectroscopia micro-Raman polarizada na região da amostra mostrada na figura 4.10(abaixo) variando o ângulo θ entre o eixo do nanotubo e a direção de polarização da luz. O espectro VV para $\theta = 0^\circ$ corresponde à configuração ZZ , $\theta = 90^\circ$ corresponde à configuração XX . A figura 4.9 mostra a dependência angular para a banda dos modos tangenciais no espectro VV . No espectro com $\theta = 0^\circ$ (polarização ZZ), observamos dois picos em 1567 e 1592 cm^{-1} , que estão associados aos nanotubos semicondutores, e um terceiro pico em 1582 cm^{-1} . A linha BWF neste caso é muito fraca e não é observada. Observa-se que a intensidade de toda a banda tangencial diminui com o aumento do ângulo mas somente o pico em 1582 cm^{-1} se anula em $\theta = 90^\circ$. Por outro lado, um novo pico em torno de 1614 cm^{-1} é observado nos espectros com $\theta = 60^\circ$ e $\theta = 90^\circ$. Esse pico é associado a um modo $E_2(E_{2g})$, e sua presença é esperada no espectro XX . O aparecimento desse modo confirma o alinhamento dos SWNTs na amostra.

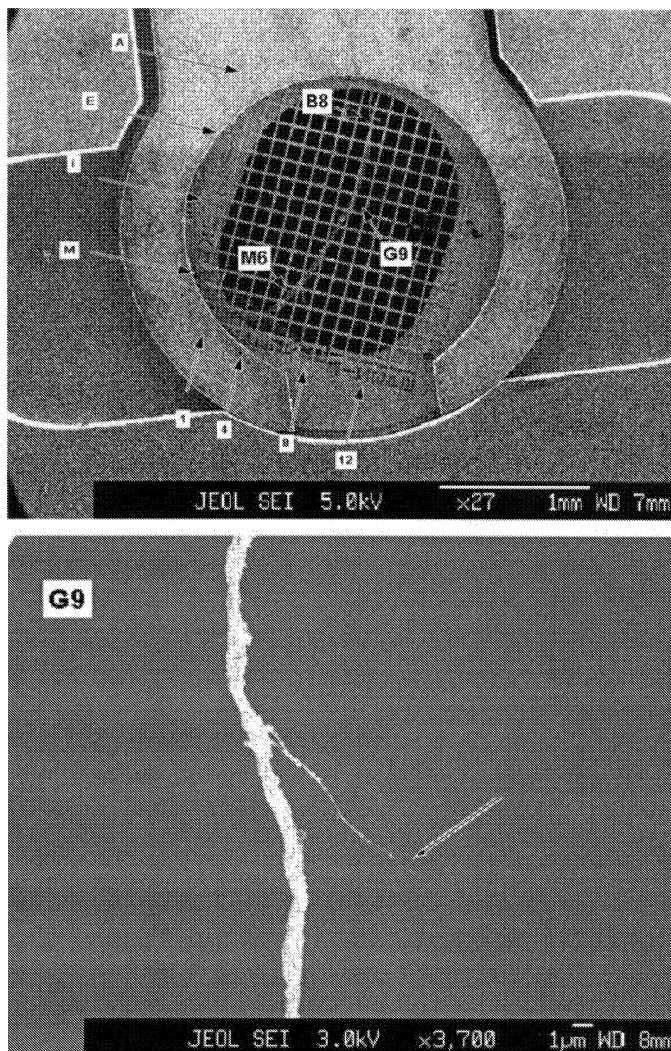


Figura 4.8: Imagem da amostra obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de $27 \times$ (acima) e de $3700 \times$ (abaixo)

Em um artigo de espalhamento Raman polarizado em pequenos feixes de nanotubos usando laser de excitação de $1,96 \text{ eV}$ [21], foi mostrado (veja figura 2.20) que a intensidade das bandas Raman anulam-se quando a polarização da luz incidente e da luz espalhada são perpendiculares ao eixo do nanotubo (espectro XX). Em particular é observado que a intensidade da banda tangencial depende de $\cos^2 \theta$, onde θ é o ângulo entre o eixo do nanotubo e a direção de polarização da luz. Este resultado é atribuído ao efeito de depolarização (“efeito antena”) proposto por Ajiki e Ando [22] que considera que as transições óticas da banda de valência para a banda de condução próximo ao nível de Fermi podem ser observadas somente para polarização paralela ao eixo do nanotubo. Os espectros observados em [21] têm a forma de espectros típicos de nanotubos metálicos.

