

**Propriedades Eletromecânicas de Nanoestruturas
por Microscopia de Varredura por Sonda**

Ana Paula Moreira Barboza

2012

Propriedades eletromecânicas de nanoestruturas por
Microscopia de Varredura por Sonda

Ana Paula Moreira Barboza

Orientador: Bernardo Ruegger Almeida Neves

Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física da
Universidade Federal de Minas Gerais

Março de 2012



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Curso de Pós-Graduação em Física
Caixa Postal 702
30.123-970 Belo Horizonte - MG - Brasil

Telefone (xx) (31) 3409 5637
(xx) (31) 3409 5633
Fax (xx) (31) 3409 5688
(xx) (31) 3409 5600
e-mail pgfisica@fisica.ufmg.br

ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA TESE DE DOUTORADO DA MESTRE **ANA PAULA MOREIRA BARBOZA** com fim à obtenção do grau de **DOUTOR EM CIÊNCIAS**. Às 9:00 horas do dia vinte e oito de março de dois mil e doze, na sala 4128 do Departamento de Física da UFMG, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Bernardo Ruegger Almeida Neves** (Orientador do Candidato, Departamento de Física/UFMG), **Simone Silva Alexandre** (Departamento de Física/UFMG), **Eduardo Bedê Barros** (Departamento de Física/UFC), **Indhira Oliveira Maciel** (Departamento de Física/UFJF) e **Mônica Alonso Cotta** (IF/UNICAMP) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo a Mestre **ANA PAULA MOREIRA BARBOZA** à arguição de seu trabalho de Tese de Doutorado, que recebeu o título de **"PROPRIEDADES ELETROMECÂNICAS DE NANOESTRUTURAS POR MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA"**. Às 14:00 horas do mesmo dia, a candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos, seguida de arguição pela Comissão Examinadora. A seguir a Comissão Examinadora se reuniu reservadamente e, após discussão, elaborou o parecer final que conclui pela aprovação da tese.

Belo Horizonte, 28 de março de 2012.

Prof. Bernardo Ruegger Almeida Neves
Departamento de Física – UFMG
Orientador

Prof. Simone Silva Alexandre
Departamento de Física – UFMG
Co-orientador

Prof. Eduardo Bedê Barros
Departamento de Física – UFMG

Prof. Indhira Oliveira Maciel
Departamento de Física
UFJF

Prof. Mônica Alonso Cotta
IF/UNICAMP

Candidato *Ana Paula Moreira Barboza*

Agradecimentos

A Deus, que me surpreende a cada novo dia.

Ao professor Bernardo pela excelente orientação. Pela motivação sempre presente nas conversas e reuniões. Pelo olhar entusiasmado e cauteloso diante de resultados inesperados. Pelo incentivo e exemplo, pelos conselhos, pela paciência, confiança, organização e seriedade ao longo de todos esses anos de trabalho.

Aos meus pais (Tereza e Euzébio) e irmãos (Gustavo e Carlos) pelo apoio incondicional. Pelo carinho, pelas conversas e conselhos. À minha cunhada Thaís e a toda minha família pelo incentivo.

Aos amigos do Laboratório de Nanoscopia: Camilla e Mariana pelo convívio tão agradável desses anos. Pelas conversas “com” e “sem” sentido, pelas risadas e momentos que jamais serão esquecidos. A Elisângela por me ensinar a usar o AFM e a preparar as primeiras amostras com as quais trabalhei. Aos novos estudantes do grupo: Thales, Bárbara, André e Gianinni. Ao amigo Carlos Gabriel (o argentino) pelos momentos hilários e crises de risos que contribuíram para a minha alegria.

Ao professor Hélio Chacham pelas discussões muito motivadoras. Por me ensinar que efeitos, aparentemente complicados, podem ser explicados por modelos simples. Pela disponibilidade e paciência com a qual me explicou esses modelos.

Ao professor Mario Sérgio Mazzoni pela intensa colaboração. Pelas discussões e reuniões fundamentais para este trabalho. Aos estudantes do grupo de Estrutura Eletrônica: Marcos Henrique, Daniel Massote e Sabrina Carara, pelos cálculos realizados. Ao Matheus Matos por me ajudar nos exercícios de Quântica II, nos detalhes dos cálculos (*ab initio*) e por ser uma pessoa tão “espirituosa”.

Ao professor Marcos Pimenta pela disponibilização do Laboratório de Espectroscopia Raman. À Daniela e ao Luciano pelas medidas em grafeno. À Ana Paula Gomes pelos espectros de nanotubos. Ao professor Cristiano Fantini por me ensinar a dispersar os nanotubos. Ao professor Leandro Malard pelas medidas e pelas amostras de dissulfeto de molibdênio e seleneto de bismuto. A todos eles pelas discussões que contribuíram para que eu entendesse melhor a espectroscopia Raman.

Aos professores Ado Jório e Luiz Gustavo Cançado pela disponibilização do Laboratório de Espectroscopia e Imagens Espectroscópicas de Nano-Materiais. Pelas discussões e idéias. Aos professores Newton e Luiz Gustavo pelas trabalhosas tentativas para verificar estruturalmente o Diamondol. Ao Paulo e Jaqueline pelas medidas realizadas e pelas engraçadíssimas conversas.

Ao professor Rodrigo Lacerda pela disponibilização do Laboratório de Nanomaterias muito importante durante todo o Doutorado. Em especial ao professor André Ferlauto, pela “amostra de nanotubos mais importante” que eu tenho! Ao pessoal do laboratório: Além-Mar, Leonardo Campos, Ive, Luciana, Ingrid, Diego, Evandro, Viviane e Sérgio pela indispensável colaboração.

Aos professores da UFOP: Ronaldo Batista, Alan de Oliveira e Taíse Manhabosco, pelos cálculos e pelas amostras de DLC.

Ao professor Carlos Achete pela disponibilização do Laboratório de Espectroscopia Raman no Inmetro/RJ. Ao Bráulio e Luiz Gustavo por intermediarem essa colaboração. E ao pessoal do laboratório: Benjamin, Erlon e Vítor pelas “longas medidas”. Por me ensinarem a operar o equipamento. À Giselle, à Clara e ao Pedro. A todos eles por terem sido tão receptivos e agradáveis durante minhas idas ao Inmetro.

A todos os professores que contribuíram para minha formação. Em especial ao professor Adir G. Reis por me “contagiar” com a física e com o desejo de entendê-la melhor. Pelo entusiasmo sempre presente em nossas raras, mas importantes, conversas.

A turma de 2002: Além-Mar, Caio, Camilla, Daniel Bretas, Frederico Dias, Leonardo Gabriel, Leonardo Guillen, Luíza, Lucas e Wendel.

A todos os amigos da física que, direta ou indiretamente, contribuíram com este trabalho. À Joice, André Lino, Lívia, Ulisses, Sara, Rodolfo, Alexandre Medeiros e Regiane... pelas conversas muito divertidas.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física da UFMG que contribuíram para o meu crescimento acadêmico e pessoal. Em especial à Shirley pela sua disponibilidade em nos ajudar na biblioteca.

À UFMG, pela infra-estrutura, ao CNPq, CAPES, FAPEMIG, Rede Nacional de Pesquisas em Nanotubos de Carbono e INCT - Nano Carbono pelo apoio financeiro.

Sumário

Resumo.....	<i>i</i>
Abstract.....	<i>iii</i>
Introdução.....	1
Capítulo 1 - Propriedades básicas dos materiais estudados.....	9
1.1 Grafeno.....	10
1.1.1. Estrutura Eletrônica.....	11
1.1.2. Bicamada de Grafeno.....	12
1.1.3. Estrutura do Grafite.....	14
1.1.4. O grafite como lubrificante sólido.....	14
1.2 Nanotubos de carbono.....	14
1.2.1. A célula unitária.....	15
1.2.2. A classificação dos nanotubos.....	16
1.2.3. A zona de Brillouin.....	17
1.2.4. A estrutura eletrônica.....	18
1.2.5. A densidade de estados eletrônicos.....	19
1.3. Eletrização por contato de nanotubos de carbono e grafeno.....	20
1.4. Outros materiais esfoliáveis.....	21
1.4.1. Dissulfeto de Molibdênio.....	21
1.4.2. Seleneto de Bismuto.....	21
1.4.3. Mica Muscovita.....	23
1.4.4. Nitreto de boro hexagonal.....	23
1.4.5. Talco.....	24
1.5. Referências do Capítulo 1.....	24
Capítulo 2 - Técnicas e Métodos empregados.....	27
2.1. Microscopia de Varredura por Sonda.....	28

Sumário

2.1.1. Microscopia de Força Atômica.....	29
2.1.1.1. Modo Não Contato.....	30
2.1.1.2. Modo Contato.....	31
2.1.1.3. Modo Contato Intermitente.....	32
2.1.2. Microscopia de Força Elétrica.....	32
2.1.2.1. A análise do sinal elétrico.....	34
2.1.3. Microscopia de Potencial de Superfície.....	36
2.1.4. Microscopia de Força Magnética.....	37
2.1.5. Microscopia de Força Lateral.....	38
2.1.6. Espectroscopia de Força.....	39
2.2. Espectroscopia Raman.....	41
2.2.1. Interação da luz com a matéria.....	41
2.2.2. Espectroscopia Raman ressonante.....	42
2.2.3. Espectroscopia Raman de 1ª e 2º ordem em grafeno.....	43
2.2.4. Espectroscopia Raman em nanotubos de carbono.....	45
2.3. Cálculos por primeiros princípios.....	46
2.3.1. Sistema de Muitas Partículas.....	47
2.3.2. Aproximação de Bohr-Openheimer.....	48
2.3.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	49
2.3.4. O Formalismo de Kohn-Sham.....	49
2.3.5. Funcional Energia: aproximações LDA e GGA.....	51
2.4. Referências do Capítulo 2.....	52
Resultados.....	54
Capítulo 3 - Comportamento Universal de Nanotubos de Carbono sob compressão radial.....	55
3.1. Introdução.....	56
3.2. Detalhes Experimentais.....	57
3.2.1. O procedimento de compressão do nanotubo.....	58
3.3. O modelo de reescala.....	60
3.3.1. Análise da universalidade do módulo de Young radial.....	63
3.4. Aplicações em Nanometrologia.....	65
3.5. Conclusões do Capítulo 3.....	66

3.6. Referências do Capítulo 3.....	67
Capítulo 4 - Identificação do caráter metálico ou semicondutor de nanotubos de carbono por Microscopia de Força Elétrica.....	69
4.1. O Caráter Metálico ou Semicondutor do Nanotubo.....	70
4.2. Detalhes Experimentais.....	71
4.2.1. A polarização do nanotubo.....	72
4.2.2. Identificação dos nanotubos por Espectroscopia Raman.....	74
4.2.3. Identificação dos nanotubos por injeção de carga.....	75
4.3. Parâmetros relevantes no processo de polarização.....	76
4.3.1. Diâmetro e comprimento do nanotubo.....	77
4.3.2. O parâmetro “z” nas medidas elétricas.....	81
4.3.3. Tensão de polarização.....	82
4.4. Modelo proposto.....	83
4.5. Conclusões do Capítulo 4.....	87
4.6. Referências do Capítulo 4.....	88
Capítulo 5 - Diamantização induzida por compressão de camadas de grafeno à temperatura ambiente.....	89
5.1. Introdução.....	90
5.2. Detalhes teóricos.....	91
5.2.1. O efeito da pressão uniaxial na estabilidade do Diamondol.....	91
5.3. Detalhes Experimentais.....	94
5.3.1. A observação experimental do Diamondol.....	94
5.3.2. Preparação das amostras.....	94
5.3.3. Injeção de Carga.....	95
5.4. Resultados Experimentais.....	96
5.4.1. A formação do Diamondol.....	96
5.4.2. O efeito da água na formação do Diamondol.....	97
5.4.3. A reversibilidade do Diamondol.....	99
5.4.4. A possível observação do Diamondol permanente.....	101
5.4.5. Influência do tipo de empilhamento na formação do Diamondol.....	103
5.5. Conclusões e Perspectivas.....	103

5.6. Referências do Capítulo 5.....	104
Capítulo 6 – Controle do comportamento elétrico de nanotubos de carbono semicondutores pela superfície de contato.....	106
6.1. Introdução.....	107
6.2. Detalhes Experimentais.....	108
6.2.1. O processo de injeção de Carga.....	109
6.2.2. O processo de polarização do nanotubo.....	110
6.3. Resultados Experimentais.....	111
6.4. Cálculos por Primeiros Princípios.....	114
6.5. Conclusões do Capítulo 6.....	117
6.6. Referências do Capítulo 6.....	117
Capítulo 7 - Compressibilidade Negativa Dinâmica Gigante em lubrificantes Sólidos.....	120
7.1. Introdução.....	121
7.2. O que são lubrificantes sólidos.....	122
7.3. Detalhes Experimentais.....	122
7.3.1. Procedimentos Experimentais.....	122
7.3.2. A Compressibilidade Negativa.....	123
7.3.3. Um efeito de uma camada sobre a outra.....	125
7.3.4. A importância do cisalhamento.....	127
7.3.5. O efeito da água.....	130
7.4. Um modelo para a Compressibilidade Negativa.....	131
7.5. A orientação cristalográfica.....	135
7.6. Conclusões do Capítulo 7.....	137
7.7. Referências do Capítulo 7.....	137
Capítulo 8: Conclusões Gerais e Perspectivas.....	139
8.1. Conclusões Gerais.....	140
8.2. Perspectivas.....	141
8.2.1. Nanofitas de Grafeno.....	141
8.2.2. Criação de defeitos em Grafeno.....	142
8.2.3. Estudo de propriedades elétricas de MoS ₂	142

Sumário

Apêndice A: O método de Sader.....	144
Apêndice B: Estimativa da Carga injetada no Nanotubo.....	146
Apêndice C: EFM em nanotubos de carbono.....	148
Apêndice D: Lista de publicações.....	150

Introdução

O carbono é um dos mais importantes elementos da natureza e a base da química orgânica. Dentre as estruturas formadas por ele, podemos citar: o diamante, o grafite, os nanotubos e fulerenos. Tal diversidade é proveniente do fato do átomo de carbono possuir quatro elétrons na camada de valência, os quais podem se organizar dando origem às três distintas hibridizações: sp , sp^2 e sp^3 , como mostrado na figura 1.

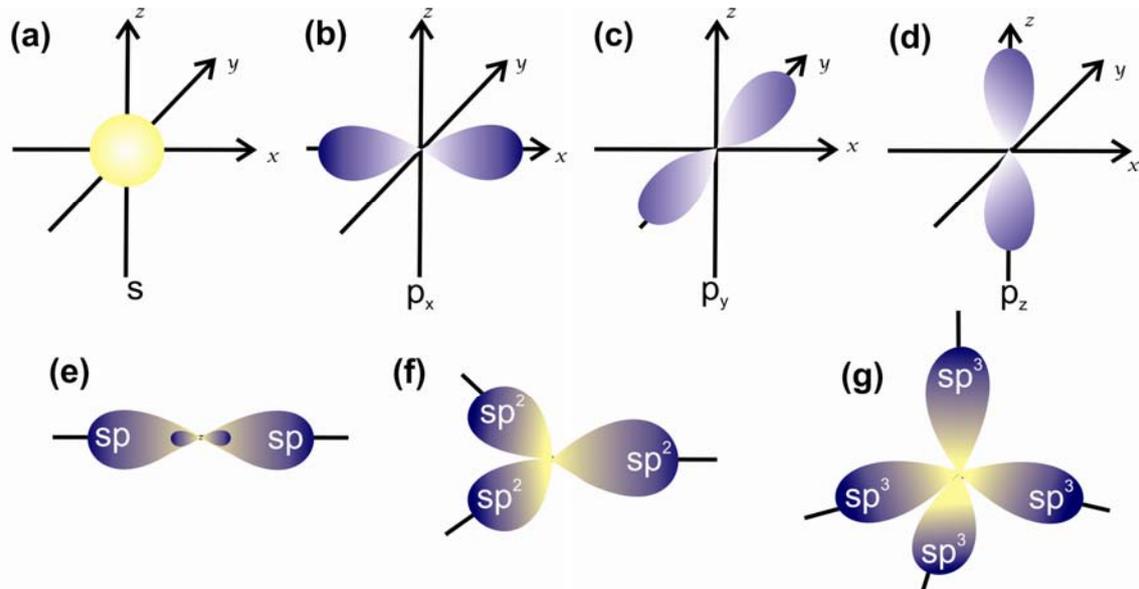


Figura 1. (a-d) Representação esquemática dos orbitais s e p. Possíveis hibridizações do átomo de carbono: (e) hibridização sp , (f) hibridização sp^2 e (g) hibridização sp^3 .

