

**Estudo de propriedades elétricas de nanotubos de carbono e
monocamadas de Ácido Retinóico por microscopia
de varredura por sonda**

Karolline Aparecida de Souza Araújo

Março de 2016.

**ESTUDO DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE
NANOTUBOS DE CARBONO E MONOCAMADAS DE
ÁCIDO RETINÓICO POR MICROSCOPIA DE
VARREDURA POR SONDA**

Karolline Aparecida de Souza Araújo

Orientador: Prof. Bernardo Ruegger Almeida Neves

Tese apresentada à Universidade
Federal de Minas Gerais como requisito
parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Ciências - Física

Belo Horizonte

Março de 2016.

Para minha querida mãe, Fátima.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por ter me abençoado e ter permitido que eu chegasse até aqui.

Aos meus pais Fátima e Luis, por me apoiarem incondicionalmente, sempre incentivando e me animando a batalhar pelos meus sonhos.

Ao meu esposo Fernando, pelo amor, carinho e companheirismo. Obrigada pela paciência e compreensão ao passar comigo pelos momentos desafiadores da minha formação acadêmica. Valeu a pena! Vencemos!

Ao Prof. Bernardo Neves, por ter aceitado me orientar no doutorado. Obrigada pela paciência, pelos conselhos e boa orientação. Agradeço por prezar por uma formação que resulta em alunos mais independentes. Cresci muito, tanto profissionalmente quanto pessoalmente, durante sua orientação.

Ao meu amigo e companheiro fiel nas batalhas da vida acadêmica, Prof. Luiz Cury. Sempre digo que hoje tenho dois pais, um de sangue familiar e outro de sangue acadêmico! Luiz Cury, meu segundo pai, gostaria de agradecer, de todo meu coração, pelo seu enorme apoio e carinho de sempre!

Ao Prof. Paulo Sérgio, pela alegria e amizade de anos. Obrigada pelos conselhos e até pelos “puxões de orelha” e os muito incentivos!

Às minhas amigas Daniele, Bárbara Costa e Helena, pela linda amizade de longas datas que sempre foi fundamental nessa jornada.

Aos meus companheiros e, agora, amigos do Lab Nano: Thales, Mariana, Ana Paula, Camilla, Bárbara e Clara. Em especial, gostaria de agradecer ao Thales pela boa disposição em sempre me ajudar a vencer muitas barreiras que encontrei durante minha caminhada no doutorado!

Aos meus professores pelos excelentes cursos ministrados na Pós-Graduação. Em particular, ao Prof. Mário Sérgio. Mário, como sempre

digo, suas aulas são espetaculares!!! “Quando eu crescer, quero ser igual a você!” Além de ser um excelente professor e pesquisador, é também um grande amigo. Muito obrigada por sempre me atender nos momentos de total desespero!

Aos colaboradores dos projetos desenvolvidos nessa tese: Prof. Luiz Cury, Prof. Mário Sérgio, Prof. Matheus Matos, Prof. Luiz Gustavo, Prof. Ernesto Joselevich e Nitzan Shadmi .

Ao Departamento de Física, desde a chefia, coordenação da Pós-Graduação, ao secretariado e até a nossa bibliotecária carinhosa, Shirley.

Às instituições de fomento CNPq, CAPES, FAPEMIG e INCT de Nanomateriais de carbono, por tornarem as pesquisas uma realidade possível no Brasil.

Resumo

Nesta tese foram apresentados estudos dos mecanismos de transferência de cargas entre nanotubos de carbono de parede simples (SWNT) e a resposta elétrica foto-assistida de monocamadas de Ácido Retinóico (RA) auto-construídas sobre o grafite. Para tanto, o emprego das várias técnicas da Microscopia de Varredura por Sonda (SPM) juntamente com a Espectroscopia Óptica (Fotoluminescência e Raman) e cálculos teóricos possibilitaram o estudo detalhado das propriedades físicas investigadas.

A transferência de carga entre SWNTs crescidos sobre óxido de Si foi estudada em função da natureza elétrica do nanotubo (metal ou semicondutor) e da distância de separação entre os mesmos. A caracterização morfológica, o corte e a nanomanipulação dos SWNTs foi realizado via Microscopia de Força Atômica (AFM). As medidas de Microscopia de Força Elétrica (EFM) possibilitaram o estudo da transferência de carga. Os resultados mostraram que existem dois mecanismos possíveis de transferência: um direto, via tunelamento conforme a teoria de Fowler-Nordheim (FN) e o indireto (*hopping*), mediado por grupos funcionais químicos adsorvidos no óxido de Si. Ambos os mecanismos dependem da natureza elétrica e da separação catodo/anodo: tunelamento direto domina o processo de transferência de carga entre SWNTs metálicos, especialmente para longas distâncias, enquanto que ambos os mecanismos competem entre si para SWNTs semicondutores, prevalecendo um sobre o outro dependendo da separação catodo/anodo. O modelo fenomenológico geral proposto, que leva em conta os dois processos físicos possíveis de transferência de carga entre os tubos, ajustou em boa concordância os resultados experimentais apresentados.

Finalmente, um importante carotenóide foi estudado. O RA é uma molécula orgânica semicondutora opticamente ativa na região do visível com a metade do comprimento do famoso carotenóide denominado Beta Caroteno. A

auto-construção de monocamadas altamente ordenadas do RA sobre o grafite foi demonstrada. Através do AFM foi possível observar que as moléculas se alinham paralelamente ao grafite com uma periodicidade de 2.7nm. Esse ordenamento também foi verificado no estudo da eficiência de emissão da monocamada em função da temperatura. As medidas de EFM foto-assistidas sugeriram uma dopagem do grafite quando decorado com as moléculas. Tal resultado foi confirmado pelas medidas de espectroscopia Raman que indicaram uma dopagem do tipo p da ordem de $10^{13} cm^{-2}$ no grafeno. Os cálculos teóricos realizados corroboraram com os resultados experimentais encontrados.

Abstract

In this thesis, studies of transport mechanisms in single-walled carbon nanotubes (SWNT) and photo-assisted electrical response of Retinoic Acid (RA)'s self-assembled monolayers on graphite are presented. Scanning Probe Microscopy (SPM) techniques along with Optical Spectroscopy (Photoluminescence and Raman) and theoretical calculations made possible the detailed study of the physical properties investigated.

The charge transfer between neighboring single-walled carbon nanotubes (SWNTs) on a silicon oxide surface was investigated as a function of both the SWNT nature (metallic or semiconducting) and the anode/cathode distance. Morphological characterization, cutting and nanomanipulation of SWNTs was performed via Atomic Force Microscopy (AFM). The Electric Force Microscopy (EFM) measurements enabled the study of charge transfer. Two main mechanisms were observed: a direct electron tunneling described by the typical Fowler–Nordheim model, and indirect electron transfer (hopping) mediated by functional groups on the supporting surface. Both mechanisms depend on the SWNT nature and on the anode/cathode separation: direct electron tunneling dominates the charge transfer process for metallic SWNTs, especially for large distances, while both mechanisms compete with each other for semiconducting SWNTs, prevailing one over the other depending on the anode/cathode separation. The general phenomenological model proposed, that takes into account the two possible physical processes of charge transfer between the tubes, have adjusted in good agreement the experimental results.

Finally, an important carotenoid was studied: RA is a semiconducting organic molecule optically active in the visible region with half of length of the famous carotenoid Beta-Carotene. A highly ordered RA self-assembled monolayer (SAM) on graphite was demonstrated. It was observed by AFM that the molecules are aligned parallel to the graphite with periodicity of 2.7nm. This

in agreement with the results from study of the monolayer emission efficiency as a function of temperature. The EFM photo-assisted experiment suggested a graphite doping when decorated with molecules. This result was confirmed by Raman spectroscopy measurements that indicated a graphene p-type doping of the order of 10^{13} cm^{-2} . The theoretical calculations performed corroborate the experimental results found.

Índice

CAPÍTULO 1 - PROPRIEDADES BÁSICAS DOS MATERIAIS UTILIZADOS.....	01
1.1 Carbono.....	02
1.2 Grafeno.....	03
1.2.1 Estrutura Eletrônica.....	04
1.3 Nanotubo de Carbono.....	05
1.3.1 Estrutura Eletrônica.....	10
1.4 Ácido Retinóico.....	13
1.4.1 Modelo teórico para os sistemas π -conjugados.....	14
1.4.1.1 Processos ópticos intramoleculares.....	17
1.4.1.2 Processos ópticos intermoleculares.....	19
1.5 Referências do Capítulo 1.....	22
CAPÍTULO 2 - TÉCNICAS E MÉTODOS EMPREGADOS.....	27
2.1 Microscopia de Varredura por Sonda (SPM).....	28
2.1.1 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	29
2.1.1.1 Modo Não-Contato.....	32
2.1.1.2 Modo Contato.....	32
2.1.1.3 Modo Contato Intermitente.....	34
2.1.2 Microscopia de Força Elétrica (EFM).....	36
2.1.3 Microscopia de Potencial de Superfície (SKPM).....	38
2.2 Fotoluminescência.....	40
2.3 Espectroscopia Raman.....	42
2.3.1 Espectroscopia Raman no Grafeno.....	45

Índice

2.4 Cálculos por primeiros princípios.....	47
2.4.1 Sistemas de Muitos Corpos.....	48
2.4.2 Teorema de Hohenberg-Kohn.....	49
2.4.3 Formalismo de Kohn-Sham.....	49
2.5 Referências do Capítulo 2.....	51
CAPÍTULO 3 - ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE CARGA ENTRE SWNTs NANOMANIPULADOS SOBRE SiO_x.....	54
3.1 Detalhes Experimentais.....	55
3.2 A Teoria de Fowler-Nordheim.....	60
3.3 Resultados Experimentais.....	64
3.4 Discussão Teórica.....	69
3.5 Conclusão.....	74
3.6 Referências do Capítulo 3.....	75
CAPÍTULO 4 - CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA POR SPM DE MONOCAMADAS DE ÁCIDO RETINÓICO FOTO-ASSISTIDAS	78
4.1 Detalhes Experimentais.....	80
4.2 Resultados Experimentais.....	81
4.3 Discussão Teórica.....	95
4.4 Conclusão.....	101
4.5 Referências do Capítulo 4.....	102
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	107
5.1 Conclusão Geral.....	108
5.2 Perspectivas.....	109

Índice

5.2.1 Sistema RA/Grafeno.....	109
5.2.2 Sistema RA/MoS ₂	111
APÊNDICE 1 - ESTIMATIVA DA QUANTIDADE DE CARGA INJETADA NO NANOTUBO.....	113
A1.1 Modelo para Estimar a Quantidade de Carga Injetada no Nanotubo.....	114
A1.2 Referências do Apêndice 1.....	115
APÊNDICE 2 - INFORMAÇÕES ADICIONAIS REFERENTES AO CAPÍTULO 4.....	116
A2.1 Amostra RA/Grafite.....	117
A2.1.1 Espectro de Luminescência do LED.....	117
A2.2 Amostra RA/Mica.....	118
A2.2.1 Detalhes.....	118
A2.2.2 Resultados.....	118
A2.3 Referências do Apêndice 2.....	119
LISTA DE ARTIGOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORADO.....	120

Capítulo 1

Propriedades Básicas dos Materiais Utilizados

1.1 Carbono

O carbono é um dos elementos químicos mais versáteis presentes na tabela periódica, já que possui uma grande afinidade para combinar-se quimicamente com si próprio e com outros elementos químicos, podendo formar diferentes estruturas químicas. Na forma fundamental, a distribuição eletrônica do átomo de carbono ($1s^2 2s^2 2p^2$) revela que este possui dois elétrons fortemente ligados no orbital 1s e quatro elétrons de valência distribuídos nos orbitais 2s e 2p. Quando átomos de carbono ligam entre si, é gerado o orbital hibridizado, que é um resultado da combinação linear dos orbitais s e p, levando o sistema a um estado de menor energia [1]. Essa capacidade de se organizar proporciona três distintas hibridizações: sp , sp^2 e sp^3 , como ilustrado na Figura 1.

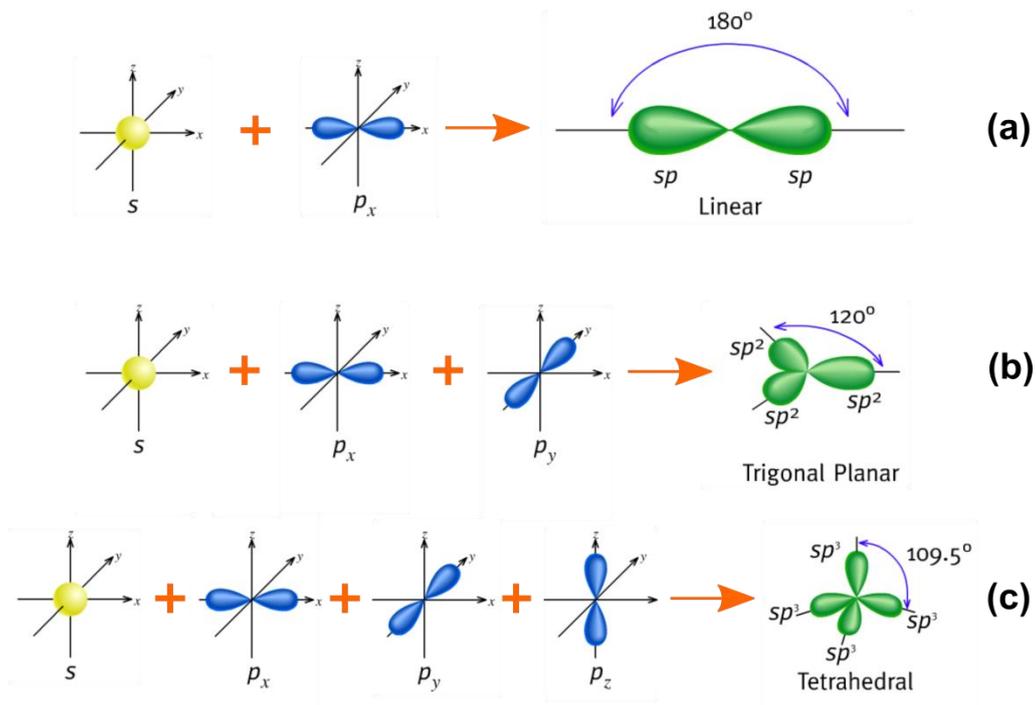


Figura 1. Processo de hibridização dos orbitais: (a) 2s e $2p_x$ levando à formação de dois orbitais sp colineares, (b) 2s, $2p_x$ e $2p_y$ levando à formação de três orbitais sp^2 coplanares e (c) 2s com os três subníveis do orbital 2p. Adaptado da Referência [2].

No diamante (hibridização sp^3), cada átomo de carbono forma quatro ligações covalentes, denominadas σ , com quatro átomos de carbono vizinhos

que ocupam os vértices de um tetraedro como é ilustrado na Figura 1.1-(c). Essas ligações covalentes são responsáveis pela dureza e resistência mecânica do material. Enquanto isso, no grafite a hibridização é sp^2 . Nessa configuração, 3 elétrons de valência do átomo de carbono se ligam a 3 elétrons de átomos vizinhos através das ligações σ no plano xy (veja Figura 1-(b)). Sendo quatro elétrons de valência, o elétron restante ocupa o orbital atômico p_z que é perpendicular ao plano da cadeia. A superposição entre os orbitais p_z de átomos de carbono vizinhos dá origem a ligação π (fora do plano) que é uma ligação mais fraca na qual os elétrons estão mais delocalizados.

1.2 Grafeno

O grafeno é um material bidimensional (2D) formado por átomos de carbono em uma rede hexagonal (Figura 2-(a)). Este material possui grande condutividade térmica (superior até mesmo à do diamante) [3] e alta resistência mecânica [4]. No que se refere a propriedades eletrônicas, além de ser um semicondutor de *gap* nulo, neste material, os elétrons executam um movimento balístico com altas velocidades ao longo do plano da folha de grafeno, isto é, estes podem percorrer longas distâncias sem sofrerem espalhamentos. Além disso, os elétrons no grafeno se comportam como férmions de Dirac sem massa nos chamados pontos de Dirac, ou seja, agem efetivamente como partículas “relativísticas” sem massa.

1.2.1 Estrutura Eletrônica

Nos hexágonos da Figura 2-(a) e (b), estão representados, respectivamente, os vetores base no espaço real, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , e os vetores base no espaço recíproco (primeira zona de Brillouin do grafeno), \vec{b}_1 e \vec{b}_2 :

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

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

com $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| \sim 0,246\text{nm}$ sendo a constante de rede do grafeno.

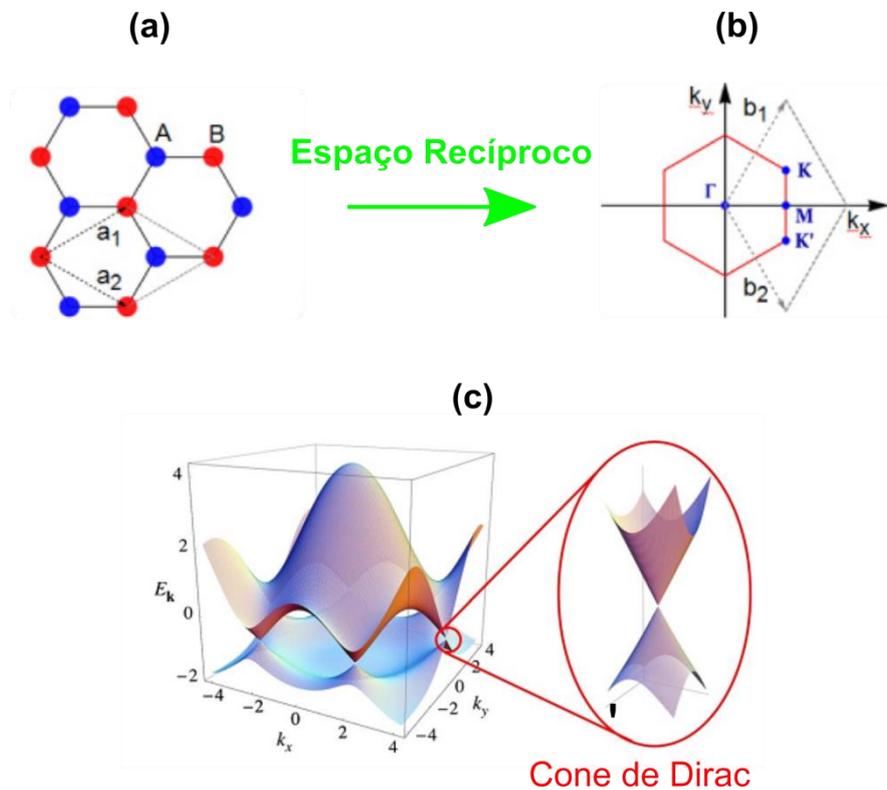


Figura 2. (a) Célula unitária e (b) a primeira zona de Brillouin de uma folha de grafeno. Cada ponto em azul ou em vermelho na figura representa um dos átomos A ou B da rede hexagonal do grafeno [5]. (c) Relações de dispersão de energia para o grafite 2D. As bandas de energia (π e π^*) formam duas superfícies que se tocam nos pontos de alta simetria K e K' (Cone de Dirac). Adaptado de [6].

As relações de dispersão de energia são calculadas ao longo dos três pontos de alta simetria da Zona de Brillouin Γ , K e M (centro, vértice e metade do lado do hexágono, respectivamente) que juntos formam um triângulo. A estrutura eletrônica de uma monocamada de grafeno pode ser determinada por dois caminhos: pelo modelo *tight-binding* [7,8] e por cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) [9].

No modelo *tight-binding*, para vetores de onda \vec{k} em torno de um dos pontos de simetria K (ou K'), chega-se à relação de dispersão linear do grafeno [7]:

$$E_{\mp} = \mp \hbar k v_F \quad (3)$$

onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π e $v_F \approx 1 \times 10^6$ m/s [10], com os sinais + e – referentes, respectivamente, as energias da banda de valência (π) e condução (π^*) [6].

De acordo com a equação (3) e também como é mostrada na Figura 2-(c), a dispersão de energia próxima ao ponto de simetria K e K' é linear e, além disso, as bandas de condução e valência se tocam. Sendo assim, o grafeno é um semicondutor de *gap* nulo, ou seja, a densidade de estados no nível de Fermi é zero.

1.3 Nanotubo de Carbono

Dentre as diferentes formas alotrópicas do carbono (veja Figura 3), o nanotubo de carbono (CNT) se destaca, seja na comunidade científica e ou na indústria, num contexto de possíveis dispositivos futuros em escala nanométrica. A partir da descoberta do CNT realizada pelo físico japonês Iijima em 1991 [11], inúmeros estudos têm sido desenvolvidos para aplicação deste material em novas tecnologias.

Do ponto de vista de propriedades mecânicas, os nanotubos de carbono (CNTs) estão entre os materiais mais fortes, flexíveis e resistentes (resistem a tensões centenas de vezes maiores as que o aço suporta) [12-18].

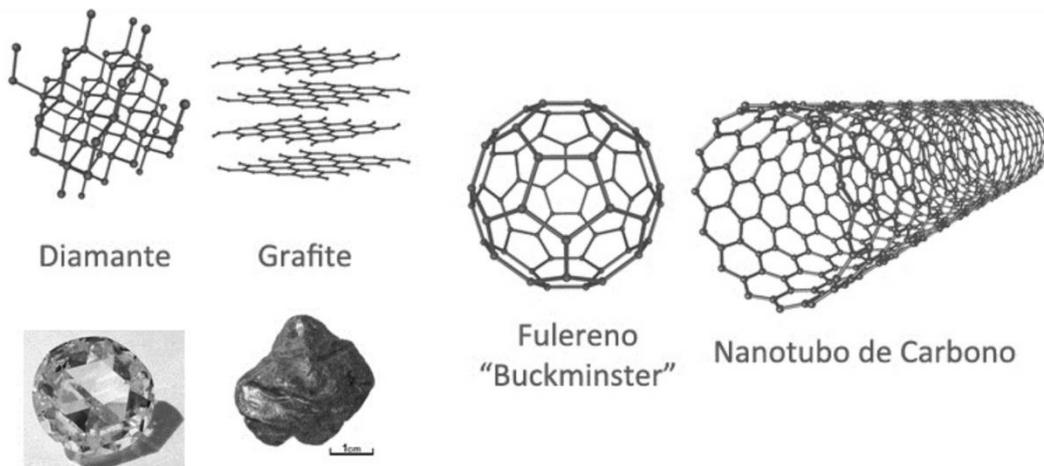


Figura 3. Diferentes formas alotrópicas do carbono: Diamante com hibridização sp^3 , grafite, Fulereo e Nanotubo de Carbono ambos com hibridização sp^2 [19].

No âmbito da eletrônica, outra aplicação possível do nanotubo é na ponta de um microscópio de varredura por sonda [20] como mostrado na Figura 4-(a). Nesse caso, devido a sua reduzida dimensão, alta condutividade, alta resistência a tensões e flexibilidade, o CNT atua como uma nanosonda que permite identificar características de imagens que seriam impossíveis de serem observadas com as demais pontes. Além do mais, devido à elasticidade do nanotubo, os problemas tradicionais de “quebra de pontes” e danos à amostra seriam consideravelmente evitados. Seguindo nessa linha de aplicação, estudos anteriores já reportaram a possibilidade de decorar os nanotubos a partir de grupos funcionais, mostrando a possibilidade de aplicar essas sondas moleculares funcionalizadas no estudo de sistemas biológicos [19,21].

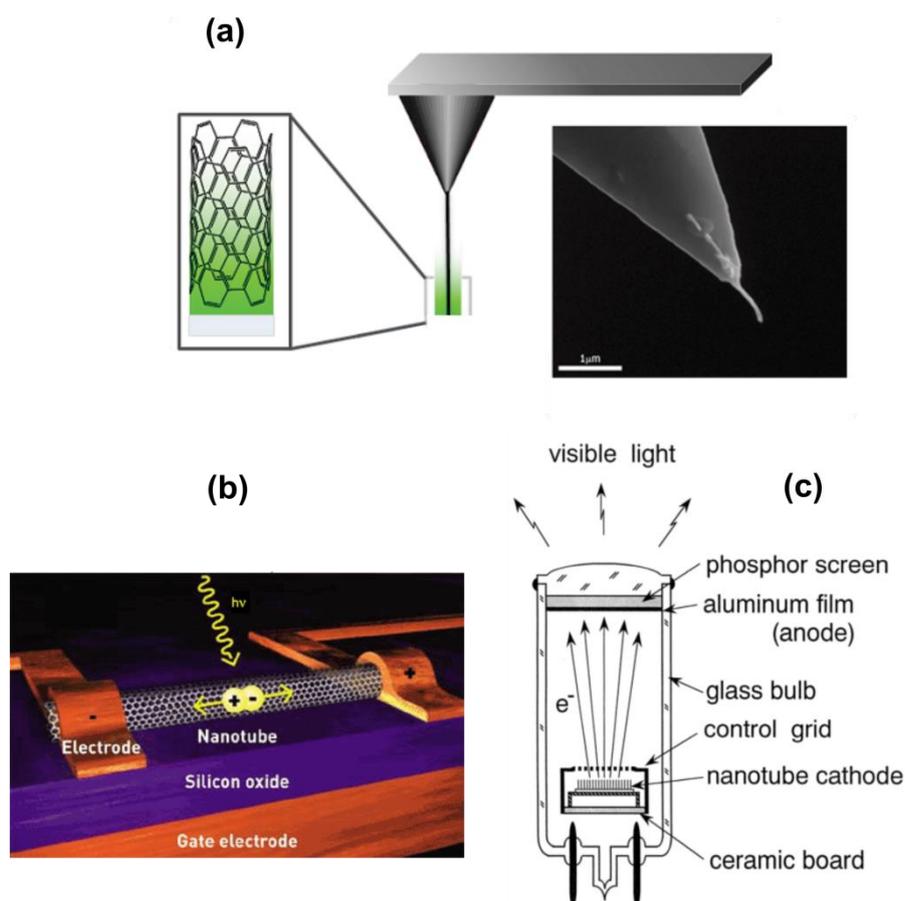


Figura 4. (a) Ponta do AFM funcionalizada com um único nanotubo de carbono – Adaptado de [22]. (b) Nanotubo de carbono funcionando como canal semiconductor em um transistor de efeito por campo [23]. (c) Seção transversal longitudinal esquemática de um display fluorescente de tubo de raios catódicos com um cátodo de emissão por campo composto por nanotubos de carbono – Adaptado de [24].

No âmbito da tecnologia da microeletrônica a vácuo, os nanotubos tem despertado grande interesse devido a baixa função trabalho que estes materiais oferecem comparados com os emissores convencionais de elétrons. Dentre as várias aplicações, temos monitores de telas planas, canhão de elétrons em microscopia eletrônica e transistor (como exemplificado na Figura 4-(b)) [25-27]. A alta razão comprimento/diâmetro dos CNTs afirma sua viabilidade como emissores de elétrons [28-30], trabalhando eficientemente como fontes de emissão por campo de baixo custo em dispositivos de tela

plana (como ilustrado na Figura 4-(c)). Considerando ainda a vantagem de sua natureza 1D e alta condutividade, os nanotubos já foram empregados, da mesma forma, como interconexões de fio em circuitos eletrônicos de tamanho nanométrico [31].

Basicamente, os CNTs são constituídos de folhas de grafeno enroladas e podem ser classificados em duas classes gerais, nanotubos de parede simples (SWNTs, do inglês “single-walled carbon nanotubes”) e nanotubos multicamada (“multi paredes”) (MWNTs, do inglês “multi-walled carbon nanotubes”). Neste trabalho, nos limitaremos a descrever os SWNTs devido ao fato de ser a classe de CNTs efetivamente utilizada nas medidas experimentais.

A célula unitária do nanotubos de carbono é definida pelo vetor quiral (\vec{C}_h), aquele que define a direção de enrolamento da folha de grafeno (ou seja, a circunferência do nanotubo), e pelo vetor de translação (\vec{T}). O vetor quiral pode ser especificado por um par de números inteiros (n,m) segundo a notação de Hamada:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (4)$$

onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários da rede hexagonal da folha de grafeno (veja o exemplo na Figura 5).

O vetor unitário \vec{T} é definido como o vetor unitário de um nanotubo unidimensional. Este é perpendicular ao vetor quiral, unindo o átomo de origem ao primeiro átomo cristalograficamente idêntico a ele (veja Figura 5), sendo escrito como:

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \quad (5)$$

Sendo assim, através de $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ e com base nas relações do vetor unitário e na equação (5), os coeficientes t_1 e t_2 podem ser determinados em função de (n, m):

$$t_1 = \frac{(2m+n)}{d_R} \quad (6)$$

$$t_2 = \frac{-(2n+m)}{d_R} \quad (7)$$

sendo d_R o máximo divisor comum entre $(2m + n)$ e $(2n + m)$.

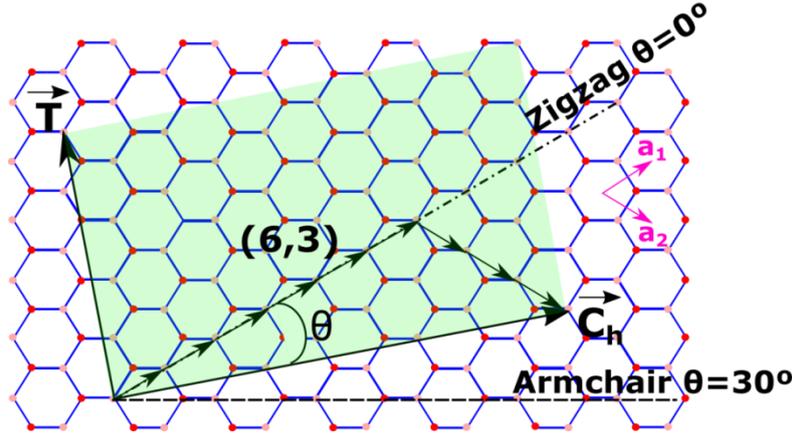


Figura 5. Célula unitária de um nanotubo cujo vetor quiral é $\vec{C}_h = 6\vec{a}_1 + 3\vec{a}_2 \equiv (6,3)$.

Os CNTs também podem ser caracterizados pelo diâmetro d_T e pelo ângulo quiral θ entre os vetores \vec{C}_h e \vec{a}_1 , respectivamente, de acordo com as equações (8) e (9):

$$d_T = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}}{\pi} (m^2 + n^2 + mn)^{1/2} \quad (8)$$

$$\tan \theta = \frac{|\vec{a}_1 \times \vec{C}_h|}{|\vec{a}_1 \cdot \vec{C}_h|} = \frac{\sqrt{3}m}{m+2n} \quad (9)$$

sendo $a_{c-c} = 0.142nm$ a distância entre os primeiros vizinhos na rede do grafeno.

Ainda, é possível classificar os nanotubos com base na direção na qual a folha de grafeno é enrolada. O ângulo de quiralidade θ (veja Figura 5) é medido em relação a direção *zigzag* a_1 . Dessa forma, como ilustrado na Figura 6, quando $\theta = 0^\circ$, o nanotubo é denominado *zigzag*, quando $\theta = 30^\circ$, é *armchair* e para $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$.

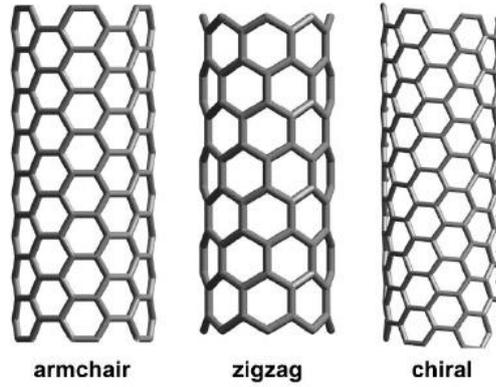


Figura 6. Esquema da estrutura de colmeia de abelhas dos nanotubos tipo *armchair*, *zigzag* e quiral [32].