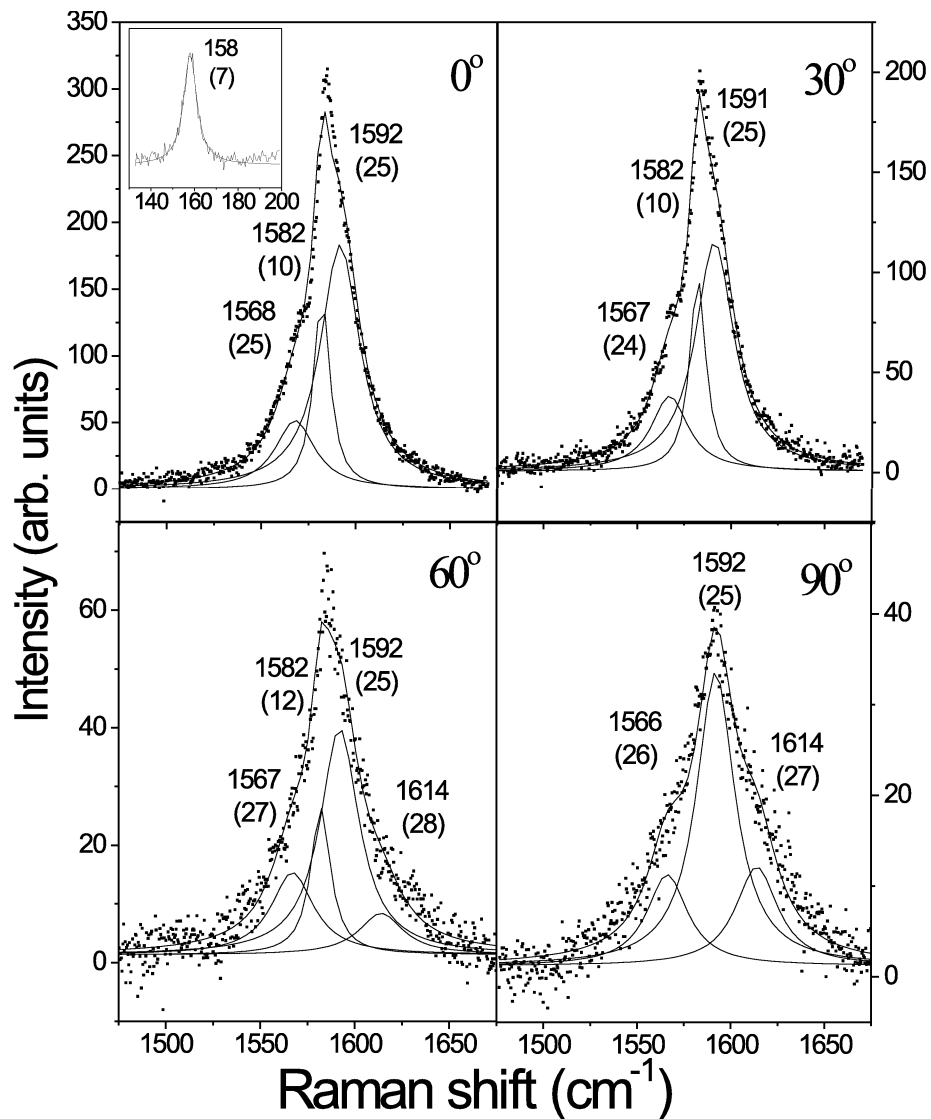


Figura 4.9: Ajustes dos espectros obtidos variando o ângulo entre a polarização da luz e o eixo dos nanotubos. As frequências e as larguras (entre parêntesis) dos picos são indicadas. O RBM na polarização *ZZ* também é mostrado.