O diamante é um exemplo de hibridização sp^3 , onde cada átomo de carbono forma quatro ligações covalentes, σ , e é rodeado por quatro vizinhos ocupando os vértices de um tetraedro. No grafite, a hibridização é sp^2 , na qual o átomo de carbono forma três fortes ligações covalentes, σ , no plano e uma ligação fraca, π , fora do plano.

O grafite tem sido utilizado como lubrificante em componentes de baterias e, é claro, em sua forma mais popular: o lápis. Contudo, foi na década de 1950 que sua estrutura eletrônica passou a ser estudada mais sistematicamente [1-2] e trabalhos experimentais se tornaram expressivos apenas depois da produção do HOPG (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite ou Grafite pirolítico altamente ordenado*).

Em 1985, foi feita a primeira observação experimental do fulereno C_{60} que são estruturas zero dimensionais, formadas por um icosaedro truncado com 12 pentágonos e 20 hexágonos. Pouco depois da descoberta dos fulerenos, em 1991, S. Iijima demonstrou a existência de outras formas elementares de carbono, os nanotubos [3]. Tais tubos são unidimensionais e, por suas propriedades físicas singulares, despertaram grande interesse na comunidade científica. Em 2009, um grupo de cientistas da

Universidade de Manchester, liderado por André Geim, conseguiu estabilizar uma folha única de grafite sobre um substrato [4]. Tal descoberta desafiou previsões teóricas segundo as quais era termodinamicamente desfavorável obter um sistema puramente bidimensional [5]. A figura 2 mostra algumas possíveis estruturas formadas apenas por átomos de carbono.

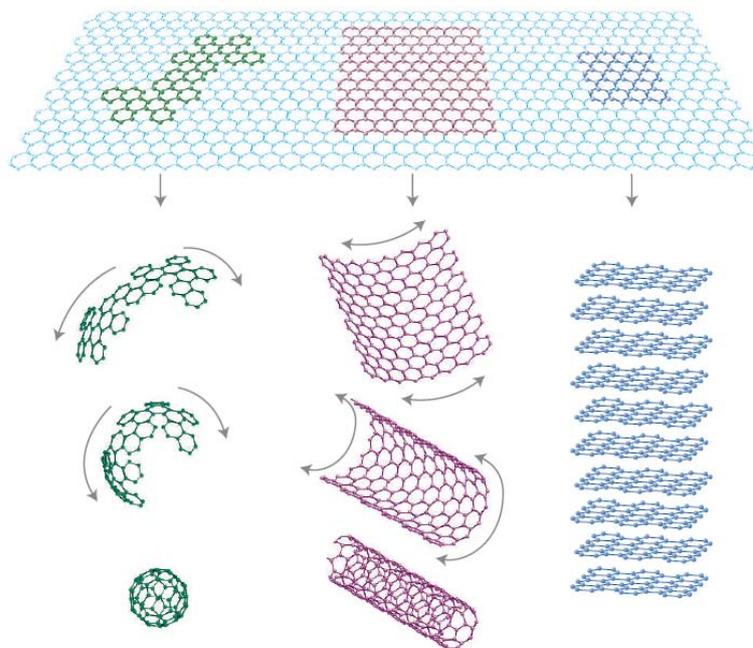


Figura 2. Acima: rede hexagonal constituída apenas por átomos de carbono, formando a folha de grafeno. Da esquerda para a direita temos o fulereno, o nanotubo de carbono e a estrutura do grafite, a qual pode ser vista como um empilhamento de camadas de grafeno [6].

Conforme mostrado na figura 2, a folha de grafeno pode ser tratada como a base para os alótropos de carbono mencionados acima. O grafeno é um semicondutor de *gap* nulo com bandas eletrônicas lineares e isotrópicas em torno do nível de Fermi. Essa linearidade, associada às duas sub-redes, fazem com que os portadores de carga se comportem como partículas relativísticas e sem massa, sendo descritas pela equação de Dirac [6-8]. A natureza quirial das excitações eletrônicas leva a ausência de retroespalhamento e é responsável pelo transporte balístico dos portadores de carga, em temperatura ambiente [6-9].

Nanofitas de grafeno são ainda mais interessantes, com propriedades físicas (como transporte eletrônico e de spin) dependentes de sua largura e estrutura de bordas [8, 10-11]. A bicamada de grafeno também apresenta características peculiares com uma dispersão eletrônica parabólica [7]. Dentre as características mais importantes de

uma bicamada, está a possibilidade de abertura e controle do *gap* com um campo elétrico aplicado na direção perpendicular à folha [12-16].

Nanotubos de carbono também possuem propriedades bastante interessantes. Dependendo do ângulo quiral de enrolamento da folha de grafeno, eles podem ser metálicos ou semicondutores e, ainda, mudar de um comportamento para o outro sob algumas condições específicas. Por suas propriedades eletromecânicas, térmicas e óticas, inúmeras possíveis aplicações dessas nanoestruturas têm sido propostas no desenvolvimento de novos materiais.

A aplicação industrial do grafeno depende de métodos de produção em larga escala [11]. Apesar do método de esfoliação mecânica de grafite, utilizado por Novoselov e seus colaboradores em 2004 [4], ser bastante eficiente na produção de amostras de alta qualidade em temperatura ambiente, trata-se de uma metodologia difícil de ser integrada em uma linha de produção. Métodos de produção em larga escala envolvem ultrasonicação de grafite em solventes [17-18] e crescimento epitaxial em níquel [19] ou carbetto de silício, os quais têm sido relatados na literatura recentemente [20-22]. Apesar desse tipo de grafeno não ser tão bom quanto o esfoliado, tais métodos representam um importante passo no sentido de levar o grafeno à indústria. A figura 3 mostra grafenos produzidos por diferentes processos [23].

A Espectroscopia Raman é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de nanomateriais de carbono. Nela, um feixe de luz incide sobre a amostra e observa-se a luz espalhada. A diferença de energia entre os fótons incidentes e os espalhados pela amostra fornece informações sobre a estrutura do material. Um dos desenvolvimentos mais importantes nessa área está na possibilidade de se fazer medidas de espalhamento Raman em um único nanotubo de carbono [24]. Dessa forma, é possível determinar a geometria específica de apenas um tubo e verificar se ele se comporta como um metal ou semicondutor em relação à condução elétrica. A determinação dessa geometria é essencial para a eventual utilização desses nanotubos individuais em aplicações comerciais. Em estruturas de grafeno, a espectroscopia Raman é capaz de fornecer informações a respeito do número de camadas, dopagem, deformação e defeitos presentes em um determinado floco.

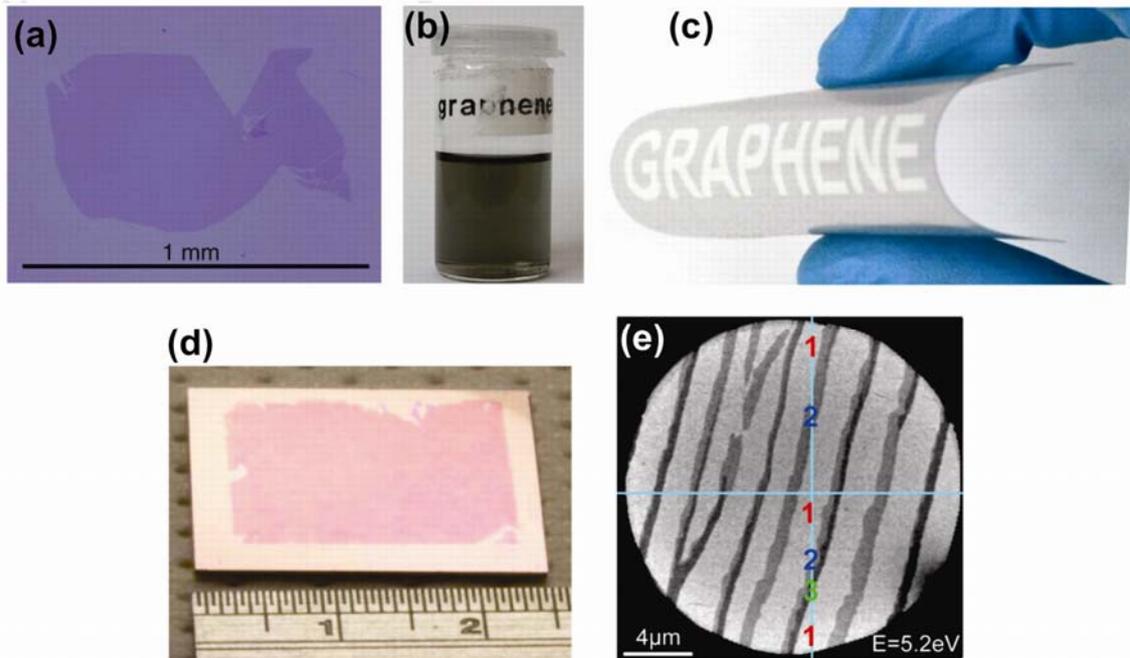


Figura 3. (a) Imagem ótica de grafeno mecanicamente esfoliado. (b) Suspensão de grafeno feita por ultrasonicação de grafite e (c) um substrato flexível coberto por *spray* dessa mesma solução. (d) Grafeno crescido em níquel e transferido para o substrato de óxido de silício. (e) Ilhas de grafeno crescidas em substrato de carbeto de silício. Adaptado da referência [23].

Outra técnica bastante importante na caracterização de materiais é a Microscopia de Varredura por Sonda (SPM - *Scanning Probe Microscopy*) e suas variantes, com as quais é possível observar e manipular nanoestruturas com precisão nanométrica [25-27]. Dentre as técnicas disponíveis em um SPM podemos citar a Microscopia de Força Atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*) e a Microscopia de Força Elétrica (EFM - *Electric Force Microscopy*) as quais têm sido bastante úteis em análises morfológicas e elétricas de nanomateriais de carbono.

Nesse trabalho abordaremos a caracterização e manipulação de nanoestruturas, de carbono (em sua maioria), utilizando, sobretudo, as duas técnicas mencionadas acima. Verificamos que medidas de SPM podem revelar propriedades novas e bastante interessantes, as quais ainda não tinham sido descritas na literatura. A ordem com que os resultados serão apresentados é a mesma em que foram desenvolvidos. O Capítulo 1 apresenta as propriedades básicas dos materiais estudados: nanotubos de carbono, grafeno e alguns outros lubrificantes sólidos. No Capítulo 2, teremos uma introdução ao princípio de funcionamento das técnicas empregadas: a Microscopia de Varredura por Sonda, a Espectroscopia Raman e os principais aspectos da metodologia teórica

utilizada na realização de cálculos por primeiros princípios*. No Capítulo 3, apresentaremos o estudo sobre a deformação mecânica radial de nanotubos de carbono (SWNTs- *Single Wall Carbon Nanotubes*) e suas implicações em nanometrologia. A técnica de Microscopia de Força Atômica, descrita no Capítulo 2, será utilizada para analisar morfologicamente nanotubos comprimidos. Este trabalho contribui para a nanociência, sobretudo, no que se refere à análise do módulo de Young radial dos tubos, que é bastante controversa na literatura. No Capítulo 4, demonstramos uma metodologia nova para a identificação do caráter metálico ou semicondutor de SWNTs com a utilização da técnica de EFM. Esta é simples, mais rápida e eficiente, representando um passo importante em termos de caracterização elétrica dos tubos. Apresentaremos, no Capítulo 5, uma evidência experimental da “diamantização” induzida por pressão em poucas camadas de grafeno e a possível produção de um novo material chamado “Diamondol”, o qual é um isolante ferromagnético de acordo com os cálculos realizados. No Capítulo 6, descreveremos um método de controlar o comportamento elétrico de SWNTs através de sua superfície de contato. Trata-se de um procedimento simples que permitirá a criação de junções semicondutor/metal criadas ao longo de um mesmo nanotubo. No Capítulo 7 será discutida uma nova propriedade intrínseca de materiais lubrificantes sólidos: a compressibilidade negativa dinâmica gigante. Finalmente, no Capítulo 8 serão apresentadas conclusões gerais e perspectivas deste trabalho.

Referências

- [1] - McClure, *Phys. Rev.* **108**, 612 (1957).
- [2] - J. C. Slonczewski, P. R. Weiss, *Phys. Rev.* **109**, 272 (1958).
- [3] - Iijima S. *Nature* **354**, 56 (1991).
- [4] - K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [5] - N. D. Mermin. *Phys. Rev.*, **176**, 250 (1968).
- [6] - A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature Materials* **6**, 183 (2007).
- [7] - A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).

*Os cálculos e simulações que serão apresentados nessa tese foram feitos em colaboração com professores e estudantes do Grupo de Estrutura Eletrônica do DF/UFMG e Defis/UFOP.

- [8] - K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **54**, 17954 (1996).
- [9] - M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Nat. Phys.* **2**, 620 (2006).
- [10] - M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, K. Kusakabe. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**, 1920 (1996).
- [11] - Y. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 216803, (2006).
- [12] - E. McCann. *Phys. Rev. B*, **74**, 161403 (2007).
- [13] - E. McCann, V. I. Falko. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 086805 (2006).
- [14] - J. Nilsson, A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres. *Phys. Rev. B*, **76**, 165416, (2007).
- [15] - J. B. Oostinga, H. B. Heersche, X. L. Liu, A. F. Morpurgo, L. M. K. Vandersypen. *Nature Materials*, **7**, 151 (2008).
- [16] - Y. Zhang, T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. Ron Shen, F. Wang. *Nature*, **459**, 820, (2009).
- [17] - D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, SonBinh T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature*, **448**, 457 (2007).
- [18] - Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Yu. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *Nature Nanotechnology*, **3**, 563 (2008).
- [19] - A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett.*, **9**, 30 (2009).
- [20] - C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19912 (2004).
- [21] - C. Berger, Z. M. Song, X. Lee, Xiaosong Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *Science* **312**, 1191 (2006).
- [22] - K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, T. Seyller *Nature Materials* **8**, 203 (2009).
- [23] - A. K. Geim. *Science* **324**, 1530 (2009).
- [24] - A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G.

Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* **86**(6), 1118 (2001).

[25] - S. Kramer, R. R. Fuieler, C. B. Gorman, *Chemical Reviews* **103**, 4367 (2003).

[26] - R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge (1994).

[27] - G. S. McCarty, P. S. Weiss, *Chemical Review* **99**, 1983 (1999).

Resumo

Nesta tese apresentaremos estudos de propriedades eletromecânicas de nanotubos de carbono de parede simples (SWNTs), de lubrificantes sólidos (grafeno, dissulfeto de molibdênio e talco (ou pedra sabão)) e também de outros materiais esfoliáveis como seleneto de bismuto e mica. Durante a realização de todo o trabalho no Laboratório de Nanoscopia do DF-UFMG, contamos com uma intensa colaboração com o Laboratório de Estrutura Eletrônica (DF-UFMG), Laboratório de Espectroscopia e Imagens Espectroscópicas de Nano-Materiais (DF-UFMG) e com os Laboratórios de Espectroscopia Raman (tanto do DF/UFMG como da Dimat/Inmetro (RJ)).