1.3.1 Estrutura Eletrônica

Um dos modelos mais simples para obter a estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono utiliza a estrutura eletrônica do próprio grafeno. Assim, definindo \vec{R}_i como o vetor da rede direta (\vec{C}_h e \vec{T} para $i=1$ e 2 respectivamente) e \vec{K}_1 e \vec{K}_2 , como vetor da rede recíproca, estes obedecerão à relação $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Sendo o vetor \vec{K}_2 correspondente ao vetor \vec{T} no espaço real ao longo do eixo do tubo, este é contínuo. Por outro lado, como \vec{K}_1 corresponde ao \vec{C}_h na direção circunferencial, este resulta em valores discretos de k devido às condições de contorno periódicas do tubo ($\Psi(0) = \Psi(C_h)$). Os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 podem ser escritos como:

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2) \quad (10)$$

$$\vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 + n\vec{b}_2) \quad (11)$$

onde \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores da rede recíproca do grafeno (equação (2)).

A partir da relação $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi$, é possível obter o módulo dos vetores da rede recíproca do nanotubo (\vec{K}_1 e \vec{K}_2):

$$|\vec{K}_1| = \frac{2}{d_T} \quad (12)$$

$$|\vec{K}_2| = \frac{2\pi}{|\vec{T}|} \quad (13)$$

Na Figura 7, é mostrada a rede recíproca do nanotubo de carbono (6,3) cuja célula unitária foi mostrada anteriormente na Figura 5.

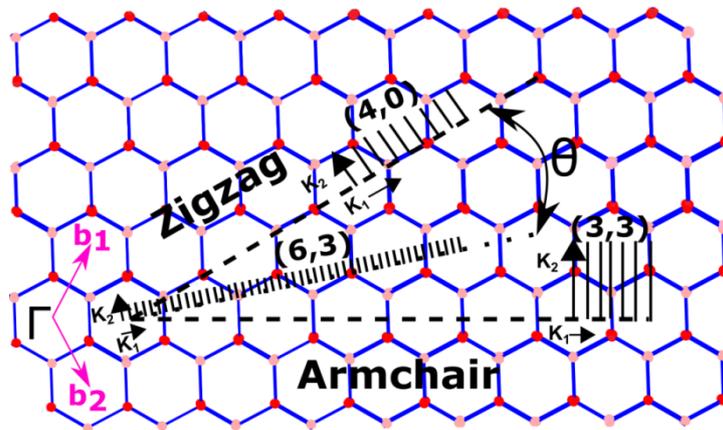


Figura 7. Espaço recíproco mostrando os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 e as linhas de corte que formam a primeira zona de Brillouin para um nanotubo quiral (6,3), *armchair* (3,3) e *zigzag* (4,0).

As linhas de corte mostradas na Figura 7 são resultado da discretização dos valores do vetor de onda k na direção \vec{K}_1 , ou seja, k assumirá apenas alguns valores permitidos na zona de Brillouin. Essas linhas de corte fornecem informações importantes a respeito da estrutura de bandas do SWNT. Lembrando que o ponto K é o único ponto de alta simetria no qual a banda de valência do grafeno toca a banda de condução (veja Figura 2-(c) e (d)), quando o vetor k (que está na direção \vec{K}_1) “cortar” o ponto de simetria K, esse nanotubo terá uma banda que cruza o nível de Fermi, isto é, este será metálico. Da mesma forma, se o vetor de onda não cruzar o ponto K, aparece um gap na estrutura de bandas do SWNT e assim, o nanotubo resultante será semicondutor. Os índices (n, m) podem denunciar o caráter metálico de um nanotubo de diâmetro grande ($d_T > 1.2nm$). Sempre que a condição $n - m = 3p$ (ou $2n + m = 3p$, com p sendo um número inteiro) for satisfeita, o nanotubo é metálico. Essas relações mostram que todos os nanotubos *armchair* (n, m)

são metálicos e que os *zigzag* $(n, 0)$ são metálicos sempre que n for múltiplo de 3 [10].

Fica claro que um parâmetro importante no contexto da estrutura de bandas de um nanotubo é o diâmetro do tubo. A equação (12) mostra que a separação das linhas de corte é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo (d_T). Sendo assim, no regime $d_T \ll 1$, a separação entre os vetores de onda na direção \vec{K}_1 torna-se muito pequena e o efeito de quantização da zona de Brillouin praticamente desaparece. Seguidamente, em relação ao vetor de onda \vec{K}_2 , no caso de tubos infinitamente longos ($L \gg d_T$), os vetores de onda assumem valores contínuos. Por outro lado, quando o comprimento do nanotubo é pequeno, efeitos de quantização dos vetores de onda na direção \vec{K}_2 também são esperados [33].

Em relação ao espectro de densidade de estados eletrônicos do nanotubo de carbono (veja a Figura 8), existem picos de alta densidade eletrônica prevista em cálculos teóricos [34-36] já demonstrados em experimentos de Microscopia de Tunelamento (STM) [35,37]. Estes picos estão relacionados as chamadas singularidades de van Hove (VHS), associadas a cada sub-banda de energia do nanotubo [6, 38].

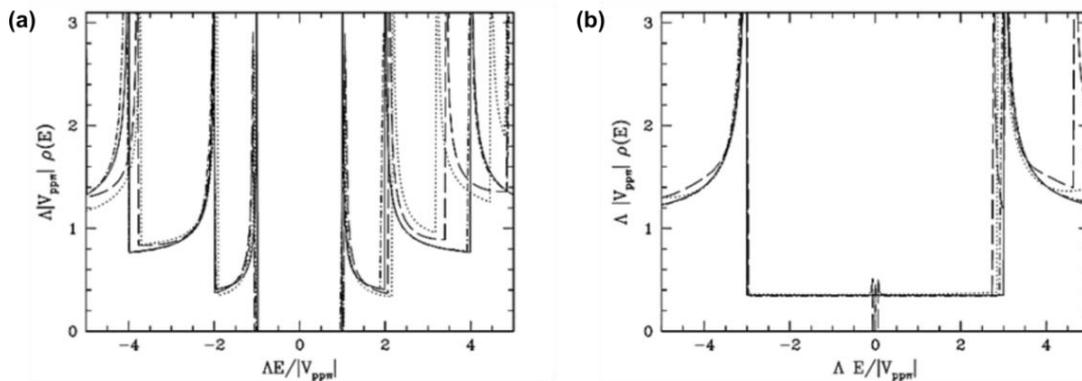


Figura 8. Densidade de estados eletrônicos por célula unitária para nanotubos semicondutores (a) e metálicos (b). Os picos de alta densidade eletrônica representam as VHS [36].

1.4 Ácido Retinóico

O Ácido Retinóico (RA) é um composto orgânico cuja fórmula química $C_{20}H_{28}O_2$ é representada pela estrutura molecular na Figura 9-(b). Este material faz parte da classe dos carotenóides de pigmento natural, cujas importâncias desempenhadas vão desde a biotecnologia à tecnologia de dispositivos optoeletrônicos. Na biomedicina, o RA tem sido amplamente utilizado tanto no tratamento de doenças dermatológicas (acne e entre outros) [39] quanto no combate de células cancerígenas [40,41]. No entanto, existe uma limitação nesse seguimento de aplicações, já que os ácidos retinóicos são fracamente solúveis e quimicamente instáveis em condições fisiológicas, o que restringe a utilização desse composto em formulações de drogas injetáveis [42].

Estudos recentes têm demonstrado que moléculas constituídas por carotenóides (como o RA) podem se comportar como espécies ativas na transferência de elétrons via foto-indução quando em contato direto com estruturas específicas (metais [43] ou semicondutores [44]) que agem como receptores de elétrons. Nesse seguimento, soluções [45-47] e filmes finos [48] de nanocristais de TiO_2 adsorvidos por RA tem sido vastamente estudados para a construção de células solares eficientes. Basicamente, os fotoelétrons do RA são transferidos para a banda de condução dos nanocristais de TiO_2 e posteriormente se recombinam (radiativamente ou não) para o estado fundamental do RA.

Esse leque de aplicações do RA faz com que sejam necessários ainda mais estudos detalhados de sua físico-química básica. Alguns trabalhos vêm investigando a influência dos solventes [49] e o tempo de vida do éxciton nos processos ópticos [45,46,49,50] desse material, assim como o *self-assembly* (auto-construção) da molécula sobre o substrato de TiO_2 (110) pré-funcionalizado (veja Figuras 9 e 10) [48].

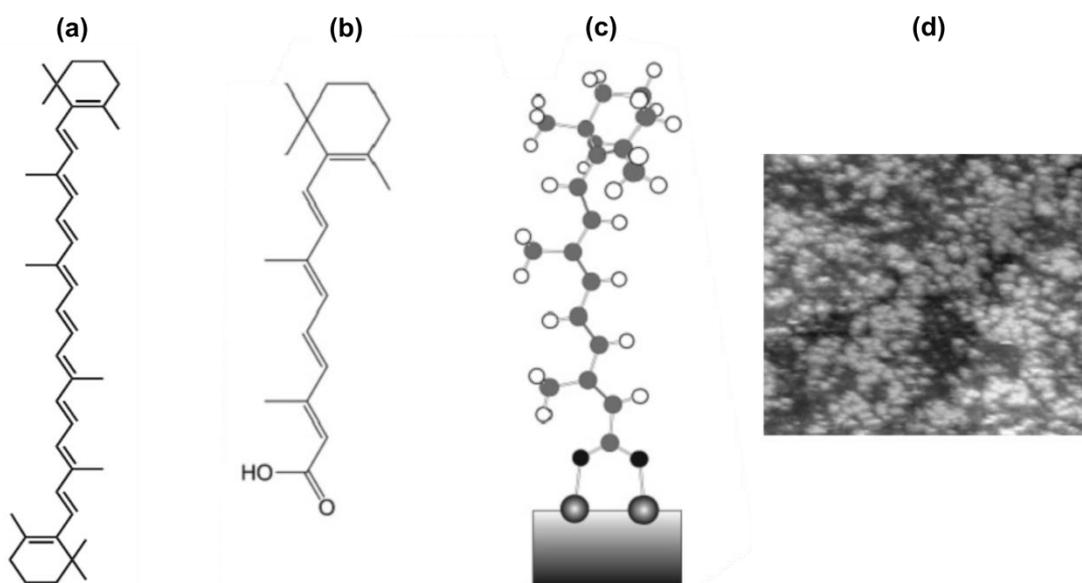


Figura 9. Estrutura molecular: (a) betacaroteno e (b) RA. Observe que o comprimento da molécula de RA é a metade do comprimento do betacaroteno. (c) Imagem esquemática do RA adsorvido sobre TiO_2 (110) funcionalizado. (d) Imagem de STM (microscópio de tunelamento) ($80 \times 80 \text{ nm}^2$) da monocamada de RA sobre TiO_2 (110) funcionalizado [48].

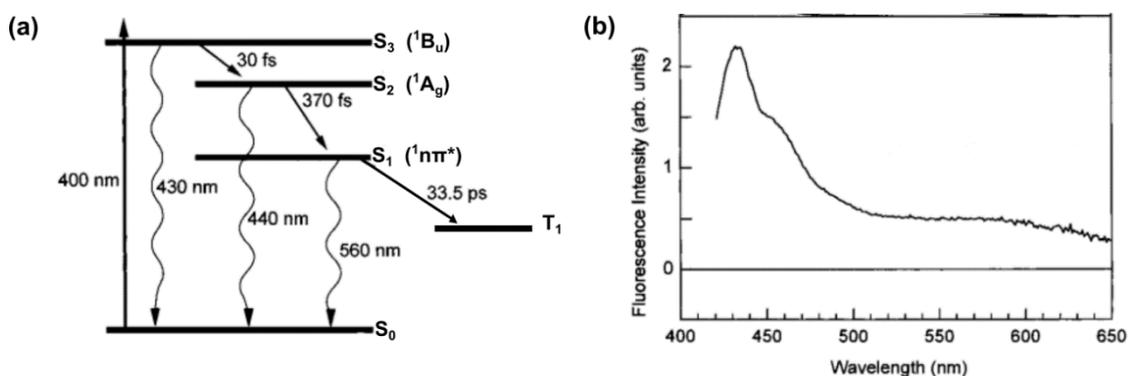


Figura 10. (a) Diagrama de energia do RA diluído em hexano com os respectivos tempos de decaimento do éxciton para cada transição assinalada pela seta reta. Os índices S_n ($n=0, \dots, 3$) e T_1 representam respectivamente os estados singletos e tripleto do RA. (b) Espectro de fotoluminescência da solução. Adaptado de [49].

1.4.1 Modelo teórico para os sistemas π -conjugados

Para entender melhor os processos ópticos no RA, partiremos do estudo dos polímeros conjugados já que a molécula de ácido retinóico pode ser contextualizada à classe desses materiais.

Polímeros são macromoléculas formadas a partir da repetição de unidades estruturais menores chamadas monômeros. Os monômeros são formados essencialmente por átomos de carbono que podem fazer ligação covalente, como por exemplo, com átomos de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. Os polímeros conjugados possuem alternância de ligações simples e duplas entre átomos consecutivos de carbono ao longo de toda a cadeia.

Nesses materiais, o tipo de hibridização é sp^2 . Assim, a condução é feita através dos estados π e π^* . O estado fundamental de uma molécula é o nível de energia mais alto ocupado e é chamado de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e, da mesma forma, o nível de energia do estado excitado é o orbital de menor energia desocupado e é chamado de LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A diferença de energia HOMO/ LUMO (ou seja, o *gap*) dos polímeros conjugados é da ordem de 2 a 3 eV, com suas absorções ocorrendo na região do visível e, portanto, justificando a grande aplicação desses materiais em dispositivos opto-eletrônicos.

Uma definição muito importante no estudo dos polímeros conjugados é o comprimento de conjugação. É denominado como comprimento de conjugação o número de monômeros que se repetem ao longo da cadeia polimérica até que haja uma ruptura. Essa quebra na conjugação pode ser gerada por torções, dobras na cadeia polimérica ou pela adição de grupos laterais. Por consequência, um sistema polimérico é composto de cadeias conjugadas de diferentes comprimentos de conjugação.

Podemos considerar que existe uma distribuição gaussiana de diferentes tamanhos de comprimento de conjugação no polímero para explicar os processos de recombinação radiativa e não radiativa desse semicondutor. O comprimento efetivo de conjugação de um polímero é uma média dos tamanhos diferentes de segmentos de conjugação [51-53]. Sendo assim, a cadeia polimérica é composta por segmentos conjugados separados por segmentos não conjugados ou por defeitos. Dessa forma, em distintas regiões

da cadeia polimérica, teremos diferentes interações entre os elétrons- π . Iremos, então, adotar o modelo teórico que faz analogia do tamanho do comprimento de conjugação do polímero com a largura de um poço quântico (veja Figura 11).

A Figura 11 ilustra o modelo onde elétrons estão confinados num poço quântico unidimensional tal que suas funções de onda devem satisfazer as condições de contorno impostas por um poço quântico. Logo, esses portadores de cargas assumem estados discretos de energia que dependem do comprimento do segmento conjugado. Então, podemos associar segmentos de menor conjugação com níveis energéticos mais altos e segmentos de maior conjugação com níveis energéticos mais baixos. Portanto, a existência de diferentes tamanhos de comprimentos de conjugação no polímero resulta num alargamento do espectro de absorção óptica desses materiais.

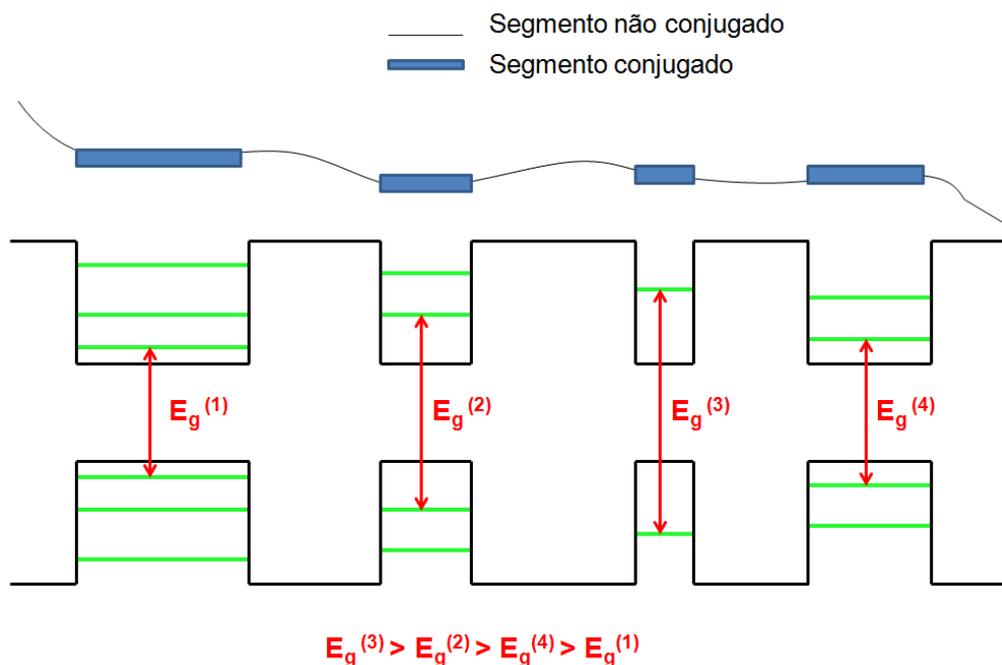


Figura 11. Nessa figura é possível observar que quanto maior é o comprimento de conjugação maior é a largura do poço e, conseqüentemente, menor é o gap de energia (E_g) entre o topo da banda de valência e o primeiro estado excitado da banda de condução [54].

1.4.1.1 Processos ópticos intramoleculares

A promoção eletrônica de uma molécula do estado fundamental para o estado excitado permite que a recombinação dos portadores de cargas seja de forma radioativa e não-radioativa. No caso dos polímeros, que são macromoléculas, os processos ópticos serão resultado de transições eletrônicas entre os estados π e π^* . Os processos radiativos e não-radiativos que ocorrem nessas moléculas se dividem em processos intramoleculares (dentro de uma mesma molécula) e intermoleculares (entre diferentes moléculas).

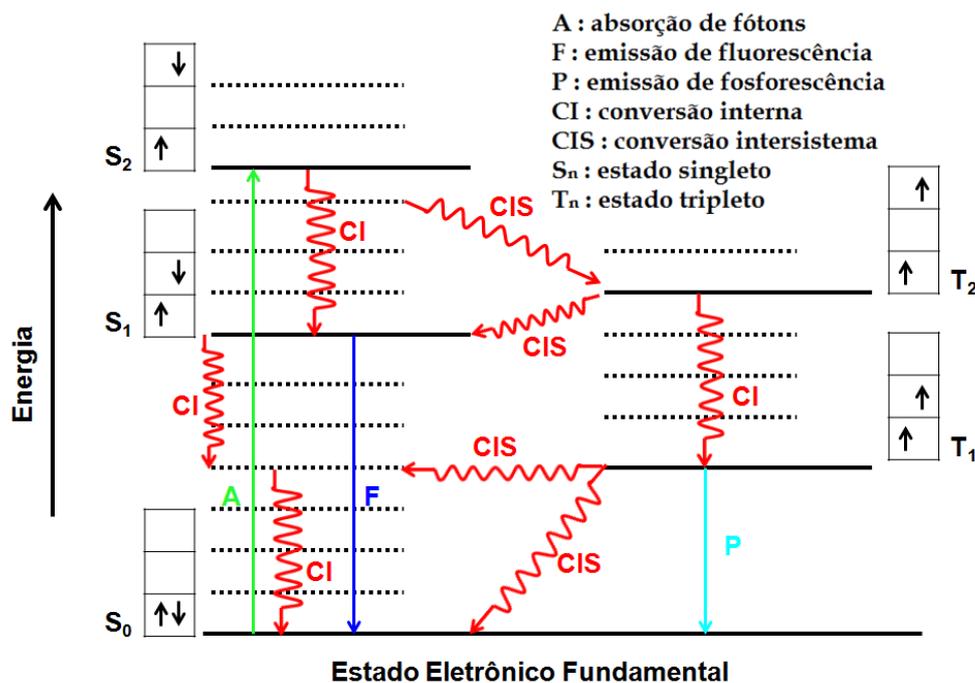


Figura 12. No diagrama de Jablonski acima estão representados os processos intramoleculares de uma molécula. As linhas sólidas referem-se aos níveis eletrônicos e as pontilhadas, aos modos vibracionais [54].

Iremos utilizar a notação S_n para designar estados singletos e T_n para os estados tripletos. Os valores possíveis de n são 0, 1, 2, 3, ..., de maneira que quando $n = 0$, a molécula está no estado eletrônico fundamental e quando

$n > 0$, ela está no estado excitado. Em geral, o estado eletrônico singlete é o estado fundamental (S_0) das moléculas [55]. Nessa configuração, os elétrons estão desemparelhados com spins opostos e, no caso do estado tripleto, os spins eletrônicos estão emparelhados. No processo de excitação de um elétron, deve haver conservação do spin, sendo assim, os estados excitados atingidos são necessariamente singletos (S_n), ou seja, os estados tripletos não são diretamente acessados. Os processos intramoleculares de uma molécula podem ser representados no diagrama de Jablonski [56, 57] como mostra na Figura 12.

Nos processos intramoleculares existe um acoplamento entre os estados eletrônicos e os estados vibracionais da cadeia. Logo, a recombinação dos éxcitons (portadores de carga) pode ser radiativa ou não-radiativa. Os estados singletos excitados (S_1, S_2, \dots, S_n) são obtidos após absorção de um fóton por um elétron inicialmente no estado fundamental singlete (S_0). Neste processo, um dos elétrons é deslocado para um orbital de maior energia, embora continuem desemparelhados. O processo de absorção óptica é extremamente rápido, chegando a ser da ordem de 10^{-15} s [56].

São chamados de conversão interna (CI) os processos não-radiativos de decaimento dos estados singletos excitados para o estado excitado S_1 , via emissão de fônons (ativação de modos vibracionais da molécula). Chegando o estado S_1 , o elétron pode voltar para o estado fundamental (S_0) via emissão de luz (fluorescência) ou via processos CI não-radiativos.

A transição direta do estado singlete S_0 para um estado tripleto excitado é proibida devida às regras de seleção de transições eletrônicas. Em sistemas onde o acoplamento spin-órbita é considerável, após diversas conversões internas, o elétron passa de um estado singlete excitado para um estado tripleto excitado por meio do cruzamento intersistema (CIS), havendo uma inversão do spin. Uma vez no estado tripleto, o retorno ao estado eletrônico fundamental é realizado através da fosforescência (seta P como indicada na

Figura 12). Devido a estas inúmeras transições extras até a emissão fosforescente, o éxciton tripleto tem um tempo de vida maior que o éxciton singleto.

Além disso, a emissão denominada fluorescência atrasada também pode ocorrer. Nesse caso, após sofrer o processo CIS do estado excitado vibrônico S_1 para o estado excitado vibrônico T_2 , esse elétron pode regressar novamente para o estado excitado singleto S_1 e em seguida, retornar ao estado fundamental via fluorescência (seta F na Figura 12) com um retardo de tempo considerável comparado com a fluorescência direta (que envolve apenas estados singletos). De maneira geral, na fluorescência direta (seta F como indicada na Figura 12) há somente o envolvimento de estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spins e o tempo de vida dos éxcitons varia de 10^{-9} a 10^{-7} s [56], enquanto que na fosforescência, a qual envolve estados eletrônicos de multiplicidades de spins diferentes, o tempo de vida dos éxcitons é maior, chegando na ordem de 10^{-3} s [56]. Os tempos de vida dos processos não-radiativos (ativação de fônons nas moléculas) são mais rápidos e variam de 10^{-14} a 10^{-10} s [56].

1.4.1.2 Processos ópticos intermoleculares

Até o momento discutimos processos em moléculas isoladas (intramoleculares). Sabemos que, em sistemas poliméricos, as interações entre moléculas vizinhas são consideráveis.

Há interações intermoleculares que permitem que haja transferência de energia excitônica (TEE) entre moléculas vizinhas. Os mecanismos Förster e Dexter são os mais empregados para abordar os efeitos das TEEs nas propriedades ópticas, principalmente em blendas poliméricas. O mecanismo Förster consiste de uma interação dipolo-dipolo de curto alcance entre uma molécula doadora e uma aceitadora. Para que ocorra uma TEE entre as

moléculas doadora e aceitadora, elas devem estar separadas por uma distância menor que o raio de Förster (R_0), que é a distância máxima entre as moléculas na qual a dissociação do éxciton doador e o processo de TEE tenham a mesma probabilidade de acontecer.

No mecanismo Dexter existe uma dupla troca de elétrons do doador e do aceitador [58, 59] e, ao contrário do mecanismo Förster, é necessário haver uma maior proximidade, já que envolve a sobreposição de orbitais de energia das moléculas interagentes. Nesse tipo de TEE, a separação máxima entre o doador e aceitador é da ordem de 10 Å.

Com base nas informações anteriores sobre os mecanismos Förster ou Dexter, uma molécula doadora excitada opticamente ou eletricamente pode transferir energia para uma molécula aceitadora no estado fundamental promovendo-a ao estado excitado. Então, essa molécula agora no estado excitado, pode ainda transferir energia para outra molécula aceitadora de maior comprimento de conjugação (menor gap de energia (veja Figura 11)) e assim sucessivamente. Chegará um momento em que a probabilidade de haver TEE será pequena e, logo, a molécula excitada no final do processo multi-TEE poderá recombinar radiativamente ou não-radiativamente para seu estado fundamental, como é exemplificado na Figura 13.

Outro ponto que deve ser explorado nas interações intermoleculares é a concentração de uma solução ou filme polimérico. Esse fator pode influenciar substancialmente nos espectros de emissão de uma amostra. Quando a concentração em uma solução é muito alta, é possível a formação de agregados no estado fundamental. Denominamos a interação intermolecular entre dois monômeros de dímero, entre três monômeros, de trímero, e assim sucessivamente. A Figura 14 ilustra interação denominada dímero.

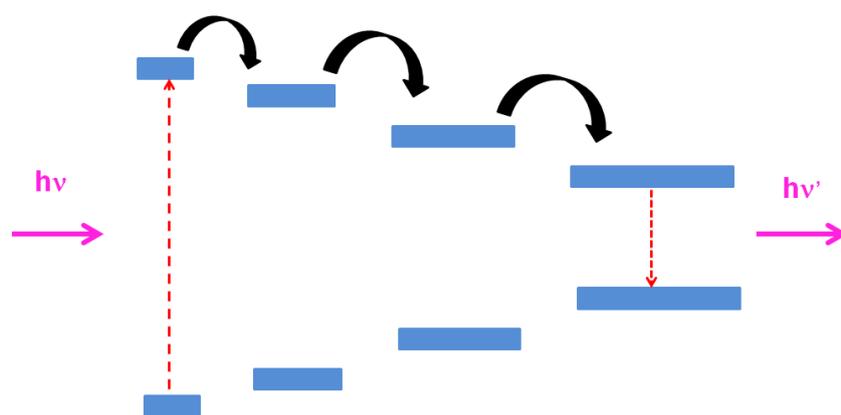


Figura 13. Ilustração da dinâmica da migração de energia entre diferentes tamanhos de segmentos conjugados num mesmo tipo de material. Entretanto, como explicado no texto, a primeira absorção pode ocorrer numa molécula doadora e as subsequentes TEEs para moléculas aceitadoras de maior conjugação na mesma cadeia polimérica, por interação intramolecular, provavelmente via mecanismo Dexter, ou para moléculas aceitadoras em diferentes cadeias poliméricas por interação intermolecular (Dexter ou Förster) [54].

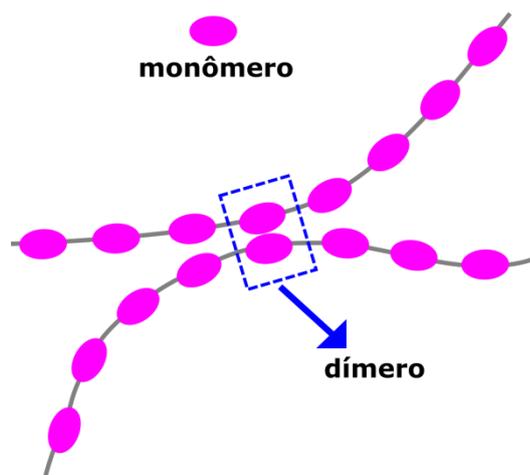


Figura 14. Ilustração da interação intermolecular entre dois monômeros (unidade fundamental do polímero que se repete ao longo da cadeia) gerando a espécie excitada denominada dímero.

Assim, a formação dessas entidades geram novas espécies. Essas espécies podem ser criadas através da interação ou ligação entre moléculas similares ou de monômeros unidos. Além disso, a interação das moléculas do polímero com o tipo de solvente utilizado pode favorecer o surgimento dessas

entidades. Os espectros de fotoluminescência e de absorção óptica de filmes ou soluções onde existe a formação de agregados, cujo comprimento de conjugação efetivo pode aumentar, apresentam bandas extras localizadas em comprimentos de ondas maiores, ou seja, na região do vermelho [60].

1.5 Referências do Capítulo 1

- [1] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 53, 1367 (1931).
- [2]<http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/hybrv18.swf>
- [3] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C.N. Lau, Nano Lett. 8, 902 (2008).
- [4] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar and J. Hone, Science, 321, 385 (2008).
- [5] G.M. Sipahi, I. Žutić, N. Atodiresei, R.K. Kawakami, and P. Lazić, J. Phys. Condens. Matter 26, 104204 (2014).
- [6] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, and a. K. Geim, Rev. Mod. Phys. 81, 109 (2009).
- [7] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press (1998).
- [8] B. Partoens and F.M. Peeters, Phys. Rev. B 74, 075404 (2006).
- [9] K.S. Novoselov, a K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I. V Grigorieva, S. V Dubonos and A. A. Firsov, Nature 438, 197 (2005).
- [10] C. Fantini, Dissertação de Mestrado - UFMG (2001).
- [11] S. Iijima, Nature 354, 56 (1991).
- [12] E. T.Thostenson and T. W.Chou, Advanced Materials 18, 2837 (2006).
- [13] Liu, I.Y. Phang, L. Shen, S.Y. Chow, and W.-D. Zhang, Macromolecules 37, 7214 (2004).

- [14] E.T. Thostenson and T. Chou, J. Phys. D. Appl. Phys. 35, L77 (2002).
- [15] E. Muñoz, D. S. Suh, S. Collins, M. Selvidge, A. B. Dalton, B. G. Kim, J. M. Razal, G. Ussery, A. G. Rinzler, M.T. Martínez and R. H. Baughman, Advanced Materials 17, 1064 (2005).
- [16] H. Peng, M. Jain, D.E. Peterson, Y. Zhu, and Q. Jia, Small 4, 1964 (2008).
- [17] P.J. Britto, K.S.V. Santhanam, and P.M. Ajayan, Bioelectrochemistry Bioenerg. 41, 121 (1996).
- [18] F. S. Hélio, Z. C. Pablo, Z. D. Sócrates and M.V.B. Pablo, Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica - Editora Livraria da Física, 240 (2002).
- [19] <http://aspiracoesquimicas.net/2012/05/grafeno-o-material-mais-fino-do-mundo.html/>
- [20] H.J. Dai, J.H. Hafner, A.G. Hinzler, D.T. Colbert and R.E. Smalley, Nature 384, 147 (1996).
- [21] J. Chen, M.A. Hamon, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, and R.C. Haddon, Science 282, 95 (1998).
- [22] Kaplan-Ashiri, E.J. Titus, and K. a Willets, ACS Nano 5, 1033 (2011).
- [23] <http://pubs.acs.org/cen/topstory/8127/8127notw3.html>
- [24] Y. Saito, K. Hamaguchi, R. Mizushima, S. Uemura, T. Nagasako, J. Yotani, and T. Shimojo, Appl. Surf. Sci. 146, 305 (1999).
- [25] A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, P. Nordlander, D.T. Colbert, R.E. Smalley, L. Lou, S.G. Kim, and D. Tomanek, Science 269, 1550 (1995).
- [26] A. M. Rao, D. Jacques, R.C. Haddon, W. Zhu, C. Bower, and S. Jin, Appl. Phys. Lett. 76, 3813 (2000).