Por outro lado, como foi discutido na seção 4.3.2, experimentos realizados em SWNTs alinhados usando laser de 2,41 eV, mostram que a intensidade da banda tangencial nos SWNTs semicondutores não se anula no espectro *XX* [20]. Em particular, as linhas em torno de 1567 e 1590 cm⁻¹ no espectro *XX* de SWNTs semicondutores diminuem de intensidade por um fator de 4 em relação às suas intensidades no espectro *ZZ*.

A figura 4.10 mostra a dependência angular das intensidades relativas dos picos

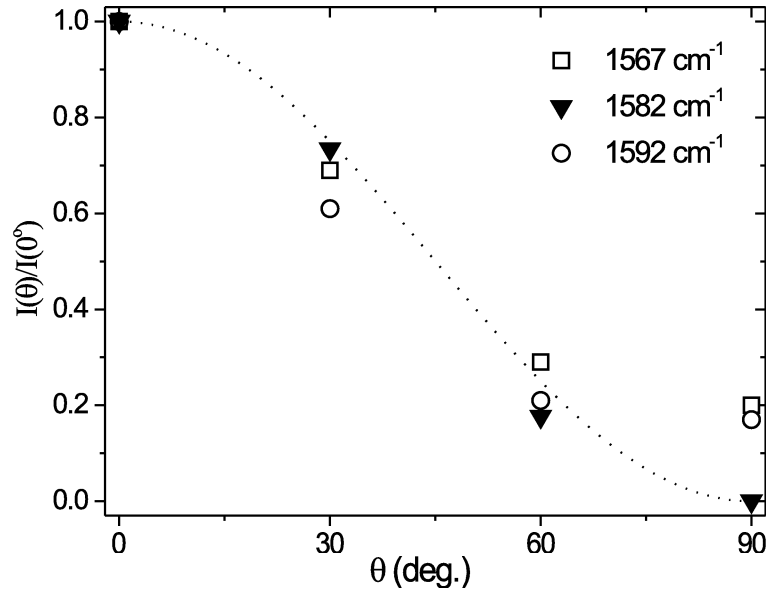


Figura 4.10: Dependência angular dos modos vibracionais da banda G com a polarização da luz.

em 1567, 1582 e 1592 cm^{-1} , normalizadas em relação às suas intensidades para $\theta = 0^\circ$. Observa-se que a intensidade da linha em 1582 cm^{-1} varia com $\cos^2 \theta$ (curva pontilhada na figura 4.7), de acordo com os resultados obtidos por Duesberg et al. [21] para a banda G de nanotubos metálicos. Esse resultado pode ser explicado em termos do “efeito antena”, devido à forte anisotropia dos nanotubos, que mostramos ser muito importante para nanotubos metálicos e parece ser menos importante para nanotubos semicondutores. Por outro lado, as linhas em 1567 e 1592 cm^{-1} , associadas a nanotubos semicondutores, decrescem com o aumento de θ , mas ambas estão presentes no espectro XX.

Todos os resultados experimentais discutidos acima, leva-nos a concluir que o pico Raman em 1582 cm^{-1} está intrinsecamente associado a SWNTs metálicos e o efeito “antena” observado estudos de Raman polarizado em nanotubos alinhados, é mais forte para nanotubos metálicos do que para nanotubos semicondutores, devido ao valor finito da densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi para SWNTs metálicos.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho realizamos um estudo de espalhamento micro-Raman polarizado em amostras contendo feixes de nanotubos de carbono de única camada alinhados. Microscopia eletrônica de transmissão mostra que a maior parte dos nanotubos na amostra apresenta diâmetros contidos no intervalo $d_t = 1,85 \pm 0,25$ nm.