O comportamento de SWNTs mediante sua compressão radial foi investigado por Microscopia de Força Atômica (AFM). Observamos que a resposta de um nanotubo (com diâmetro d) à força F aplicada por uma ponta de AFM (com raio R) reescalada por $Fd^{3/2}(2R)^{-1/2}$ apresenta um comportamento universal que é função da deformação sofrida pelo tubo. A aplicação desse modelo à análise do módulo de Young radial do nanotubo leva a outro comportamento tipicamente universal, o qual explica as grandes variações desse parâmetro relatadas na literatura.

Apresentamos ainda uma nova metodologia, baseada em imagens de Microscopia de Força Elétrica (EFM), para caracterização de nanotubos de carbono. Observamos diferenças nas respostas elétricas de tubos metálicos e semicondutores a um campo elétrico DC aplicado na ponta. Não apenas a intensidade das respostas é diferente, mas o perfil nas imagens de EFM é qualitativamente diferente para tubos metálicos e semicondutores, permitindo sua identificação.

Baseados no resultado anterior, propomos uma nova perspectiva para controlar o comportamento elétrico de nanotubos de carbono semicondutores a partir de sua superfície de contato. Diversos tubos (metálicos e semicondutores) foram colocados em contato com diferentes materiais (via ponta de SPM) durante experimentos de injeção de carga. Os dados experimentais mostram que nanotubos semicondutores apresentam dois comportamentos distintos dependendo do material da ponta: para sondas de silício e sondas recobertas por algum filme metálico, eles apresentam uma resposta típica de tubos semicondutores. Contudo, em contato com pontas cobertas por um filme de diamante, nanotubos semicondutores adquirem um comportamento tipicamente metálico. Nanotubos metálicos, por outro lado, apresentam sempre seu comportamento característico, independente da natureza da sonda. Cálculos *ab initio* sugerem que o

comportamento metálico dos tubos semicondutores é induzido por uma forte dopagem provocada pelo contato com diamante.

Em amostras de grafeno de duas ou mais camadas, temos evidências teóricas e experimentais da diamantização, induzida por compressão, a qual dá origem a um novo material 2D. Quando estas camadas de grafeno são comprimidas na presença de água, cálculos *ab initio* preveem que os grupos hidroxila estabilizam a hibridização sp^3 das duas camadas de carbono mais externas, criando uma monocamada de diamante hidroxilado, ou Diamondol, o qual é um isolante ferromagnético. Experimentos de EFM, Microscopia de Força Magnética (MFM) e espectroscopia Raman foram realizados na tentativa de observar esse novo material. Os dados de EFM mostram uma inibição na quantidade de carga injetada em bicamadas e multicamadas de grafeno, a qual é reversível, dependente da quantidade de água na superfície e ausente em monocamadas. Medidas magnéticas revelam a possibilidade de obtenção do Diamondol permanente. Espectros Raman, nas amostras permanentes, indicam que este pode ser um caminho promissor para a confirmação estrutural da rehibridização.

Finalmente, serão apresentados resultados referentes à resposta mecânica de grafeno, h-BN (Nitreto de Boro), talco (ou pedra sabão), mica, Bi_2Se_3 (Seleneto de Bismuto) e MoS_2 (Dissulfeto de Molibdênio) submetidos à compressão e cisalhamento, simultâneos, produzidos pela ponta de AFM. A resposta é caracterizada por uma expansão vertical quando os materiais lubrificantes sólidos são comprimidos. O efeito é proporcional a força aplicada, não ocorre na ausência de cisalhamento, aumenta com a velocidade, é anisotrópico e reversível. É também similar, em magnitude, em poucas camadas de grafeno, h-BN, talco e MoS_2 , mas está ausente em monocamadas de grafeno, poucas camadas de mica e Bi_2Se_3 . O mecanismo físico proposto para explicar o efeito leva em conta a combinação entre a força compressiva e o cisalhamento promovido pela ponta, o qual induz um enrugamento dinâmico nas camadas superiores dos materiais onde é observado.

Abstract

This work shows studies regarding electromechanical properties of single wall carbon nanotubes, some solid lubricants (graphene, molybdenum disulfide, talc) and two other layered materials: bismuth selenide and mica. During all work, carried out at Laboratório de Nanoscopia of the Departamento de Física (DF-UFG), we had an intense collaboration with the Laboratório de Estrutura Eletrônica (DF/UFG), Laboratório de Espectroscopia e Imagens Espectroscópicas de Nano-Materiais (DF-UFG) and Laboratórios de Espectroscopia Raman (at DF/UFG and at Dimat/Inmetro/RJ).

The behavior of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) to radial compression was investigated via Atomic Force Microscopy (AFM) measurements. We found that the response of a nanotube (with diameter d) to a force F , applied by an AFM tip (with radius R) rescaled through the quantity $Fd^{3/2}(2R)^{-1/2}$, falls into a universal curve as a function of the compressive strain. The application of this model to the radial Young's modulus, E_r , leads to a further universal-type behavior, which explains the large variations of nanotube E_r reported in the literature.

In another work with SWNTs, we present a new approach for their electrical characterization, where we used Electric Force Microscopy (EFM) images. The differences of the electric response of metallic and semiconducting carbon nanotubes to a DC electric field applied by the tip of a Scanning Probe Microscope (SPM) are observed accurately. Not only the magnitudes of their responses are different, but, more important, the EFM line profile across a nanotube is qualitatively distinct for metallic or semiconducting tubes.

Following this previous result, we propose a new perspective to control the electrical behavior of semiconducting SWNTs through their surface contact. Several nanotubes (metallic and semiconducting) were put in contact with different materials (via a SPM tip) during electric charging experiments. The experimental data show that semiconducting nanotubes present two distinct behaviors depending on the tip material: for bare Si and metal-covered tips, they present their characteristic response. However, upon contact with a diamond-coated tip, semiconducting nanotubes actually portray a metallic-type electric response. Metallic nanotubes, nonetheless, show their typical behavior, independent of the probe nature. *Ab initio* calculations suggest that the

metallic behavior of semiconducting SWNTs is induced by a strong doping of the tubes when in contact with diamond surfaces.

On graphene samples, we got theoretical and experimental evidences of compression-induced surface diamondization of few-layer graphene, which originates a new 2D material. When two or more graphene layers are compressed in the presence of water, *ab initio* calculations predict that hydroxyl groups stabilize the sp^3 hybridization of the two topmost carbon layers, creating a single layer of hydroxylated diamond, or *Diamondol*, which is a ferromagnetic insulator. In the pursuit for this new material, EFM, Magnetic Force Microscopy (MFM) and Raman spectroscopy experiments were performed. The EFM data show a compression-induced charging inhibition of bilayer and fewlayer graphene, which is reversible in most of the cases, water-dependent, and it is absent in single-layer graphene. Magnetic measurements reveal the possibility of obtaining permanent Diamondol. Raman results, in the permanent samples, indicate that this is a promising way to confirm the re-hybridization.

Finally, we report mechanical response of few-layer graphene, h-BN (Hexagonal Boron Nitride), talc (soapstone), mica, Bi_2Se_3 (Bismuth Selenide) and MoS_2 (Molybdenum Disulfide) to the simultaneous compression and shear by an AFM tip. The response is characterized by the vertical expansion of the two-dimensional (2D) solid lubricant materials upon compression. Such effect is proportional to the applied load, it is null in the absence of shear, increases with tip velocity, and it is anisotropic and reversible. It also has similar magnitudes in few-layer graphene, h-BN and MoS_2 , but it is absent in single-layer graphene and in few-layer mica and Bi_2Se_3 . We propose a physical mechanism for the effect where the combined compressive and shear stresses from the tip induce dynamical wrinkling on the upper material layers, leading to the observed flake thickening.

Capítulo 1

Propriedades básicas dos Materiais Estudados

Apresentaremos aqui todos os materiais estudados neste trabalho. Inicialmente, trabalhamos com nanotubos de carbono de parede simples (SWNTs) e em seguida, estudamos algumas propriedades do grafeno e de outros materiais em camadas: a mica, o dissulfeto de molibdênio, o nitreto de boro, o talco (pedra sabão) e o seleneto de bismuto. Começaremos explicando as propriedades fundamentais dessas estruturas.

1.1 Grafeno

O grafeno foi isolado sobre um substrato, pela primeira vez, no final do ano de 2004, no Centro de Nanotecnologia da Universidade de Manchester, pelo Prof. A. K. Geim [1]. Este material bidimensional é feito inteiramente de átomos de carbono, arranjados entre si numa rede hexagonal.

Trata-se da estrutura cristalina fundamental que constitui a base para nanoestruturas de carbono sp^2 , em cuja célula unitária existem apenas dois átomos de carbono A e B, conforme ilustrado na figura 1. Os átomos de carbono estão localizados nos vértices de hexágonos onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários da rede. Como mostrado na parte (a) da figura 1, os vetores unitários no espaço real da rede hexagonal podem ser expressos em coordenadas cartesianas por:

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

onde: $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 1.42\sqrt{3} = 0.246nm$ é a constante de rede do grafeno.

Na rede recíproca, a célula unitária, o hexágono destacado na figura 1(b), é descrito pelos vetores unitários \vec{b}_1 e \vec{b}_2 dados por:

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

Os vetores unitários \vec{b}_1 e \vec{b}_2 da rede recíproca estão rodados de 90° dos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 no espaço real. Os três pontos de alta simetria da Zona de Brillouin Γ , K e M são o centro, o vértice e metade do lado do hexágono, respectivamente, e as relações de dispersão de energia são calculadas para o triângulo Γ KM mostrado em (b).

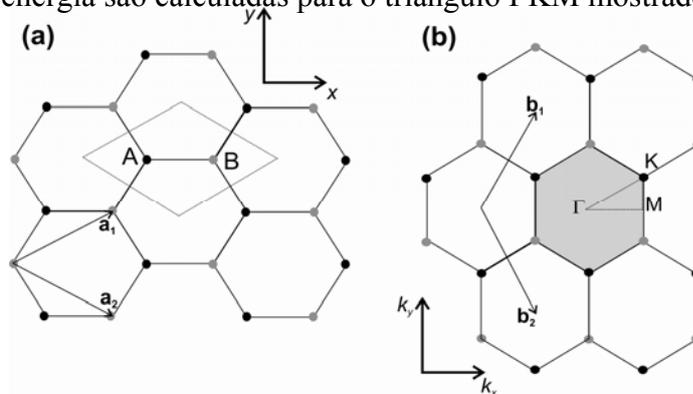


Figura 1. (a) Célula unitária e (b) primeira zona de Brillouin de uma folha de grafeno. Cada ponto preto ou cinza na figura representa um dos átomos A ou B da rede hexagonal do grafeno.

1.1.1. Estrutura eletrônica

A estrutura eletrônica de uma monocamada de grafeno pode ser calculada utilizando alguns caminhos diferentes que vão do modelo *tight-binding* [2,3] à realização de cálculos *ab initio* [4].

Podemos construir o Hamiltoniano *tight-binding*, seguindo a referência 3, como:

$$H_{Monocamada} = \begin{pmatrix} 0 & \gamma_0 f_k^* \\ \gamma_0 f_k & 0 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

onde $f(k) = e^{\frac{ik_x a}{\sqrt{3}}} + 2e^{\frac{ik_y a}{\sqrt{3}}} \cos(k_y a/2)$.

As auto-energias são encontradas diagonalizando este Hamiltoniano [2]. O parâmetro γ_0 é a integral de transferência entre os orbitais atômicos dos átomos de carbono. A figura 2 mostra a estrutura eletrônica da monocamada de grafeno.

A densidade de estados no nível de Fermi é zero e, portanto o grafeno é conhecido como um semicondutor de *gap* zero. A ausência de *gap* nos pontos K e K' deve-se ao fato de que os dois átomos de carbono na rede hexagonal são distintos, mas simetricamente equivalentes [3].

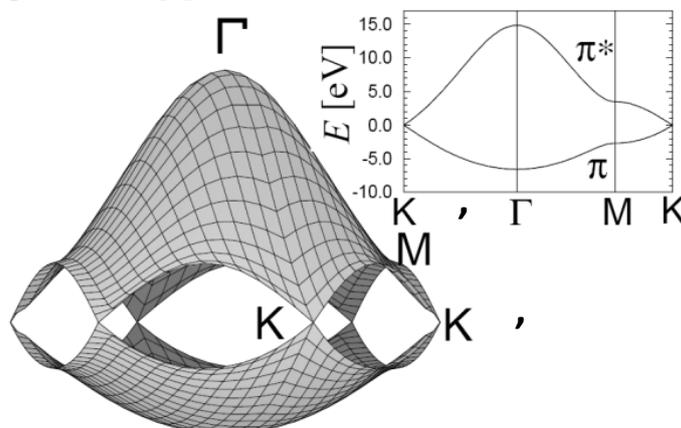


Figura 2. Relações de dispersão de energia para o grafite 2D. As bandas de valência e condução se tocam no ponto K e K'. O *inset* mostra a relação de dispersão de energia nas direções de alta simetria do triângulo Γ KM mostrado na figura 1(b) [2].

A densidade eletrônica do grafeno corresponde à situação em que se tem um elétron por átomo de carbono, sendo a estrutura de bandas do material determinada pela geometria da sua rede cristalina. Como resultado da estrutura de bandas e da densidade eletrônica, a superfície de Fermi do grafeno reduz-se a seis pontos na zona de Brillouin. Sua estrutura de bandas em torno destes seis pontos é isotrópica e linear dada pela seguinte expressão [2]:

$$E_k = \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma_0 a \mathbf{k} = \hbar v_F \mathbf{k}, \quad (4)$$

a qual relaciona diretamente o vetor de onda do elétron \mathbf{k} com a energia E_k , através da velocidade de Fermi ($v_F=10^6$ m/s) ou $\gamma_0= 3\text{eV}$ [4].

1.1.2. Bicamada de grafeno

Uma bicamada de grafeno também é um semiconductor de *gap* nulo, mas com dispersão eletrônica não linear em torno do ponto K [3]. Agora, os primeiros vizinhos no modelo *tight-binding* compõem uma matriz 4x4 que pode ser escrita como [2-4].

$$H_{\text{Bicamada}} = \begin{pmatrix} 0 & \gamma_0 f(k) & \gamma_1 & \gamma_4 f^*(k) \\ \gamma_0 f^*(k) & 0 & \gamma_4 f^*(k) & \gamma_3 f(k) \\ \gamma_1 & \gamma_4 f(k) & 0 & \gamma_0 f^*(k) \\ \gamma_4 f(k) & \gamma_3 f^*(k) & \gamma_3 f(k) & 0 \end{pmatrix} \quad (5)$$

Ao invés de termos apenas um parâmetro (γ_0) para o modelo *tight-binding*, a bicamada possui ainda outros três: $\gamma_1, \gamma_3, \gamma_4$, relativos às interações entre as camadas e entre os primeiros vizinhos nos orbitais atômicos. A estrutura de bandas de uma bicamada de grafeno pode ser obtida diagonalizando, novamente, o hamiltoniano e está mostrada na figura 3 a seguir [5].