- [27] Y. Saito and S. Uemura, *Carbon* 38, 169 (2000).
- [28] A. Jorio, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Topics in Appl. Phys.* 111 (2007).
- [29] W.A. de Heer, A. Ch telain, and D. Ugarte, *Science* 270, 1179 (1995).
- [30] Y. Saito, K. Hamaguchi, K. Hata, K. Uchida, Y. Tasaka, F. Ikazaki, M. Yumura, A. Kasuya, and Y. Nishina, *Nature* 389, 554 (1997).
- [31] M.S. Fuhrer, J. Nygard, L. Shih, M. Forero, Y.-G. Yoon, M.S.C. Mazzoni, H.J. Choi, J. Ihm, S.G. Louie, A. Zettl, and P.L. McEuen, *Science* 288, 494 (2000).
- [32] <http://coecs.ou.edu/Brian.P.Grady/nanotube.html>
- [33] G.G. Samsonidze, R. Saito, A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, A. Grüneis, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 3, 431 (2003).
- [34] M.S. Dresselhaus, *Nature* 391, 19 (1998).
- [35] P. Kim, T.W. Odom, J.-L. Huang, and C.M. Lieber, *Phys. Rev. Lett.* 82, 1225 (1999).
- [36] J.W. Mintmire and C.T. White, *Phys. Rev. Lett.* 81, 2506 (1998).
- [37] J.W.G. Wilder, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, and C. Dekker, *Nature* 391, 59 (1998).
- [38] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *J. Appl. Phys.* 73, 494 (1993).
- [39] P.O. Fritsch, *J. Am. Acad. Dermatol.* 27, S8 (1992).
- [40] T.R. Breitman, S.E. Selonick, and S.J. Collins, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 77, 2936 (1980).

- [41] S. Castaigne, C. Chomienne, M.T. Daniel, P. Ballerini, R. Berger, P. Fenaux et al, *Blood* 76,1704 (1990).
- [42] J. Yeom and Y.S. Nam, *Colloid Polym. Sci.* 290, 839 (2012).
- [43] L. Sereno, J. J. Silber, L. Otero, M. del Valle Bohorquez, A. L. Moore, T. A. Moore and D. Gust, *J. Phys. Chem.* 100, 814 (1996).
- [44] F. G. Gao, A. J. Bard and L. D. Kispert, *J. Photochem. Photobiol. A* 130, 49 (2000).
- [45] L. Zhang, J. Yang, L. Wang, G. Yang, and Y. Weng, *J. Phys. Chem. B* 107, 13688 (2003).
- [46] J. Xiang, F.S. Rondonuwu, Y. Kakitani, R. Fujii, Y. Watanabe, Y. Koyama, H. Nagae, Y. Yamano, and M. Ito, *J. Phys. Chem. B* 109, 17066 (2005).
- [47] Y.X. Weng, L. Li, Y. Liu, L. Wang, G.Z. Yang and J.Q. Sheng, *Chem. Phys. Lett.* 355, 294 (2002).
- [48] T. Ishibashi, H. Uetsuka, and H. Onishi, *J. Phys. Chem. B* 108, 17166 (2004).
- [49] I. Presiado, S. Shomer, Y. Erez, R. Gepshtein, N. Amdursky, and D. Huppert, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 258, 30 (2013).
- [50] S. Takeuchi and T. Tahara, *J. Phys. Chem. A* 101, 3052 (1997).
- [51] J. GUILLET, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters* 26, 243 (1988).
- [52] Hendrik-Jan Brouwer, Ph.D. thesis - University of Groningen, the Netherlands (1998).
- [53] T.W. Hagler, K. Pakbaz, K.F. Voss, and a J. Heeger, *Phys. Rev. B* 44, 8652 (1991).
- [54] K.A.S. Araújo, *Dissertação de Mestrado - UFMG* (2013).

[55]- W. Barford, *Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers*, Oxford Science Publications (2005).

[56]- F.A.C. Oliveira, *Dissertação de Mestrado – UFMG* (2005).

[57] R.H. Friend, Denton G.J., J.J.M. Halls, N.T. Harrison, A.B. Holmes, A. Kohler, A. Lux, S.C. Moratti, K. Pichler, N. Tessler, K. Towns and H.F. Wittmann, *Solid State Communications*. 102, 249 (1997).

[58] D. M. Roundhill, *Photochemistry and photophysics of metal complexes*, Plenum Press, (1994).

[59] D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21, 836 (1953).

[60] K.A.S. Araujo, P.S.S. Guimarães, L.A. Cury, L. Akcelrud, D. Sanvitto, M. De Giorgi, M. Valadares and H.D.R. Calado, *Org. Electron.* 13, 2843 (2012).

Capítulo 2

Técnicas e Métodos empregados

2.1 Microscopia de Varredura por Sonda (SPM)

A microscopia de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*) juntamente com a microscopia de varredura por tunelamento (STM - *Scanning Tunneling Microscopy*) fazem parte da família de microscópios de varredura por sonda (SPM - *Scanning Probe Microscopy*) que vêm se popularizando na ciência como poderosas técnicas de caracterização de superfícies de materiais em escalas muito pequenas (chegando a escalas atômicas). Em particular, por exemplo, podemos citar os Microscópios de Força Atômica (AFM), que podem ser usados em medidas de forças atrativas de van der Waals, forças eletrostáticas, magnéticas e até forças de atrito. Vale ressaltar ainda que diferente dos demais microscópios de varredura, o AFM não precisa de uma amostra condutora para fornecer informações morfológicas da mesma, o que aumenta o leque para o estudo de propriedades mecânicas de materiais em geral. Além disso, como foi discutido no Capítulo 1, a ponta da sonda do microscópio pode ser vastamente explorada como uma ferramenta importante na nanomanipulação, funcionalização [1,2] e litografia controlada por oxidação de materiais em escalas nanométricas.

Fundamentalmente, todas as técnicas de SPM monitoram a interação sonda-amostra durante a varredura. Sendo assim, a escolha do modo de operação do microscópio está diretamente relacionado ao tipo de interação sonda-amostra que se pretende medir. O modelo esquemático do funcionamento de um microscópio de varredura está representado na Figura 1. A amostra, que está sobre o piezoelétrico (scanner) que pode se movimentar nas direções xyz, é varrida pela sonda. Observe que o laser incidente na alavanca pode gerar um deslocamento no fotodetector sempre que a alavanca sofrer alguma deflexão devido a forças diversas de interação durante a varredura. Qualquer deslocamento dentro dos quatro quadrantes do fotodetector é convertido em sinal elétrico e usado pelo controlador (*feedback*) para controle da posição vertical da sonda. Esse processo é monitorado por um

computador (que serve como uma interface entre usuário e controlador) que movimenta o scanner, recebe os dados e os converte, formando a imagem da amostra.

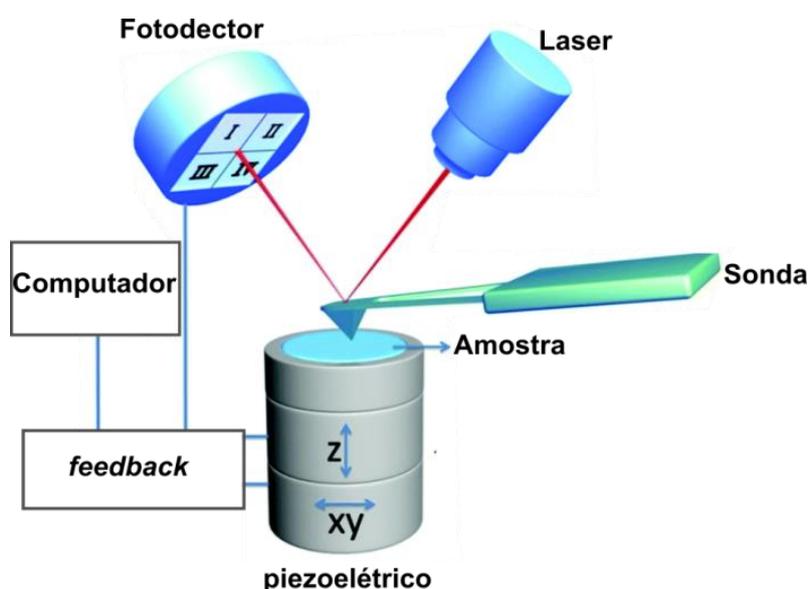


Figura 1. Modelo esquemático do microscópio de varredura por sonda. Figura adaptada da referência [3].

2.1.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica é uma das várias técnicas da família do SPM. O AFM se baseia nas forças de interação entre a ponta e a amostra. A sonda, um dos elementos desse microscópio (veja Figura 1), é composta por uma alavanca de largura e comprimento típicos de 30 e 200 μm , respectivamente e, em sua extremidade, por uma ponta extremamente fina com diâmetro em torno de 100 Å . Quando a sonda se aproxima da amostra, forças de interação surgem e, por consequência, a posição do laser varia no fotodetector. A medida que a amostra é varrida, as informações referentes aos deslocamentos do laser no fotodetector são enviadas ao computador e o sinal é convertido, por exemplo, em altura e assim, um mapa topográfico da amostra

é construído. Contudo, esse processo de conversão é demasiadamente complicado e o método mais utilizado na geração de imagens topográficas nesses microscópios é aquele em que se escolhe a força que se deseja aplicar na amostra e a mantém constante durante toda a varredura. Em outras palavras, determina-se um valor do sinal que deve ser permanentemente observado pelo fotodetector. Enquanto a sonda varre a amostra, o *feedback* ajusta a posição vertical da amostra, através do scanner piezoelétrico, a fim de manter o sinal no detector, ou a força na amostra, sempre inalterados. Nessa metodologia, a variação de altura no scanner corresponde exatamente à variação topográfica na amostra, isto é, o mapa da amostra é diretamente construído sem a necessidade da conversão do sinal do fotodetector.

O potencial usualmente adotado para descrever de maneira mais simplificada a interação ponta-amostra é o de Lennard-Jones [4]. Esse potencial é descrito por dois termos (veja a equação (1)): o primeiro é referente à interação repulsiva (devido o princípio de exclusão de Pauli) e o segundo, à interação atrativa (interação de van der Waals).

$$U(r) = 4U_0 \left[\left(\frac{R_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

onde U_0 é a profundidade do poço de potencial e R_0 é a distância de equilíbrio entre os átomos na qual o potencial é mínimo (U_0).

A medida que a sonda aproxima da amostra, forças atrativas começam a surgir, nesse cenário a força de van der Waals pode descrever bem a interação para distâncias $5\text{Å} \leq r \leq 100\text{Å}$ [5]. Lembrado que a separação inter-atômica é 5Å , para distâncias menores que essa, as funções de onda eletrônica do último átomo da ponta com a do primeiro átomo da superfície da amostra se sobrepõem, levando a uma repulsão gerada tanto por força de Coulomb ou pela exclusão de Pauli [6].

Os modos de operação do AFM são definidos a partir do caráter de interação da sonda e a amostra. A Figura 2 exemplifica a região de força de interação para os modos Não-Contato (NC), Contato Intermitente (CI) e Contato (C).

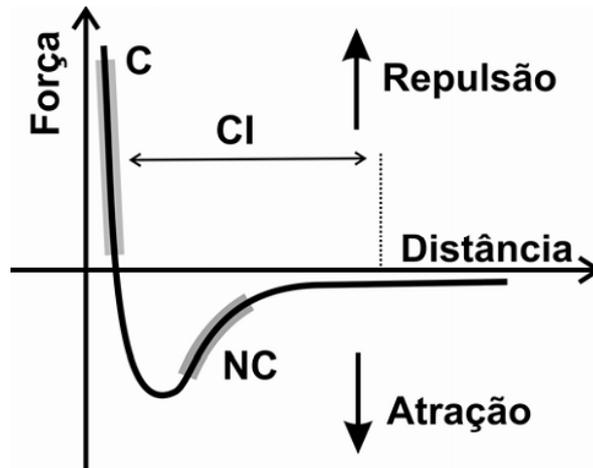


Figura 2. Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra ($F = -\partial U/\partial r$) em função da separação entre elas e sua relação com os modos de operação do AFM.

A sonda do AFM é composta pela alavanca mais a ponta que se encontra na extremidade inferior. A alavanca é elástica, permitindo a oscilação da mesma durante o processo de varredura. De maneira simplificada, o tipo de força entre a ponta e a amostra pode ser descrito pela força restauradora da Lei de Hooke:

$$F = k\Delta z \tag{2}$$

nesse contexto, k é a constante elástica da alavanca e Δz é o deslocamento sofrido pela ponta quando interage com a superfície da amostra. A constante elástica da alavanca depende do material que a compõe e de sua geometria. Como foi mostrado no esquema da Figura 1, o laser é incidido sobre a alavanca. Qualquer deflexão vertical (ou lateral) da sonda durante o processo

de varredura provoca um deslocamento do laser refletido no fotodetector. A diferença de intensidade luminosa que chega a cada quadrante é relacionada com a posição da sonda. A partir daí, por exemplo, é possível construir o mapa da topografia assim como a imagem de força lateral da amostra.

2.1.1.1 Modo Não-Contato

No modo não-contato, a sonda oscila com amplitudes muito pequenas em torno de 1 a 10 nm provando a região de força atrativa. A princípio, a sonda não toca a superfície da amostra, o que é uma vantagem no quesito preservação do conjunto sonda-amostra. O modo não-contato de operação é geralmente indicado para estudar amostras macias e viscoelásticas, já que as forças de interação são muito fracas ($\sim 10^{-12}\text{N}$) [7,8].

Em um ambiente fora do vácuo, a sonda oscila sobre a camada líquida de contaminação que se forma sobre a superfície da amostra e o sistema monitora a frequência de ressonância ou amplitude de oscilação da alavanca durante a varredura.

2.1.1.2 Modo Contato

No modo contato, a sonda trabalha, usualmente, no regime de interação repulsivo. As imagens obtidas são de altíssima resolução. Durante a varredura, a sonda desliza sobre a superfície da amostra acompanhando sua topografia e traçando seu perfil. Para tanto, as alavancas ideais utilizadas são relativamente macias (k varia de 0.01 a 1 N/m) para que as forças exercidas sejam baixas, proporcionando alta sensibilidade e prevenção a possíveis estragos a amostra.

Nesse modo, o método mais simples de operação consiste em manter a força entre a sonda e a amostra constante durante a varredura. Isso significa que a leitura no fotodetector será mantida igual a um valor pré-determinado

(*setpoint*) pelo operador, em outras palavras, a deflexão na sonda permanecerá constante. Dessa forma, num processo de varredura, o sistema de *feedback* irá variar a posição da amostra à medida que for necessário, através de deslocamentos verticais no scanner. Sempre que a força aumentar devido a uma elevação na superfície da amostra, o scanner irá abaixar a mesma e, para o caso da força diminuir devido a um vale, o scanner a erguerá, de modo que a força seja mantida constante [7,8]. Esse método de varredura é denominado *força constante* [7].

Além de deflexões na direção vertical, a sonda em contato também experimenta forças laterais que causam torção na alavanca. Em particular, essas forças são relativamente úteis no estudo de superfícies que não apresentam grandes variações na topografia, mas apresentam variação em sua composição ou estruturação. Dentro desse contexto, é importante notar que deflexões na direção vertical causam um deslocamento no posicionamento do laser entre os quadrantes superior e inferior do fotodetector e no caso de torções da alavanca, o que se tem são deslocamentos entre as metades direitas e esquerdas dos quadrantes.

No AFM, é possível tanto o monitoramento quanto a aquisição de imagens de diferentes canais de sinais simultaneamente, sem prejudicar o processo de varredura da amostra. No modo contato, por exemplo, além da imagem de topografia, é muito interessante a de força de atrito (ou força lateral), pois esta pode revelar a organização molecular ou atômica da superfície em estudo.

Além da força de atrito, as forças capilares exercidas por uma fina camada de água, geralmente presente na superfície das amostras, são extremamente importantes no modo contato de operação. Essas forças possuem caráter fortemente atrativo e chegam da ordem de 10^{-8}N [7,8].

2.1.1.3 Modo Contato Intermitente

No modo contato Intermitente, a sonda oscila sobre a superfície da amostra tocando-a periodicamente. Esse modo, também popularmente conhecido como *Tapping*, oferece as vantagens dos modos não-contato e contato. Nesse caso, como a sonda toca periodicamente a amostra e a movimentação da mesma é sobre o ar, são mantidas tanto altas resoluções ($\sim 1\text{nm}$) quanto a prevenção de deformações ou estragos a ponta e a amostra. Basicamente, a sonda experimenta o regime atrativo e o repulsivo periodicamente, como exemplificado na Figura 4.

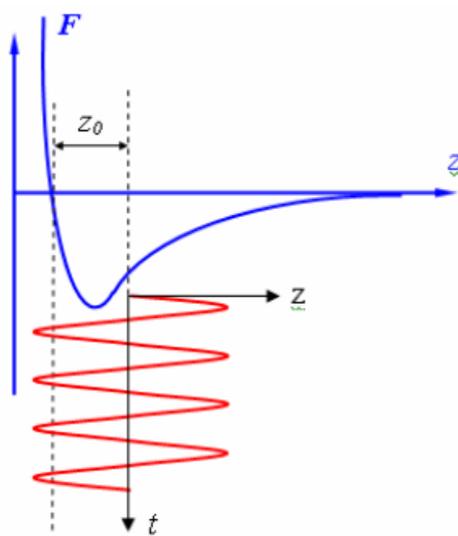


Figura 4. No modo Contato Intermitente, a sonda periodicamente sai e entra no regime de interação de forças atrativa e repulsivas durante a varredura [7].

No modo contato intermitente, o controlador monitora a frequência de ressonância e a amplitude de oscilação da sonda. Durante a varredura, a frequência de oscilação é mantida constante pelo oscilador piezoelétrico que está acoplado à base da sonda. O sinal da amplitude de oscilação da sonda pré-definida (setpoint) também é mantida fixa no fotodetector. Contudo, mudanças na topografia da amostra, como por exemplo, uma região mais baixa

ou mais elevada, fazem com que a amplitude de oscilação da sonda aumente ou diminua, respectivamente. Assim, para manter constante a amplitude de oscilação refletida no fotodetector, o sistema de *feedback* do microscópio eleva ou abaixa a posição da amostra em relação a sonda através do scanner piezoelétrico. Dessa forma, os movimentos do scanner necessários para manter a amplitude de oscilação da sonda constante relacionam-se diretamente com a topografia da amostra [7,8].

Outro canal interessante que pode ser adquirido simultaneamente com o da topografia é o da fase. Assim como a amplitude de oscilação é mantida constante durante a varredura, a frequência de oscilação também o é. No entanto, como a interação sonda-amostra pode ser diferente para partes da amostra com distintas composições, a frequência de oscilação irá variar. Desta forma, o ângulo de fase φ , que está diretamente relacionado com a frequência (essa relação se encontra ao resolver a equação de movimento de um oscilador harmônico amortecido forçado para a sonda), medido em regiões que interagem de formas diferentes com a sonda será diferente, possibilitando usar este sinal para identificar as regiões distintas da amostra. No caso de amostras topograficamente planas, esse canal é essencialmente útil para identificar domínios de materiais diferentes. Muitos modelos teóricos associam a diferença no ângulo da fase observado durante a varredura com as propriedades mecânicas e elásticas da amostra ou, em geral, com a dissipação de energia [9].

2.1.2 Microscopia de Força Elétrica (EFM)

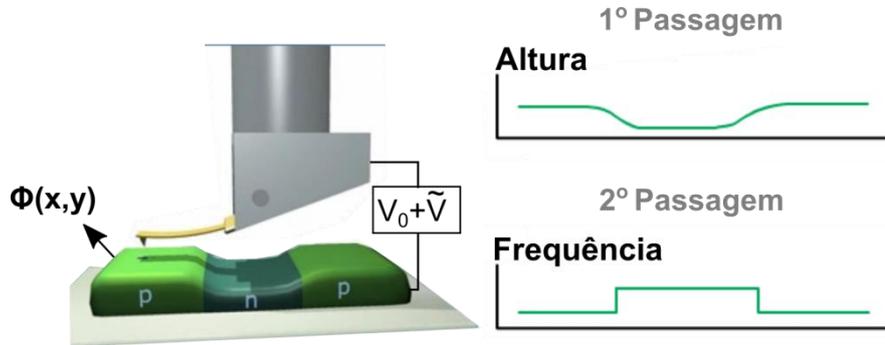


Figura 5. Funcionamento da técnica de Microscopia de Força Elétrica (EFM). Adaptada de [10].

No sistema de medida de Microscopia de Força Elétrica (EFM – *Electric Force Microscopy*) a sonda, a alavanca e o substrato da amostra devem ser condutores. Nessa técnica são estudadas interações eletrostáticas entre a ponta-amostra através de duas passagens: na primeira, a sonda varre a amostra no modo *tapping* e um mapa topográfico é gravado; para a segunda passagem a sonda é levantada em relação à superfície e uma diferença de potencial variável é aplicada ($V_0 + V_1 \sin \omega t$) entre a ponta e a amostra, gerando um deslocamento na frequência (ou fase) da sonda que é, então, medido.

Entre os vários regimes e distâncias que a sonda pode varrer a amostra na segunda passagem, será descrito aquele que foi utilizado nas medidas realizadas neste trabalho. Para o regime dinâmico, o controlador monitora a amplitude de oscilação e a distância ponta-amostra é geralmente maior que 50nm. Nesse caso, a amplitude de oscilação é pequena comparada a separação entre a sonda e a superfície, permitindo uma extração relativamente fácil, a partir dos dados experimentais, do gradiente de força (para a alavanca movimentada mecanicamente) ou da força (para a alavanca movimentada eletrostaticamente) [7]. Para medidas de natureza elétrica, é importante que a sonda esteja dentro dessa faixa de distância da superfície da amostra, pois

mais próxima que isso, as interações de van der Waals dominam sobre as de força elétrica [7].

Como já discutido nas seções anteriores, o tipo de força entre a ponta e a amostra pode ser descrito pela força restauradora. Considerando a alavanca com uma constante elástica k , a frequência natural de oscilação ω_0 pode ser determinada por

$$\omega_0 = c(m)\sqrt{k} \quad (4)$$

onde $c(m)$ é uma grandeza que depende da massa e da geometria do corpo. Se considerarmos um gradiente de força ($\partial F_z/\partial z$) atuando da direção de oscilação da alavanca, o valor efetivo de k fica reduzido e ocorre uma mudança de frequência de oscilação da sonda [7]. Isto é,

$$k' = k - \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad (5)$$

A variação de frequência de oscilação $\Delta\omega$ produzida pela força variável F_z será:

$$\begin{aligned} \Delta\omega &= \omega' - \omega_0 \\ &= c(m) \left(\sqrt{k - \frac{\partial F_z}{\partial z}} - \sqrt{k} \right) \\ &= c(m)\sqrt{k} \left(\sqrt{1 - \frac{1}{k} \frac{\partial F_z}{\partial z}} - 1 \right) \end{aligned} \quad (6)$$

No limite $\partial F_z/\partial z \ll k$, usando a expansão em série de Taylor, podemos aproximar $\Delta\omega$ para:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad (7)$$

Podemos tratar o sistema ponta-amostra como um capacitor. A eventual carga permanente na superfície (q) induz uma carga $q_s = -q + CV$ na ponta condutora (para uma aproximação plano esfera). Dessa forma, a força F_z na direção de oscilação é:

$$F_z = \frac{qq_s}{4\pi\epsilon_0 z^2} - \frac{1}{2} V^2 \frac{\partial C(z)}{\partial z}$$

$$= -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 z^2} + \frac{qCV}{4\pi\epsilon_0 z^2} - \frac{1}{2}V^2 \frac{\partial C(z)}{\partial z} \quad (8)$$

onde ϵ_0 a permissividade elétrica, $C(z)$ a capacitância do sistema, z a distância ponta-amostra e V , a diferença de potencial ponta-amostra ($V = V_0 + V_1 \sin \omega t - \Phi(x, y)$, sendo $\Phi(x, y)$ o potencial da superfície ponta-amostra) [7]. Assim, calculando o gradiente de F_z da equação (8) e levando na equação (7), chegamos à variação de frequência $\Delta\omega$ da oscilação da alavanca:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \left[\frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 z^3} + \frac{qV}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\partial C/\partial z}{z^2} - \frac{2C}{z^3} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} V^2 \right] \quad (9)$$

A relação direta entre o sinal medido na imagem de EFM ($\Delta\omega$) e a carga na superfície da amostra é uma importante informação que será explorada em um dos trabalhos dessa tese que envolveu a determinação da densidade de carga superficial nos nanotubos de carbono.

2.1.3 Microscopia de Potencial de Superfície (SKPM)

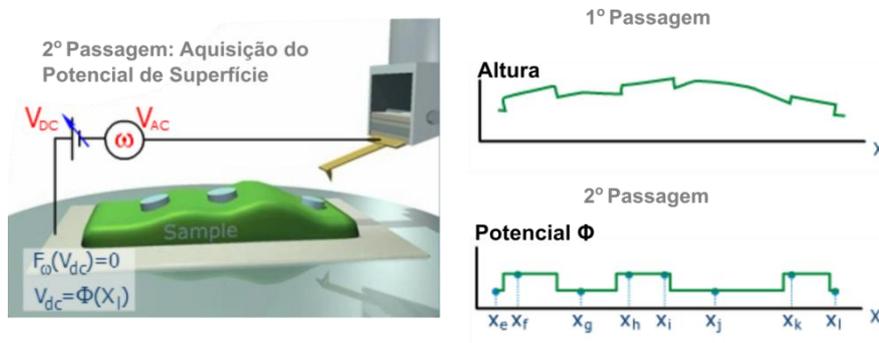


Figura 6. Funcionamento da técnica de Microscopia de Potencial de Superfície (SKPM). Adaptada de [11].

Na técnica de microscopia de Potencial de Superfície (SKPM - *Scanning Kelvin Probe Microscopy*), o potencial de superfície $\Phi(x, y)$ da amostra pode ser medido. Assim como no EFM, no SKPM, a varredura é feita em duas passagens. Na primeira, o perfil topográfico da amostra é gravado e na segunda, a imagem do potencial de superfície. Novamente, de maneira

análoga, na segunda passagem, a sonda e a amostra são afastadas para que seja realizada a medida elétrica. Nesse estágio, a alavanca é posta para vibrar eletricamente através de duas componentes de tensões, uma contínua e outra senoidal ($V_{Tip} = V_0 + V_1 \sin \omega t$), aplicadas à ponta. Dessa forma, a diferença de potencial ponta-amostra será $V = V_0 + V_1 \sin \omega t - \Phi(x, y)$. Para simplificar, podemos supor inicialmente que não existe nenhuma carga superficial permanente na amostra [7]. Assim, a equação (8) se reduz a:

$$F_z = -\frac{1}{2} V^2 \frac{\partial C(z)}{\partial z} \quad (10)$$

Substituindo V em (10):

$$F_z = \left\{ -\frac{1}{2} [V_0 - \Phi(x, y)]^2 - [V_0 - \Phi(x, y)] V_1 \sin \omega t - \frac{1}{4} V_1^2 (1 - \cos 2\omega t) \right\} \frac{\partial C(z)}{\partial z} \quad (11)$$

Através da equação (11), percebe-se que a componente da força elétrica de interação ponta-amostra é composta por três principais termos:

$$F_{z(\omega=0)} = \left\{ -\frac{1}{2} [V_0 - \Phi(x, y)]^2 - \frac{1}{4} V_1^2 \right\} \frac{\partial C(z)}{\partial z} \quad (12)$$

$$F_{z(\omega)} = \left\{ -[V_0 - \Phi(x, y)] V_1 \sin \omega t \right\} \frac{\partial C(z)}{\partial z} \quad (13)$$

$$F_{z(2\omega)} = \left\{ \frac{1}{4} V_1^2 \cos 2\omega t \right\} \frac{\partial C(z)}{\partial z} \quad (14)$$

Basicamente, no SKPM, durante a segunda passagem, o *feedback* muda o valor de V_0 até que a força $F_{z(\omega)}$ seja nula (equação (13)), isto é, até que $V_0 = \Phi(x)$. Sendo assim, mapeando as mudanças em V_0 , conseqüentemente a distribuição do potencial $\Phi(x)$ ao longo da superfície da amostra é construída.

2.2 Fotoluminescência

Pensando no contexto de moléculas poliméricas, podemos dizer que as transições eletrônicas entre diferentes níveis de energia estão consideravelmente acopladas com os modos vibracionais. Na Figura 7 está representado o estado fundamental (S_{0m}) e excitado (S_{1m}) de uma molécula em função da coordenada de configuração Q . Os modos vibracionais serão endereçados pelos índices m .

A promoção de um elétron do estado S_{0m} para o estado S_{1m} ocorre através da absorção de energia. No estado excitado $S_{11,12}$, esse portador de carga pode sofrer sucessivos decaimentos não-radiativos para o estado vibracional excitado S_{10} . Finalmente, a transição do nível mais baixo excitado S_{10} para qualquer nível do estado vibracional fundamental envolverá a emissão de luz.

As diferentes transições possíveis entre o estado fundamental e excitado proporcionam uma estrutura vibrônica tanto nos espectros de absorção óptica e de emissão. Os picos ou “ombros” com maior intensidade nos espectros são oriundos de transições que possuem maior probabilidade de ocorrerem. Ainda que praticamente todos os seguimentos de conjugação participem da absorção [12], devido aos processos de transferência de energia entre segmentos de comprimento de conjugação diferentes (Figura 13 do Capítulo 1), apenas segmentos maiores irão contribuir na fotoluminescência de um polímero, assim, o espectro de emissão apresenta uma característica vibracional mais bem resolvida comparada com o espectro de absorção (veja Figura 7).

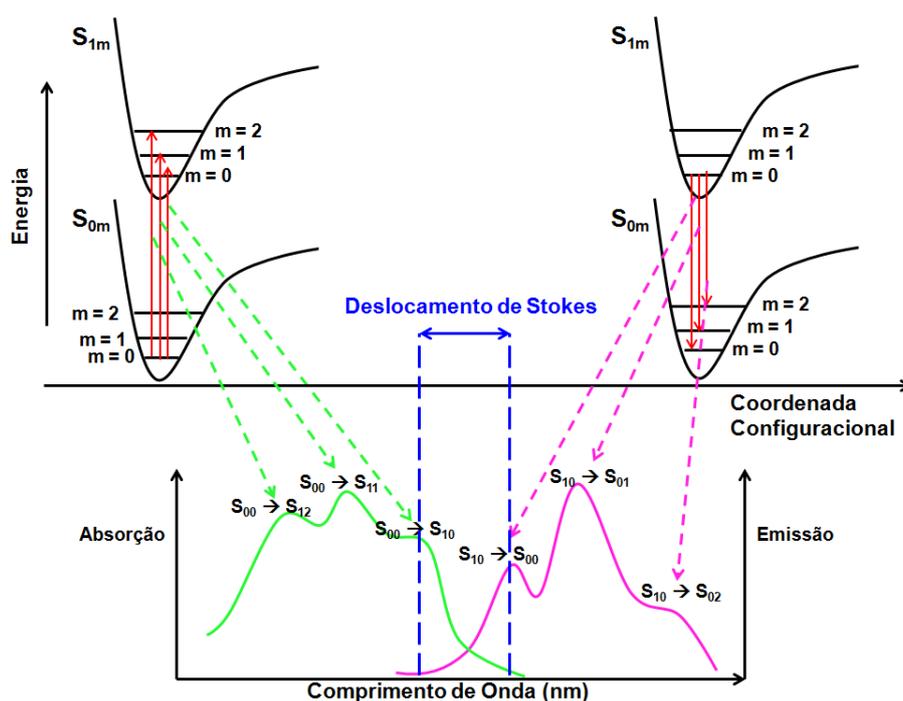


Figura 7. No diagrama de Franck-Condon está representado do lado esquerdo o processo de absorção, do lado direito o processo de emissão de uma molécula e respectivamente logo abaixo, os espectros associados [13].

Um dos fatores que geram o deslocamento de Stokes é o efeito resultante da rápida relaxação da espécie excitada para níveis vibracionais mais baixos a partir S_1 . A esse efeito são somadas ainda as interações específicas entre o solvente e a molécula, formação de complexos, além da transferência de energia [14] que podem estar juntos contribuindo para o deslocamento. Sendo assim, essas inúmeras possíveis perdas de energia existentes no sistema fazem com que não haja uma sobreposição perfeita entre o espectro de absorção e emissão de uma dada molécula.