Nos experimentos de espalhamento micro-Raman polarizado, os feixes de nanotubos de carbono alinhados foram excitados com linhas de laser de comprimentos de onda $\lambda=514,5$ nm e $\lambda=647,1$ nm. Foram obtidos espectros do modo de respiração radial e dos modos tangenciais de estiramento usando diferentes geometrias de espalhamento e em diferentes pontos da amostra. As amostras foram caracterizadas previamente por microscopia eletrônica de varredura. Os feixes de nanotubos foram dispersos numa grade de cobre indexada de modo que as coordenadas da amostra localizadas no microscópio eletrônico puderam ser depois localizadas também no espectrômetro micro-Raman.

A larga distribuição de diâmetros de nanotubos na amostra dá origem a uma banda larga associada ao modo de respiração radial e, devido aos nanotubos de diâmetros maiores, essa banda está em geral centrada abaixo de 150 cm^{-1} . Entretanto, alguns picos muito finos são algumas vezes encontrados na região do RBM, indicando também a presença de alguns nanotubos de menor diâmetro na amostra.

Os espectros do modo de respiração radial obtidos nas diferentes geometrias de espalhamento revelam que a intensidade do pico associado diminui muito nas configurações cruzadas (ZX e XZ). No entanto, este pico não desaparece totalmente nessas configurações, como seria esperado para um modo pertencente à representação totalmente simétrica A (A_{1g}). Este resultado ainda não foi compreendido e trabalhos futuros deverão ser realizados com o intuito de elucidá-lo.

As frequências dos picos do RBM e a forma da banda dos modos tangenciais associada dependem fortemente da posição do laser na amostra, mostrando que em cada ponto da amostra temos diferentes tipos de nanotubos em ressonância com o laser. Isto permite a observação de espectros correspondentes a nanotubos semicondutores e metálicos separadamente. Introduzimos na análise dos dados a metodologia de subtrair dos espectros do modo de respiração radial a banda larga correspondente à contribuição de nanotubos de diâmetros maiores, permitindo-nos analisar somente a contribuição dos nanotubos de diâmetros menores.

Os espectros da banda G dos nanotubos semicondutores são ajustados por quatro curvas Lorentzianas, cujas simetrias podem ser determinadas através do espectro polarizado. Por outro lado, o espectro dos modos tangenciais correspondente a nanotubos metálicos apresenta uma Lorentziana centrada em $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$ e uma banda larga e assimétrica, de frequência mais baixa, que é ajustada por uma curva de *Breit-Wigner-Fano*. A intensidade do pico centrado em $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$ espectro VV varia com $\cos^2 \theta$, onde θ é o ângulo entre o eixo do nanotubo e a polarização da luz. Esse resultado sugere que esse pico está intrinsecamente associado a nanotubos metálicos, uma vez que ele se anula quando a polarização da luz é perpendicular ao eixo do nanotubo. O mesmo não acontece para os outros picos associados a nanotubos semicondutores, que se tornam menos intensos mas não desaparecem quando $\theta = 90^\circ$. Nossos resultados mostram que o efeito “antena” para o espectro Raman polarizado de nanotubos de carbono alinhados é mais forte para os nanotubos metálicos. Esse efeito faz com que as transições óticas entre as bandas de valência e de condução não sejam observadas quando o campo elétrico da radiação é perpendicular ao eixo do nanotubo.

Neste trabalho investigamos amostras contendo uma grande concentração de nanotubos

alinhados. Será interessante fazer, como continuação deste trabalho, um estudo de espalhamento Raman polarizado em nanotubos de carbono isolados, no qual será investigado o espectro Raman de um nanotubo individual. Devemos caracterizar as amostras primeiramente por microscopia eletrônica de transmissão para determinar a quiralidade (n, m) do nanotubo investigado. Poderemos então através do espectro Raman determinar os modos vibracionais e a estrutura eletrônica correspondentes a cada tipo de nanotubo com índice (n, m) .

Este trabalho de dissertação deu origem à seguinte publicação:

Micro-Raman investigation of aligned single-wall carbon nanotubes

C. Fantini, M. A. Pimenta, M. S. S. Dantas, D. Ugarte, A. M. Rao, A. Jorio, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus

Physical Review B - Rapid Communications **63** 161405 (2001).