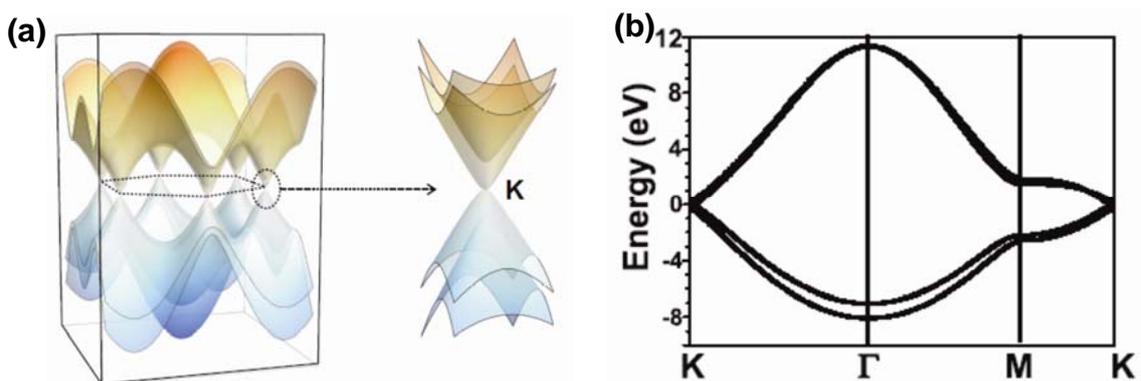


Figura 3. (a) Estrutura eletrônica da bicamada de grafeno dentro da primeira zona de Brillouin e, à direita, uma ampliação próxima ao ponto K mostrando a dispersão parabólica. (b) Estrutura eletrônica da bicamada nos pontos de alta simetria calculados por Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Adaptado da referência [5].

Na bicamada temos duas bandas de valência e duas de condução sendo que duas delas se tocam no ponto K e as outras duas são separadas por $2\gamma_1$.

É importante ressaltar a influência dos parâmetros γ_3 e γ_4 na estrutura de bandas da bicamada. O parâmetro γ_3 é responsável pelo efeito de deformação trigonal em baixas energias [6]. O parâmetro γ_4 está relacionado à assimetria elétron-buraco na bicamada de grafeno [3]. A figura 4 mostra, esquematicamente, a estrutura atômica de uma bicamada de grafeno. A interação entre os primeiros vizinhos no plano e/ou fora do plano originam os parâmetros de sobreposição γ_i .

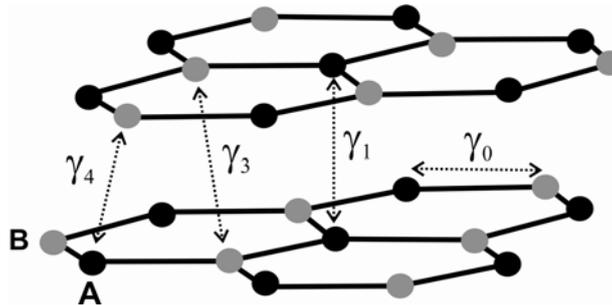


Figura 4. Estrutura atômica de uma bicamada de grafeno com os quatro parâmetros de sobreposição [7].

As características mencionadas acima geram uma vasta gama de conseqüências, por vezes inesperadas, para as propriedades eletrônicas do grafeno. Isto significa que as propriedades termodinâmicas, de transporte e espectrais, até então conhecidas, necessitam de revisão. A promessa de encontrar uma nova e excitante física no grafeno, a qual poderá levar a importantes aplicações em nanotecnologia, tem sido o motor para a investigação neste campo em grande aceleração ao nível mundial conforme mostrado no gráfico da figura 5.

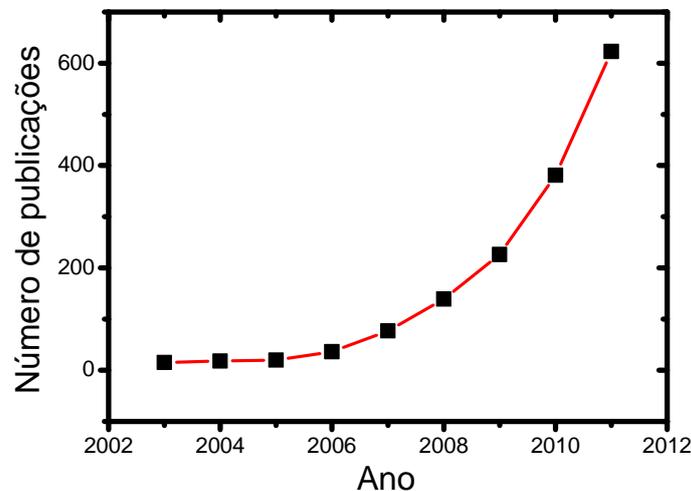


Figura 5. Número de publicações envolvendo grafeno nos últimos 10 anos.

1.1.3. Estrutura do Grafite

Empilhando N camadas de grafeno no arranjo AB, a estrutura de bandas continua evoluindo para acompanhar o aumento do número de átomos na célula unitária. Assim, a estrutura eletrônica começa a se dividir em $2N$ componentes, ou seja, uma tricamada de grafeno tem três bandas de valência e assim sucessivamente. O número de parâmetros na aproximação *tight-binding* entre os átomos vizinhos também começa a aumentar com o aumento das interações entre as camadas.

Para o grafite, a estrutura eletrônica pode ser descrita pelo modelo fenomenológico de *Slonczewski-Weiss-McClure* (SWM) [7-9]. Neste modelo, existem os mesmos parâmetros *tight-binding* da bicamada de grafeno com dois termos adicionais: γ_2 e γ_5 os quais são dados pelas interações entre os segundos vizinhos das camadas. Este modelo leva à estrutura eletrônica do grafite, a qual é parabólica próxima ao ponto K.

1.1.4. O grafite como lubrificante sólido

O grafite em pó é bastante utilizado em aplicações industriais por ser um lubrificante sólido. Tal propriedade é decorrente do fraco acoplamento interlamelar entre as camadas em sua estrutura [10]. Estudos realizados em vácuo mostraram que nesse ambiente, o grafite é um lubrificante bastante pobre. Tal observação levou a descoberta de que a lubrificação é devida, principalmente, à presença de água naturalmente adsorvida em sua estrutura [11]. Essa propriedade lubrificante do grafite será estudada detalhadamente no Capítulo 7 desta tese.

1.2 Nanotubos de carbono

Nanotubos de Carbono possuem propriedades físicas singulares: alta resistência mecânica [12], fotoluminescência [13,14] e espectros Raman Ressonante intensos [15] além de apresentarem uma condução balística [16]. A capacidade dos nanotubos de interagirem com várias moléculas e o fato dessas interações modificarem suas propriedades físicas permite, também, sua utilização como sensores químicos [17].

Os nanotubos são constituídos por folhas de grafeno enroladas com diâmetros que variam aproximadamente entre 1 e 50nm. Podem ser formados por apenas uma folha (SWNTs – *Single Wall Carbon Nanotubes*) ou por duas ou mais folhas, formando

tubos concêntricos (MWNT - *Multi-Wall Carbon Nanotubes*) conforme mostra a figura 6. Descreveremos apenas a estrutura de nanotubos de parede simples com os quais trabalhamos.

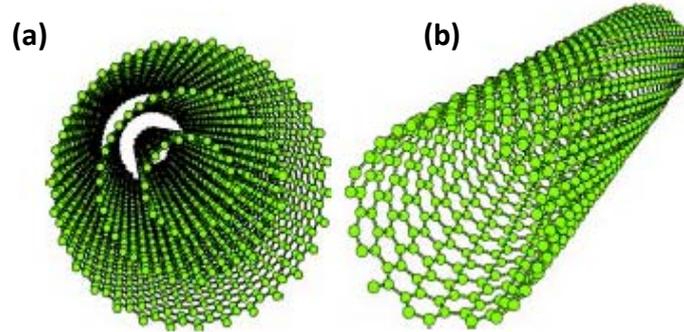


Figura 6. Tipos de nanotubos existentes (a) MWNT e (b) SWNT [18].

1.2.1. A célula unitária

A célula unitária do nanotubo de carbono é definida por dois vetores: o vetor quiral \vec{C}_h e o vetor de translação \vec{T} .

O vetor quiral pode ser escrito na base dos vetores unitários do grafite, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , como [19]:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (n, m \text{ inteiros}, 0 \leq |m| \leq n). \quad (6)$$

Dessa forma, os nanotubos podem ser definidos apenas pelos índices (n, m) . A figura 7 mostra a célula unitária de um nanotubo cujo vetor quiral é $\vec{C}_h = 6\vec{a}_1 + 3\vec{a}_2$, e este tubo pode ser descrito pelo par de índices $(6,3)$.

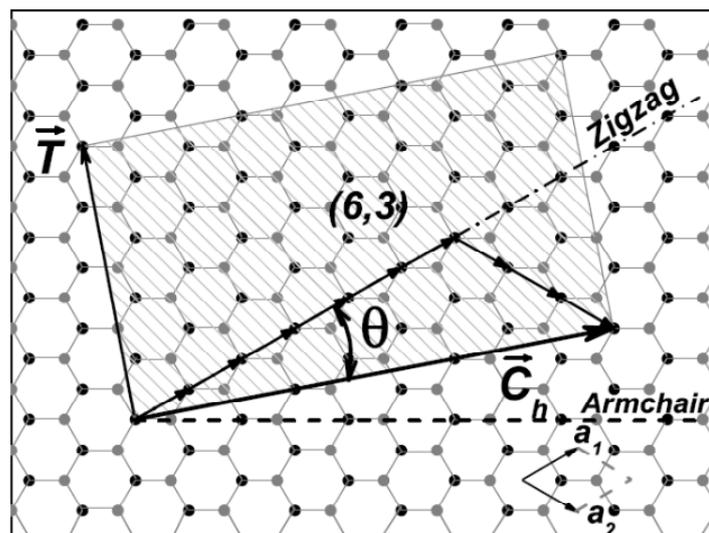


Figura 7. Célula unitária de um nanotubo de carbono $(6,3)$ definida pelo retângulo destacado [19].

O vetor de translação, \vec{T} , também mostrado na figura 7, é perpendicular ao vetor quiral, unindo o átomo de origem ao primeiro átomo cristalograficamente idêntico a ele.

O vetor de translação pode ser escrito em termos de \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , como:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2. \quad (7)$$

Como \vec{C}_h e \vec{T} são ortogonais, podemos escrever $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ e, utilizando o fato de que t_1 e t_2 não tenham divisores comuns, podemos escrevê-los como:

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad (8)$$

e

$$t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}, \quad (9)$$

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

O número de hexágonos na célula unitária de um nanotubo é obtido dividindo-se a área da célula pela área de um hexágono. Então:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R}. \quad (10)$$

1.2.2. A classificação dos nanotubos

Nanotubos podem ser classificados em três tipos que se diferenciam pela direção na qual a folha de grafeno é enrolada. No caso de $n=m \neq 0$, o nanotubo é chamado *armchair* e o vetor quiral se encontra na direção da linha tracejada da figura 7; quando $m=0$ e $n \neq 0$, o tubo é denominado *zig-zag* e a direção do vetor \vec{C}_h também está mostrada na figura 7. No caso geral $m \neq n \neq 0$, o nanotubo é quiral e caracteriza-se por possuir uma simetria helicoidal $\{C_n | \tau\}$, definida por uma rotação C_n seguida de uma translação τ .

Além disso, os tubos podem ser caracterizados por outro par de parâmetros: o diâmetro d_T e o ângulo quiral θ entre os vetores \vec{C}_h e \vec{a}_1 . Como o vetor quiral define a circunferência na qual a folha de grafeno é enrolada, o diâmetro do nanotubo pode ser definido como:

$$\vec{d}_t = \frac{\vec{C}_h}{\pi} = \frac{\sqrt{3} a_{c-c}}{\pi} (m^2 + n^2 + nm)^{1/2}, \quad (11)$$

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

O ângulo quiral pode ser obtido a partir da seguinte expressão:

$$\tan \theta = \frac{|\vec{a}_1 \times \vec{C}_h|}{|\vec{a}_1 \cdot \vec{C}_h|} = \frac{\sqrt{3} m}{m+2n}. \quad (12)$$

Devido à simetria hexagonal da rede, os possíveis valores para o ângulo quiral θ estão contidos no intervalo $0^\circ \leq \theta < 60^\circ$ e os três tipos de tubos também podem ser definidos por este ângulo. Em particular, o tubo é *armchair* se $\theta = 30^\circ$ e *zigzag* se $\theta = 0^\circ$. Para outros valores de θ os nanotubos são quirais, sendo que os intervalos de $0^\circ < \theta < 30^\circ$ e $30^\circ < \theta < 60^\circ$ contêm nanotubos com helicidades opostas. A helicidade é definida como a direção de rotação C_n quando o tubo é visto ao longo do seu eixo longitudinal. Assim, ângulos quirais $0^\circ < \theta < 30^\circ$ correspondem a tubos levógiros e $30^\circ < \theta < 60^\circ$ são tubos dextrógiros. Considerando que, com exceção da helicidade, não há distinção entre os tubos (n,m) e (m,n) e que as propriedades eletrônicas e vibracionais independem da helicidade, podemos limitar o ângulo quiral ao intervalo de $0^\circ \leq \theta < 30^\circ$.

1.2.3. A zona de Brillouin

Podemos obter os vetores base que formam a rede recíproca dos nanotubos de carbono e assim, definir a sua zona de Brillouin. A rede recíproca do nanotubo pode ser mapeada em duas dimensões através dos vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 , obtidos da relação $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$ onde \vec{R}_i são os vetores da rede direta (\vec{C}_h e \vec{T} para $i=1$ e 2 respectivamente) e \vec{K}_j são os vetores da rede recíproca. Os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 podem ser escritos como:

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2) \quad (13)$$

e

$$\vec{K}_2 = \frac{1}{N}(-m\vec{b}_1 + nb_2), \quad (14)$$

sendo \vec{b}_1 e \vec{b}_2 os vetores da rede recíproca do grafeno, dados pela equação (2). A figura 8 mostra a rede recíproca de um nanotubo (6,3) cuja célula unitária foi mostrada anteriormente. A partir da relação $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi$, obtemos os módulos dos vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 :

$$|\vec{K}_1| = \frac{2}{d_t} \quad (15)$$

e

$$|\vec{K}_2| = \frac{|2\pi|}{|\vec{T}|}. \quad (16)$$

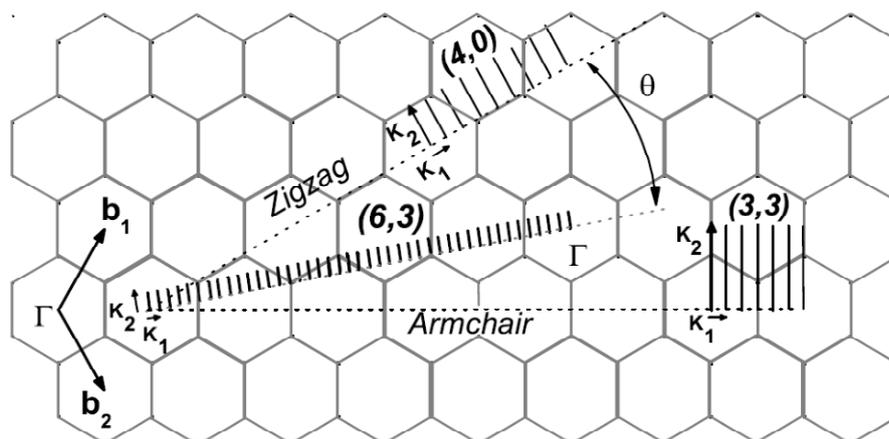


Figura 8. Espaço recíproco para o nanotubo (6,3) mostrando os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 e as linhas de corte que formam a primeira zona de Brillouin. As linhas pontilhadas representam as direções do vetor \vec{K}_1 para tubos *zigzag* e *armchair*. Os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 bem como as linhas de corte para um nanotubo *armchair* (3,3) e um *zigzag* (4,0) também estão mostrados na figura [19].