Os espectros de fotoluminescência no estado estacionário da monocamada de Ácido Retinóico (RA) foram obtidos utilizando o laser pulsado de Nd: YAG, na linha 355nm. Essas medidas foram realizadas em diferentes temperaturas usando gás de He em um criostato de imersão. A montagem básica das medidas está ilustrada na Figura 8. O laser incide (não focalizado) a

45° com a normal da superfície da amostra. A luz espalhada (que compõe tanto por luz do laser quanto pela luminescência da amostra) é colimada por uma lente convergente na entrada do monocromador e o espectro é monitorado pela tela do computador.

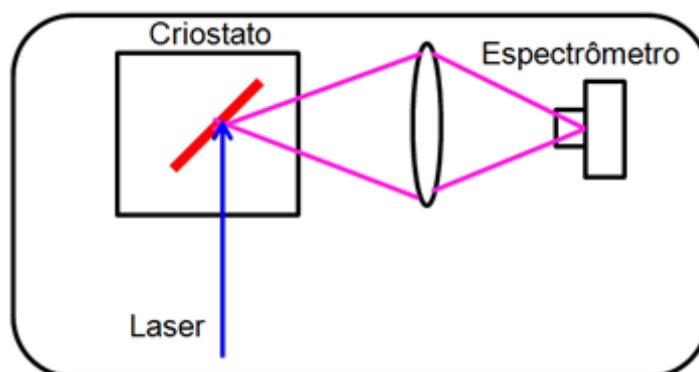


Figura 8. Esquema da montagem de fotoluminescência vista por cima para a geometria de coleta a 45° [13].

2.3 Espectroscopia Raman

A radiação eletromagnética interagente com um material pode ser espalhada de modo elástico ou inelástico. No espalhamento elástico, denominado Rayleigh, a luz emitida pelo material tem a mesma energia da luz incidente. Por outro lado, no caso inelástico, a luz espalhada possui energia maior ou menor que a da luz incidente. Esse último fenômeno, batizado de espalhamento Raman, foi observado pelo cientista indiano Chandrasekhara Venkata Raman, ganhador do prêmio Nobel de Física em 1930 por seu trabalho sobre espalhamento da luz [15].

O espalhamento Raman pode ser descrito a partir da teoria eletromagnética clássica. Considerando um sistema isotrópico, o campo elétrico \vec{E} , da radiação incidente, induz um momento de dipolo elétrico \vec{P} no material:

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (15)$$

onde χ é a susceptibilidade elétrica do meio [16].

Sendo ω_i a frequência da luz incidente, ω_0 e \vec{q} respectivamente a frequência de vibração e o momento do fônon, o campo elétrico do fóton incidente e a coordenada generalizada Q de um determinado modo normal de vibração do material é dada por:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (16)$$

$$Q(\vec{r}, t) = Q_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) \quad (17)$$

Assim, a vibração da rede do material irá modular a susceptibilidade elétrica em torno da coordenada generalizada Q [16]. Ainda, como a amplitude de deslocamento Q_0 é muito menor que o parâmetro de rede, χ pode ser expandido numa série de Taylor:

$$\chi = \chi_0 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q(\vec{r}, t) + \mathcal{O}^2 \quad (18)$$

Considerando termos de até primeira ordem, a polarização será:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \left[\chi_0 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q(\vec{r}, t) \right] \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (19)$$

Usando a identidade trigonométrica $2 \cos(a) \cos(b) = \cos(a + b) + \cos(a - b)$, chegamos a:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \chi_0 \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q_0 \vec{E}_0 \{ \cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \omega_0)t] + \cos[(\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \omega_0)t] \} \quad (20)$$

O primeiro termo da equação (20) corresponde ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico). Seguidamente, o segundo termo tem a componente anti-Stokes ($\omega_0 + \omega$) e Stokes ($\omega_0 - \omega$) do espalhamento Raman. É importante notar que o espalhamento Raman ocorrerá somente se $(\partial \chi / \partial Q)_{Q=0} \neq 0$, isto é, dever haver variação da susceptibilidade elétrica com o pequeno deslocamento da coordenada Q em torno da posição de equilíbrio

[17]. Dessa forma, o espectro Raman é, portanto, formado de picos cujas distâncias ao pico do espalhamento elástico (energia de excitação) correspondem às frequências dos modos normais de vibração do material (veja Figura 9).

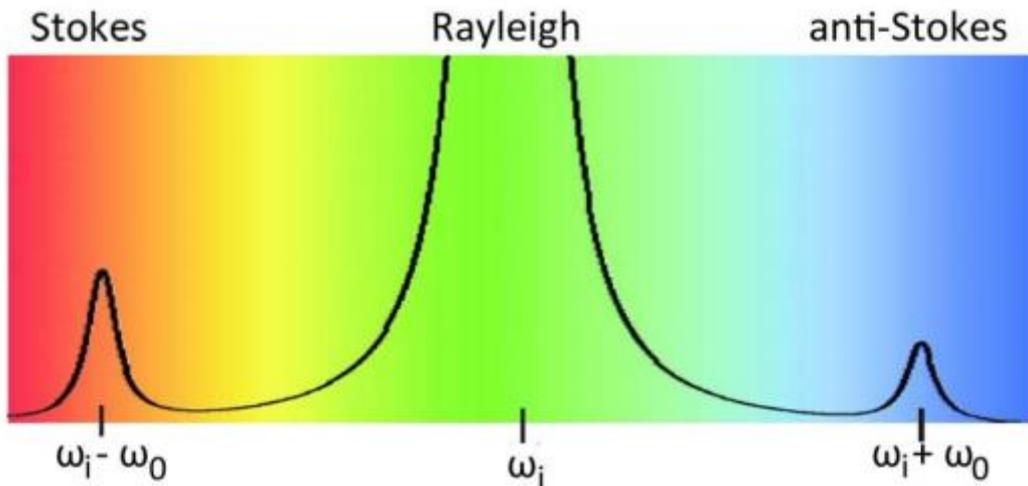


Figura 9. Esquema mostrando o espalhamento Rayleigh (elástico) e o espalhamento Raman (inelástico).

A lei da conservação da energia e momento deve ser obedecida no final do processo como um todo. Sendo assim, considerando fótons, inicialmente com energias e momentos E_i e \vec{k}_i , temos que (para processos de primeira ordem):

$$E_f = E_i \pm E_q \quad (21)$$

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i \pm \vec{q} \quad (22)$$

Em que E_f e \vec{k}_f , são, respectivamente, a energia e momento do fóton espalhado e E_q e \vec{q} , a energia e momento do fônon [16].

De acordo com as equações (21) e (22), o fóton pode tanto ganhar energia no processo de aniquilação (sinal +) quanto perder energia e criar um fônon (sinal -) no espalhamento Raman (veja Figura 10).

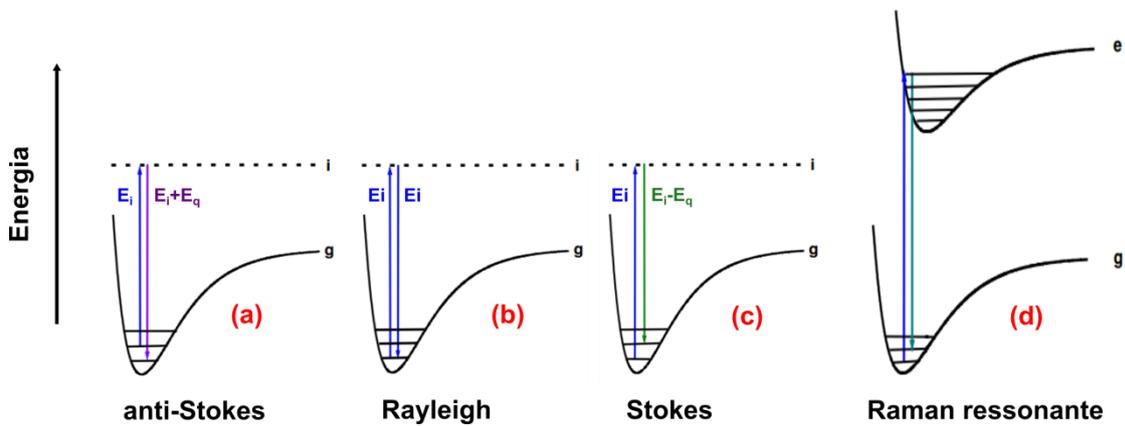


Figura 10. (a)-(d) Esquema ilustrando o espalhamento Raman. Observe que no processo anti-Stokes houve a aniquilação de um fônon e no Stokes, a criação. (d) Ilustração do efeito Raman ressonante. Figura adaptada de [18].

No processo de absorção do fóton incidente, se a energia não for suficiente para o elétron ir para um estado excitado, este ocupa um nível virtual imediatamente antes de retornar a um dos níveis do estado fundamental via emissão de fóton e (ou não) criação de fônon. Por outro lado, se a energia da radiação incidente é suficiente para levar o elétron de um estado da banda de valência para outro na banda de condução, a probabilidade do processo de espalhamento Raman acontecer aumenta significativamente. Esse efeito é denominado Raman ressonante [16].

2.3.1 Espectroscopia Raman no Grafeno

A espectroscopia Raman tem se tornado uma das ferramentas fundamentais no estudo de propriedades eletrônicas e vibracionais de nanoestruturas de carbono. As principais bandas do espectro Raman do grafeno são: G, 2D e D.

A banda G, que está relacionada ao modo de estiramento da ligação C-C (em torno de 1580cm^{-1}), está presente no espectro Raman de todos os sistemas de carbono sp^2 [19]. Ela é originada de fônons no centro da primeira

zona de Brillouin (ponto Γ) [20,21]. Essa banda é sensível à dopagem, sendo possível monitorar mudanças em sua largura e até *shift* de frequência quando em presença de cargas [19].

A banda 2D, também conhecida como G' , é encontrada em torno de 2700cm^{-1} . Ela é uma banda dispersiva e intensa (no espectro Raman) oriunda de um processo de segunda ordem envolvendo dois fônons próximos ao ponto K. Esta banda também é sensível à dopagem do grafeno. Experimentalmente, a banda 2D pode ser usada para determinar o número de camadas do grafite (grafeno multicamadas) [22]. Por exemplo, para uma monocamada de grafeno, o pico é ajustável por uma única lorentziana e, para uma bicamada, por quatro [22,23].

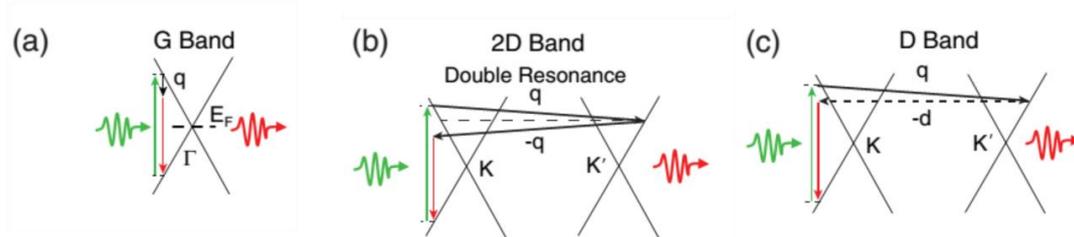


Figura 11. Alguns processos que originam bandas no espectro Raman do grafeno. (a) Banda G se originando de um processo de primeira ordem; (b) banda 2D originada de um processo de segunda ordem envolvendo dois fônons e (c) banda D, resultante de um processo que envolve espalhamento por um defeito (seta pontilhada). Figura adaptada de [19].

Localizada aproximadamente em 1350cm^{-1} (para energia de excitação de 2.41eV [24]), a banda D está associada a defeitos de desordem e quebra de simetria da rede hexagonal do grafeno. Trata-se de uma banda dispersiva resultante de um processo de segunda ordem envolvendo um fônon (perto do ponto K) e um defeito. Sua intensidade pode ser usada para quantificar a desordem [18]. Além dessa, ainda existe outra banda associada à presença de defeitos: a banda D' ($\sim 1620\text{cm}^{-1}$).

No capítulo 4, a espectroscopia Raman foi uma ferramenta fundamental para a detecção de uma possível dopagem do grafeno quando decorado com monocamadas auto-construídas de Ácido Retinóico. As bandas G e 2D são ambas comumente influenciadas na presença de concentração de cargas. Nesse cenário, outro observável importante é a mudança na razão das intensidades relativa da banda G pela 2D [19]. As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas com o laser de argônio na linha 488nm.

2.4 Cálculos por primeiros princípios

A solução de Hamiltonianos de sistemas como sólidos e moléculas nos quais existem de centenas ou até milhares de elétrons pode gerar um custo computacional muito grande. Nesse contexto, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density functional theory*), no formalismo de Kohn-Sham, tem sido um dos métodos mais empregados e capaz de alargar as fronteiras da física na determinação da estrutura eletrônica.

Nas próximas subseções serão apresentadas, de maneira sucinta, algumas aproximações que são usualmente adotadas em estudos de propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas quânticos de muitas partículas. Tais aproximações (baseadas na DFT) são implementadas pelo método *ab initio* (teoria de primeiros princípios) [25]. Baseando-se nessa teoria, os cálculos são executados pelo programa computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) que fornece a estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de moléculas e sólidos [26].

2.4.1 Sistemas de Muitos Corpos

A equação de Schrödinger, independente do tempo, que descreve a dinâmica de um sistema quântico com N elétrons interagentes num sólido é:

$$\mathcal{H}\psi(\vec{\omega}_1, \dots, \vec{\omega}_N) = E\psi(\vec{\omega}_1, \dots, \vec{\omega}_N) \quad (23)$$

onde o conjunto de variáveis $\{\omega_i\}$ representa o conjunto $\{\vec{r}_i, \vec{\sigma}_i\}$ de variáveis espaciais e de spin. Vale ressaltar que a função de onda total do sistema quântico, $\Psi(\vec{\omega}_1, \dots, \vec{\omega}_N, t) = \psi(\vec{\omega}_1, \dots, \vec{\omega}_N)\exp(-iEt/\hbar)$, deve ser normalizável e anti-simétrica sob a permutação das variáveis de dois elétrons a fim de obedecer ao Princípio de Exclusão de Pauli.

O hamiltoniano não relativístico, \mathcal{H} , é dado por:

$$\mathcal{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (24)$$

em que \hat{T}_e e \hat{T}_n são os operadores energia cinética dos elétrons e núcleos, \hat{V}_{en} , o operador energia potencial que os elétrons experimentam devido a presença dos núcleos e, \hat{V}_{ee} e \hat{V}_{nn} , respectivamente, os operadores energia potencial repulsiva elétron-elétron e núcleo-núcleo.

Visando facilitar a determinação da função de onda desse sistema quântico complexo, uma primeira aproximação que se utiliza é a aproximação de Born-Oppenheimer: partindo do princípio que os elétrons se movimentam muito mais rápido que os núcleos, estes últimos podem ser considerados fixos. Nessa aproximação, os elétrons se acomodam instantaneamente ao movimento nuclear e ocupam sempre o estado fundamental. Como resultado, a energia cinética dos núcleos (\hat{T}_n) se torna nula e, a repulsão núcleo-núcleo (\hat{V}_{nn}), constante. O hamiltoniano resultante será puramente eletrônico e a função de onda encontrada depende explicitamente das coordenadas eletrônicas. Contudo, resolver o problema levando em conta todas as coordenadas dos elétrons ainda continua extremamente custoso [27,28].

2.4.2 Teorema de Hohenberg-Kohn

Em 1964, W. Kohn e P. Hohenberg propuseram uma nova grandeza que reformulou o tratamento de problemas complexos de sistemas quânticos com muitos elétrons. A chamada densidade eletrônica, $n(\vec{r})$, é uma função tridimensional do estado fundamental que contém toda a informação relevante do sistema [29]. Ao invés de trabalhar com a função de onda de cada componente, toda informação referente aos átomos, moléculas ou sólidos está relacionada com a densidade de elétrons do sistema. Além disso, todas as observáveis são unicamente determinadas por $n(\vec{r})$, ou seja, são funcionais da densidade. A densidade eletrônica é dada por:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \quad (25)$$

A DFT é baseada em dois importantes teoremas conhecidos como Teoremas de Hohenberg-Kohn:

Teorema 1: para qualquer sistema de partículas interagentes, o potencial externo é determinado unicamente, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica do estado fundamental.

Teorema 2: um funcional para a energia em termos da densidade pode ser definido, válido para qualquer potencial externo. A energia do estado fundamental é o mínimo global deste funcional e a densidade $n(\vec{r})$ que minimiza o funcional é a densidade do estado fundamental.

2.4.3 Formalismo de Kohn-Sham

Como a energia do estado fundamental de um sistema é um funcional único da densidade eletrônica, podemos escrevê-la, então, como $E = E[n]$. Dessa forma, pode-se estabelecer um princípio variacional para o funcional energia no qual o mínimo de $E[n]$ ocorre para o valor correto de $n(\vec{r})$, para um

sistema fixo de partículas. Para obter as equações que descrevem o estado fundamental do sistema, basta resolver $\frac{\delta E[n]}{\delta n} = 0$ com a restrição $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$.

A determinação da forma analítica dos funcionais não é algo trivial. Apesar disso, W. Kohn e L. Sham sugeriram um potencial, conhecido como potencial de Kohn-Sham (v_{KS}), no qual elétrons “reais” são substituídos por elétrons “efetivos” com a mesma densidade total, movendo-se como partículas independentes [30]. O funcional $E[n]$ é construído, portanto, para um sistema fictício de partículas não interagentes. O potencial de Kohn-Sham pode ser escrito como a soma de três partes:

$$v_{KS}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (26)$$

O primeiro termo, $v_{ext}(\vec{r})$, é o potencial externo que atua nos elétrons (o potencial cristalino em um sólido, por exemplo). O segundo, $v_H(\vec{r})$, é o potencial de Hartree ou potencial coulombiano médio que leva em conta a interação entre o elétron e a densidade média de carga de todos os elétrons do sistema. O último termo, $v_{xc}(\vec{r})$, denominado potencial de troca e correlação eletrônica, inclui todos os termos não triviais da interação. Basicamente, o formalismo de Kohn-Sham consiste em resolver uma equação similar a de Schrödinger:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (27)$$

A forma do funcional da energia de troca e correlação é desconhecida. Para resolver a equação de Kohn-Sham será necessário usar uma forma aproximada para as interações de troca e correlação.

A equação (27) deve ser resolvida auto-consistentemente. Parte-se de uma densidade inicial, obtém-se o Hamiltoniano de Kohn-Sham, que é diagonalizado para obtenção dos autovalores (ε_i) e autovetores ($\psi_i(\vec{r})$). Uma nova densidade eletrônica é, então, obtida, e o processo continua até que a convergência seja alcançada. Uma representação esquemática da busca de

uma solução auto-consistente da equação (27) de Kohn-Sham é ilustrada na Figura 11.

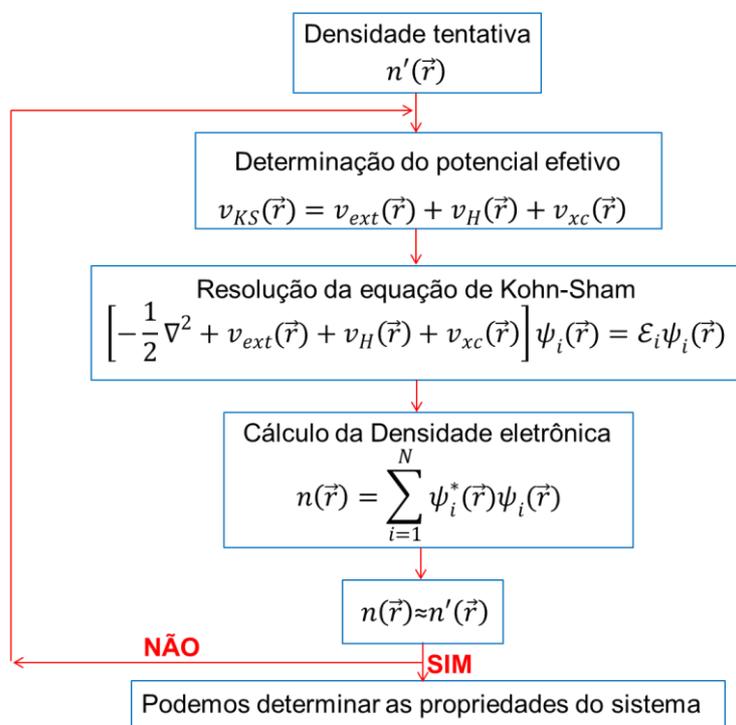


Figura 11. Ciclo auto-consistente da equação de Kohn-Sham.

2.5 Referências do Capítulo 2

- [1] <http://aspiracoesquimicas.net/2012/05/grafeno-o-material-mais-fino-do-mundo.html/>
- [2] J. Chen, M.A. Hamon, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, and R.C. Haddon, Science 282, 95 (1998).
- [3] Y. Shan and H. Wang, Chem. Soc. Rev. 44, 3617 (2015).
- [4] Bert Voigtländer, Scanning Probe Microscopy - Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy, NanoScience and Technology - Springer, (2005).

- [5] M. Saint Jean, S. Hudlet, C. Guthmann, and J. Berger, J. Appl. Phys. 86, 5245 (1999).
- [6] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons 6, (1986).
- [7] - V. L. Mironov, Fundamentals of Scanning Probe Microscopy, Institute of Physics of Microstructures - Nizhniy Novgorod, (2004).
- [8] - D. A. Bonnell, Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Wiley-VCH New York - EUA, (2001).
- [9] J. P. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid and V. B. Elings, Appl. Phys. Lett. 72, 2613 (1998).
- [10] <http://www.ntmdt.com/spm-principles/view/efm>
- [11] <http://www.ntmdt.com/spm-principles/view/kelvin-probe-microscopy>
- [12] J. L. Bredás, J. Cornil and A. J. Heeger, Adv. Mat. 8, 447 (1996).
- [13] K.A.S. Araújo, Dissertação de Mestrado - UFMG (2013).
- [14] A. Gilbert and J. Baggott, In Essentials of Molecular Photochemistry, Blackwell Scientific Publications 103,1554 (1991).
- [15] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/raman-lecture.pdf
- [16] A.J. Vasconcelos, M.S. Dresselhaus, R. Saito, G. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene related systems, Wiley-VCH Verlag Weinheim - Alemanha, (2011).
- [17] C.F Leite, Tese de Doutorado – UFMG (2005).
- [18] R.A. Ando, Dissertação de Mestrado – USP (2005).
- [19] R. Beams, L.G. Cançado and L. Novotny, J. Phys. Condens. Matter 27, 083002 (2015).

- [20] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, Phys. Rep. 473, 51 (2009).
- [21] L.M. Moreira, Tese de Doutorado - UFMG (2009).
- [22] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, and A.K. Geim, Phys. Rev. Lett. 97, 187401 (2006).
- [23] L.G. Cançado, A. Reina, J. Kong and M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 77, 245408 (2008).
- [24] F. Tuinstra and J. L. Koenig, J. Chem. Phys. 53, 1126 (1970).
- [25] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140, 1133 (1965).
- [26] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, J. Phys. Condes. Matter. 14, 2745 (2002).
- [27] M.S.C. Mazzoni , Tese de Doutorado - UFMG (1999).
- [28] J. S. Araújo, Dissertação de Mestrado - UFMG (2010).
- [29] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136, 864 (1964).
- [30] M.J.S. Matos, Tese de Doutorado - UFMG (2014).
- [31] A. Szabo and N.S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, MacMillian New York, (1982).
- [32] J.R. Chelikowsky, J. Phys. D. Appl. Phys. 33, R33 (2000).

Capítulo 3

Estudo da Transferência de Carga entre SWNTs
Nanomanipulados sobre SiO_x

Como já discutido no capítulo 1, a baixa função trabalho somada ao pequeno diâmetro dos nanotubos de carbono torna esses materiais extramamente relevantes em aplicação direta em dispositivos emissores de elétrons [1-6]. Entender os mecanismos físicos governantes nos processos de transferência de carga nesses materiais é crucial no desenvolvimento de novas tecnologias. Sendo assim, o objetivo central deste trabalho é estudar o processo físico de transferência de carga entre dois nanotubos de carbono separados por diferentes distâncias. Nesse contexto, um nanotubo se comporta como catodo (emissor de elétrons) e o outro, como anodo (coletor).

As amostras de nanotubos de carbono de parede simples utilizadas neste trabalho foram fornecidas pelo Professor Ernesto Joselevich e o Pós-Doc Nitzan Shadmi do Departamento de Materiais e Interfaces - Instituto Weizmann da Ciência – Israel. Ainda, os cálculos DFT empregados foram realizados pelo Professor Mário Sérgio Mazzoni do Departamento de Física da UFMG para o enriquecimento do trabalho.

3.1 Detalhes Experimentais

Os nanotubos de carbono foram crescidos por CVD (*Chemical Vapor Deposition*) diretamente sobre um substrato de silício dopado, coberto por uma camada de 200nm de SiO_x [7]. Os nanotubos são de parede simples (SWNTs) com diâmetros que variam de 1 a 1.2nm. Neste trabalho, a caracterização morfológica e elétrica, a nanomanipulação e os processos de injeção de carga dos nanotubos foram realizadas utilizando os microscópios da Bruker (Nanoscope V MultiMode SPM) e da Park Instrumentos (XE-70 SPM). O corte dos nanotubos foi realizado com a sonda de diamante da NT-MDT, cujas constante de mola e frequência de ressonância nominais são 48 N/m e 420kHz, respectivamente. Para nanomanipulação e injeção de carga foram

utilizadas, respectivamente, as sondas PPP-NCHR e PPP-FM da Nanosensors com constantes de mola (frequência de ressonância) típicas iguais a 42 N/m (330kHz) e 2.8 N/m (75kHz).

O estudo da transferência de carga foi realizado tanto no nanotubo metálico quanto no semicondutor. De acordo com o trabalho de A.P.M. Barboza *et al*, analisando o perfil traçado na imagem de EFM (frequência) de um nanotubo de carbono de parede simples, é possível identificar sua natureza elétrica (metal ou semicondutor). Para uma curva extraída do perfil cujo formato seja “V”, o nanotubo é metálico e, para um formato “W”, este é semicondutor (veja Figura 1) [8]. Dessa forma, um dos primeiros passos no desenvolvimento deste trabalho foi procurar por nanotubos metálicos e semicondutores para, então, prosseguir com os procedimentos subsequentes.

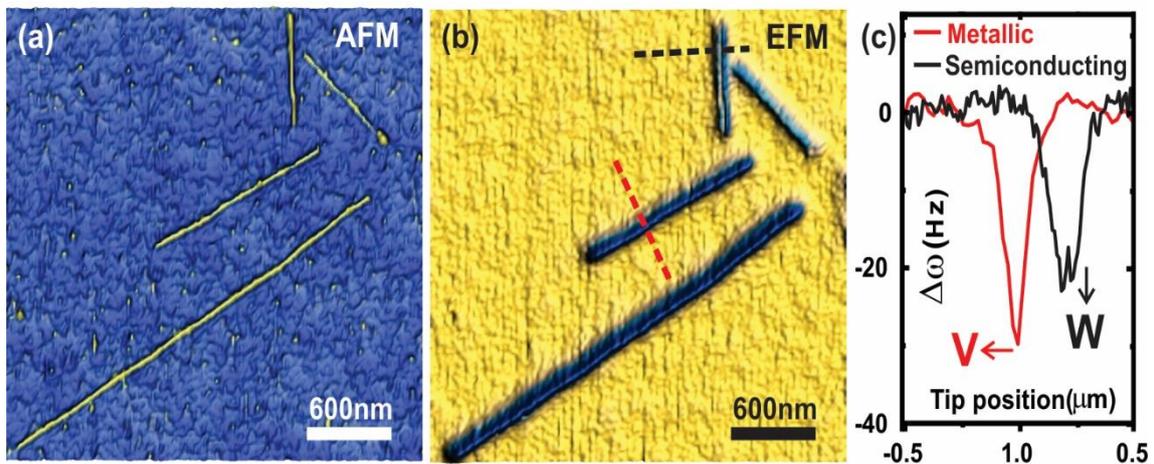


Figura 1. Identificação do caráter elétrico do SWNT utilizando a técnica de EFM [8].

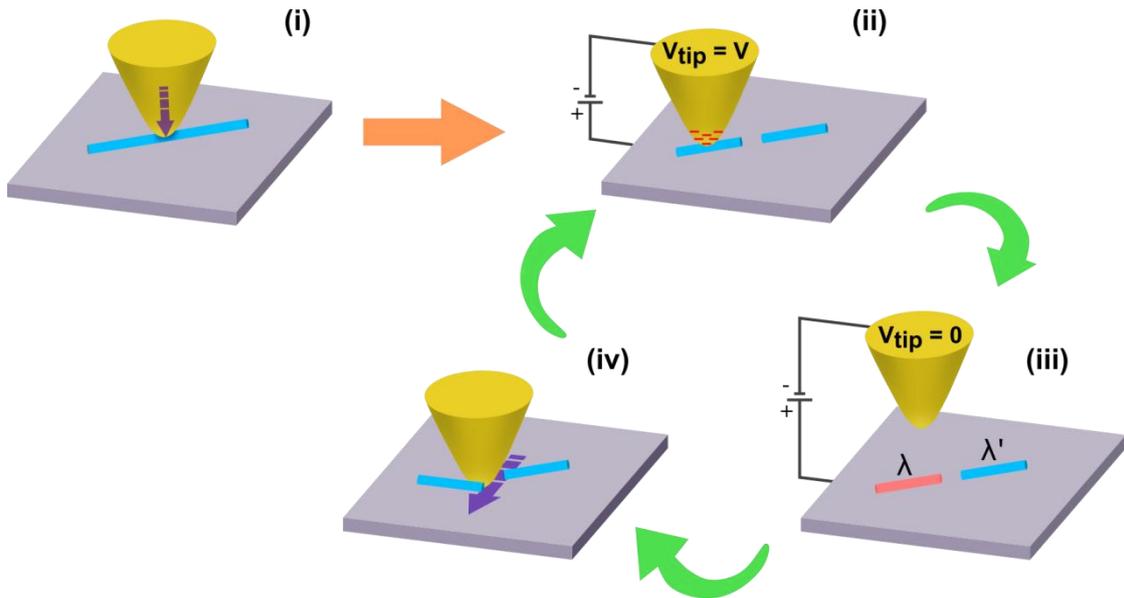


Figura 2. Experimentos de transferência de carga e nanomanipulação. Os passos experimentais são os seguintes: (i) corte do SWNT isolado com a ponta do AFM; (ii) injeção de carga no catodo; (iii) Medição de densidade de carga via EFM (sem tensão aplicada à ponta) e; (iv) nanomanipulação para variação da distância entre os nanotubos.

Conhecida a natureza elétrica de um nanotubo de carbono isolado, o primeiro procedimento é cortá-lo através de uma força ($\sim 5\mu N$) pontualmente aplicada utilizando a ponta de AFM (Figura 2-(i)). A partir daí, inicia-se um ciclo de procedimentos, ilustrado na Figura 2, para o estudo da transferência de carga entre estas duas partes resultantes, o catodo e o anodo, agora separados por uma distância. No procedimento (ii), a ponta (condutora) é colocada em contato com o nanotubo catodo, carregando-o eletricamente através de uma diferença de potencial V_{tip} aplicada à sonda [9]. Em seguida (iii), a sonda é levantada 50nm em relação à superfície da amostra e a imagem de EFM é adquirida com $V_{tip} = 0$, para que possam ser medidas diretamente a densidade de carga [9] injetada no nanotubo catodo (λ) e a eventual densidade de carga transferida para o nanotubo anodo. A Figura 3 é um exemplo dos procedimentos (ii) e (iii) para umas das medidas realizadas. Quando a

densidade de carga injetada no nanotubo catodo é insuficiente para que haja transferência de carga, nenhum sinal de EFM advindo do nanotubo anodo é observado na imagem (veja Figura 3-a). No entanto, para uma maior densidade de carga injetada (maior V_{tip}) no nanotubo emissor, é possível observar sinal elétrico no nanotubo coletor, isto é, neste caso, houve transferência de carga entre os elementos catodo/anodo.