Referências

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, e R. E. Smalley *Nature (London)*, **318**, 162 (1985).
- [2] S. Iijima, *Nature (London)* **354**, 56 (1991).
- [3] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [4] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus e P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*.
- [5] R. Saito, M. S. Dresselhaus e G. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*.
- [6] M. S. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Advances in Physics* **49**, 705 (2000).
- [7] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain e H. A. Goldberg. *Graphite Fibers and Filaments (Springer-Verlag, Berlin)*, vol. 5 da *Springer Series in Material Science*.
- [8] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *J. Appl. Phys.* **73**, 494 (1993).
- [9] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. W. Williams, M. Menon, K. R. Subbaswamy, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Science* **275**, 187-191 (1997).
- [10] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka e Y. Achiba, *Synthetic Metals* **103**, 2555-2558 (1999).
- [11] M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta, P. C. Eklund e G. Dresselhaus, *Raman Scattering in Fullerenes and Related Carbon-Based Materials*.

- [12] J. Kurti, G. Kresse, H. Kuzmany, *Phys. Rev. B* **58**, R8869, (1998).
- [13] G. S. Duesberg, W. J. Blau, H. J. Byrne, J. Muster, M. Burghard e S. Roth, *Chem. Phys. Lett.* **310**, 8–14 (1999).
- [14] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, accepted in *Phys. Rev. Letters*, **86** (6) 1118 (2001).
- [15] M. A. Pimenta, A. Marucci, S. Empedocles, M. Bawendi, E. B. Hanlon, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B Rapid Commun.* **58** R16016 (1998).
- [16] H. D. Sun, Z. K. Tang, J. Chen, and G. Li, *Solid State Commun.* **109**, 365 (1999).
- [17] C. Thomsen, S. Reich, P. M. Rafailov, and H. Jantoljak, *Phys. Status Solidi (b)* **214**, R15 (1999).
- [18] A. M. Rao, A. Jorio, M. A. Pimenta, M. S. S. Dantas, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1820 (2000).
- [19] R. A. Jishi, L. Venkataraman, M. S. Dresselhaus e G. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 77–82 (1993).
- [20] A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, M. Souza, M. S. S. Dantas, M. A. Pimenta, A. M. Rao, C. Liu, and H. M. Cheng, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2617-2620 (2000).
- [21] G. S. Duesberg, I. Loa, M. Burghard, K. Syassen, and S. Roth, *Phys. Rev. Letters* **85**, (2) 5436 (2000).
- [22] H. Ajiki and T. Ando, *Physica B* **201**, 349-352 (1994).
- [23] Oswaldo Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infra Vermelho*, Editora UNESP (1995).
- [24] R. M. Martin e L. M. Falicov. *Light Scattering in Solids I*, editado por M. Cardona, pp 79–101. Springer-Verlag, Berlin, 1983.

- [25] A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, F. M. Martinaga, M. S. S. Dantas, M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B*, **63** 193411 (2001).
- [26] M. Tinkhan, *Group Theory and Quantum Mechanics*, McGraw-Hill Book Company (1974).
- [27] S. P. S. Porto, J. A. Giordmaine e T. C. Damen, *Physical Review* **147**, 608 (1966).
- [28] *Manual de operação do espectrômetro DILOR XY*.
- [29] C. Liu, H. T. Cong, F. Li, P. H. Tan, H. M. Cheng, K. Lu, and B. L. Zhou, *Carbon* **37**, 1865 (1999).
- [30] R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **57**, 4145 (1998).
- [31] L. Alvarez, A. Righi, T. Guillard, S. Rols, E. Anglaret, D. Laplaze, J. -L. Sauvajol, *Chem. Phys. Lett.* **316**, 186–190 (2000).
- [32] M. A. Pimenta, A. Marucci, S. D. M. Brown, M. J. Mathews, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus *J. Mater. Res.* **13**, 9, 2396, (1998).
- [33] S. D. M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, K. Kneipp, *Phys. Rev. B*, **63**, 155414 (2001).