Devido à condição de contorno $\Psi(0) = \Psi(C_h)$ para as funções de onda (de elétrons ou fônons) ao longo da circunferência e à dimensão nanométrica do tubo, observa-se a quantização do vetor de onda \vec{k} na direção circunferencial \vec{K}_1 . Tal quantização é responsável pela discretização dos valores permitidos de k na zona de Brillouin, os quais formam as chamadas linhas de corte, também mostradas na figura 8. A equação (15) mostra que a separação entre as linhas de corte ($|\vec{K}_1|$) aumenta com a redução do diâmetro do tubo. Para nanotubos com diâmetros muito grandes, a separação entre os vetores de onda fica muito pequena, fazendo com que o efeito de quantização da zona de Brillouin praticamente desapareça. Para tubos infinitamente longos ($L \gg d_t$) os vetores de onda na direção \vec{K}_2 assumem valores contínuos. Por outro lado, em nanotubos de comprimento muito pequeno, é esperado que na direção \vec{K}_2 os vetores de onda também sejam quantizados [20].

1.2.4. A estrutura eletrônica

Como dito anteriormente, o pequeno diâmetro dos nanotubos cria condições de contorno periódicas, as quais levam a uma quantização dos vetores de onda na direção circunferencial. Tal quantização se reflete na estrutura eletrônica e de fônons dos tubos, as quais podem ser obtidas, em primeira aproximação, aplicando a discretização da zona

de Brillouin à dispersão de elétrons do grafeno. Para os nanotubos a dispersão de eletrônica pode ser escrita como:

$$E_i^{NT}(k) = E_{g2D} \left[k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + i\vec{K}_1 \right], \quad (17)$$

onde $i = 0, 1, \dots, N-1$ e $-\pi/|\vec{T}| < k < \pi/|\vec{T}|$.

Cálculos *tight-binding* previram que os nanotubos poderiam ser metálicos ou semicondutores, dependendo de diferenças muito sutis na maneira como são espiralados [21]. Quando um dos vetores de onda permitidos passa pelo vértice do hexágono, mostrado na figura 8, ou seja, pelo ponto K da rede recíproca do grafeno, o nanotubo é metálico, uma vez que as bandas de valência e condução do grafeno se tocam nesse ponto. Caso contrário, isto é, quando não há linhas de corte passando pelo ponto K o nanotubo é semicondutor. Geometricamente, é possível mostrar que 2/3 dos nanotubos são semicondutores e 1/3 são metálicos [19]. A condição para um nanotubo ser metálico é dada por:

$$2n + m = 3p \text{ ou, equivalentemente, } n - m = 3p, \quad (18)$$

onde p é um número inteiro. Essas relações mostram que todos os nanotubos *armchair* (n,n) são metálicos e que os *zigzag* (n,0) são metálicos sempre que n for múltiplo de 3. Este resultado, entretanto, só é exato para nanotubos de diâmetro grande. Para nanotubos de diâmetro pequenos ($d_t < 1.2\text{nm}$), efeitos de curvatura geram modificações em sua estrutura [19].

1.2.5. A densidade de estados eletrônicos

Nanotubos de carbono possuem as chamadas singularidades de van Hove, associadas a cada sub-banda de energia [2, 22]. Tais singularidades correspondem a picos de alta densidade de estados eletrônicos e pode ser calculada pela seguinte expressão [23]:

$$n(E) = \frac{T}{2\pi N} \sum_i^N \int dk \delta(k - k_i) \left| \frac{\partial E^\pm(k)}{\partial k} \right|, \quad (19)$$

onde a somatória é tomada para as N bandas de valência (-) e de condução (+) do nanotubo. Nas partes (a) e (b) da figura 9 estão mostradas as densidades de estados eletrônicos para nanotubos semicondutores e metálicos, respectivamente, onde é possível observar a presença das singularidades de van Hove.

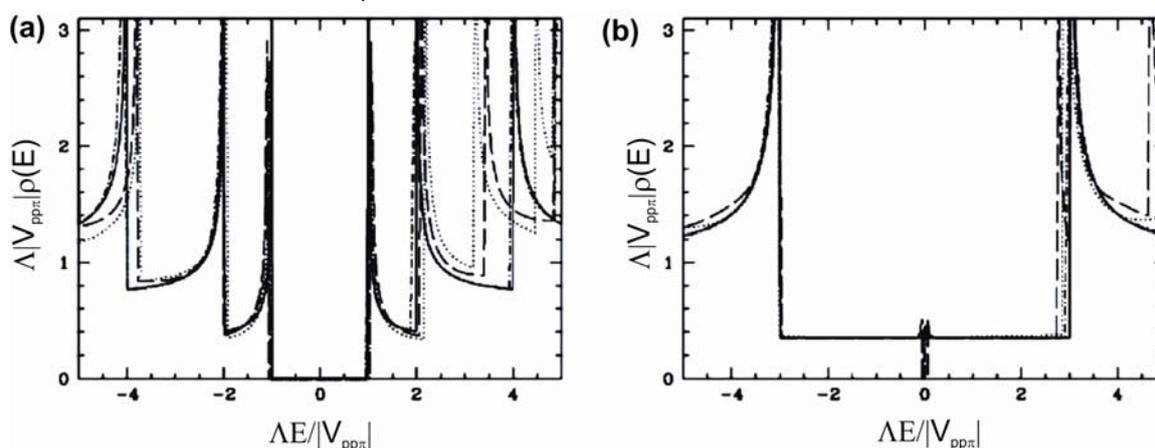


Figura 9. Densidade de estados eletrônicos por célula unitária para nanotubos semicondutores (a) e metálicos (b) [23].

Analisando a figura 9, observa-se que os nanotubos metálicos têm uma densidade de estados constante no nível de Fermi. Para nanotubos semicondutores a densidade de estados é zero no nível de Fermi e existe um *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução.

1.3. Eletrização por contato em nanotubos de carbono e grafeno

Conforme discutido na seção anterior nanotubos podem ser metálicos ou semicondutores dependendo da densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi. No estudo de suas propriedades eletromecânicas essa é a principal análise a ser feita. Utilizaremos um procedimento de injeção de carga onde uma ponta metálica de EFM transfere carga para o nanotubo quando toca sua superfície aplicando uma diferença de potencial controlada. Este procedimento permite uma “dopagem temporária” dos tubos através de um processo de eletrização por contato. Com o passar do tempo as cargas injetadas são dissipadas devido, principalmente, à camada de contaminação presente nas amostras.

No caso de injeção de carga em grafeno empregaremos o mesmo procedimento e monitoramos também o número de camadas presentes nas amostras. Conforme foi discutido nas seções 1.1.1, 1.1.2 e 1.1.3 dependendo do número de camadas de grafeno as estruturas eletrônicas podem ser consideravelmente diferentes. A quantidade de carga presente nos tubos e/ou amostras de grafeno pode ser quantificada a partir de medidas

de EFM e utilizando modelos específicos os quais serão discutidos nos próximos capítulos e foi detalhadamente estudada nas referências [24-25].

1.4. Outros materiais esfoliáveis

No Capítulo 7 desta tese, serão mostrados resultados a respeito de propriedades mecânicas de outros materiais esfoliáveis, além de grafeno. São eles: dissulfeto de molibdênio (MoS_2), seleneto de bismuto (Bi_2Se_3), mica, nitreto de boro hexagonal (h-BN) e talco (ou pedra sabão, como é popularmente conhecido). Utilizamos esses materiais, porque podemos separá-los em dois grupos: (a) materiais lamelares lubrificantes sólidos (Grafite, MoS_2 , h-BN e talco) e (b) materiais lamelares não-lubrificantes (Mica e Bi_2Se_3). Observamos um efeito de Compressibilidade Negativa Dinâmica Gigante, o qual só ocorre nos lubrificantes sólidos. A seguir faremos uma breve apresentação desses materiais.

1.4.1. Dissulfeto de Molibdênio

O dissulfeto de molibdênio (MoS_2) pertence a classe dos materiais conhecidos como compostos lamelares. A molibdenita é a fase mais comum que ocorre na natureza. Nela, temos folhas S-Mo-S empilhadas umas sobre as outras a uma distância de 6.15 \AA [26]. Por causa da interação de van der Waals, relativamente fraca, entre as camadas, o dissulfeto de molibdênio pode ser quimicamente intercalado e esfoliado de maneira análoga ao que é feito com o grafite para obtenção de grafeno [26]. É exatamente essa propriedade que será explorada no Capítulo 7: o fato da molibdenita ser um lubrificante sólido. A figura 10(a) mostra um floco natural utilizado para produção de amostras mecanicamente esfoliadas. Em (b) temos um esquema da estrutura do dissulfeto de molibdênio. Uma imagem de microscopia ótica é mostrada em (c) e em (d) temos uma imagem de microscopia de força atômica (AFM) da área demarcada em (c).

1.4.2. Seleneto de Bismuto

Nos últimos cinco anos, outro campo tem se tornado emergente em física da matéria condensada: os chamados materiais isolantes topológicos. Previstos pela teoria [27-29], sua confirmação experimental foi realizada recentemente [30].

O seleneto de bismuto é um material isolante topológico. Em sua estrutura existem dois átomos de bismuto e três de selênio ligados covalentemente, formando uma camada quáintupla de aproximadamente 1nm de espessura conforme mostrado na figura 11.

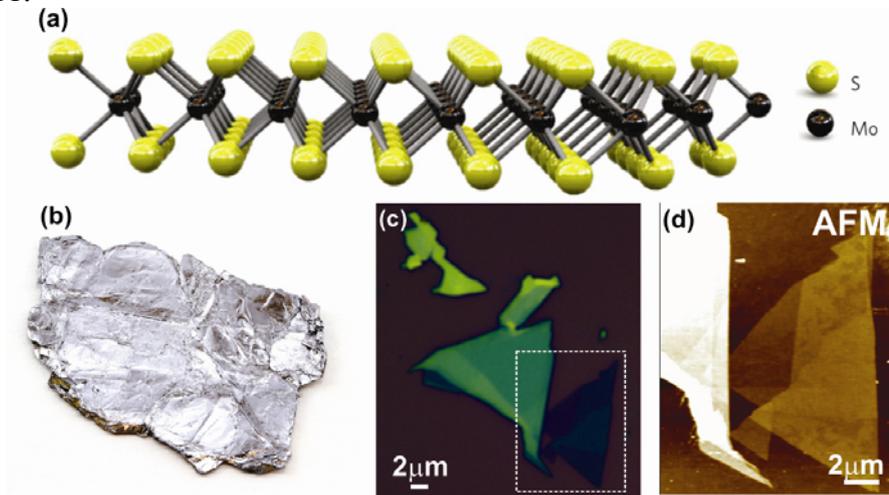


Figura 10. (a) A estrutura do dissulfeto de molibidênio. Em (b) temos um floco natural utilizado na preparação das amostras. (c) Imagem de microscopia ótica de molibdenita depositada em óxido de silício. Nessa imagem podemos ver que existem flocos de diferentes alturas (identificadas pelas cores na imagem). (d) Imagem de Microscopia de Força Atômica da área identificada em (c).

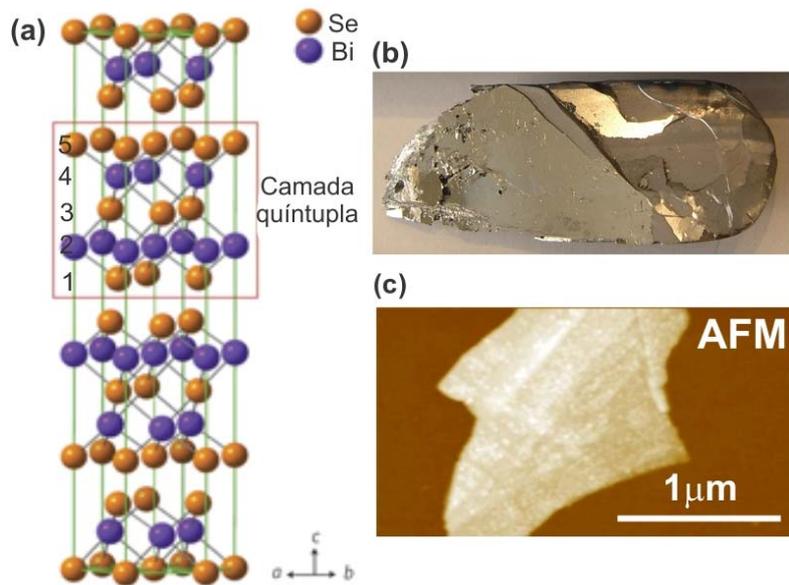


Figura 11. (a) Estrutura atômica do Bi_2Se_3 com a indicação de uma unidade fundamental composta por uma camada quáintupla conforme indicado [31]. (b) Floco utilizado na esfoliação mecânica da amostra. Em (c) temos a imagem de AFM de uma multicamada depositada em óxido de silício.

1.4.3. Mica Muscovita

A mica muscovita é um mineral do grupo dos filossilicatos, com fórmula molecular ideal: $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OHF})_2$. É caracterizada por apresentar clivagem basal bem definida. De acordo com as impurezas presentes, a mica pode ser incolor (mais comum), marrom ou rósea conforme a parte (a) da figura 12 [32]. Ao contrário de materiais lubrificantes sólidos, apesar de sua estrutura lamelar, na mica, as camadas não podem se deslocar facilmente umas sobre as outras, por causa de fortes ligações iônicas entre elas. Mesmo assim ela pode ser esfoliada sob um substrato como mostrado nas figuras 12(b) e (c).

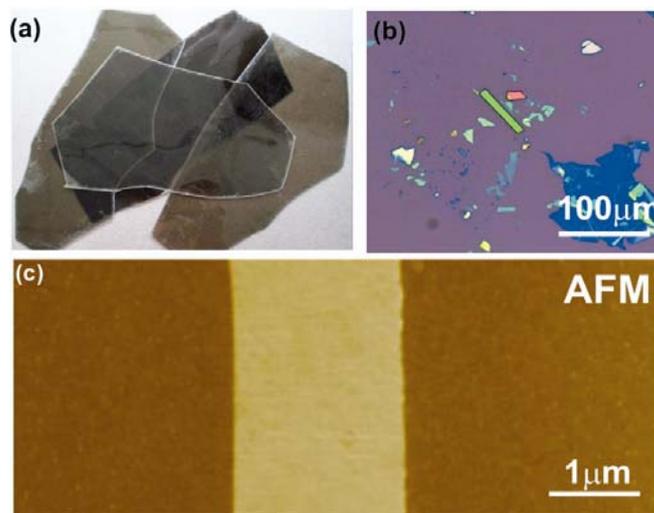


Figura 12. (a) Flocos de mica utilizados na esfoliação. (b) Imagem de microscopia ótica de uma amostra preparada por esfoliação mecânica. (c) Imagem de AFM de uma multicamada de mica ($h=25\text{nm}$) depositada em óxido de silício.

1.4.4. Nitreto de Boro hexagonal

O nitreto de boro hexagonal é a forma mais cristalina, composta por átomos de boro e nitrogênio, dispostos numa estrutura semelhante à estrutura do grafite [33]. Entre as camadas adjacentes existem ligações de van der Waals. Por isso as camadas podem ser facilmente deslocadas umas sobre as outras. É também conhecido como grafite branco e comporta-se como um lubrificante sólido mesmo quando empregado no vácuo. A figura 13(a) mostra a estrutura do h-BN. Em (b) temos o pó utilizado na esfoliação mecânica das amostras e em (c) uma imagem de AFM de uma multicamada.