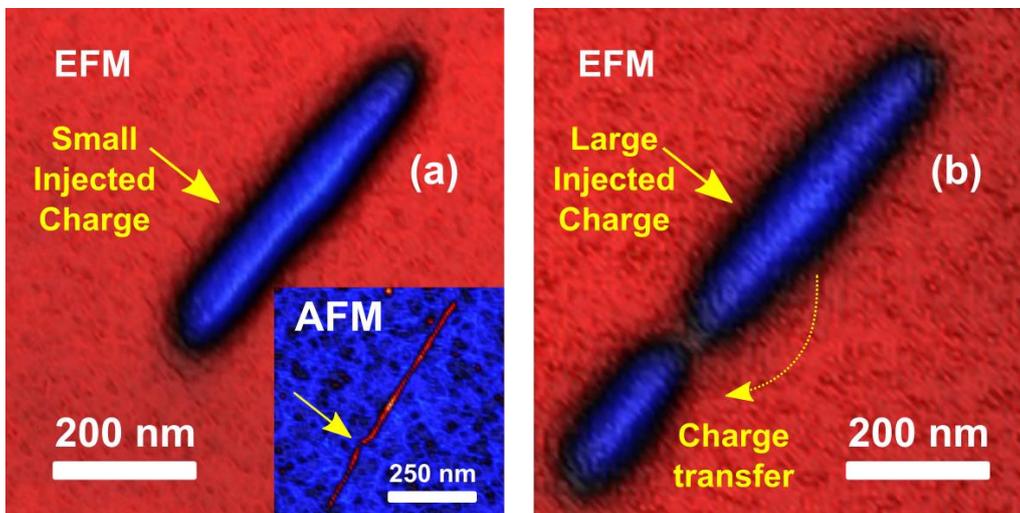


Figura 3. (a) Imagem de EFM mostra que para uma pequena densidade de carga injetada nenhum sinal elétrico é observado no nanotubo inferior (anodo), demonstrando que não houve transferência de carga. A imagem de AFM inserida revela a presença dos dois nanotubos, resultantes de um corte feito pela ponta de AFM. (b) Imagem de EFM denuncia a transferência de carga entre os nanotubos. Observe que o nanotubo inferior torna-se visível na imagem de EFM para uma maior densidade de carga injetada.

É importante ressaltar que após cada injeção de carga no nanotubo catodo, a imagem de EFM é sempre realizada iniciando a varredura no sentido do anodo para o catodo. Essa metodologia permite minimizar efeitos secundários que possam interferir no estudo, sistematizando a aquisição de dados de maneira uniforme para todos os experimentos realizados. Assim, a identificação da possível transferência de carga catodo/anodo ocorre

imediatamente após a injeção, minimizando a observável tempo como parâmetro influenciador na transferência de carga entre os tubos.

Nesse contexto, outra cautela adotada para evitar a dissipação de carga tanto no procedimento de injeção de carga, quanto na sua detecção via EFM, foi a de realizar todos os experimentos sob atmosfera seca de nitrogênio (~0% de umidade). Por outro lado, já que para uma mesma distância entre os nanotubos catodo e anodo, diferentes pares de medidas de densidade de carga injetada (λ) e transferida (λ') são necessários para o estudo, antes de qualquer processo de injeção de carga, os nanotubos devem estar descarregados. Essa descarga pode ser alcançada quando a amostra fica exposta durante algumas dezenas de minutos (quanto maior a densidade de carga injetada, maior o tempo necessário) em atmosfera ambiente com umidade alta ($\geq 60\%$). Esses portadores de carga podem ser dissipados principalmente via camadas contaminantes de água que cobrem a superfície do SiO_x devido a presença de silanóis (grupos Si-OH) que tornam o substrato (SiO_x) mais hidrofílico [9].

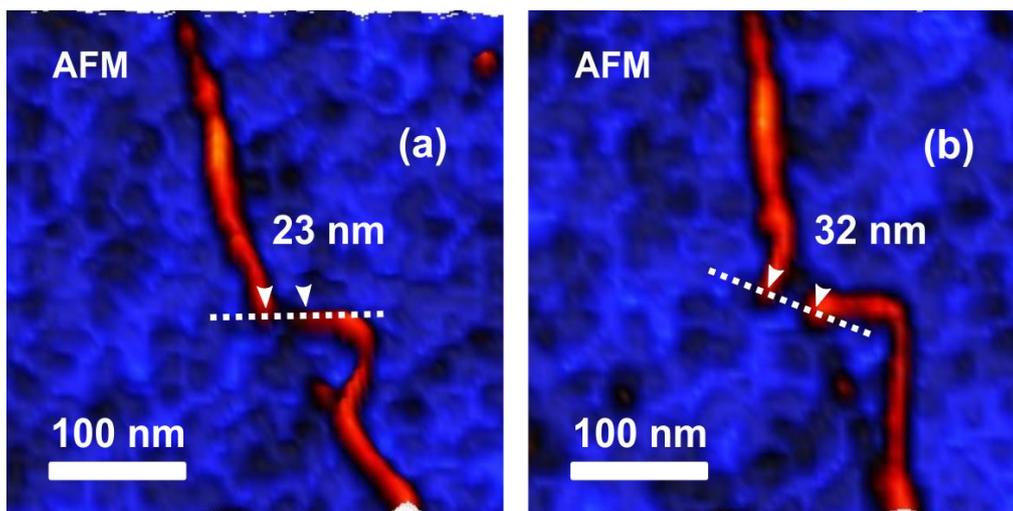


Figura 4. A imagem de AFM (a) e (b) mostra, respectivamente, os nanotubos antes e após uma nanomanipulação da distancia catodo/anodo.

No estágio (iv) das medidas, a distância entre os elementos catodo e anodo é variada via nanomanipulação com a ponta do AFM. Um exemplo dessa variação de distância catodo/anodo é mostrado na Figura 4. Em sequência, os procedimentos (ii) e (iii) são executados novamente num ciclo, como já explicado nos parágrafos anteriores.

A quantificação da carga no nanotubo está diretamente relacionada ao deslocamento em frequência $\Delta\omega$ que é medido na imagem de EFM (para mais detalhes veja o Apêndice 1) [10]:

$$q_n = \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0 k L^2 z^2 \Delta\omega}{\omega_0 L_{ef}}} \quad (1)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, ω_0 é a frequência natural de oscilação da sonda, k a constante elástica da alavanca, L o comprimento do nanotubo, z a distância ponta-amostra (50nm) na segunda varredura do EFM e L_{ef} é o comprimento de interação efetiva sonda-nanotubo (~29nm).

Para o presente trabalho, por motivos de comparação, podemos ainda reescrever a equação (1) em termos da densidade de carga no nanotubo:

$$\lambda = \frac{q_n}{L} = \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0 k z^2 \Delta\omega}{\omega_0 L_{ef}}} \quad (2)$$

Assim, para cada distância de separação entre o nanotubo catodo e o anodo, foram coletados pares de (λ, λ') nas imagens de EFM.

3.2 A Teoria de Fowler-Nordheim

Um dos modelos teóricos mais empregados no estudo de fenômenos que envolvem a emissão de elétrons é o de Fowler-Nordheim. A equação geral de corrente de tunelamento é desenvolvida para um metal à temperatura de 0K. A emissão de elétrons ocorre na interface metal-vácuo ideal sob efeito de

um campo elétrico uniforme. Basicamente, devido ao intenso campo elétrico externo aplicado, a barreira de potencial a ser vencida pelo elétron é reduzida, podendo esse, então, tunelar através desta para o vácuo. Fowler e Nordheim resolveram o problema físico considerando a barreira de potencial triangular e demonstraram a equação de corrente de tunelamento. Entretanto, efeitos como a presença de carga imagem, modificam a barreira de potencial real. Na prática, a equação de corrente de tunelamento de Fowler-Nordheim ainda descreve bem a emissão, em boa aproximação, dentro da faixa de elétrons com energia térmica menor que a energia cinética (longe do extremo de altas temperaturas) [11].

Na figura 5, estão representadas as barreiras de potencial para os seguintes casos:

- a) sem campo elétrico aplicado (linha preta sólida);
- b) sem campo elétrico aplicado, mas considerando o efeito da carga imagem (linha tracejada verde);
- c) apenas com campo elétrico (linha tracejada vermelha);
- d) com campo elétrico mais o efeito da carga imagem (linha tracejada azul).

O efeito de carga imagem é causado por elétrons (que foram emitidos) que estão próximos à interface metal-vácuo. Estes induzem cargas de sinais opostos no metal, gerando ligeiras modificações no formato da barreira de potencial. O termo no potencial referente a carga imagem é o $-e^2/16\pi\epsilon_0x$, que é devido a uma carga positiva a uma distância $2x$ de um elétron ejetado do metal para o vácuo.

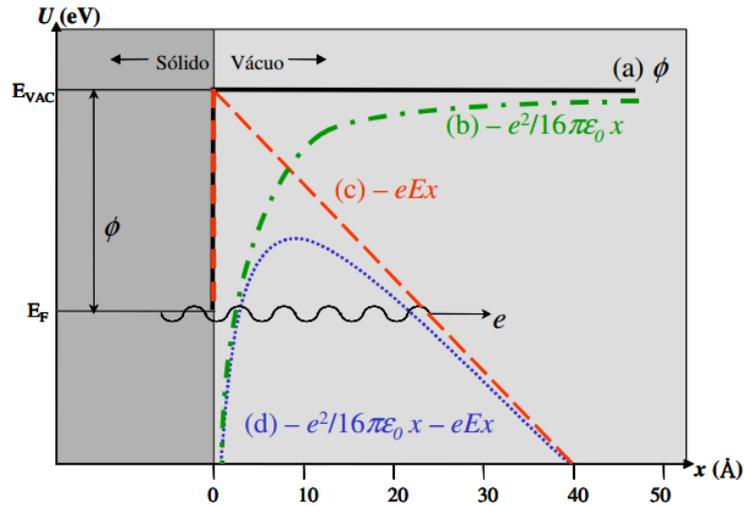


Figura 5. Modelo para a energia potencial para um elétron em função da distância em relação à superfície do metal. Na figura, E é o campo elétrico, x é a distância da superfície do material, E_{VAC} é o nível de vácuo, E_F é o nível de Fermi e ϕ , a função trabalho do sólido (diferença de energia entre o nível de Fermi e o nível do vácuo) [12].

Para uma barreira triangular, a equação simplificada da densidade de corrente de emissão por campo, J , chamada de equação de Fowler-Nordheim (FN) é:

$$J = aE^2 \exp\left(-\frac{b}{E}\right) \quad (3)$$

onde E é o campo elétrico macroscópico (devido a diferença de potencial aplicada entre o cátodo e o ânodo, $E = V/d$, separados por uma distância d) e a e b são dados por [13]:

$$a = \frac{1.541 \times 10^{-6} AeV}{\phi} \frac{1}{V^2} \quad e \quad b = 6.831 \times 10^9 \phi^{3/2} \frac{V}{eV^{3/2}m} \quad (4)$$

Com ϕ sendo a função trabalho do metal.

O mais usual é trabalhar com a forma linear da equação (3), que é, portanto:

$$\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) = -\frac{b}{E} + \ln(a) \quad (5)$$

A geometria morfológica do emissor é um fator muito importante. Quando o catodo (emissor de elétron) possui dimensões consideravelmente pequenas, como por exemplo, a de um nanotubo de carbono, o campo elétrico local é extremamente amplificado como ilustrado da Figura 6.

No caso dos SWNTs, podemos considerar que a ponta do nanotubo é um hemisfério de raio R_{Tip} , e, assim, o campo elétrico macroscópico pode ser escrito como:

$$E = \frac{V}{\zeta R_{Tip}} \quad (6)$$

onde ζ é o fator de modificação que depende da geometria local e de fatores eletrônicos do nanotubo [14,15]. Observe que a relação do campo com a o raio da ponta emissora influencia fortemente na corrente de emissão. Como o R_{Tip} do nanotubo de parede simples utilizado nesse presente trabalho é muito pequeno ($\leq 1.2nm$), devido a seu pequeno diâmetro, o campo elétrico na ponta é extremamente amplificado, demonstrando a viabilidade desses materiais como excelentes fontes emissoras de elétrons [16,17].

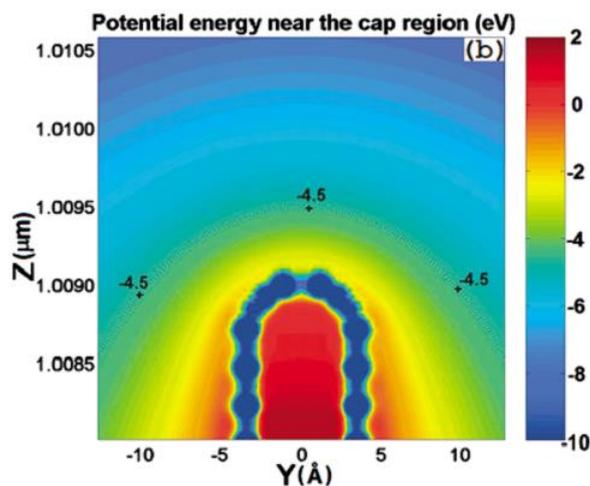


Figura 6. Próximo a ponta do SWNT a energia potencial é consideravelmente alta, indicando o intenso campo elétrico. Adaptado de [18].

Dentro do contexto da ponta dos nanotubos, já foi demonstrado teoricamente que a função trabalho dos SWNTs pode variar consideravelmente de 5,44 eV (*closed-end* - ponta fechada) a 4,86 eV (*open-ended* - ponta aberta) [19]. Essa variação leva a um aumento na inclinação (aumento do parâmetro b da equação (5)) do gráfico da equação de FN do nanotubo de ponta aberta comparado ao nanotubo de ponta fechada, indicando um refinamento das propriedades de emissão por campo [19]. Além disso, experimentos [17,20] e simulações [17] relatados em trabalhos anteriores mostraram que a densidade de estados locais na ponta do nanotubo apresenta estados localizados que são correlacionados com a presença de defeitos pentagonais e, portanto, SWNTs não podem ser considerados como emissores metálicos usuais [16]. Como a maior parte da corrente emitida vem de estados ocupados logo abaixo do nível de Fermi, o comportamento físico da emissão por campo (aumento / diminuição na inclinação ou o limiar de campo elétrico para iniciar a emissão) é fortemente afetada pela geometria da ponta (ou seja, a quiralidade do tubo, o diâmetro e a presença de defeitos) [16,17]. Mesmo assim, em uma boa aproximação, a forma simplificada de FN (equação (5)) pode ser aplicada tanto para SWNTs metálicos quanto para semicondutores no limite de pequenos diâmetros [21].

3.3 Resultados Experimentais

Como já foi dito, a equação de Fowler-Nordheim (FN) tem sido intensivamente empregada em estudos de emissão por campo em nanotubos de carbono [1,3,5,18,22]. No entanto, os trabalhos já desenvolvidos não empregaram o nanotubo como sendo, ao mesmo tempo, o próprio elemento emissor e coletor de elétrons, separados por uma distância d , sobre uma superfície. Neste presente trabalho, publicado na revista *Nanoscale* (Veja em

“Lista de Artigos Publicados Durante o Doutorado”), exploramos exatamente a referida condição.

Como o parâmetro físico medido nos experimentos de EFM é a densidade de carga no nanotubo, será necessário uma adaptação da equação de FN dentro desse contexto. Para tanto, primeiramente iremos descrever o campo elétrico de um fio condutor de densidade de carga uniformemente distribuída ao longo de seu comprimento como ilustrado na Figura 7.

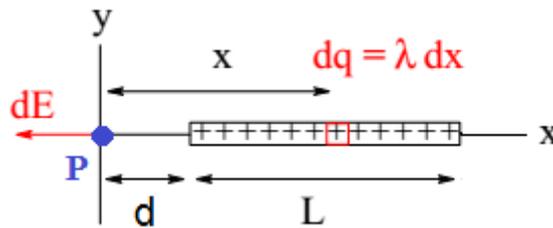


Figura 7. Fio condutor uniformemente carregado com densidade de carga λ .

O campo elétrico devido a uma carga infinitesimal dq no ponto P paralelo ao fio é dado por:

$$E = \int \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{dq}{x^2} \quad (7)$$

onde $dq = \lambda dx$. Assim,

$$\begin{aligned} E &= \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0} \int_d^{L+d} \frac{dx}{x^2} \\ &= \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{L+d} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

No limite $L \gg d$ o campo elétrico será:

$$E = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0 d} \right) \lambda = \kappa \lambda \quad (9)$$

Portanto, em boa aproximação, o campo elétrico no nanotubo emissor, pode ser descrito pelo campo elétrico de um fio condutor de comprimento L . Como mostrado na equação (9), esse campo é diretamente proporcional a

densidade de carga λ injetada no nanotubo catodo ($E \propto \lambda$) [23]. De maneira análoga, podemos dizer que a densidade de corrente de emissão é proporcional a densidade de carga transferida λ' para o nanotubo anodo ($J \propto \lambda'$). Levando essas aproximações na equação original de FN em sua forma linear (equação (5)):

$$\ln\left(\frac{\eta\lambda'}{(\kappa\lambda)^2}\right) = -\frac{b}{\kappa\lambda} + \ln(a) \quad (10)$$

$$\ln\left(\frac{\lambda'}{\lambda^2}\right) + \ln\left(\frac{\eta}{\kappa^2}\right) = -\frac{b}{\kappa\lambda} + \ln(a) \quad (11)$$

onde κ e η são as constantes de proporcionalidades oriundas das aproximações discutidas no parágrafo anterior. Dessa forma, a forma final da equação linear de FN adaptada aos experimentos pode ser reescrita em termos das densidades de carga nos nanotubos:

$$\ln\left(\frac{\lambda'}{\lambda^2}\right) = -\frac{B}{\lambda} + \ln(A) \quad (12)$$

com A e B sendo constantes arbitrárias.

Como consequência, se o resultado do gráfico de $\ln(\lambda'/\lambda^2)$ versus $1/\lambda$ dos dados experimentais assemelhar a uma reta decrescente, o mecanismo físico que governa a transferência de carga entre os nanotubos é descrito pelo modelo quântico de Fowler-Nordheim.

Na Figura 8 é apresentado um parâmetro experimental interessante no processo de transferência de carga entre o nanotubo catodo e anodo: a densidade de carga limiar λ_T . Esta é a densidade de carga mínima necessária para que o nanotubo emissor inicie o processo de transferência de carga para o nanotubo coletor. A densidade de carga limiar é encontrada no experimento de injeção de carga. A tensão de injeção pode varrer o mínimo de 0V a 24V (tensão máxima que o sistema permite). Então, para cada tensão de injeção aplicada à ponta no processo de carregamento do nanotubo catodo, é realizado a imagem de EFM para detecção da possível transferência de carga entre os tubos, para uma mesma distância de separação catodo/anodo. Dessa forma, após atingir a tensão máxima de injeção de carga que o sistema oferece

(24V), a distância entre os nanotubos é variada e é iniciado novamente o mesmo ciclo de procedimentos. Na Figura 8 é mostrada a influência da distância catodo/anodo sobre o limiar de densidade de carga λ_T , tanto para nanotubo metálico, quanto para semicondutor. Os dados mostram que para nanotubos metálicos (losangos verdes na Figura 8), λ_T depende fracamente da separação catodo/anodo. De maneira contrária, para nanotubos semicondutores (círculos azuis), essa dependência é considerável.

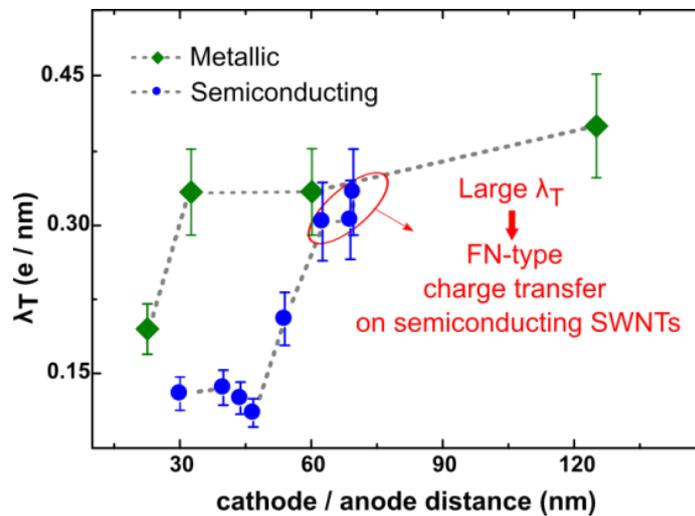


Figura 8. Densidade de carga mínima no nanotubo emissor necessária para que haja transferência de carga para o nanotubo coletor em função da separação dos mesmos.

Na Figura 9 estão mostrados os gráficos de $\ln(\lambda'/\lambda^2)$ versus $1/\lambda$ dos dados experimentais para os SWNTs metálicos e semicondutores. O gráfico da Figura 9-(a) mostra resultados típicos para um nanotubo metálico com diferentes distâncias catodo/anodo. Sugestivamente, o comportamento linear com inclinação negativa demonstra a aplicabilidade do mecanismo de FN (equação 12), neste caso, independentemente da distância catodo/anodo. Em outras palavras, existe uma indicação do mecanismo de FN na transferência de carga entre os nanotubos metálicos. Além disso, vale ressaltar que a inclinação fica menos pronunciada à medida que a distância entre os nanotubos diminui.

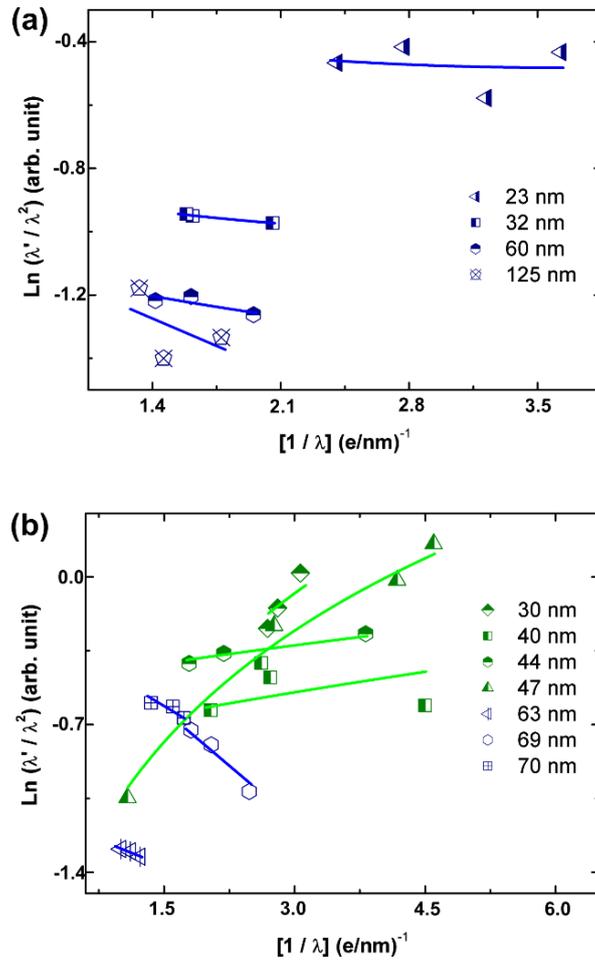


Figura 9. O mecanismo de transferência de carga entre os SWNTs é caracterizado via plote de $\ln(\lambda'/\lambda^2)$ versus $1/\lambda$, onde λ (λ') é a densidade de carga linear injetada (transferida) respectivamente para os nanotubos metálicos (a) e semicondutores (b). As linhas sólidas verdes e azuis são os ajustes dos dados experimentais via equação (14).

Por outro lado, como mostra claramente o gráfico da Figura 9-(b), os SWNTs semicondutores apresentam dois regimes diferentes, dependendo da distância catodo/anodo. Para grandes distâncias (símbolos de cor azul), a aparente dependência linear decrescente surge novamente e a validade da abordagem FN é aceitável. No entanto, para pequenas distâncias (símbolos de cor verde), o comportamento dos dados assemelha-se a uma função crescente, indicando o surgimento de um mecanismo distinto que rege a transferência de carga entre os nanotubos semicondutores. É interessante notar que o gráfico

da Figura 8, para o caso do SWNT semicondutor, revela a existência de duas regiões claramente definidas que, de fato, correspondem ao regime de transferência de carga que opera a pequenas e a longas distâncias. Este resultado corrobora com o que é observado nos gráficos da Figura 9. Particularmente, para o nanotubo semicondutor, o gráfico λ_T em função da distância de separação catodo/anodo demonstra a existência de dois mecanismo físicos de transferência de carga que operam em pequenas e longas distâncias de separação.

Para distâncias maiores ($d > 60nm$), os dados mostram que o comportamento dos nanotubos semicondutores se aproxima ao dos metálicos (veja Figuras 8 e 9). Outra informação interessante que pode ser extraída usando λ_T (veja Figura 8) é o campo elétrico limiar E_T ($\sim \lambda/4\pi\epsilon_0 d$). O campo elétrico limiar encontrado, $E_T \sim 3,5 \text{ V}/\mu\text{m}$) neste trabalho é comparável ao campo limiar típico ($E_T = 3,9 \text{ V}/\mu\text{m}$) para produzir uma corrente de emissão de campo de 10mAcm^{-2} em SWNTs [24].

3.4 Discussão Teórica

Os resultados das Figuras 8 e 9 indicam que o modelo de FN sozinho não é suficiente para explicar os resultados experimentais. É necessário, portanto, a existência de um mecanismo adicional de transferência de carga que auxilia e/ou compete com o processo de emissão por campo de FN. Isto é, um modelo completo é requerido para interpretar os dados experimentais. Em tal modelo, a densidade de corrente J que leva à transferência de carga entre dois nanotubos de carbono que se encontram sobre uma superfície dielétrica pode ser modelada por um tunelamento de elétrons com base em dois mecanismos principais. O primeiro é um processo direto, de um nanotubo para o outro, visto como tunelamento convencional de elétrons entre duas regiões separadas por uma barreira de energia. Para tal caso, a conhecida fórmula de

Tsu-Esaki assume uma dispersão eletrônica parabólica em ambas as regiões e produz a densidade de corrente J como a integral da energia envolvendo o produto da função de transmissão e a função suplementar, a qual carrega informação sobre a distribuição eletrônica de ocupação [25]. No limite de grandes separações, é razoável assumir uma forma triangular para a barreira de energia e , assim, a expressão de Tsu-Esaki conduz diretamente para a equação (3) de Fowler-Nordheim [22].

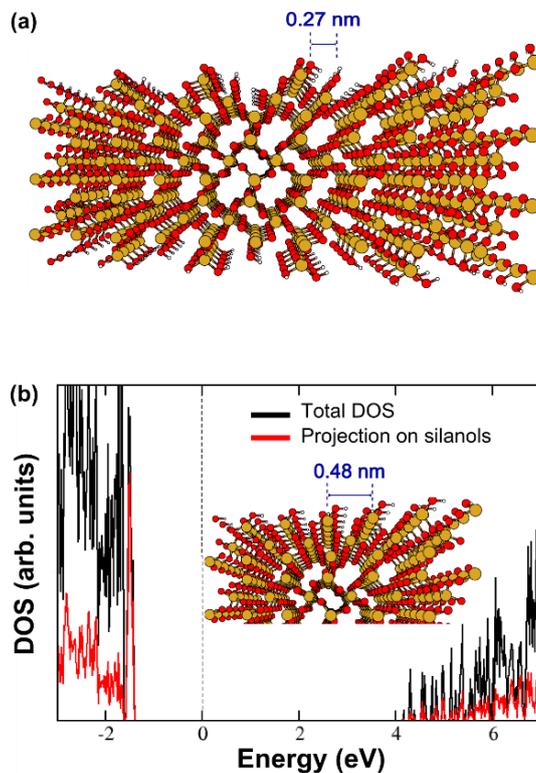


Figura 10. Aspectos qualitativos do modelo empregado para analisar os mecanismos de transferência de carga entre os nanotubos de carbono vizinhos. (a) Modelo relaxado para uma superfície cristalina de SiO₂ e (b) a densidade de estados calculada de uma superfície cristalina específica de SiO₂ (inserção).

Grupos funcionais químicos no óxido de Si podem mediar o mecanismo adicional de transferência de carga. As Figuras 10-(a) e (b) (inserção) ilustram

dois modelos relaxados para uma superfície cristalina de SiO₂ na qual as ligações são saturadas por átomos de hidrogênio, gerando silanóis, silanóis germinados e grupos silanol associados. A Figura 10-(b) mostra a densidade de estados (DOS) para o modelo mostrado na inserção, calculado com o formalismo tradicional da teoria do funcional da densidade [26-31], exibindo os estados ocupados e desocupados com uma projeção que destaca a contribuição de todos os grupos silanóis. Espera-se que a barreira energética de tunelamento seja alta devido ao grande *gap* do SiO₂. No entanto, este *gap* assume valores menores se for considerado que o substrato é amorfo e que pode apresentar defeitos responsáveis pela introdução de estados na região do *gap* do material (SiO₂).

Independente do modelo específico, a pequena distância entre os grupos adjacentes (0.2 a 0.5nm), comparado à distância entre os nanotubos (20 a 60nm), faz com que o segundo mecanismo seja competitivo quando a densidade de estados do nanotubo coletor (anodo) também é pequena, isto é, no caso dos SWNTs semicondutores. Tais pequenas distâncias nos permitem assumir uma variação desprezível de energia no perfil da barreira de energia, em oposição à forma triangular do modelo de FN, o que leva a uma função de transmissão constante, o que implica numa resposta linear [32].

Dessa forma, a transferência de carga entre grupos funcionais separados por uma distância d_0 deve seguir o esquema de transporte via *hopping* [33,34] com resistências individuais proporcionais a $R_0 e^{\beta d_0}$, onde R_0 e β são constantes. Adicionando as resistências individuais, a resistência total entre os nanotubos separados por uma distância d é proporcional a $d R_0 e^{\beta d_0}$. Esse processo de *hopping*, sendo linear, possui, como assinatura, uma condutividade constante ($J_h = \sigma_h E$). Espera-se que esse segundo mecanismo de transferência de carga desapareça em longas distâncias de separação devido ao aumento da resistência e a dissipação isotrópica de carga. Assim,

Capítulo 3

Estudo da Transferência de Carga entre SWNTs Nanomanipulados sobre SiO_x

para levar em consideração esse fato, a contribuição do segundo mecanismo deve ser pesada por uma exponencial decrescente em função da distância de separação entre os tubos ($e^{-\alpha d}$, onde α é uma constante). Dessa forma, a equação completa que descreve os dois mecanismos de transferência de carga entre os nanotubos é descrita por:

$$\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) = \ln\left[ae^{-b(1/E)} + \sigma_h\left(\frac{1}{E}e^{-\alpha d}\right)\right] \quad (13)$$

Novamente, adaptada ao contexto experimental, pode ser reescrita como:

$$\ln\left(\frac{\lambda'}{\lambda^2}\right) = \ln\left(Ae^{-B/\lambda} + \frac{C}{\lambda}\right) \quad (14)$$

METÁLICO			
Distância (nm)	A	B	C
23	0.76	0.22	0.08
32	0.45	0.22	0.05
60	0.36	0.21	0.03
125	0.39	0.25	0.0001
SEMICONDUTOR			
Distância (nm)	A	B	C
30	0.09	0.0001	0.28
40	0.46	0.0001	0.04
44	0.61	0.0001	0.04
47	0.14	0.0001	0.21
63	0.32	0.17	0.0001
69	0.89	0.35	0.0001
70	0.79	0.25	0.0001

Tabela 1. Parâmetros de ajuste da equação (14) dos dados experimentais da Figura 8.

Na equação (14), A , B e C são parâmetros de ajuste. Nesse caso, B está diretamente relacionado à inclinação da reta do modelo de FN (tunelamento direto) e C , associado com o processo indireto (*hopping*). Para testar a validade do modelo completo, todos os dados experimentais da Figura 9 foram ajustados segundo a equação (14) (linhas sólidas nos gráficos). A boa concordância da teoria com experimento é evidente, indicando a validade das

proposições assumidas na construção do modelo completo (equação (13)). Além disso, a análise quantitativa dos parâmetros A , B e C do ajuste dos dados experimentais fundamenta a hipótese da transição entre dois regimes de transferência de carga para nanotubos semicondutores (de pequenas para longas distâncias de separação catodo/anodo), como sugerido no gráfico da Figura 8. A Tabela 1 mostra os valores dos parâmetros de ajuste A , B e C para todos os dados experimentais da Figura 8-(a) (SWNTs metálicos) e (b) (SWNTs semicondutores).