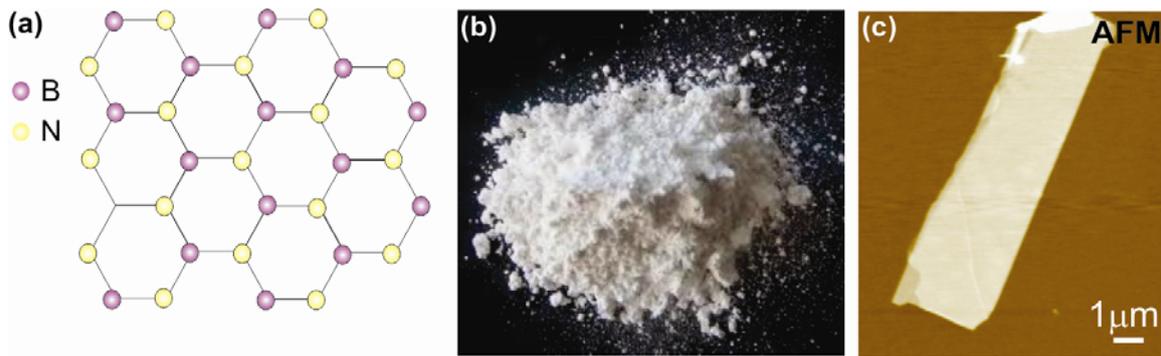


Figura 13. (a) Desenho esquemático da estrutura do h-BN. (b) Pó utilizado no processo de esfoliação mecânica das amostras. Em (c) temos uma imagem de AFM de uma multicamada de h-BN depositada sobre óxido de silício ($h=16\text{nm}$).

1.4.5. Talco

O óxido de silício e magnésio ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) também conhecido como talco ou pedra sabão, é bastante abundante em cidades históricas de Minas Gerais. Esfoliamos o pó, mostrado na parte (a) da figura 14, mecanicamente, de maneira análoga aos outros materiais descritos. Sua estrutura também apresenta camadas, ligadas entre si por ligações de van der Waals, as quais podem deslizar-se facilmente umas sobre as outras. Na figura 14(b) temos a imagem ótica da amostra de talco depositado sobre óxido de silício e em (c) uma imagem de AFM de flocos de diferentes alturas desse material.

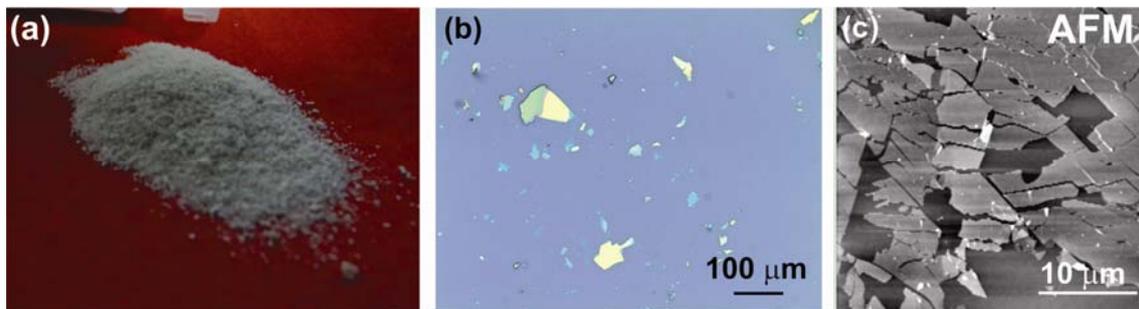


Figura 14. (a) Pó de pedra sabão utilizado na esfoliação mecânica das amostras. (b) Imagem de microscopia ótica da amostra. (c) Imagem de AFM mostrando uma região com diferentes flocos de pedra sabão depositados sobre óxido de silício.

1.5. Referências do Capítulo 1

[1] - K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).

- [2] - R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998).
- [3] - B. Partoens, F. M. Peeters. *Phys. Rev. B*, **74**, 075404 (2006).
- [4] - K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov. *Nature*, **438**, 97 (2005).
- [5] - L. M. Malard, M. H. D. Guimarães, D. L. Mafra, M. S. C. Mazzoni, A. Jorio. *Phys. Rev. B*, **79**, 125426 (2009).
- [6] - E. McCann, V. I. Falko. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 086805 (2006).
- [7] - L. M. Malard, *Raman spectroscopy of graphene: probing phonons, electrons and electron-phonon interactions*. Tese de Doutorado – UFMG (2009).
- [8] - McClure. *Phys. Rev.*, **108**, 612 (1957).
- [9] - J. C. Slonczewski, P. R. Weiss. *Phys. Rev.*, **109**, 272 (1958).
- [10] – V. Lavrakas. *J. Chem. Educ.*, **34**(5), 240 (1957).
- [11] - Yen, B. K.; Schwickert, B. E.; Toney, M. F.; *App. Phys. Lett.* **84**, 4702 (2004).
- [12] - A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. *Raman Spectroscopy in Nanoscience - Graphene Systems and Carbon Nanotubes*, First Edition, Wiley (VHC).
- [13] - M. J. O’Connell, S. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Hialon, P.J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrel, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, *Science* **297**, 593 (2002).
- [14] - J. Lefebvre, Y. Homma, P. Finnie, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 217401 (2003).
- [15] - A Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1118 (2001).
- [16] - S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Daí, A. Tess, R. E. Smalley, L. J. Gerligns, C. Dekker, *Nature* **386**, 474 (1997).
- [17] - B. Mahar, C. Laslau, R. Yip, *IEEE Sensors Journal* **7**, 266 (2007).
- [18] - R. B. Capaz, H. Chacham, *Ciência Hoje*. **33**, 20 (2003).
- [19] – C. Fantini, “*Investigação Micro-Raman de nanotubos de carbono alinhados*”, Dissertação de Mestrado (UFMG) (2001).
- [20] - G. G. Samsonidze, R. Saito, A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, A. Grauneis, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **3**, 431 (2003).
- [21] - N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
- [22] - R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *J. Appl. Phys.* **73**, 494 (1993).

- [23] - J. W. Mintmire, C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2506 (1998).
- [24] - A. P. M. Barboza, “*Caracterização Elétrica de nanotubos de Carbono por EFM*”, Dissertação de Mestrado/UFMG (2008)
- [25] - A. P. M. Barboza, A. P. Gomes, B. S. Archanjo, P. T. Araujo, A. Jorio, A. S. Ferlauto, M. S. C. Mazzoni, H. Chacham, B. R. A. Neves, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 256804 (2008).
- [26] - J. Brivio, D. T. L. Alexander, A. Kis, *Nano Lett.* **11**, 5148 (2011).
- [27] - X. G. Wen, *Adv. Phys.* **44**, 405 (1995).
- [28] - D. C. Tsui, H. L. Stormer, A. C. Gossard, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1559 (1982).
- [29] - R. B. Laughlin, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1395 (1983).
- [30] - M. Z. Hasan, C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
- [31] - S. S. Hong, W. Kundhikanjana, J. J. Cha, K. Lai, D. Kong, S. Meister, M. A. Kelly, Z. Shen, Y. Cui, *Nano Lett.* **10**, 3118 (2010).
- [32] - P. C. Rickwood, *American Mineralogist* **66**, 885 (1981).
- [33] - R. F. Deacon, J. F. Goodman, *Proc. R. Soc. Lond. A* **243**, 464 (1958).

Capítulo 2

Técnicas e Métodos empregados

Este capítulo será dividido em três partes. Inicialmente, será apresentado o princípio de funcionamento das técnicas de microscopia utilizadas: Microscopia de Força Atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*), Microscopia de Força Elétrica (EFM - *Electric Force Microscopy*), Microscopia de Potencial de Superfície (SKPM - *Scanning Kelvin Probe Microscopy*), Microscopia de Força Magnética (MFM - *Magnetic Force Microscopy*), Microscopia de Força Lateral (LFM - *Lateral Force Microscopy*) e Espectroscopia de Força. Em seguida, serão apresentados os conceitos básicos da Espectroscopia Raman e da metodologia teórica empregada na realização de cálculos por primeiros princípios.

2.1. Microscopia de Varredura por Sonda

Scanning Probe Microscopy - SPM é o nome genérico de uma família de técnicas de microscopia que utiliza uma sonda mecânica como forma de detecção de algumas grandezas físicas para estudar propriedades de superfícies. Como exemplo, podemos citar os Microscópios de Força Atômica (AFM), usados para medir forças atrativas de van der Waals, forças eletrostáticas e, ainda, forças de atrito, interfaciais de líquido/sólido, líquido/gás e forças de contato repulsivas.

Cada técnica surge de acordo com o tipo de interação sonda-amostra que é monitorada e permite não somente uma análise morfológica de altíssima resolução das amostras sob inspeção, mas também geram uma série de informações sobre outras propriedades intrínsecas, tais como dureza, visco-elasticidade e ainda propriedades magnéticas e elétricas. Também é possível manipular as amostras que podem ser modificadas física ou quimicamente, utilizando a sonda de SPM como ferramenta de modificação [1].

Apesar de fornecerem informações bem diferentes entre si, todas as técnicas de SPM se baseiam em um mesmo princípio de operação, possuindo em sua configuração alguns elementos comuns. A figura 1 apresenta, esquematicamente, o que é um microscópio de varredura por sonda e quais são seus elementos principais: sonda mecânica (A); mecanismo de monitoração da interação sonda-amostra (C); sistema de posicionamento preliminar da sonda sobre a amostra (D) e computador que controla todo o sistema (E). Conforme mostra a figura, o princípio de funcionamento pode ser resumido da seguinte maneira: a sonda mecânica (A) é colocada em contato ou muito próxima da superfície da amostra (F) que se quer investigar, o que dá origem a uma interação altamente localizada entre elas. O *scanner* piezoelétrico (B) movimenta lateralmente a amostra em relação à sonda, descrevendo um padrão de varredura. Um mecanismo de monitoração (C) detecta a variação da interação sonda-amostra, durante a varredura, por meio da mudança de posição do laser (H) em um fotodetector (G) e esta informação é passada a um sistema de realimentação que controla a posição vertical da sonda. Esse processo é controlado por um computador (E) que movimenta o *scanner*, recebe os dados e os converte, formando a imagem da amostra. Com o objetivo de posicionar a sonda sobre uma determinada região da amostra, o sistema possui um mecanismo de aproximação manual (D).

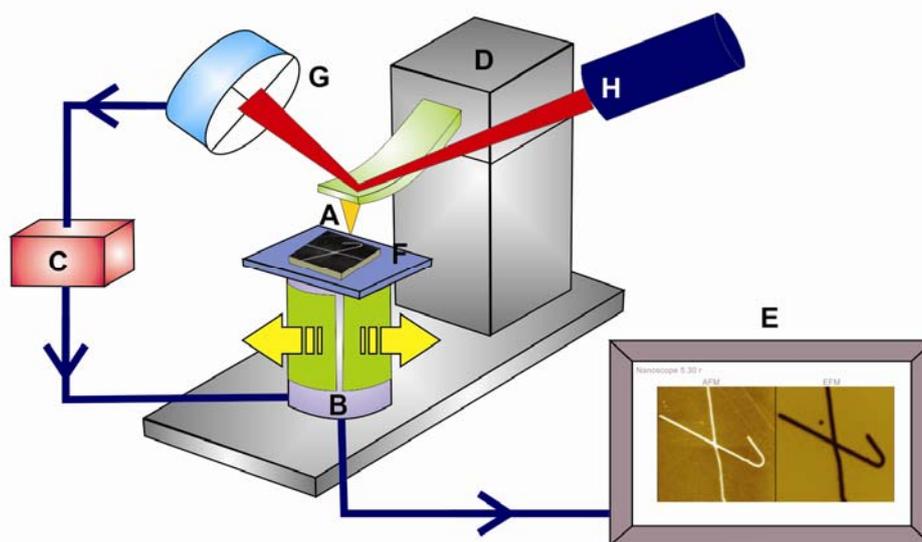


Figura 1. Desenho esquemático dos componentes comuns a todos os Microscópios de Varredura por Sonda Mecânica.

2.1.1. Microscopia de Força Atômica

O princípio de funcionamento do Microscópio de Força Atômica (AFM) é a medida da força de interação entre a ponta e amostra. Uma sonda extremamente fina ($\sim 100\text{\AA}$ de diâmetro), montada sobre a extremidade livre de uma alavanca, que mede entre 100 e 200 μm , varre a superfície da amostra em análise. Quando a sonda é colocada próximo à amostra, forças de interação provocam certa deflexão na alavanca. Tal deflexão pode ser utilizada pelo computador para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra, bastando fazer uma conversão da variação do sinal no detector em variação de altura na amostra. Entretanto, esse processo de conversão é complicado e o método mais utilizado na geração de imagens topográficas é o seguinte: determina-se uma força que se quer aplicar constantemente sobre a amostra, ou seja, determina-se um valor do sinal que deve ser permanentemente observado pelo detector. O computador, então, durante a varredura, ajusta a posição vertical da amostra, através do *scanner* piezoelétrico, de maneira a manter a força, ou o sinal, no valor previamente determinado. A variação de altura no *scanner* corresponde exatamente à variação topográfica na amostra e, assim, essa morfologia é revelada diretamente, sem a necessidade de conversão do sinal do detector.

As forças de interação podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância sonda-amostra, conforme mostra a figura 2. A longas distâncias ($d > 1\mu\text{m}$), praticamente não há qualquer interação. À medida que a sonda se aproxima da amostra

($d \leq 50\text{nm}$), forças atrativas passam a atuar entre elas: tipicamente forças de van der Waals. A força atrativa aumenta com a aproximação da sonda, até que a distância sonda-amostra seja da ordem da separação inter-atômica ($d \sim 0,5\text{nm}$). A partir deste ponto, intensas forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra passam a atuar e a força resultante total passa a ser repulsiva. Nesta região, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra. Um modelo utilizando o potencial de Lennard-Jones permite a identificação dos regimes de interação sonda-amostra [2].

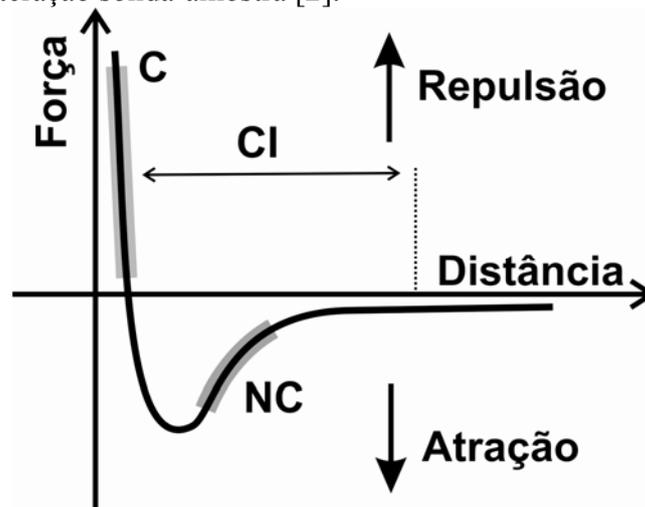


Figura 2. Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas e sua relação com os modos de operação do AFM.

Conforme o caráter da interação, atrativo ou repulsivo, pode-se definir alguns modos de operação na técnica de AFM a saber: *Contato* (C), onde a interação sonda-amostra é repulsiva; *Não-Contato* (NC), com interação atrativa; e *Contato Intermitente* (CI), onde o regime ora é atrativo, ora é repulsivo. Tais modos podem ser identificados na figura 2. A escolha da utilização de cada modo depende das características da superfície da amostra e das propriedades que se está interessado em analisar.

2.1.1.1. Modo Não Contato

No modo Não-Contato (NC) a distância entre a sonda e a amostra é da ordem de 1 a 10nm. Esse modo apresenta a vantagem de não danificar a amostra, pois em princípio, não há contato físico com a sonda. No entanto, a resolução fica limitada a algumas dezenas de nanômetros, que é a distância sonda-amostra.

Durante a varredura no modo NC a sonda oscila sobre a camada de contaminação não tocando a superfície da amostra. O sistema de realimentação mantém a distância sonda-amostra constante em um regime no qual a força é atrativa. Nesse modo o sistema monitora a frequência de ressonância ou amplitude de oscilação da alavanca. São utilizadas sondas com constantes elásticas altas (20N/m a 100N/m), feitas geralmente de Si. O modo não contato é apropriado para estudar amostras macias e elásticas já que as forças de interação são muito fracas ($\sim 10^{-12}$ N) [2-3].