Como discutido acima, o parâmetro B caracteriza o regime FN (tunelamento direto), enquanto que C descreve o processo *hopping* (indireto). Primeiramente, analisando os SWNTs metálicos, é evidente que B domina o parâmetro de *hopping* C , entretanto, C não apresenta valores nulos. É importante ressaltar que o ajuste dos dados experimentais para os SWNTs metálicos com a equação (12), a qual considera apenas o modelo de FN, produz um ajuste linear essencialmente indistinguível (não mostrado no gráfico) ao ajuste obtido com a equação (14). Isto é, mesmo observando valores não nulos do parâmetro de *hopping* C (Tabela 1), a transferência de carga entre os nanotubos metálicos é definitivamente governada pelo mecanismo de FN, em concordância com a interpretação inicial da Figura 9-(a). Contudo, o resultado que ressalta na Tabela 1, é para o caso dos SWNTs semicondutores: inicialmente, para pequenas distâncias entre o catodo/anodo, o parâmetro de *hopping* C é o mais significativo, com o parâmetro de FN B sendo praticamente nulo. Para longas distâncias ($> 60nm$), uma transição notável é observada e o parâmetro de *hopping* C tende para zero e o parâmetro de FN B dita o comportamento de transferência de carga. Tais resultados estão em excelente concordância com a hipótese extraída dos dados do gráfico da Figura 8. Em outras palavras, o ajuste dos dados experimentais da Figura 9-(b) com o modelo físico da equação (14) indica uma transição de forma independente entre dois principais mecanismos de transferência de carga em nanotubos semicondutores: a curtas distâncias, a transferência de carga é indireta e

mediada pelo substrato, enquanto que, a longas distâncias, o tunelamento direto é o principal mecanismo de transferência.

3.5 Conclusão

Este trabalho estudou a transferência de carga entre SWNTs crescidos sobre o substrato de SiO₂ via nanomanipulação e caracterização elétrica por SPM. Os dados experimentais para os SWNTs metálicos e semicondutores sugerem fortemente a ocorrência de dois mecanismos distintos: (1) transferência de carga entre SWNTs metálicos ocorre via o mecanismo quântico direto de FN; e (2) para semicondutores, a transferência de carga ocorre via processo indireto, *hopping*, para pequenas distâncias e processo de tunelamento de FN direto, para longas distâncias. Além disso, para os nanotubos metálicos, a densidade de carga mínima para que haja transferência de carga (λ_T) pouco depende da separação catodo/anodo, enquanto que para os semicondutores, existe uma forte dependência com a distância, indicando dois regimes de transferência de carga. Estudos semelhantes a este, em outros sistemas, têm sido desenvolvidos. Por exemplo, a transferência de carga ao longo do DNA também é governada pelos mesmos dois mecanismos: tunelamento e *hopping* [35]. Entretanto, diferentemente do que é observado no comportamento dos SWNTs, o tunelamento é o mecanismo dominante a pequenas distâncias, enquanto que *hopping* controla o transporte de carga a longas distâncias [35]. Curiosamente, no entanto, um trabalho recente também mostrou a coexistência de ambos os regimes de *hopping* e de tunelamento para distâncias intermediárias ao longo do DNA, em boa semelhança com os resultados apresentados nesse presente trabalho [36]. Em suma, a ocorrência de mecanismos distintos e concorrentes de transporte de carga pode ser uma

propriedade geral de sistemas de baixa dimensionalidade em nanoescala, revelando a importância de estudos nesse contexto.

3.6 Referências do Capítulo 3

- [1] A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, P. Nordlander, D.T. Colbert, R.E. Smalley, L. Lou, S.G. Kim, and D. Tomanek, *Science* 269, 1550 (1995).
- [2] A. M. Rao, D. Jacques, R.C. Haddon, W. Zhu, C. Bower, and S. Jin, *Appl. Phys. Lett.* 76, 3813 (2000).
- [3] Y. Saito and S. Uemura, *Carbon* 38, 169 (2000).
- [4] A. Jorio, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Topics in Appl. Phys.* 111 (2007).
- [5] W.A. de Heer, A. Ch telain, and D. Ugarte, *Science* 270, 1179 (1995).
- [6] Y. Saito, K. Hamaguchi, K. Hata, K. Uchida, Y. Tasaka, F. Ikazaki, M. Yumura, A. Kasuya, and Y. Nishina, *Nature* 389, 554 (1997).
- [7] N. Shadmi, N. Geblinger, A. Ismach, and E. Joselevich, *J. Phys. Chem. C* 118, 14044 (2014).
- [8] A.P.M. Barboza, A.P. Gomes, H. Chacham, and B.R. a. Neves, *Carbon* 48, 3287 (2010).
- [9] Woong Kim, Ali Javey, Ophir Vermesh, Qian Wang, Yiming Li, Hongjie Dai, *Nano Letters* 3, 193 (2003).

- [10] A.P.M. Barboza, Dissertação de Mestrado - UFMG (2008).
- [11] R.H. Fowler and L. Nordheim, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 119, 173 (1928).
- [12] M.O.S. Dantas, Tese de Doutorado – USP (2008).
- [13] R.G. Forbes, Solid-State Electronics 45, 779 (2001)
- [14] R. Gomer, Field Emission and Field Ionization, Harvard University Press, Cambridge, 195 (1961).
- [15] J.M. Bonard, J.P. Salvetat, T. Stöckli, L. Forró and A. Châtelain, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 69, 245 (1999).
- [16] D. L. Carroll, P. Redlich, P. M. Ajayan, J. C. Charlier, X. Blase, A. De Vita and R. Car, Phys. Rev. Lett. 78, 2811 (1997).
- [17] T. Utsumi, IEEE Trans. Electron Devices 38, 2276 (1991).
- [18] X. Zheng, G. Chen, Z. Li, S. Deng and N. Xu, Phys. Rev. Lett. 92, 106803 (2004).
- [19] G. Zhou, W. Duan and B. Gu, Phys. Rev. Lett., 87, 095504 (2001).
- [20] J.M. Bonard, T. Stöckli, F. Maier, W. A. de Heer, A. Châtelain, J.P. Salvetat and L. Forró, Phys. Rev. Lett., 81, 1441 (1998).
- [21] Shi Dong Liang and Lu Chen, Phys. Rev. Lett., 101, 027602 (2008).
- [22] J. W. Gadzuk and E. W. Plummer, Rev. Mod. Phys. 45, 487 (1973).
- [23] A. P. M. Barboza, A. P. Gomes, B. S. Archanjo, P. T. Araujo, A. Jorio, A. S. Ferlauto, M. S. C. Mazzoni, H. Chacham and B. R. A. Neves, Phys. Rev. Lett. 100, 1 (2008).

- [24] J.M. Bonard, J.P. Salvetat, T. Stöckli, W. A. de Heer, L. Forró and A. Châtelain, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 918 (1999).
- [25] R. Tsu and L. Esaki, *Appl. Phys. Lett.*, 22, 562–564 (1973).
- [26] Nós empregamos a implementação SIESTA com um conjunto de base *double-zeta* ampliada por funções de polarização, pseudopotenciais de Troullier-Martins na forma Kleinman-Bylander e a generalizada aproximação de gradiente na parametrização de Perdew-Burke-Ernzerhof.
- [27] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, A1133 (1965).
- [28] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B*, 43, 8861(1991).
- [29] L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.*, 48, 1425 (1982).
- [30] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón and D. Sanchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matter*, 2745, 35 (2002).
- [31] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865 (1996).
- [32] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, (1997).
- [33] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Electronic properties of doped semiconductors*, Springer Berlin Heidelberg, (1984).
- [34] A. Aparecido-Ferreira, G. M. Ribeiro, E. S. Alves and J. F. Sampaio, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 84, 1 (2011).
- [35] J. C. Genereux and J. K. Barton, *Chem. Rev.*, 110, 1642 (2010).
- [36] L. Xiang, J. L. Palma, C. Bruot, V. Mujica, M. A. Ratner and N. Tao, *Nat. Chem.*, 7, 221 (2015).

Capítulo 4

Caracterização Elétrica por SPM de Monocamadas
de Ácido Retinóico Foto-assistidas

No Capítulo 1, foi apresentado brevemente o leque de aplicações na biotecnologia e na tecnologia de dispositivos eletrônicos que o composto orgânico Ácido Retinóico (RA) tem oferecido. Essa molécula orgânica possui estrutura eletrônica equivalente à metade da estrutura (metade do comprimento) do carotenóide Beta Caroteno (veja Figura 9 do Capítulo 2). Particularmente, no contexto da físico-química básica, ainda se fazem necessários muitos estudos desse carotenóide.

Pensando em possíveis aplicações tecnológicas, a funcionalização de substratos específicos com as moléculas de Ácido Retinóico é um tema importante no desenvolvimento de novos dispositivos. Nesse caminho, o grafeno é um excelente candidato atuando como um material bidimensional para a deposição de monocamadas auto-organizadas de RA. Apesar de sua alta mobilidade de portadores de carga, a falta de *gap* no grafeno tem sido uma barreira para aplicação em transistores. É nesse sentido que entra a importância do estudo da funcionalização do grafeno com moléculas orgânicas. Trabalhos anteriores já reportaram a possibilidade de controlar o nível de Fermi e a abertura de *gap* no grafeno através da decoração com moléculas [1-6].

Exemplos de aplicações de monocamadas auto-construídas (SAM - *self-assembled monolayers*) em dispositivos eletrônicos, como em transistores de efeito de campo (FETs – *field effect transistors*), é uma realidade [7-14]. A elevada ordenação das SAMs resulta numa redistribuição da carga superficial do metal e a função trabalho do sistema metal/SAM é reduzida em relação ao metal sozinho [15], aumentando a mobilidade dos portadores de carga [16]. No contexto de FETs baseados em semicondutores orgânicos, o RA se apresenta como um material promissor para o desenvolvimento de novas tecnologias.

Monocamadas de RA auto-construídas (SAM) sobre floco de grafite foram estudadas via AFM, EFM e SKPM. Em complemento, medidas de Raman e

fotoluminescência em temperatura foram realizadas, respectivamente, para caracterizar a possível dopagem do grafeno e as propriedades ópticas das monocamadas de RA. Além disso, em colaboração, cálculos *ab initio* foram realizados pelo Professor Matheus Matos do Departamento de Física da UFOP.

4.1 Detalhes Experimentais

Soluções diluídas, 0.2mM, de Ácido Retinóico (comprado da Alfa Aesar) foram preparadas usando o Tetrahidrofurano (THF) como solvente. Para favorecer a mistura e a dissolução do soluto (pó de RA), as soluções foram agitadas no ultrassom por 6 minutos. Os filmes finos de RA foram depositados sobre um floco de grafite por *spin-coating*, com velocidades de rotação iguais a 2200rpm. Para fabricação do filme multicamada de RA, foi utilizada o método gotejamento (*spread-coating*). Cerca de 10 μ L de solução (a 0.2mM) foi depositada sobre a superfície do grafite e após 30 segundos, com um jato de nitrogênio, o excesso de material foi retirado e a secagem do filme alcançada.

As amostras de grafeno e as de grafite limpas utilizadas nesse trabalho foram obtidas por esfoliação mecânica [17] da superfície de um floco de grafite. Diferentemente das ligações σ que mantém os átomos de grafeno fortemente unidos num plano, as ligações camada-camada são fracas, sendo possível removê-las facilmente apenas com o uso de uma fita adesiva. A nova superfície exposta, após a esfoliação, é perfeitamente limpa e atômica e plana, podendo ser usada para a deposição das moléculas.

A caracterização morfológica e elétrica das monocamadas de RA foi realizada utilizando o microscópio da Bruker (Nanoscope V MultiMode SPM). O estudo das propriedades ópticas e função da temperatura dos filmes de RA

foram medidas no Laboratório de Óptica de Semicondutores Orgânicos sob supervisão do Professor Luiz Cury do Departamento de Física da UFMG (DF-UFMG). A espectroscopia Raman das amostras foram realizadas pelo Professor Luiz Gustavo Cançado no Laboratório de Espectroscopia Raman do DF-UFMG.

4.2 Resultados Experimentais

As imagens de topografia do RA depositado via *spin-coating* sobre o floco de grafite (multicamada de grafeno) estão resumidas na Figura 1-(a) e (b).

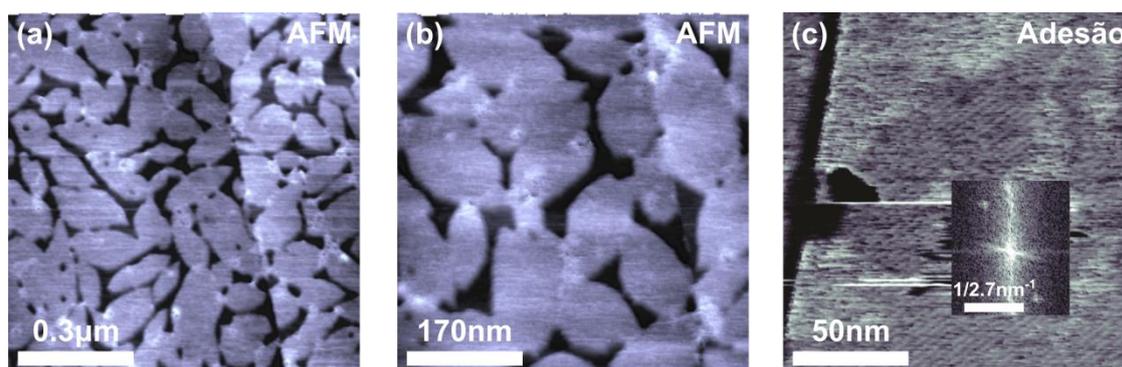


Figura 1. (a) e (b) representam a imagem de AFM das monocamadas de RA sobre o floco de grafite. Observe o formato de “folhas” das monocamadas. A altura das monocamadas é de aproximadamente 4Å . (c) inserida imagem FFT da imagem de adesão, mostrando a periodicidade da molécula de RA.

As moléculas formam monocamadas com domínios que lembram o formato de folhas. Na Figura 1-(c) é possível observar “listras” paralelas que denunciam o ordenamento das moléculas no substrato. O espaçamento entre as listras é de aproximadamente 2.7nm . Essa informação pode ser vista na imagem inserida na Figura 1-(c), que mostra a transformada rápida de

Fourier (FFT – *Fast Fourier Transform*) da imagem de Adesão (Figura 1-(c)) a qual denuncia a periodicidade. Na Figura 2 é ilustrada a formação das listras que são vistas na Figura 1-(c). Vale ressaltar que na literatura ainda não foi reportado monocamadas auto-construídas de RA. Diante de tal originalidade somada aos resultados que serão apresentados ao longo deste capítulo, está sendo redigido o artigo deste trabalho.

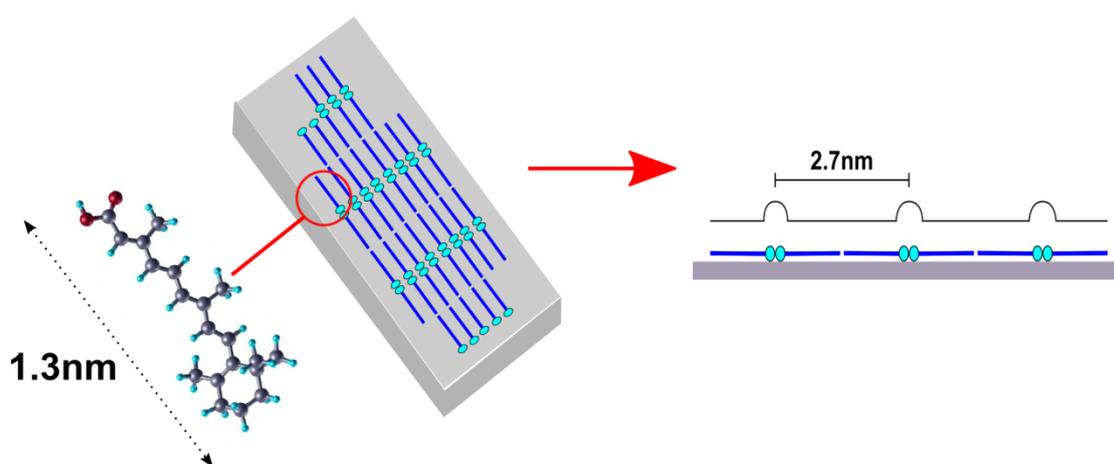


Figura 2. Imagem ilustrando as moléculas de RA no grafite. A molécula, cujo comprimento é de $\sim 1.3\text{nm}$, é representada por "palitos" que estão deitados no grafite com periodicidade de 2.7nm .

Para estudar as propriedades ópticas das monocamadas de RA, medidas de fotoluminescência foram realizadas em função da temperatura. No gráfico da Figura 3-(a) e (b) estão os resultados. Como pode ser visto na Figura 3-(b), a intensidade da luminescência da monocamada praticamente não varia com a temperatura, isto é, não houve aumento da eficiência de emissão mesmo a baixas temperaturas.

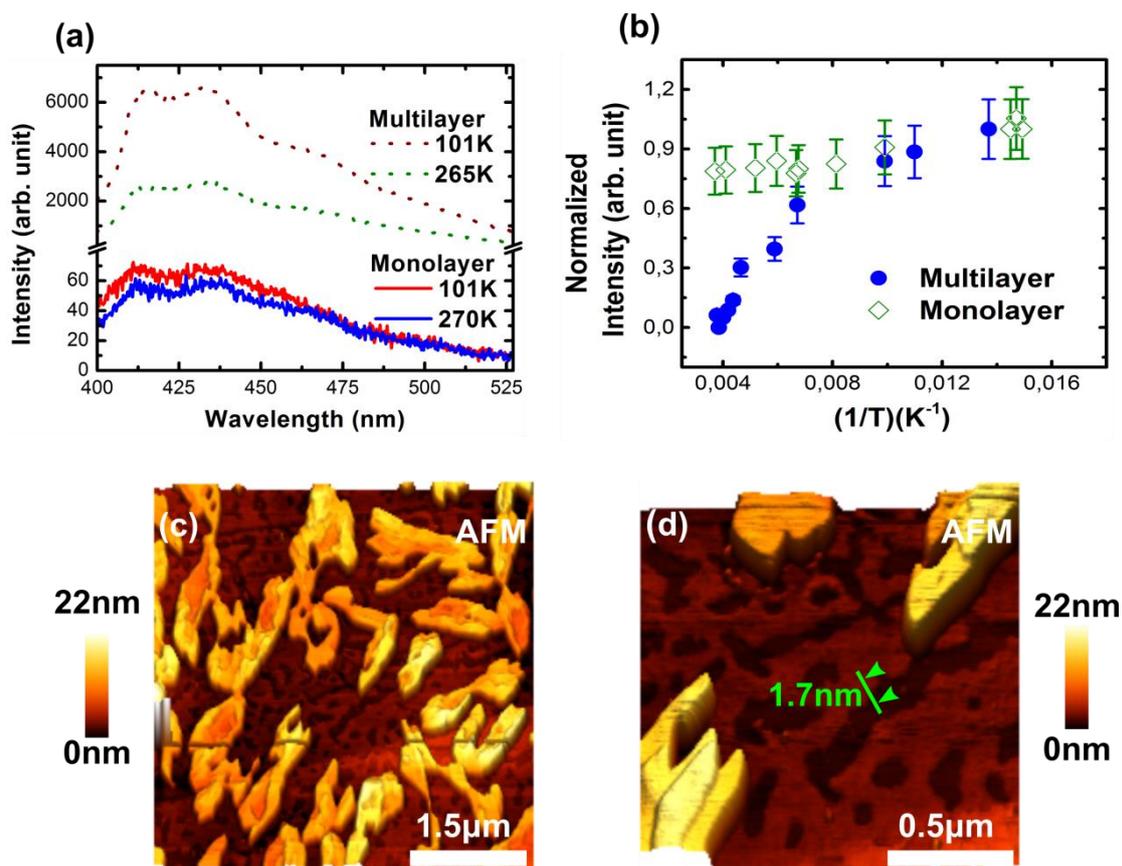


Figura 3. (a) Espectros de fotoluminescência da multicamada (*multilayer*) (linhas tracejadas) e monocamada (*monolayer*) (linhas sólidas) em dois extremos de temperatura. (b) Área integrada normalizada da emissão em função do inverso da temperatura para multicamada e monocamada de RA. Observe que a eficiência de emissão da monocamada praticamente não varia com a temperatura. A potência de excitação do laser (355nm) foi de 1mW. (c) e (d) representam as imagens de topografia da multicamada.

Estudos mostram que a mobilidade do éxciton em semicondutores orgânicos ocorre tanto por acoplamento dipolo-dipolo (transferência Förster) quanto por migração térmica assistida [18, 19]. Como em baixas temperaturas o volume de espaço que um éxciton pode provar é reduzido, a probabilidade de interação com armadilhas ou defeitos não-radiativos é consideravelmente diminuída, refletindo num aumento da eficiência de emissão do composto orgânico [20, 21]. Entretanto, no caso da monocamada de RA, processos de armadilhamento ou defeitos parecem pouco influenciar nas recombinações

ópticas do éxciton mesmo a temperatura ambiente, indicando que as moléculas já estão em sua forma conformacional mais ordenada (veja Figura 1-(c)), diminuído a perda de luminescência via mecanismos não-radiativos.

Esse resultado é fundamentado no estudo realizado numa multicamada de RA (veja Figura 3). A eficiência de emissão do filme espesso aumenta com a diminuição de temperatura sugerindo a pouca ordenação das moléculas, as possíveis interações entre camadas vizinhas (interação intermolecular) e defeitos resultantes de um filme multicamada podem favorecer processos não-radiativos. Em baixas temperaturas, como a energia térmica do sistema é menor, esses processos são suprimidos e por consequência, a luminescência da multicamada de RA aumenta.

O efeito da decoração do grafite com as monocamadas de RA foi investigado via EFM e SKPM. Nesse contexto, sendo o RA um material orgânico opticamente acessível (na região do visível), medidas elétricas foram realizadas com as amostras no escuro e sob iluminação. Uma lâmpada de LED azul (o espectro do LED se encontra no Apêndice 2) com potência média de aproximadamente 0.8mW foi utilizada para excitar opticamente a monocamada. Um esquema ilustrando as medidas de EFM foto-assistidas é apresentado na Figura 4. O experimento é realizado variando a tensão aplicada na sonda durante a varredura no modo EFM com o eixo lento de varredura do microscópio desabilitado. Em outras palavras, enquanto que o passo na direção horizontal (eixo rápido de varredura) ocorre durante a varredura, no eixo vertical este é fixado, isto é, a varredura é realizada sempre numa mesma linha (ou seja, numa mesma região da amostra). Assim, é possível construir um mapa do deslocamento em frequência de oscilação da sonda devido às forças de interação elétrica sonda/amostra em função da tensão aplicada. As medidas de EFM foram realizadas com a sonda HQ:NSC18/Cr-Au da Mikromasch.

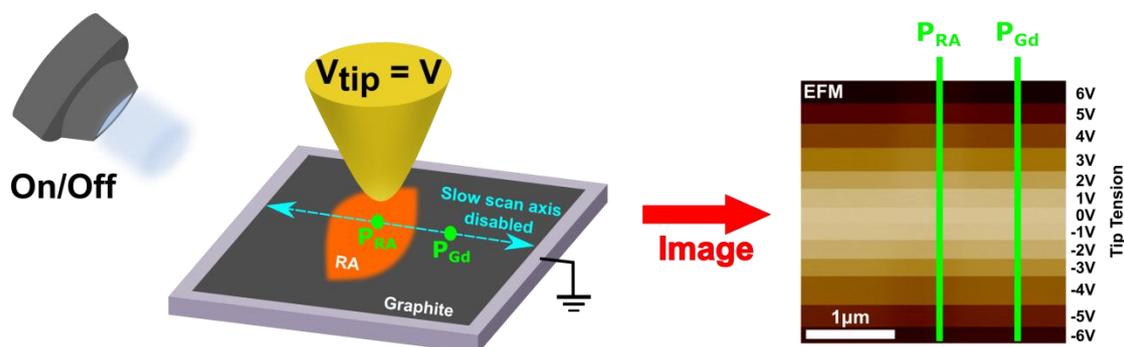


Figura 4. Desenho esquemático ilustrando o procedimento das medidas de EFM foto-assistidas realizadas com e sem iluminação. O eixo lento do microscópio foi desabilitado e a sonda varreu uma mesma linha (linha tracejada azul) enquanto a imagem era capturada. A tensão foi aplicada na ponta e a amostra permaneceu aterrada durante o experimento. A direita é mostrado o resultado de uma imagem de EFM típica das medidas de EFM foto-assistidas. Os pontos P_{RA} e P_{Gd} se referem a regiões da imagem de EFM com e sem cobertura com as monocamadas de RA.

Na Figura 5 são apresentados os resultados das medidas de EFM foto-assistidas. A varredura no modo EFM foi realizada com um *lift* de 50nm. Nas Figuras 5-(a), (b) e (c) são mostrados os gráficos dos valores absolutos de deslocamento de frequência $\Delta\omega$ em função da tensão aplicada na ponta (V_{DC}), retirados da imagem de EFM. A Figura 5-(a) é resultado de uma medida realizada no grafite ($\Delta\omega_G^{Dark/Light}$) antes de qualquer funcionalização com as moléculas de RA. Após a decoração do grafite com as moléculas, é escolhida uma região da amostra na qual existe uma interface com e outra sem a cobertura com as monocamadas de RA para realização do EFM foto-assistido, como ilustrado na Figura 4 (pontos P_{RA} e P_{Gd} respectivamente). Assim, no gráfico da Figura 5-(b), $\Delta\omega$ é extraído no ponto P_{Gd} da imagem de EFM, região sem cobertura com as monocamadas (sobre a superfície do grafite, $\Delta\omega_{Gd}^{Dark/Light}$). Da mesma forma, o gráfico da Figura 5-(c) se refere a $\Delta\omega$ em P_{RA} , isto é, sobre a monocamada de RA (e, portanto, $\Delta\omega_{RA}^{Dark/Light}$).

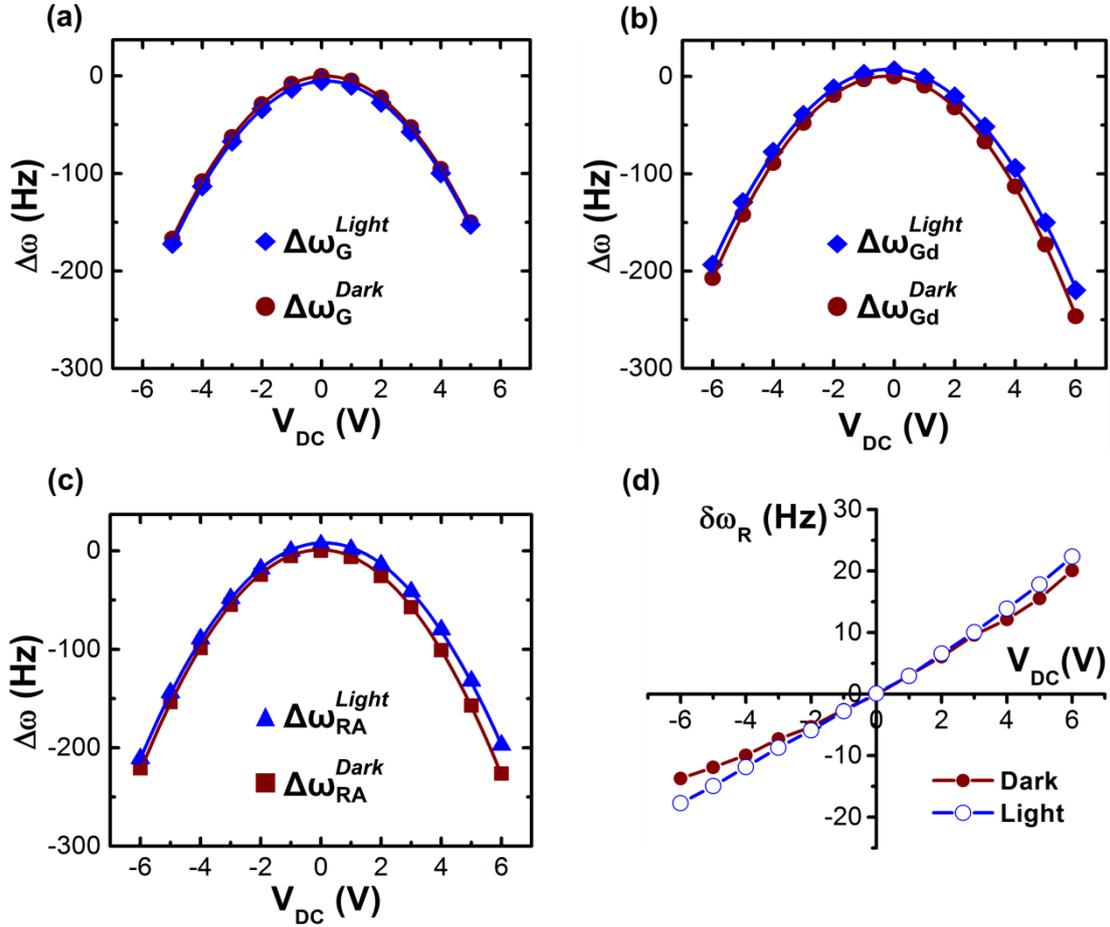


Figura 5. Gráficos de deslocamento de frequência $\Delta\omega$ em função da tensão V_{DC} aplicada na ponta para: (a) o grafite, (b) grafite após a decoração e (c) RA. (d) deslocamento de frequência do RA relativo ao grafite ($\delta\omega_R$). Os símbolos de cores marrons e azuis representam, respectivamente, medidas feitas sem e com iluminação.

O deslocamento de frequência de uma medida de EFM segundo as equações (7) e (12) do Capítulo 2 podem ser reescritas de maneira simplificada como:

$$\Delta\omega = a(V_{DC} - \Phi)^2 + v_0 \quad (1)$$

onde a é um parâmetro constante para uma mesma sonda e um mesmo *lift* na segunda passagem da sonda e v_0 , é o deslocamento de frequência a 0V devido a densidade de carga livre ou a polarização permanente na superfície da amostra. Além da medida direta de SKPM, o potencial de superfície do

sistema ponta-amostra (Φ) também pode ser determinado de uma maneira mais refinada através do ajuste dos dados experimentais do gráfico $\Delta\omega$ versus V_{DC} via equação (1).

A tabela 1 revela os valores dos parâmetros de ajuste dos dados experimentais da Figura 5-(a), (b) e (c). O potencial de superfície do grafite (Φ_G) (antes da decoração) com e sem iluminação é o mesmo dentro da escala de erro do sistema. Esse resultado já era esperado considerando que o grafite é metal, o efeito da iluminação não deveria mudar seu potencial de superfície. Após a decoração com as moléculas de RA e mesmo sem qualquer iluminação, é notável a mudança de potencial de superfície do grafite (Φ_{Gd}) (veja Tabela 1) comparado a Φ_G . A deposição das monocamadas de RA diminuiu seu potencial em torno de $380mV$. Essa variação representa uma dopagem do tipo p da ordem de $\sim 10^{11}cm^{-2}$ (para uma aproximação campo elétrico uniforme: $\sigma = 2\varepsilon_0\Phi/d$, com d igual a altura que a sonda é levantada na segunda varredura (50nm)). Para entender esse resultado, basta pensarmos em termos da função trabalho (φ): energia mínima necessária para o elétron escapar do material para o vácuo ($E_F - E_{v\u00e1cuo}$, onde E_F é a energia de Fermi e $E_{v\u00e1cuo}$ a de vácuo). No caso do grafeno, por exemplo, como ilustrado na Figura 6, para dopagem do tipo p, o nível de Fermi se encontra na banda de valência, isto é, abaixo da posição relativa ao material neutro, aumentando sua função trabalho (e, portanto, diminuindo seu potencial de superfície). Este efeito é similar ao observado no grafite após sua funcionalização com as moléculas de RA.

Amostra	Luz	$(a \pm 0.1) \text{ Hz/V}^2$	$(v_0 \pm 0.2) \text{ Hz}$	$(\Phi \pm 0.01) \text{ V}$
Grafite (G)	OFF	-6.3	-0.2	0.13
	ON	-6.3	-5.3	0.14
Grafite após Decoração (G_d)	OFF	-6.3	0.3	-0.25
	ON	-5.9	7.4	-0.18
Ácido Retinóico (RA)	OFF	-6.3	1.1	-0.03
	ON	-5.9	7.3	0.09

Tabela 1. Parâmetros de ajuste da equação (1) dos dados experimentais da Figura 4-(a), (b) e (c). Observe que efeito da iluminação aumenta a densidade de carga livre (v_0) na superfície do grafite e do RA.