2.1.1.2. Modo Contato

No modo Contato a sonda é colocada em contato físico com a amostra. Nesse caso, a força de interação é repulsiva e permite obter imagens com altíssima resolução a nível atômico. Entretanto, o atrito entre a sonda e a amostra pode danificar a superfície, caso ela seja macia, produzindo uma imagem distorcida.

Durante a varredura, a sonda desliza sobre a superfície da amostra e a alavanca sofre deflexões que dependem da morfologia da superfície. Nesse modo de operação, utilizam-se sondas de constante elástica baixa (0.01N/m a 1.0N/m). Quando a força de interação sonda-amostra, a ser utilizada como referência pelo sistema de realimentação, é configurada pelo operador do microscópio, o feixe do laser refletido pela alavanca atinge a parte central do fotodetector. Nesse caso, a diferença entre os sinais da parte superior e inferior do fotodetector é nula. À medida que a sonda varre a superfície e a alavanca acompanha a sua morfologia, o feixe do laser pode ser refletido para a parte superior ou inferior do fotodetector. Quando a ponta atinge uma região “mais alta” da superfície, há um aumento da força de interação e da deflexão da alavanca tal que a intensidade do laser é maior na parte superior do fotodetector. Por outro lado, se a sonda atinge uma região “mais baixa” da superfície, ocorre uma diminuição da força de interação e uma nova deflexão da alavanca, agora sendo a intensidade do laser maior na parte inferior do fotodetector. Em ambos os casos, o sistema de realimentação do AFM usará o sinal recebido do fotodetector para determinar o sinal a ser enviado ao *scanner*, de modo a encolhê-lo ou dilatá-lo, visando manter a força de interação sonda-amostra em seu valor de referência [2-3].

Em adição à força repulsiva, outras forças são importantes no modo Contato: as forças capilares exercidas por uma fina camada de água, geralmente presente na superfície das amostras, e as forças exercidas pela própria alavanca sobre a amostra. A

força exercida pela capilaridade é de caráter fortemente atrativo ($\sim 10^{-8}\text{N}$). Considerando-se o papel relativo das forças envolvidas, o valor da força resultante pode variar de 10^{-8}N a 10^{-6}N . Diminuindo a força repulsiva entre a sonda e amostra, ou seja, afastando-se a sonda da superfície, pode-se também trabalhar no modo Contato onde existem somente forças atrativas entre a sonda e a amostra. Este modo de operação é conhecido como Contato Atrativo.

2.1.1.3. Modo Contato Intermitente

No Contato Intermitente (CI), também conhecido como *Tapping*, a sonda oscila sobre a superfície da amostra tocando-a periodicamente. Esse modo reúne vantagens dos dois modos anteriores: como há contato físico entre a sonda e a amostra, consegue-se altas resoluções ($\sim 1\text{nm}$). Porém, como a movimentação é feita com a sonda no ar, a força de atrito entre a sonda e a amostra é grandemente reduzida, eliminando os problemas de deformação da amostra presentes no modo Contato. De forma análoga ao modo NC, monitora-se a frequência de ressonância ou amplitude de oscilação da sonda. Nos modos NC e CI utilizam-se geralmente as mesmas sondas de Si.

A amplitude da oscilação da sonda é monitorada pelo fotodetector. Uma amplitude pré-definida é mantida constante pelo sistema de realimentação, como sendo a referência. Quando a sonda oscila livre da interação com a superfície ela o faz com uma amplitude tipicamente maior que 20nm . À medida que a sonda se aproxima da amostra, a força de interação entre elas leva à redução da amplitude de oscilação. Enquanto a amostra é varrida pela sonda, tal amplitude varia de acordo com as características morfológicas da superfície. Se a força de interação sonda-amostra aumenta, a amplitude da oscilação diminui e vice-versa. Em cada ponto da amostra a amplitude de oscilação da sonda é informada ao sistema de realimentação que encolhe ou dilata o *scanner* de modo a reconstituir a amplitude de referência para a oscilação gerando assim, a topografia da amostra [2-3].

2.1.2. Microscopia de Força Elétrica

O sistema de medida na Microscopia de Força Elétrica (EFM – *Electric Force Microscopy*) consiste de uma sonda e uma alavanca condutoras. A amostra deve estar em um substrato também condutor. A técnica de EFM é conhecida como técnica de duas passagens: durante a primeira varredura, a alavanca oscila excitada por um *piezo-*

vibrador com a frequência natural ω_0 e uma imagem topográfica de AFM é gravada no modo Contato Intermitente. A sonda é então levantada da superfície a uma altura h ($>20\text{nm}$) e uma diferença de potencial variável ($V = V_0 + V_1 \sin \omega t$) é aplicada entre a ponta e a amostra. A varredura é repetida medindo a interação elétrica entre elas, a qual provoca a variação da frequência ou fase da oscilação da sonda, conforme mostrado na figura 3.

A técnica de EFM pode ser subdividida em três regimes baseados na separação sonda-amostra: longo alcance, intermediário, e curto alcance [3].

No regime de longo alcance (distância sonda-amostra $>10\text{-}50\text{nm}$), somente forças eletrostáticas entre a ponta e a superfície são significantes. A ponta pode ficar estática (detecção da deflexão) ou oscilando (detecção dinâmica), sendo esta última uma medida com maior sensibilidade. A amplitude de oscilação é, geralmente, muito menor que 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). Para tal, é necessário apenas que sejam conhecidas as propriedades da alavanca como, por exemplo, sua constante elástica e a sensibilidade do conjunto alavanca/fotodetector. A quantificação das propriedades da superfície, a partir dos dados de gradiente de força, é complicada porque a forma exata da ponta e da alavanca deve ser levada em conta, principalmente para grandes separações sonda-amostra.

O segundo regime operacional de EFM é caracterizado por uma distância sonda-amostra relativamente pequena ($<10\text{-}50\text{nm}$), mas a contribuição de forças eletrostáticas ainda domina sobre as interações de van der Waals. Neste regime a sonda pode operar no modo não-contato estático (deflexão) ou pode oscilar. Diferentemente do regime de longo alcance, a amplitude de oscilação é comparável à separação sonda-amostra e a ponta pode tocar a superfície tornando a extração, a partir do sinal dos dados de força ou gradiente, mais difícil. Neste caso, transferências de carga entre a sonda e a amostra e forças eletrostáticas contribuem para detecção do sinal. Contudo a sonda pode, usualmente, ser aproximada por modelos geométricos simples, porque a parte perto da superfície exerce maior contribuição para o sinal de força.

No último caso, a ponta está em contato com a superfície e as interações de van der Waals dominam sobre as forças eletrostáticas. Neste caso, a ponta pode ser usada como um medidor local de capacitância (*SCM - Scanning Capacitance Microscopy*) ou

resistividade (*SSRM - Scanning Spreading Resistance Microscopy*). Se uma tensão é aplicada na sonda podem ser induzidas respostas piezoelétricas e, simultaneamente, modificações mecânicas ou físicas na superfície.

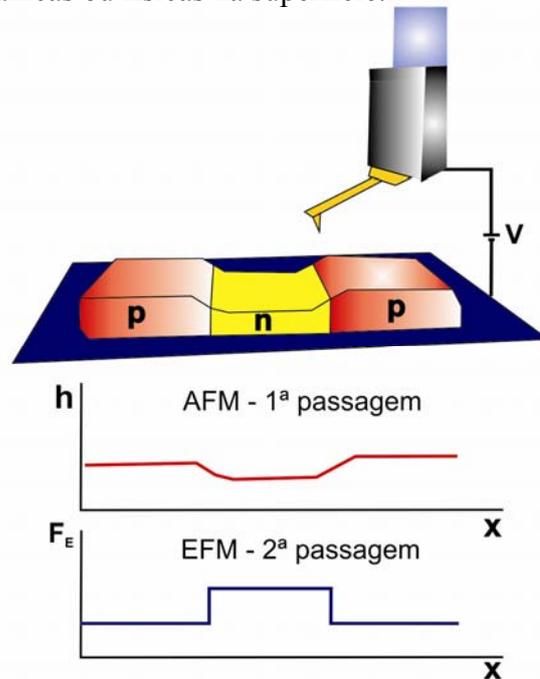


Figura 3. Funcionamento da técnica de Microscopia de Força Elétrica - EFM.

É importante ressaltar uma diferença entre a segunda varredura, na técnica de EFM, e o modo AFM Não-Contato. Neste último, a sonda varre a superfície da amostra a uma altura menor que 10nm e a interação dominante é proveniente de forças de van der Waals. Já nas medidas de EFM, descrita nesta seção, a sonda varre a superfície no regime de longo alcance (distâncias > 20nm), medindo a variação espacial da densidade de carga na amostra, sendo as forças dominantes de origem eletrostática. Um é o modo NC de curto alcance, outro NC de longo alcance.

2.1.2.1. A análise do sinal elétrico

A equação fundamental para a variação de frequência de oscilação de uma alavanca, oscilando sob a ação de uma força variável, é dada por [3]:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F}{\partial z}, \quad (1)$$

sendo ω_0 a frequência natural de oscilação da alavanca, k sua constante elástica e $\partial F / \partial z$ o gradiente de força elétrica na direção de oscilação da alavanca.

De modo geral, podemos aplicar uma tensão alternada (AC) e/ou uma contínua (DC) durante a obtenção de medidas elétricas utilizando o SPM. Considere uma diferença de potencial constante, V_0 , e uma alternada $V_{\sim} = V_1 \text{sen}(\omega t)$ aplicada entre a sonda e a amostra. Supondo que a superfície da amostra esteja em um potencial qualquer $\varphi(x,y)$, a diferença de potencial ponta-amostra será dada por:

$$V = V_0 + V_1 \text{sen}(\omega t) - \varphi(x, y) \quad (2)$$

e a capacitância do sistema C , sob tensão V , armazenará uma energia:

$$E = \frac{C(z)V^2}{2}. \quad (3)$$

Então a força elétrica de interação ponta-amostra pode ser escrita como:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}E \quad (4)$$

e a componente z da força elétrica agindo na ponta dada por:

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{1}{2}V^2 \frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{1}{2}[V_0 - \varphi(x, y) + V_1 \text{sen}(\omega t)]^2 \frac{\partial C}{\partial z} \quad (5)$$

ou:

$$F_z = -\frac{1}{2} \left\{ [V_0 - \varphi(x, y)]^2 + 2[V_0 - \varphi(x, y)]V_1 \text{sen}(\omega t) + \frac{1}{2}V_1^2 [1 + \cos(2\omega t)] \right\} \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (6)$$

De (6) verificamos que a força de interação é a soma de três componentes:

➤ uma componente que não oscila:

$$F_{z(\omega=0)} = -\frac{1}{2} \left\{ [V_0 - \varphi(x, y)]^2 + \frac{1}{2}V_1^2 \right\} \frac{\partial C}{\partial z}, \quad (7)$$

➤ uma componente que oscila em ω :

$$F_{z(\omega)} = -\{(V_0 - \varphi(x, y)) \cdot V_1 \text{sen}(\omega t)\} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (8)$$

➤ e um que oscila em 2ω

$$F_{z(2\omega)} = -\left\{ \frac{1}{4}V_1^2 \cos(2\omega t) \right\} \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (9)$$

De (5) podemos escrever:

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

logo:

$$\frac{\partial F}{\partial z} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 C(z)}{\partial z^2} V^2. \quad (11)$$

Se existirem cargas permanentes (q) na amostra a força pode ser expressa por:

$$F = \frac{qq_s}{4\pi\epsilon_0 z^2} - \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} V^2 \quad (12)$$

onde $q_s = -q + CV$ é a carga na sonda, induzida por q , supondo uma aproximação plano-esfera e sendo a sonda condutora. A figura 4 representa esquematicamente a distribuição dessas cargas nessa situação.

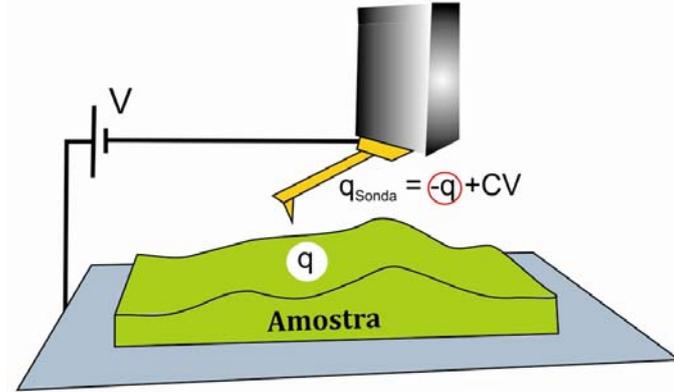


Figura 4. Esquema mostrando a distribuição de cargas na sonda condutora de EFM e em uma amostra também condutora.

Levando q_s em (12), teremos:

$$F = \frac{q(-q + CV)}{4\pi\epsilon_0 z^2} - \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} V^2. \quad (13)$$

Derivando essa expressão e substituindo em (1) chegamos à:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \left[\frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 z^3} + \frac{qV}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\partial C}{\partial z} - \frac{2C}{z^3} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} V^2 \right]. \quad (14)$$

Podemos perceber em (14) que existe uma relação direta entre o sinal medido a partir da imagem de EFM ($\Delta\omega$) e a carga existente na superfície da amostra (q). Essa é uma importante informação, que será empregada nos estudos envolvendo as medidas de EFM em amostras de grafeno e nanotubos de carbono.

2.1.3. Microscopia de Potencial de Superfície

A técnica de potencial de superfície (SKPM - *Scanning Kelvin Probe Microscopy*) é também uma técnica de duas passagens [4]. Na primeira passagem é feita uma imagem topográfica da amostra no modo contato intermitente (excitação mecânica da alavanca). Então a sonda é levantada da superfície e a varredura é repetida, mas desta vez, a alavanca é excitada eletricamente por uma tensão V_{AC} (ou V_I na equação (2)),

aplicada entre a ponta e amostra. O sistema de *feedback* muda o potencial V_{DC} (ou V_0 na equação (2)) da ponta até que este seja exatamente igual ao potencial da superfície. O sinal elétrico resultante é uma informação relacionada à distribuição do potencial da superfície $\varphi(x,y)$ e ao gradiente da capacitância do sistema (como mostrado nas equações (8) e (9)). A figura 5 mostra esquematicamente o funcionamento desta técnica.

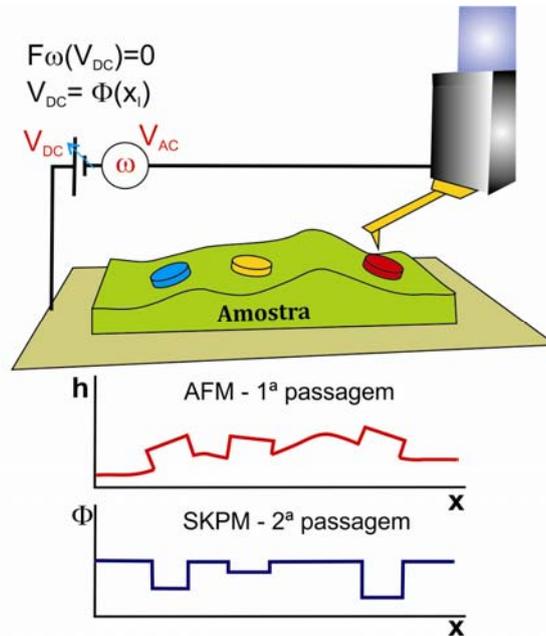


Figura 5. Desenho esquemático mostrando o funcionamento da técnica de Microscopia de Potencial de Superfície - SKPM.

2.1.4. Microscopia de Força Magnética

O princípio de funcionamento da Microscopia de Força Magnética (MFM - *Magnetic Force Microscopy*) [5-6] está ilustrado esquematicamente na figura 6. Utiliza-se uma sonda recoberta por um filme de material magnético, normalmente uma liga CoCr, que é magnetizada de modo permanente ao ser aproximada de um campo magnético intenso.