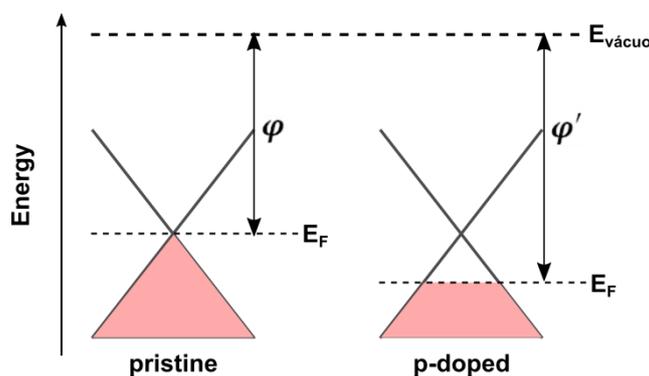


Figura 6. Esquema ilustrando o diagrama de energia do grafeno “neutro” (*pristine*) e dopado do tipo p (*p-doped*). φ é a função trabalho relativa ao nível de vácuo. O potencial de superfície é menor no grafeno dopado do tipo p comparado ao caso inicial (sem a dopagem) já que $\Phi = (\varphi_{Tip} - \varphi) / e$, onde φ_{Tip} é a função trabalho da sonda e e a carga elementar.

Diferentemente do caso do grafite sem a decoração, na presença das monocamadas, Φ_{Gd} muda quando iluminado. Esse resultado é plausível visto que a criação de éxcitons via excitação óptica do RA modifica a densidade de carga superficial do sistema (grafite + monocamada), alterando por consequência Φ_{Gd} . Esses argumentos também se fundamentam quando analisamos a mudança no potencial de superfície do RA (Φ_{RA}) quando

iluminado. A variação de Φ_{RA} no claro em relação ao escuro é positivo ($120mV$), indicando um aumento da densidade de carga (buracos) na superfície do material [22].

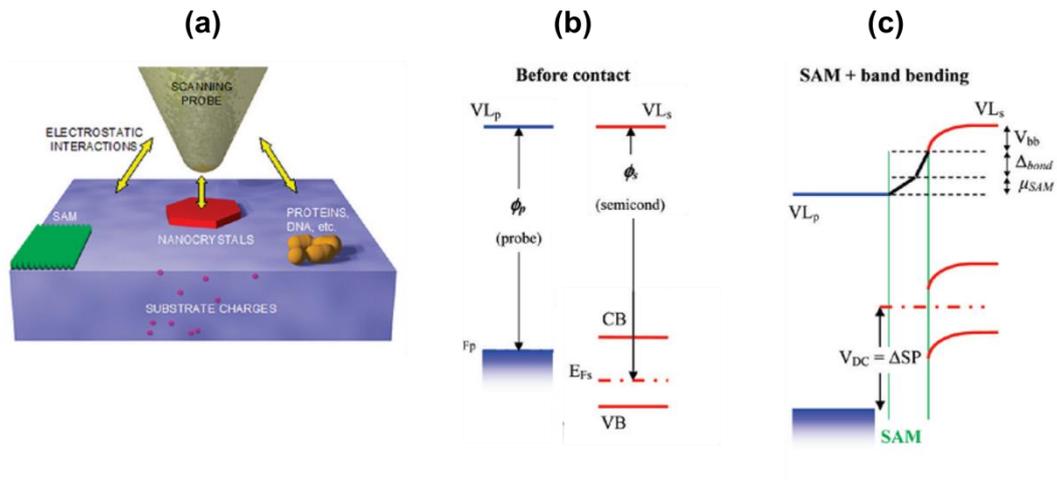


Figura 7. (a) Ilustração do SKPM. (b) Esquema da posição dos níveis de bandas de energia para o sistema: sonda (azul) e amostra semicondutora (vermelho) com diferentes níveis de Fermi. Após o contato elétrico do sistema ponta-amostra, em (c) está representado os vários termos que contribuem para o potencial de superfície (ΔSP): *band-bending* (V_{bb}), dipolo interfacial (Δ_{bond}) e o momento de dipolo da SAM (μ_{SAM}). Adaptado de [22].

O deslocamento no potencial de superfície (Φ) quando iluminado, comparado a amostra medida anteriormente no escuro, está relacionado a mudança da densidade de carga superficial [23] devido a criação do par elétron-buraco via excitação óptica do RA. Quando esses fotoburacos (fotoelétrons) acumulam na superfície do material em estudo, Φ aumenta (diminui) devido ao decréscimo (aumento) da região de depleção (*band-bending*) [24-28]. Essa região é formada no processo de nivelamento do nível de Fermi da sonda e do material (devido a diferença entre a função trabalho dos mesmos) em função da condição de equilíbrio do sistema, como ilustrado na Figura 7. Para que isto aconteça, cargas elétricas do corpo com maior

energia de Fermi fluirão para o corpo que possui menor energia de Fermi. Nessa região as bandas de energia se curvam (*band-bending*) (veja Figura 7). O aumento no potencial de superfície do RA quando iluminado está diretamente correlacionado ao acúmulo de fotoburacos na superfície [24-28].

Na Figura 5-(c) está representado o deslocamento de frequência do RA ($\Delta\omega_{RA}^{Dark/Light}$) relativo ao grafite ($\Delta\omega_{Gd}^{Dark/Light}$):

$$\delta\omega_R = \Delta\omega_{RA}^{Dark/Light} - \Delta\omega_{Gd}^{Dark/Light} \quad (2)$$

Como pode ser observado, a assinatura parabólica do deslocamento de frequência em função da tensão V_{DC} é perdida, mostrando um comportamento anômalo na resposta dielétrica do RA. Isto é, uma tensão negativa na sonda resulta em uma resposta elétrica maior (constante dielétrica maior) em comparação com o substrato de grafite, por outro lado, uma tensão positiva aplicada na sonda, resulta uma resposta elétrica menor (constante dielétrica menor). Esse resultado pode ser explicado considerando a existência de uma interface dipolar (Δ_{bond}) entre a junção grafite/monocamada, admitindo que as moléculas de RA altamente ordenadas estejam dopando o grafite. O argumento está em boa concordância com a mudança de potencial de superfície sofrida pelo grafite após a decoração.

Na Figura 8 são apresentadas algumas das imagens das medidas elétricas realizadas.   esquerda, refere-se a experimentos executados no escuro (*Dark*) e,   direita, sob ilumina o (*Light*). As imagens (a) e (b) da Figura 8 são medidas de potencial se superfície realizadas diretamente usando o modo SKPM do microscópio com $V_{AC} = 500mV$. Pela escala, percebe-se que o potencial de superfície do grafite e do RA aumentou sob ilumina o. Seguidamente,   apresentado o EFM para tensões na sonda: (c) e (d) negativa e, (e) e (f), positiva. Comparando as imagens de EFM para tensões positivas e

negativas é possível notar a resposta anômala discutida no parágrafo anterior (a qual também foi mostrada no gráfico da Figura 5-(c)).

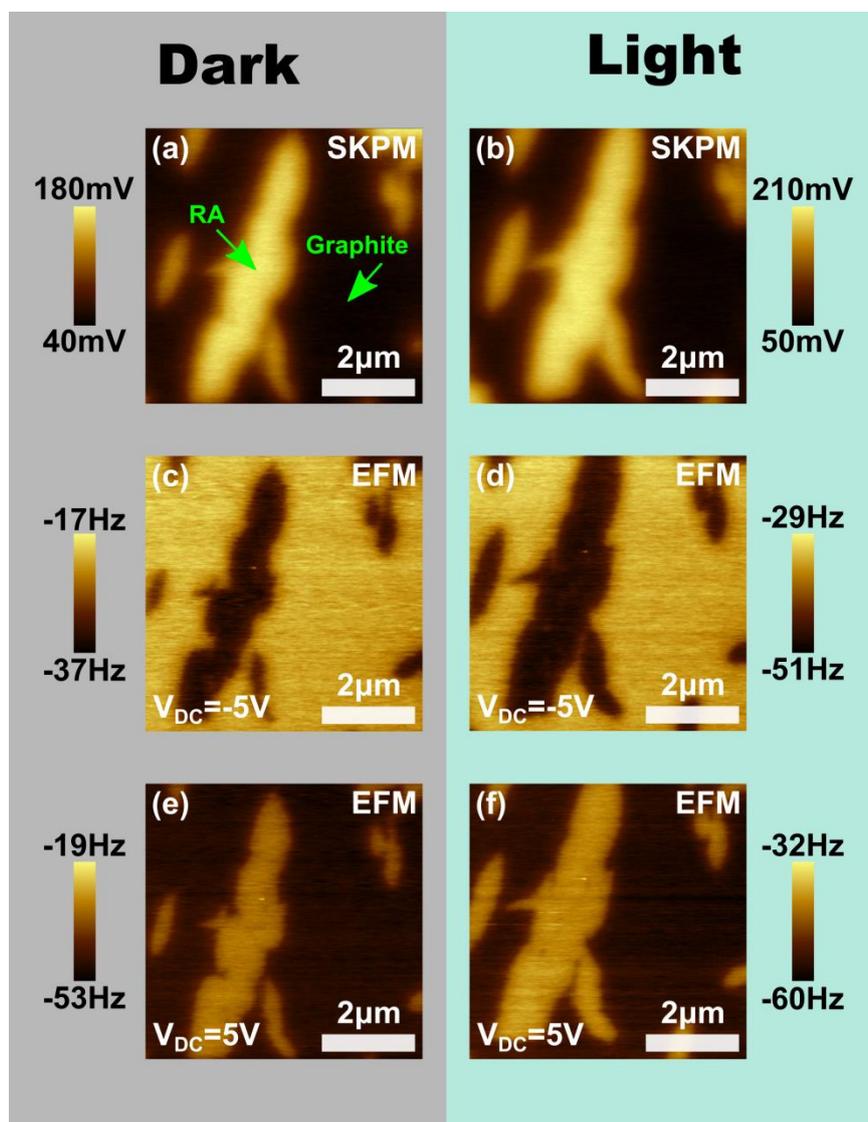


Figura 8. As imagens à esquerda foram feitas no escuro (*Dark*) e à direita, sob iluminação (*Light*). (a) e (b) SKPFM com $V_{AC} = 500mV$. EFM para tensões na sonda: (c) e (d) de $-5V$ e, (e) e (f), $5V$. Todas as medidas foram realizadas com a sonda HQ:NSC18/Cr-Au da Mikromasch e com *Lift* de 50nm.

Como discutido no capítulo 2, a espectroscopia Raman tem sido amplamente usada para detecção de dopagem em grafeno [6, 29-34]. Nesse sentido, medidas de espectroscopia Raman do grafeno foram realizadas antes e após a decoração com as monocamadas de RA (veja Figura 9). É importante ressaltar que a sensibilidade em observar efeitos de dopagem no grafite via espectroscopia Raman é pequena, sendo por este motivo, o estudo realizado no grafeno.

O gráfico inserido no canto superior da Figura 9 revela que a banda G muda sua posição de 1583.9cm^{-1} para 1589.1cm^{-1} e sua largura a meia altura de 17.9cm^{-1} para 7.7cm^{-1} , após a funcionalização do grafeno com o RA. Isto é, houve um aumento na frequência e um afinamento na largura a meia altura da banda G, indicando a dopagem do grafeno [31]. Existem dois efeitos que determinam a posição da banda G. O primeiro é a constante de rede. Esta pode aumentar (diminuir) para uma dopagem de elétrons (buracos) resultando em uma mudança na energia fônon. O segundo efeito está relacionado com a anomalia Kohn no ponto Γ da dispersão do fônon. Essa anomalia se origina devido ao forte acoplamento elétron-fônon: o fônon cria um par elétron-buraco virtual que, em seguida, recombina e cria outro fônon. Como resultado, o tempo de vida e energia do fônon é reduzido. A força dessas interações depende do nível de Fermi (E_F) [29, 33, 35-37]. Em relação ao estreitamento da banda G, quando o nível de Fermi aumenta, o princípio de exclusão de Pauli reduz o número de estados eletrônicos disponíveis para o fônon na formação de um par elétron-buraco. A largura da banda G atinge o mínimo quando a energia de Fermi excede a metade da energia de fônon [29].

A razão entre as intensidades das bandas 2D e G (I_{2D}/I_G) diminuiu de 3.4 para 2.1 após a decoração do grafeno com as moléculas. Esse resultado também evidencia a dopagem [29, 31, 36]. Em baixos níveis de dopagem, a intensidade da banda G é independente de E_F , enquanto que a intensidade da

banda 2D diminui à medida que aumenta $|E_F|$. Os estados intermediários da banda 2D são ressonantes com níveis eletrônicos e sua intensidade é sensível ao acoplamento elétron-fônon. A taxa de espalhamento elétron-fônon da banda 2D é independente da concentração de portadores uma vez que este processo está longe da anomalia Kohn. Por outro lado, a taxa de espalhamento elétron-elétron depende de E_F [29]. O efeito da dopagem pode aumentar a probabilidade dos pares elétron-buracos gerados pelo fóton do laser incidente serem espalhados inelasticamente pelos elétrons ou buracos induzidos pela dopagem.

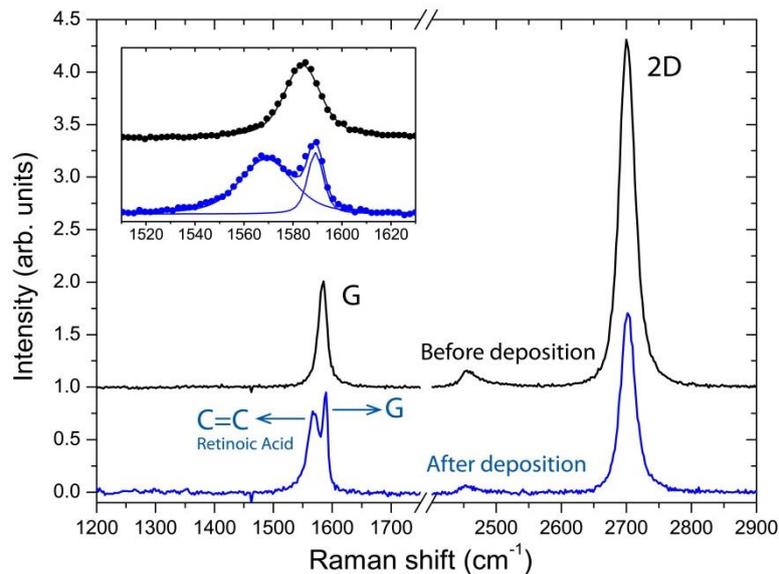


Figura 9. Espectros Raman do grafeno antes e após a decoração com as monocamadas de RA. É possível observar a frequência do modo Raman (1570.1cm^{-1}) da molécula advinda da ligação C=C. A dopagem estimada é de $\sim 10^{13}\text{cm}^{-2}$.

A evidência da dopagem do tipo p $\sim 10^{13}\text{cm}^{-2}$ (valor estimado segundo referência [31]) do grafeno via Raman corrobora com os resultados obtidos nas medidas de EFM foto-assistidas. A mudança substancial no potencial de superfície do grafite após sua funcionalização com as moléculas de RA (Φ_{Gd}) e

o comportamento anômalo da resposta dielétrica do RA pode ser entendido em termos da dopagem. Nesse sentido, um dipolo interfacial (Δ_{bond}) resultante da transferência de carga [38-41] seria o responsável pelo fenômeno anômalo. Sendo a orientação desse dipolo interfacial independente do campo externo aplicado, quando a tensão aplicada na sonda é positiva, o campo induzido na monocamada aponta na direção oposta a do dipolo interfacial, dando origem à resposta anômala (esquema ilustrativo na Figura 10). Por outro lado, para uma tensão negativa na sonda, o campo da monocamada e do dipolo interfacial apontam na mesma direção e o comportamento convencional da resposta dielétrica é recuperada. Essa resposta não convencional já foi observada por C.K. Oliveira *et al* quando estudado o sistema $\text{SiO}_x/\text{h-BN}$ [42]. Os autores desse trabalho mostraram que o efeito anômalo estava relacionado com a presença de um dipolo permanente proveniente da camada de água na interface $\text{SiO}_x/\text{h-BN}$.

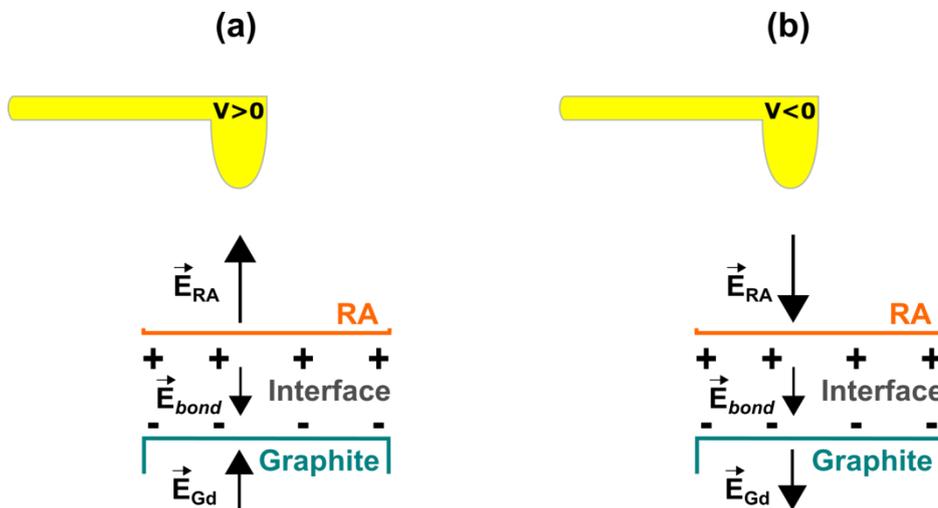


Figura 10. Modelo esquemático mostrando a direção dos campos elétricos para (a) tensão positiva e (b) negativa aplicada na sonda. \vec{E}_{RA} e \vec{E}_{Gd} são os campos de polarização na monocamada de RA e no grafite. \vec{E}_{bond} é o campo elétrico na interface RA/grafite resultante da transferência de carga (dopagem).

4.3 Cálculos Teóricos

Nessa seção, o objetivo geral da utilização dos cálculos de primeiros princípios é a descrição microscópica do sistema RA + grafeno, determinando teoricamente como as moléculas estão depositadas sobre o grafeno e paralelamente, a estrutura eletrônica do sistema. Assim sendo, foi utilizada a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) implementada ao método SIESTA [43].

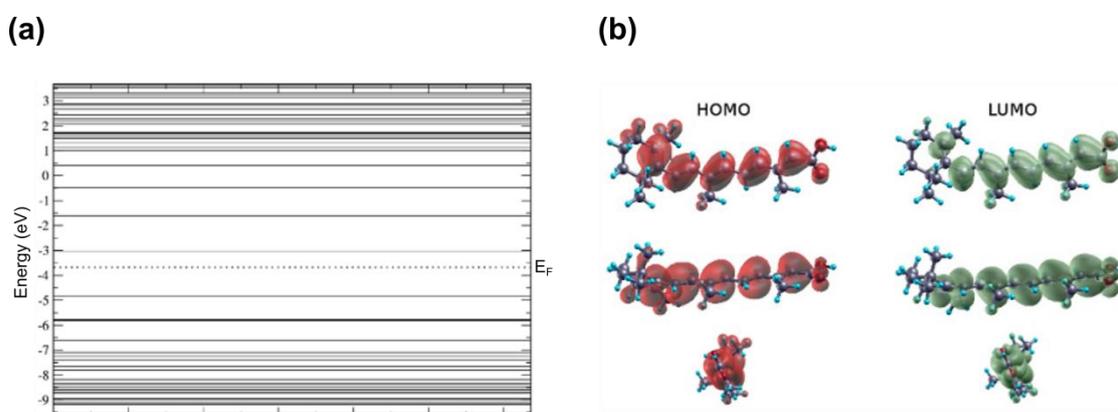


Figura 11. (a) Níveis energéticos da molécula. A linha tracejada indica o nível de Fermi (E_F). (b) Densidade de estados localizada na faixa de energia pegando o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital* - Orbital Molecular Ocupado Mais Alto) (linha abaixo de E_F) e o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* - Orbital Molecular Desocupado Mais Baixo) (linha acima de E_F). Cálculo realizado com funcional GGA/PBE [44].

O estudo da interação do Ácido Retinóico (RA) com o grafeno foi desenvolvido em duas partes. Primeiramente, foi analisada a interação de uma molécula isolada com o grafeno, testando as várias configurações de interação possíveis entre o sistema, buscando aquela que fosse a mais estável. Em seguida, com a configuração mais estável conhecida, foi estudado o efeito da interação das moléculas entre si e com o grafeno (efeito do arranjo periódico das moléculas sobre o grafeno formando uma rede auto-construída).

Para tanto, foi utilizada o funcional de troca-correlação, que trata as interações de van der Waals (vdW-DF/DRSLL) [45-47] e pseudo-potenciais de norma conservadas de Troullier-Martins [48] na forma fatorizada de Kleinman-Bylander [49], como implementado no método SIESTA [43]. A base das funções utilizadas consistem em pseudo-funções atômicas numéricas de alcance finito [50]. As bases double-zeta com funções de polarização permitem uma boa precisão para o cálculo de geometrias, densidade de estados, estrutura de bandas e energias de formação. Todos os cálculos realizados tiveram a geometria otimizada por minimização de energia total. Em todos os cálculos da energia de ligação da molécula com o grafeno foi realizada a correção de erro de base (BSSE) levando em consideração alterações da geometria do sistema.

Para determinar o tipo de empilhamento mais estável entre a molécula de RA e o grafeno, foram consideradas cinco configurações iniciais, nas quais, em três, a molécula está “deitada” e, em duas, está de “pé” (veja Figura 12-(a), (b), (c), (d) e (e)). Em cada caso foi escolhida uma célula unitária do grafeno de modo a garantir que não haja interação entre as imagens periódicas das moléculas. Na configuração (a), o anel de seis átomos de carbono e a cauda da molécula estão paralelas ao plano do grafeno, enquanto nas configurações (b) e (c), a molécula está girada de 90° e 270° em relação ao eixo da molécula na configuração (a). As configurações (d) e (e), nas quais as moléculas estão em “pé” em relação ao grafeno, são tais que no primeiro caso o anel de carbono está mais próximo do grafeno e no outro caso, é a parte final da calda com o OH que está. A energia de ligação para cada configuração da Figura 12 é determinada via equação (3), a qual foi corrigida considerando a utilização de um conjunto de base local e a possibilidade de que as partes interagentes do sistema podem sofrer algum tipo de deformação. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

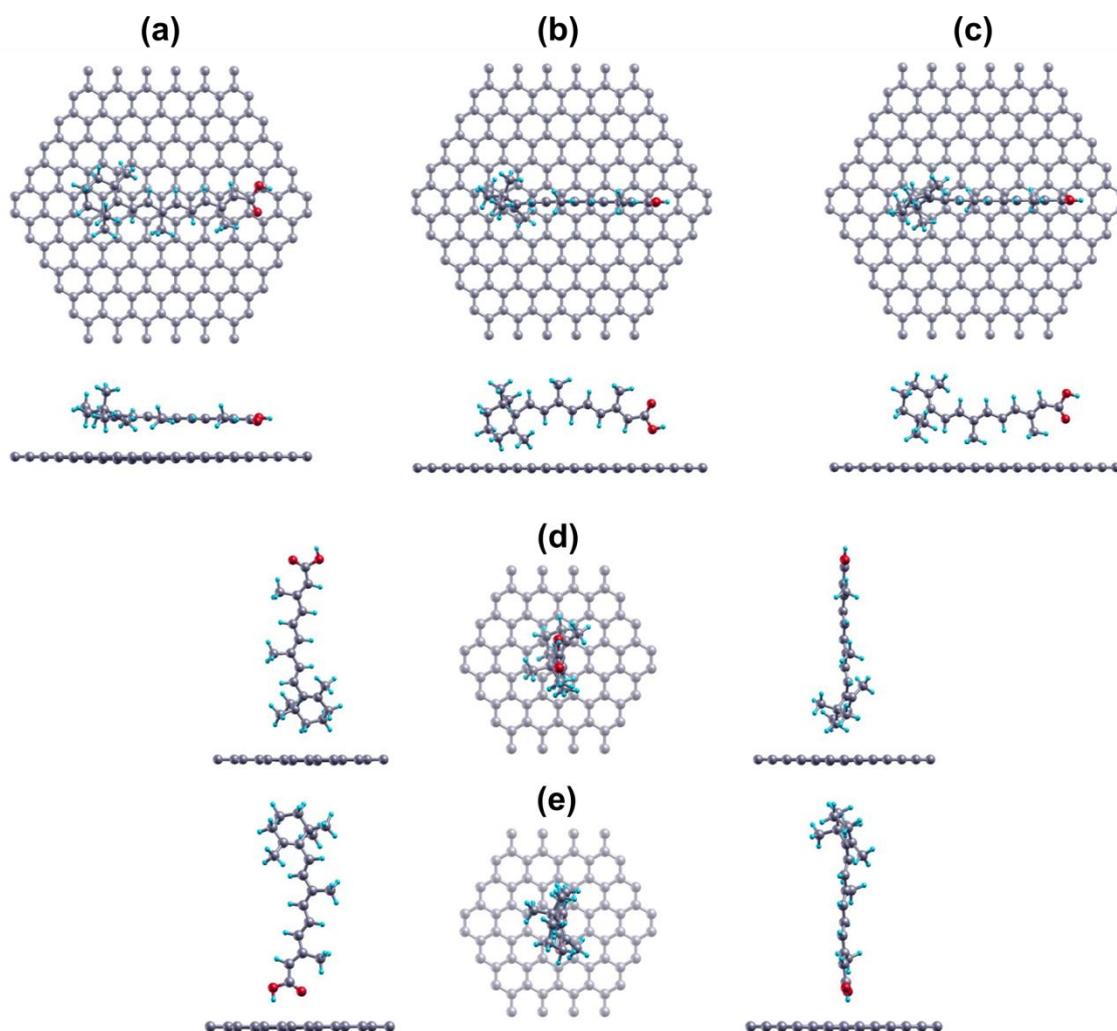


Figura 12. Configurações de interação entre a molécula RA e o grafeno.

$$\Delta E_{int}^{corrigida-def}(AB) = \Delta E_{int}^{corrigida}(AB) + E_{def}^A(A) + E_{def}^B(B) \quad (3)$$

Os sobrescritos, subscritos e parêntese na equação (3) indicam, respectivamente, a base do sistema utilizado, a geometria no qual o sistema foi relaxado e os sistemas que estão interagindo. Como, por exemplo, a monocamada de grafeno (A) e a molécula de RA (B).

Configurações	$\Delta E_{int}^{corrigida-def}(AB)$	$d(\text{Å})$
(a)	-1.25	2.58
(b)	-0.85 *	2.40 (1.70 **)
(c)	-0.74	2.50
(d)	-0.36	2.49
(e)	-0.19	2.17

Tabela 2. Resultados da energia de ligação ($\Delta E_{int}^{corrigida-def}$) e da menor distância (d) entre o RA e o grafeno. * Para essa configuração a molécula tem a tendência de girar o anel aromático para formar um empilhamento semelhante ao da configuração (a) (Figura 12). Foi realizado um cálculo com a molécula com a configuração (b) fixa de modo a evitar essa rotação. A molécula livre é mais estável por um uma diferença de energia total de $\sim 1.5eV$ em relação a molécula fixa. ** Menor distância ao plano do grafeno para o caso da molécula fixa. Nesse caso, na região do anel de carbono existe uma deformação acentuada no grafeno, sendo esse provavelmente o motivo da diferença de energia total para o caso livre.

Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 2. Eles indicam que a configuração mais estável é a configuração (a) (veja Figura 12) com a molécula deitada e com o anel de átomos de carbono e sua cauda paralelos ao plano do grafeno. Para confirmar que essa configuração deitada é a mais estável foi realizado um deslocamento da molécula em cima do grafeno nas direções x (eixo da molécula) e y (perpendicular ao eixo da molécula). Os resultados da variação da energia total em relação a configuração (a) estão apresentados na Tabela 3. Na direção x a molécula caminha sobre uma ligação C-C e na direção y , praticamente o que ocorre é a alteração do tipo de empilhamento do anel de carbono. Em todos os casos os deslocamentos aumentam a energia total do sistema, o que indica que a configuração (a) da Figura 12 está em um mínimo de energia.

Δy (Å)	ΔE (eV)	Δx (Å)	ΔE (eV)
0.3604	0.044	0.624	0.033
0.7208	0.074	1.248	0.093
1.0812	0.098	1.873	0.087
1.4416	0.120	2.497	0.044

Tabela 3. Resultados da energia total ΔE em relação a configuração mais estável (a) (veja Figura 11) para deslocamentos Δx na direção x (do eixo da molécula) e Δy , na direção y (perpendicular ao eixo da molécula).

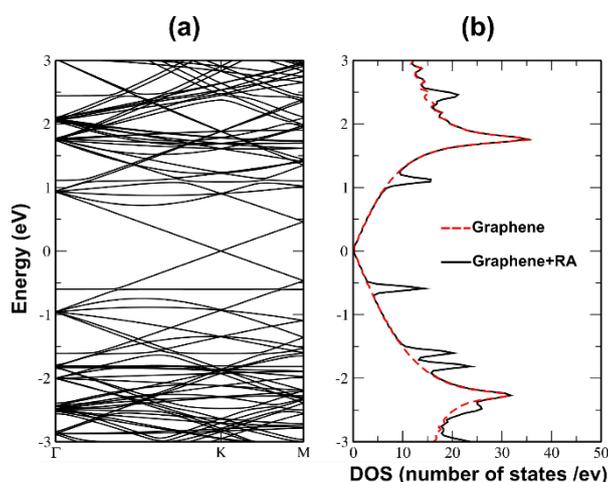


Figura 13. (a) Estrutura de bandas para supercélula do grafeno + RA e (b) sua densidade de estados.

A estrutura eletrônica e de bandas do sistema grafeno + RA na configuração (a) é mostrada na Figura 13-(a) e (b) respectivamente. É possível notar que a molécula sozinha introduz estados dentro do cone de Dirac do grafeno. Há um pico de estados da molécula abaixo do nível de Fermi em -0.6eV e outro acima, em 1.10eV . Outros picos aparecem também em outros valores abaixo e acima do nível de Fermi.

Conhecida a configuração energeticamente mais favorável da molécula de RA sobre o grafeno, isto é, configuração (a), foi investigada, então, a formação das monocamadas auto-construídas. Primeiramente foi testado um modelo que estuda a interação apenas entre duas moléculas de RA sobre o

grafeno (segundo a configuração (a) da Figura 12). Duas configurações possíveis dessa interação, que estão apresentadas na Figura 14, foram testadas. A primeira configuração (α), Figura 14 (a) e (c), mostra as moléculas interagindo em uma rede periódica na qual o final das caudas, formado pelos átomos OH e O, interagem entre si formando pontes hidrogênio. Da mesma forma, interagem, também, as cabeças das duas moléculas formadas pelo anel de carbono e moléculas lateralmente dispostas (Figura 14-(c)). Na Figura 14-(b) e (d) está apresentada a outra configuração possível, (β), na qual a cauda de uma molécula interage com o anel de carbono da outra. Comparando a energia total das configurações α e β , foi encontrado que a configuração α é mais estável que a β por $0.53eV$. Tal resultado é um indicativo de que as pontes de hidrogênio formadas pela ligação OH-O, que caracterizam a configuração α , minimizam a energia do sistema. Esse resultado corrobora com as listras observadas na imagem de adesão cuja periodicidade é igual a duas vezes o comprimento da molécula (veja Figura 1-(c)), isto é, as moléculas estão interagindo cabeça com cabeça e cauda com cauda.

A ocorrência de transferência de carga entre a molécula de RA e o grafeno foi investigada para as configurações α e β utilizando a análise de população de Mulliken e o método de Hirshfeld [51-53]. Para configuração α (β) foi observada uma dopagem do tipo p, respectivamente de $1.10 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ ($1.08 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$) e $1.17 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ ($1.10 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$), via Mulliken e Hirshfeld. Tais valores teóricos de dopagem entram em concordância com o resultado experimental estimado através das medidas de espectroscopia Raman.

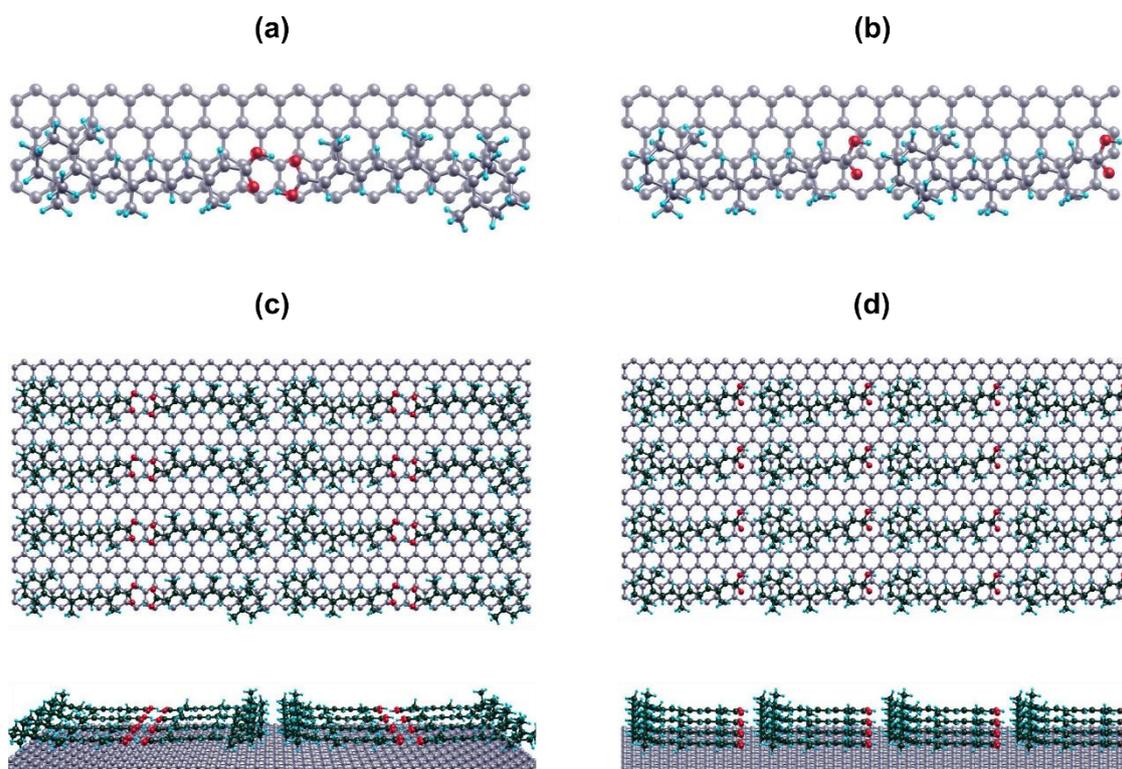


Figura 14. Configuração: (a) α e (b) β . (c) e (d) repetição periódica das supercélulas das configurações α e β respectivamente.

4.4 Conclusão

Neste trabalho foi mostrada a possibilidade de auto-construir monocamadas de RA altamente ordenadas sobre o grafite. Os resultados experimentais se mostraram em boa concordância com a teoria e revelaram que as moléculas estão deitadas no grafite com uma periodicidade de duas vezes o comprimento da molécula, interagindo na forma cabeça-cabeça e cauda-cauda. As propriedades ópticas de uma monocamada e multicamada de RA foram estudadas em função da temperatura. Os resultados mostraram que a eficiência de emissão da monocamada não varia com a temperatura, indicando a alta ordenação das moléculas. Por outro lado, no caso da multicamada, a eficiência aumenta com a diminuição da temperatura, sendo este um indicativo da presença de interações entre camadas vizinhas e

defeitos que podem favorecer processos não-radiativos. Ainda, em um *setup* experimental interessante, foram estudadas a resposta elétrica do sistema monocamada de RA + grafite via EFM foto-assistido. Os resultados mostraram que o potencial de superfície do grafite diminuiu após sua funcionalização com as moléculas de RA, indicando uma dopagem do tipo p. Além disso, o efeito da iluminação também varia o potencial do grafite decorado. Esse resultado pode ser explicado considerando que no processo de excitação óptica do RA, a criação do par elétron-buraco muda a densidade de carga superficial e, além disso, também é possível que esteja ocorrendo uma diminuição da curvatura das bandas na junção entre os materiais. O comportamento anômalo da resposta dielétrica do RA foi explicado, juntamente com a medida de Raman, em termos da dopagem do grafeno, que cria um dipolo interfacial responsável pelo comportamento incomum. A dopagem sofrida pelo grafeno decorado com RA estimada pelas medidas de Raman é do tipo p e da ordem de 10^{13}cm^{-2} , comparável aquela estimada pela teoria.

4.5 Referências do Capítulo 4

- [1] B. Li, A. V. Klekachev, M. Cantoro, C. Huyghebaert, A. Stesmans, I. Asselberghs, S. De Gendt and S. De Feyter, *Nanoscale* 5, 9640 (2013).
- [2] I.S.S. de Oliveira and R.H. Miwa, *J. Chem. Phys.* 142, 044301 (2015).
- [3] J. Park, W.H. Lee, S. Huh, S.H. Sim, S. Bin Kim, K. Cho, B.H. Hong, and K.S. Kim, *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 841 (2011).
- [4] L. Zang, Y. Che, and J.S. Moore, *Acc. Chem. Res.* 41, 1596 (2008).
- [5] S.K. Lee, J.W. Yang, H.H. Kim, S.B. Jo, B. Kang, H. Bong, H.C. Lee, G. Lee, K.S. Kim, and K. Cho, *ACS Nano* 8, 7968 (2014).

- [6] M.C. Prado, R. Nascimento, L.G. Moura, M.J.S. Matos, M.S.C. Mazzoni, L.G. Cancado, H. Chacham and B.R.A. Neves, *ACS Nano* 5, 394 (2011).
- [7] G. Horowitz, P. Lang, M. Mottaghi, H. Aubin, *Adv. Funct. Mater.* 14, 1069 (2004).
- [8] N. Koch, *Chem. Phys. Chem.* 8, 1438 (2007).
- [9] K. Asadi, F. Gholamrezaie, E.C.P. Smits, P.W.M. Blom, B. de Boer, *J. Mater. Chem.* 17, 1947 (2007).
- [10] B.H. Hamadani, D.A. Corley, J.W. Ciszek, J.M. Tour, D. Natelson, *Nano Lett.* 6, 1303 (2006).
- [11] Z. Jia, V.W. Lee, I. Kymissis, L. Floreano, A. Verdini, A. Cossaro, A. Morgante, *Phys. Rev. B* 82, 125457 (2010).
- [12] D. Yun, S.W. Rhee, *J. Mater. Chem.* 20, 9754 (2010).
- [13] P. Marmont, N. Battaglini, P. Lang, G. Horowitz, J. Hwang, A. Kahn, C. Amato, P. Calas, *Org. Electron.* 9, 419 (2008).
- [14] F. Gholamrezaie, K. Asadi, R.A.H.J. Kicken, B.M.W. Langeveld-Voss, D.M. de Leeuw, and P.W.M. Blom, *Synth. Met.* 161, 2226 (2011).
- [15] B. de Boer, A. Hadipour, M.M. Mandoc, T. Van Woudenberg, P.W.M. Blom, *Adv. Mater.* 17, 621 (2005).
- [16] C. Celle, C. Suspene, J. Simonato, S. Lenfant, M. Ternisien, and D. Vuillaume, *Org. Electron.* 10, 119 (2009).
- [17] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D.Jiang, Y.Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science* 306, 666 (2004).
- [18] E.J.W. List, C. Creely, G. Leising, N. Schulte, A.D. Schluter, U. Scherf, K. Müllen and W. Graupner, *Chem. Phys. Lett.* 325, 132 (2000).

- [19] E.J.W. List, J. Partee, J. Shinar, U. Scherf, K. Mullen, E. Zojer, K. Petritsch, G. Leising and W. Graupner, *Phys. Rev. B* 61, 10807 (2000).
- [20] M. Ariu, D.G. Lidzey, M. Sims, a J. Cadby, P. a Lane, and D.D.C. Bradley, *J. Phys. Condens. Matter* 14, 9975 (2002).
- [21] A.R. Buckley, M.D. Rahn, J. Hill, J. Cabanillas-Gonzalez, A.M. Fox and D.D.C. Bradley, *Chem. Phys. Lett.* 339, 331 (2001).
- [22] A. Liscio, V. Palermo and P. Samorì, *Acc. Chem. Res.* 43, 541 (2010).
- [23] L. Kronik, *Surf. Sci. Rep.* 37, 1 (1999).
- [24] E. Sengupta, A.L. Domanski, S. A. L. Weber, M.B. Untch, H. J. Butt, T. Sauermann, H.J. Egelhaaf and R. Berger, *J. Phys. Chem. C* 115, 19994 (2011).
- [25] T. Xu, S. Venkatesan, D. Galipeau and Q. Qiao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 108, 246 (2013).
- [26] A. Minj, A. Cros, N. Garro, J. Colchero, T. Auzelle and B. Daudin, *Nano Lett.* 15, 6770 (2015).
- [27] H. Hoppe, T. Glatzel, M. Niggemann, A. Hinsch, M.C. Lux-Steiner and N.S. Sariciftci, *Nano Lett.* 5, 269 (2005).
- [28] M. Foussekis, a. a. Baski, and M. a. Reshchikov, *Appl. Phys. Lett.* 94, 162116 (2009).
- [29] R. Beams, L.G. Cançado and L. Novotny, *J. Phys. Condens. Matter* 27, 083002 (2015).
- [30] Y. Ying Wang, Z. Hua Ni, T. Yu, Z.X. Shen, H. Min Wang, Y. Hong Wu, W. Chen and A.T. Shen Wee, *J. Phys. Chem. C* 112, 10637 (2008).

- [31] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S.K. Saha, U. V. Waghmare, K.S. Novoselov, H.R. Krishnamurthy, A.K. Geim, A.C. Ferrari and A.K. Sood, *Nat. Nanotechnol.* 3, 210 (2008).
- [32] K. Yokota, K. Takai, Y. Kudo, Y. Sato and T. Enoki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 4313 (2014).
- [33] K. Yokota, K. Takai and T. Enoki, *Nano Lett.* 11, 3669 (2011).
- [34] M.R.V. Sahyun and N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 115, 231 (1998).
- [35] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari and F. Mauri, *Nat. Mater.* 6, 198 (2007).
- [36] C. Casiraghi, S. Pisana, K.S. Novoselov, A.K. Geim and A.C. Ferrari, *Appl. Phys. Lett.* 91, 233108 (2007).
- [37] J. Yan, Y. Zhang, P. Kim and A. Pinczuk, *Phys. Rev. Lett.* 98, 166802 (2007).
- [38] N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* 37, 4528 (1988).
- [39] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* 30, 4874 (R) (1984).
- [40] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* 56, 2755 (1986).
- [41] W. R. L. Lambrecht, B. Segall and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 41, 2813 (1990).
- [42] C. K. Oliveira, M.J.S. Matos, M.S.C. Mazzoni, H. Chacham and B.R. A Neves, *Nanotechnology* 23, 175703 (2012).
- [43] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón and D. Sánchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matter* 14, 2745 (2002).
- [44] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).

- [45] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 92, 246401 (2004).
- [46] T. Thonhauser, V.R. Cooper, S. Li, A. Puzder, P. Hylgaard and D.C. Langreth, *Phys. Rev. B* 76, 125112 (2007).
- [47] G. Román-Pérez and J.M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* 103, 096102 (2009).
- [48] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- [49] L. Kleinman and D.M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* 48, 1425 (1982).
- [50] O.F. Sankey and D.J. Niklewski, *Phys. Rev. B* 40, 3979 (1989).
- [51] F.M. Bickelhaupt, N.J.R. van Eikema Hommes, C. Fonseca Guerra and E.J. Baerends, *Organometallics* 15, 2923 (1996).
- [52] C. Fonseca Guerra, J.-W. Handgraaf, E.J. Baerends and F.M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* 25, 189 (2004).
- [53] F.L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* 44, 129 (1977).

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

5.1 Conclusão Geral

Neste trabalho foram estudados dois projetos de considerável relevância para o desenvolvimento de nano-dispositivos futuros. A Microscopia de Varredura por Sonda (SPM) foi a principal técnica empregada e se mostrou uma ferramenta poderosa para caracterização morfológica, elétrica e para nanomanipulação de materiais.

No primeiro projeto, a transferência de cargas entre nanotubos de carbono de parede simples (SWNTs) foi investigada via ambas as variáveis distância de separação catodo/anodo e natureza elétrica do SWNT (metálico ou semicondutor). Dois principais mecanismos físicos de transferência de carga entre os tubos foram observados: um direto, via tunelamento segundo o modelo de Fowler-Nordheim e outro indireto (*hopping*), mediado pelos grupos funcionais adsorvidos no óxido de Si. Os resultados experimentais, juntamente com modelo fenomenológico, mostraram que o tunelamento é o mecanismo dominante na transferência de carga entre SWNTs metálicos. Por outro lado, para SWNTs semicondutores, em distâncias de separação catodo/anodo menores que 60nm, o *hopping* é o mecanismo dominante e para distâncias superiores, o tunelamento prevalece na transferência de cargas entre os tubos.

No segundo projeto, foi mostrada a possibilidade de produzir monocamadas auto-construídas do semicondutor orgânico Ácido Retinóico (RA) sobre o grafite. Os resultados experimentais e a teoria revelaram, em boa concordância, que as moléculas estão “deitadas” no grafite com uma periodicidade de duas vezes o comprimento da molécula, interagindo na forma cabeça-cabeça e cauda-cauda. As propriedades ópticas de uma monocamada e multicamada de RA foram estudadas em função da temperatura. Os resultados revelaram que a eficiência de emissão da monocamada não varia com a temperatura, indicando a alta ordenação das moléculas, diferentemente da multicamada, na qual a eficiência aumenta com a diminuição da temperatura.

As medidas de EFM foto-assistidas mostraram que o potencial de superfície do grafite diminui após sua funcionalização com as moléculas de RA. Além disso, o efeito da iluminação também varia o potencial do grafite decorado e da monocamada de RA. O comportamento anômalo da resposta dielétrica do RA foi explicado, juntamente com a medida de Raman, em termos da dopagem do grafeno, que cria um dipolo interfacial responsável pelo comportamento incomum. A dopagem sofrida pelo grafeno decorado com RA é do tipo p e da ordem de 10^{13}cm^{-2} .

5.2 Perspectivas

O estudo da funcionalização de substratos com as moléculas semicondutoras de RA se mostra um tema muito interessante no que se diz respeito tanto à ciência básica quanto à nanotecnologia. Em relação a esse material, muita aplicação pode ser almejada quando se pensa em dispositivos orgânicos emissores de luz.

Durante o doutorado, alguns estudos foram iniciados a partir da finalização do trabalho do Capítulo 4 que, por questão de tempo, não puderam ser incorporados a tese pela necessidade de mais investigação. A seguir, serão apresentados alguns resultados iniciais dessas medidas.

5.2.1 Sistema RA/Grafeno

Medidas de Espectroscopia Raman e AFM mostraram a possibilidade de desenhar padrões em dispositivos de grafeno decorado com monocamadas de RA via varredura com feixe de laser focalizado. As moléculas de RA se mostraram altamente sensíveis à potência de irradiação do laser. Os resultados iniciais indicam que no local onde houve a varredura com laser focalizado, à

potência de 1mW, as moléculas podem estar sendo retiradas. Esse resultado foi comprovado tanto nas medidas de AFM quanto no espectro Raman (veja Figuras 1 e 2). Para potências de laser menores que 0.2mW (laser focalizado) esse efeito é suprimido.

A diferença de contraste na imagem de fase (*phase*), como já discutido no Capítulo 2, pode evidenciar diferentes domínios de distintos materiais. Como mostrado na Figura 1, o contraste de fase é “escuro” (“claro”) na região onde houve (não houve) a exposição ao laser focalizado, indicando a possível retirada das moléculas.

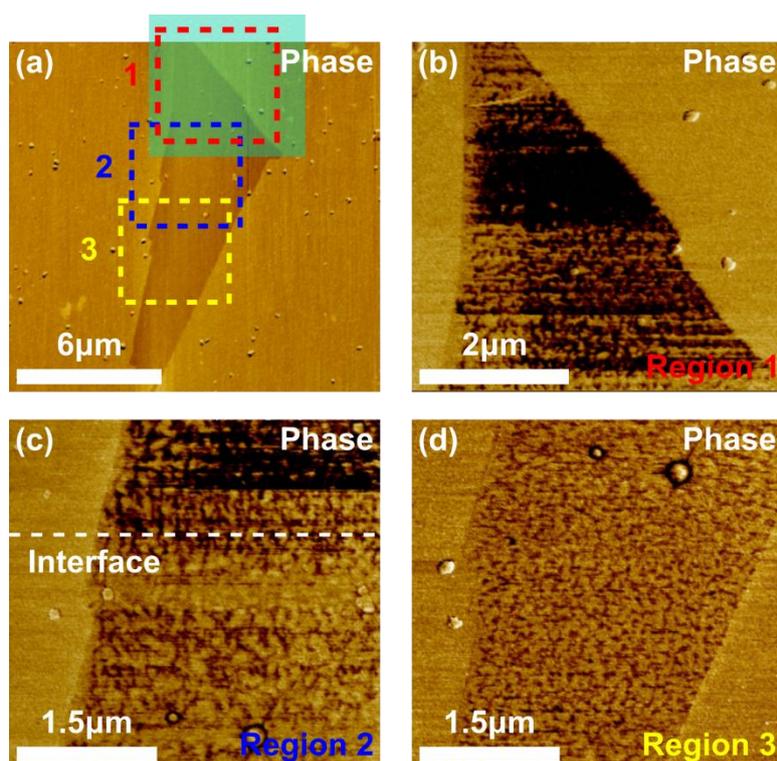


Figura 1. Imagem de fase do grafeno decorado com RA. (a) o quadrado sólido verde claro representa o local aproximado da varredura Raman com o laser a potência de 1mW. O quadrado tracejado vermelho, azul e amarelo representam as regiões (1, 2 e 3, respectivamente) onde foram realizadas as imagens de AFM. (b) imagem dentro da região de varredura com o laser. (c) é possível ver a diferença de fase entre a interface de separação na qual houve e não a varredura com laser. (d) região sem exposição ao laser.

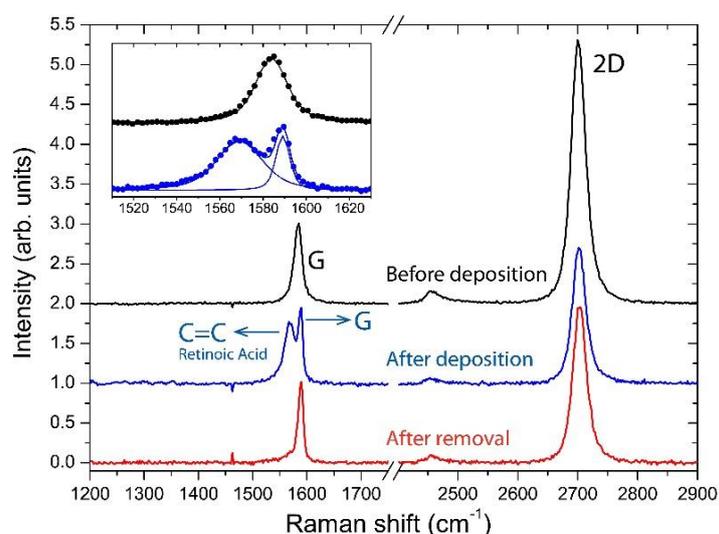


Figura 2. Espectros Raman do grafeno antes (linha sólida preta) e após a decoração (linha sólida azul) e da varredura quadrada (linha sólida vermelha) indicada na Figura 1 (quadrado sólido verde claro). É interessante notar que mesmo após a possível retirada das moléculas via laser focalizado (1mW), o espectro Raman local do grafeno indica que a dopagem ainda permanece.

5.2.2 Sistema RA/MoS₂

A auto-construção de monocamadas de RA sobre o MoS₂ (Dissulfeto de Molibdênio) foi demonstrada ser possível. A altura das monocamadas é de 4Å. Diferentemente do substrato grafite (ou grafeno), no MoS₂ as monocamadas formam domínios que lembram o formato de “filetes” (veja Figura3).

Medidas de EFM e SKPM foto-assistidas da molécula de RA sobre o MoS₂ estão sendo realizadas. Os resultados iniciais indicam que existe uma possível dopagem do MoS₂ via decoração com as monocamadas.

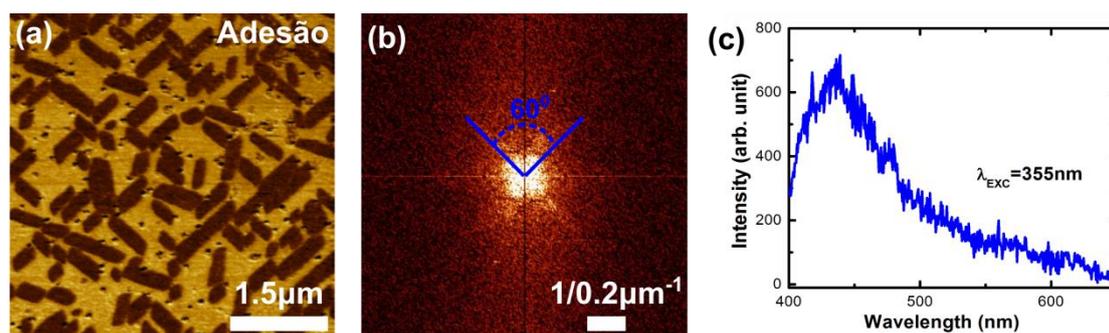


Figura 3. (a) Imagem de adesão mostrando o formato de filetes das monocamadas de RA sobre o substrato de MoS_2 e em (b) FFT da imagem de adesão mostrando as três orientações preferenciais dos filetes. (c) Fotoluminescência da monocamada de RA sobre o MoS_2 . Vale a pena ressaltar que a eficiência de emissão das monocamadas sobre o MoS_2 é consideravelmente maior que no grafite (ou grafeno) para uma mesma potência de excitação do laser. Em (c) a potência do laser foi de $10\mu W$.

Apêndice 1

Estimativa da Quantidade de Carga
Injetada no Nanotubo

A1.1 Modelo para Estimar a Quantidade de Carga Injetada no Nanotubo [1]

Para estimar a quantidade de carga no nanotubo podemos considerá-lo como um fio unidimensional de comprimento L , tal que $\lambda = Q/L$.

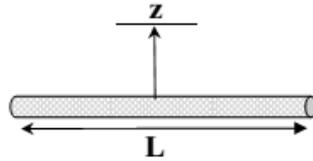


Figura 1. Desenho esquemático para o cálculo da densidade de carga no nanotubo [1].

Através da Lei de Gauss ($\Phi_E = \oint \vec{E} \cdot d\vec{a}$) chegamos ao campo elétrico \vec{E} em uma distância z do fio igual a

$$\vec{E} = \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \frac{\lambda}{z} \hat{z} \quad (1)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo.

Supondo a sonda como uma carga de prova q' , a força sentida por ela será:

$$\vec{F} = q' \vec{E} \quad (2)$$

Como a carga do nanotubo (q_n) é uniformemente distribuída em seu comprimento L :

$$\lambda = \frac{q_n}{L} \quad (3)$$

Podemos considerar a carga induzida (q') na sonda como:

$$q' = \frac{L_{ef} q_n}{L} \quad (4)$$

onde L_{ef} é o comprimento de interação efetiva sonda-nanotubo. Em primeira aproximação pode ser estimado como sendo diâmetro da sonda.

Levando a equação (3) em (1), obtemos:

Estimativa da Quantidade de Carga Injetada no Nanotubo

$$\vec{E} = \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \frac{q_n}{zL} \hat{z} \quad (5)$$

Levando (4) e (5) em (2) teremos uma expressão para força sonda-nanotubo carregado, dada por:

$$\vec{F} = \frac{L_{ef}q_n^2}{2\pi\epsilon_0L^2z} \hat{z} \quad (6)$$

Como a equação fundamental para a variação de frequência de oscilação de uma alavanca, oscilando sob a ação de uma força variável é dada por [2]:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} \quad (7)$$

onde ω_0 é a frequência natural de oscilação da sonda, k a constante elástica da alavanca e z a distância ponta-amostra, então, derivando a força da equação (6) em relação a z :

$$\frac{\partial F}{\partial z} = -\frac{L_{ef}q_n^2}{2\pi\epsilon_0L^2z^2} \quad (8)$$

e substituindo em (7), chegaremos a

$$\Delta\omega = \frac{\omega_0 L_{ef}}{4\pi\epsilon_0 k L^2 z^2} q_n^2 \quad (9)$$

Assim, a quantidade de carga no nanotubo pode ser diretamente relacionada ao deslocamento em frequência que é medido na imagem de EFM pela equação (10):

$$q_n = \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0 k L^2 z^2 \Delta\omega}{\omega_0 L_{ef}}} \quad (10)$$

A1.2 Referências do Apêndice 1

- [1] A.P.M. Barboza, Dissertação de Mestrado - UFMG (2008).
 [2] V.L. Mironov, Fundamentals of Scanning Probe Microscopy, Institute of Physics of Microstructures - Nizhniy Novgorod, (2004).

Apêndice 2

Informações adicionais referentes ao Capítulo 4

A2.1 Amostra RA/Grafite

A2.1.1 Espectro de Luminescência do LED

O espectro do led azul se encontra na Figura 1. A potência média do LED é de 0.8mW. As medidas elétricas foto-assistidas foram realizadas sem a focalização da luz do led para evitar efeitos como a degradação ou a retirada das moléculas (efeito reportado na subseção 5.2.1 do Capítulo 5, para laser focalizado).

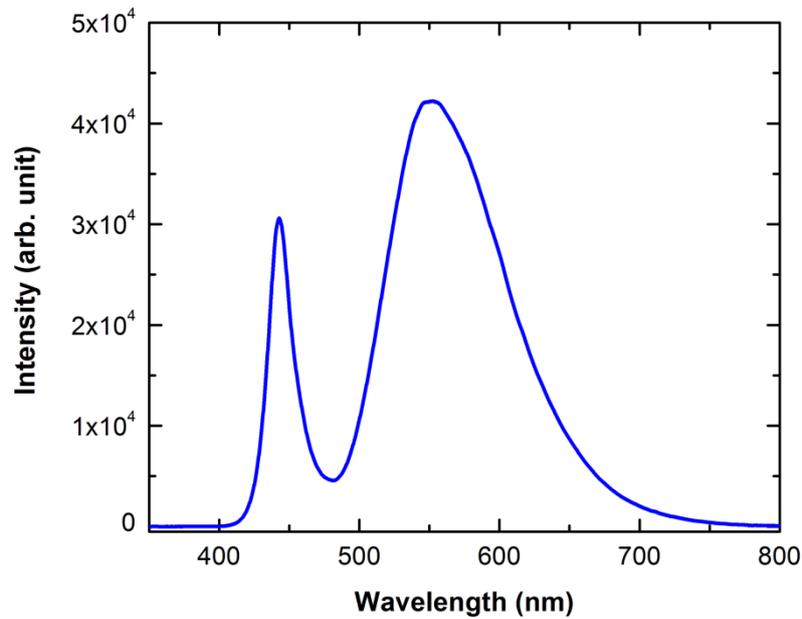


Figura 1. Espectro do LED azul utilizado nas medidas de EFM e SKPM foto-assistidas.

A2.2 Amostra RA/Mica

A2.2.1 Detalhes

Soluções altamente diluídas de RA a 0.2mM foram preparadas utilizando o etanol como solvente. A amostra foi preparada pelo método da imersão. A mica (substrato) repousou mergulhada na solução aquecida a 60°C durante vinte minutos. Após sua retirada, esta foi levemente lavada com uma gota de solvente e, imediatamente depois, recebeu um jato de nitrogênio para retirada de excesso de material depositado e para a secagem do filme.

A2.2.2 Resultados

Foi observada a fraca interação do RA com o solvente etanol. A dissolução do cristal de RA era demorada e quase sempre evoluía para aglomeração. Nesse sentido, vale a pena lembrar que a molécula de RA é predominantemente apolar e o solvente etanol, polar [1]. No contexto de interações químicas, isso é muito relevante. Outro fator importante são as interações intermoleculares. Quando a força de interação entre as moléculas do solvente ou do soluto são maiores entre si próprias, possíveis novas interações, como a do solvente com o soluto, podem ser drasticamente reduzidas [1,2].

Dentre as várias tentativas de se auto-construir uma monocamada de RA sobre a mica, a Figura 4-(a) é o resultado de uma delas. A Figura 4-(c) mostra a transformada rápida de Fourier (FFT – *Fast Fourier Transform*) da imagem de força lateral (força de atrito sonda-amostra) da monocamada feita no modo contato (Figura 4-(b)), evidenciando a periodicidade do arranjo molecular. O parâmetro de rede é de 4Å. A auto-construção de monocamadas de RA sobre a mica só foi possível no processo de imersão. A reprodutividade

das monocamadas é muito baixa, mostrando que a interação da molécula de RA com a mica também é fraca, provavelmente devido ao fato do substrato ser polar.

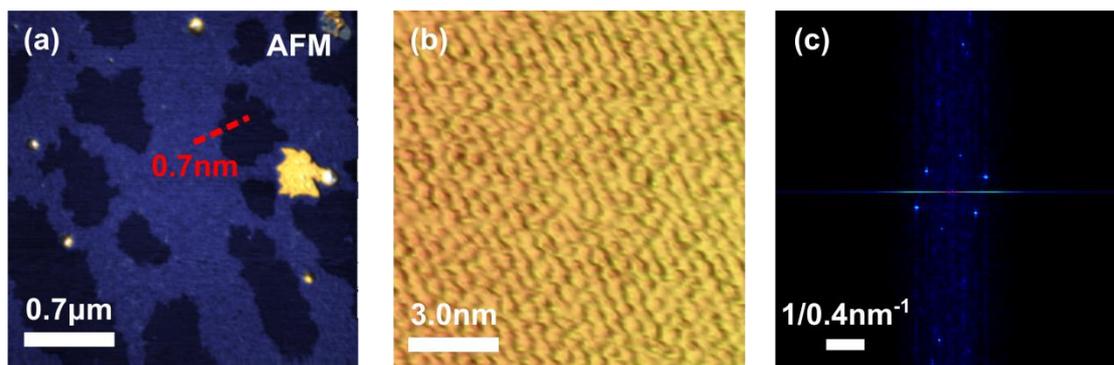


Figura 4. (a) Monocamada de RA sobre a mica, (b) Imagem de força de lateral da monocamada no modo contato e (c) FFT da imagem de força lateral mostrando a periodicidade da molécula de RA.

Como a altura das monocamadas sobre a mica é da ordem de 0.7 nm e a periodicidade é pequena (4 Å), existe a possibilidade das moléculas de RA estarem ancoradas inclinadamente a mica através da parte mais polar de sua estrutura. Essa hipótese pode ser suportada por cálculos teóricos. Entretanto, até o presente momento, os resultados da teoria indicaram que esta periodicidade é muito pouco favorável energeticamente.

A2.3 Referências do Apêndice 2

[1] E.J. Huheey, E.A. Kelter, R. L. Kelter, Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, Harper Collins College Publishers: New York, 4, (1993).

[2] http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422013000800026&script=sci_arttext

Lista de Artigos Publicados durante o Doutorado

P1. B.B.A. Costa, P.L. Santos, M.D.R. Silva, S.L. Nogueira, K.A.S. Araujo, B.R. A. Neves, T. Jarrosson, F. Serein-Spirau, J.P. Lère-Porte and L. A. Cury, Chem. Phys. Lett. 614, 67 (2014).

P2. K.A.S. Araujo, M. de Pauli, S.O. Ferreira, A. Malachias and L. A. Cury, Org. Electron. 15, 3501 (2014).

P3. K.A.S. Araujo, A.P.M. Barboza, T.F.D. Fernandes, N. Shadmi, E. Joselevich, M.S.C. Mazzoni and B.R.A. Neves, Nanoscale 7, 16175 (2015).