Na figura, a sonda foi magnetizada na direção vertical. Tal sonda interage com os diversos domínios magnéticos, presentes na superfície da amostra, de maneira mais ou menos intensa, conforme as suas orientações, produzindo a imagem de MFM tal como mostrado na figura. Novamente, temos uma técnica de duas passagens: na primeira varredura é feita a imagem topográfica e na segunda, a imagem de força magnética. Com o objetivo de separar as contribuições magnéticas das contribuições meramente topográficas na formação da imagem de MFM, utiliza-se de um artifício

baseado no fato de que as interações magnéticas são de longo alcance ($>100\text{nm}$) enquanto que as responsáveis pela imagem topográfica são de curto alcance ($<10\text{nm}$). Assim, fazendo-se a sonda percorrer a superfície da amostra a cerca de 100nm desta, elimina-se qualquer vestígio de topografia, obtendo-se somente as informações magnéticas na segunda varredura. A intensidade da interação magnética pode ser monitorada através de diferentes modos. Fazendo-se a sonda oscilar acima da superfície da amostra, uma variação na força magnética provocará variações na amplitude, frequência e fase desta oscilação. Assim, monitorando-se qualquer um destes parâmetros tem-se uma medida da intensidade da interação magnética. Tais variações são proporcionais ao gradiente do campo magnético na amostra [7].

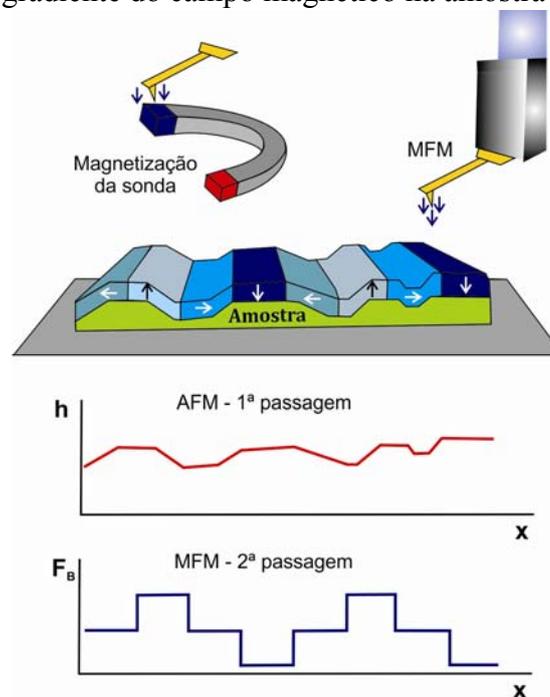


Figura 6. Princípio de funcionamento da Microscopia de Força Magnética - MFM.

2.1.5. Microscopia de Força Lateral

A microscopia de força lateral (LFM – *Lateral Force Microscopy*) é uma técnica intimamente ligada ao AFM operando no modo contato. A diferença está basicamente no fato de além de se monitorar a deflexão da sonda, monitora-se também sua torção [8]. Neste modo, a sonda percorre a superfície da amostra numa direção perpendicular ao eixo da alavanca, isto é, a sonda varre lateralmente a amostra. Como materiais diferentes possuem coeficientes de atrito diferentes com a sonda, esta sofrerá torções diferentes. Mesmo que a superfície seja perfeitamente plana, isto é, a imagem

topográfica obtida no modo AFM-contato não mostre nenhum contraste, a imagem de LFM indicará as regiões da maior e/ou menor força lateral, evidenciando a presença de materiais distintos conforme mostrado na figura 7.

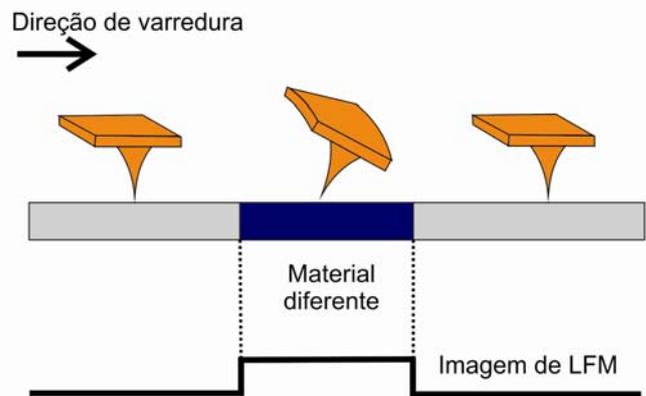


Figura 7. Princípio de funcionamento da Microscopia de Força Lateral – LFM [8].

Esta técnica será empregada no Capítulo 7 para análise das forças de atrito em materiais lubrificantes sólidos.

2.1.6. Espectroscopia de Força

A espectroscopia de força é uma técnica de SPM que se difere das demais por oferecer informações sobre um ponto específico da amostra sem fazer uma varredura. O resultado é uma curva que mede a deformação da alavanca ΔZ (e conseqüentemente a força de interação, F) em função da distância sonda-amostra. Uma curva $\Delta Z = f(z)$ típica é mostrada na figura 8, onde temos uma indicação dos passos envolvidos no processo de Espectroscopia de Força. De **A** a **B** não há interação entre a sonda e amostra, portanto não há deflexão. Em **B** a derivada da força atrativa, em relação a z , é maior que k (constante elástica da alavanca) fazendo com que a sonda entre em contato brusco com a amostra. De **C** a **D** a sonda entra em contato com a amostra. O piezo estende-se, apertando a sonda contra a amostra, fazendo a alavanca defletir. O ponto **D** é pré-definido pelo operador, mostrando até onde se deve abaixar a sonda. Neste ponto, tem-se a maior força aplicada no processo. De **D** a **E** ocorre a retração do piezo. Nem sempre se tem a mesma inclinação para a extensão e a retração. A deflexão negativa em **E** ocorre por causa da força de adesão entre a sonda e amostra. Essa força prende a sonda até que sua derivada em z seja menor que k . Em geral, essas forças de adesão

estão relacionadas com a camada de contaminação da superfície. Em **F** não há mais deflexão e a sonda não está mais em contato com a amostra.

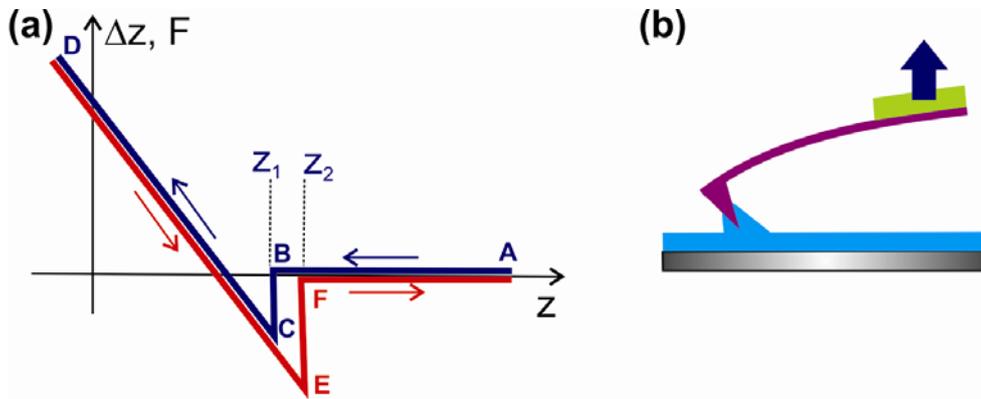


Figura 8. (a) Representação da deflexão da alavanca ΔZ (proporcional à força aplicada F) em função da distância sonda amostra, z . Azul: aproximando; Vermelho: afastando da amostra. (b) Camada de contaminação existente na superfície da amostra que provoca a diferença $(z_2 - z_1)$ em (a).

A alavanca é deslocada pelo posicionador piezoelétrico afastando-se (retração do *piezo*) ou aproximando-se (extensão do *piezo*) da amostra, de forma que a deflexão é medida pelo fotodetector.

A força total entre a sonda e amostra será a força elástica aplicada pela sonda, F_s , somada à força de adesão, F_a :

$$\vec{F} = \vec{F}_s + \vec{F}_a. \quad (15)$$

A força aplicada pela sonda sobre a amostra pode ser obtida através da seguinte equação [9]:

$$F_s = k \cdot s \cdot \Delta V, \quad (16)$$

onde k é a constante de mola da alavanca, s é uma fator de conversão do conjunto alavanca mais fotodetector (medida em nm/V) e ΔV é a deflexão da alavanca medida em volts. Geralmente, a sensibilidade (ou fator de conversão) é determinada pela inclinação da reta **DC** ou **DE** na figura 8.

A força de adesão é dada por [9]:

$$F_a = k \cdot \Delta x, \quad (17)$$

onde Δx é a distância $z_2 - z_1$ da figura 8(a).

É possível fazer um mapa de força em uma amostra, onde em cada ponto da imagem uma curva de força é adquirida. Dessa forma, pode-se mapear, por exemplo, a adesão e elasticidade da superfície.

2.2. Espectroscopia Raman

Em 1923, C. V. Raman observou pela primeira vez que, quando um feixe de luz monocromático intenso de frequência ν atravessa um meio, a luz espalhada mostra além da radiação Rayleigh, de mesma frequência que a luz incidente, uma série de novas linhas extremamente fracas com frequências $\omega - \omega_1, \omega - \omega_2, \omega - \omega_3, \dots$ e $\omega + \omega_1, \omega + \omega_2, \omega + \omega_3, \dots$ conforme mostrado na figura 9. Seus primeiros experimentos foram realizados utilizando o sol como fonte de luz para excitar o material estudado e uma rede de difração para selecionar uma fonte de excitação monocromática.

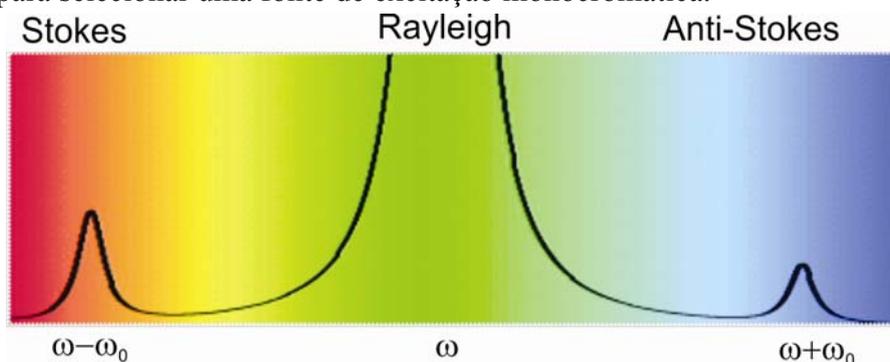


Figura 9. A luz com frequência inicial ω gera um espalhamento elástico (Rayleigh) e dois inelásticos com frequências $\omega - \omega_0$ (Stokes) e $\omega + \omega_0$ (anti-Stokes), sendo ω_0 a frequência do fônon criado ou destruído durante o processo de espalhamento.

2.2.1. Interação da luz com a matéria

O efeito Raman consiste no espalhamento inelástico de luz: o fóton incidente perde ou ganha energia para o material, tendo o fóton espalhado energia inferior (processo Stokes) ou superior (processo anti-Stokes) à energia do fóton incidente. As diferenças de energia entre a luz incidente e espalhada estão relacionadas com as diversas propriedades vibracionais do material estudado.

Podemos utilizar um tratamento quântico para o espalhamento Raman [10]. Considere que um material está em um estado vibracional inicial, $\psi_0 = |i, 0\rangle$, onde “i” diz respeito ao estado vibracional dos átomos (número de fônons) e “0” descreve os elétrons no seu estado fundamental. Um fóton incidente de energia $\hbar\nu_0$ é absorvido,

levando um elétron do material a algum nível excitado “a” e o sistema se apresenta no estado quântico virtual, $\psi_a = |i,a\rangle$. Deste estado quântico o elétron decai, voltando ao seu estado fundamental “0”, emitindo um fóton. Se a energia do fóton espalhado for igual à incidente, ocorreu o espalhamento elástico ou *Rayleigh*. Se por outro lado, a energia do fóton espalhado for menor significa que, antes de decair, o elétron excitado interagiu com o meio material e a diferença de energia foi absorvida pelo meio, excitando o material a um estado vibracional superior descrito por $\psi_{i+1} = |i+1,0\rangle$. Neste caso, um fônon foi criado. Além disso, ele poderia passar para um estado vibracional mais baixo $\psi_{i-1} = |i-1,0\rangle$, destruindo um fônon. Em qualquer caso, a diferença entre as energias incidente e espalhada correspondem a níveis distintos de energia vibracional para o material analisado, possibilitando um entendimento sobre sua estrutura.

Como todo processo de espalhamento, o processo Raman deve satisfazer a conservação de energia e momento:

$$E_{\text{espalhado}} = E_{\text{incidente}} \pm E_{\text{fônôn}} \quad (18)$$

e

$$\vec{K}_{\text{Espalhado}} = \vec{K}_{\text{Incidente}} + \vec{q}_{\text{Fônôn}}, \quad (19)$$

onde $(E_{\text{espalhado}}, \vec{K}_{\text{espalhado}})$, $(E_{\text{incidente}}, \vec{K}_{\text{incidente}})$, $(E_{\text{fônôn}}, \vec{q}_{\text{fônôn}})$ são as (energias, vetores de onda) do fóton incidente, fóton espalhado e fônon, respectivamente. O sinal (-) se aplica ao processo onde um fônon é criado (chamado Stokes) e o sinal (+) se aplica ao processo onde um fônon é destruído (chamado anti-Stokes). Um material exhibe, em geral, diversos modos normais de vibração, ou seja, diversos tipos de fônons, cada um tendo uma frequência distinta. A criação e destruição desses fônons no processo de espalhamento dá origem às diversas linhas Stokes e anti-Stokes no espectro Raman do material.

2.2.2. Espectroscopia Raman ressonante

Caso o fóton incidente não tenha energia suficiente para levar o elétron de seu estado fundamental para um estado na banda de condução ocorre um efeito interessante. Devido ao princípio de incerteza, quanto mais bem definido o tempo de vida de um estado eletrônico, menos definida será a energia desse estado. Dessa forma, o processo de espalhamento Raman poderá ocorrer, mas o elétron ficará um tempo muito curto no

estado excitado. A probabilidade deste evento será muito pequena, o que explica o porquê da pouca intensidade das linhas do espectro.

Quando a energia do fóton incidente atinge a diferença de energia entre um estado eletrônico na banda de valência e outro na banda de condução, a probabilidade do processo de espalhamento Raman ocorrer aumenta enormemente ($\sim 10^3$ vezes). Neste caso, chamamos o processo de Espalhamento Raman Ressonante. Uma análise da dependência da intensidade do sinal Raman com a energia do laser de excitação nos fornece informações a respeito do material. Assim, o processo ressonante pode ocorrer não só na absorção de um fóton incidente, mas também na emissão do fóton espalhado, ou na criação/destruição do fônon [10].

2.2.3. Espectroscopia Raman de 1ª e 2ª ordem em grafeno

O espectro Raman é caracterizado por picos em posições características que identificam cada material. Nesta seção, apresentaremos três bandas principais do espectro Raman de grafeno: bandas G, G' e D.

A banda G está presente no espectro Raman de todos os sistemas de carbono sp^2 , em torno de 1585cm^{-1} . Ela está relacionada ao modo de estiramento da ligação C-C no plano sendo altamente sensível a efeitos de pressão hidrostática, dopagem, temperatura e polarização do laser [11].

A banda D está associada a efeitos de desordem e quebra de simetria da rede. Trata-se de uma banda dispersiva com frequências que variam de $1250\text{-}1400\text{cm}^{-1}$. Sua intensidade pode ser usada para quantificar a desordem [11]. A figura 10 mostra um espectro Raman de grafeno onde podemos identificar os picos acima mencionados.

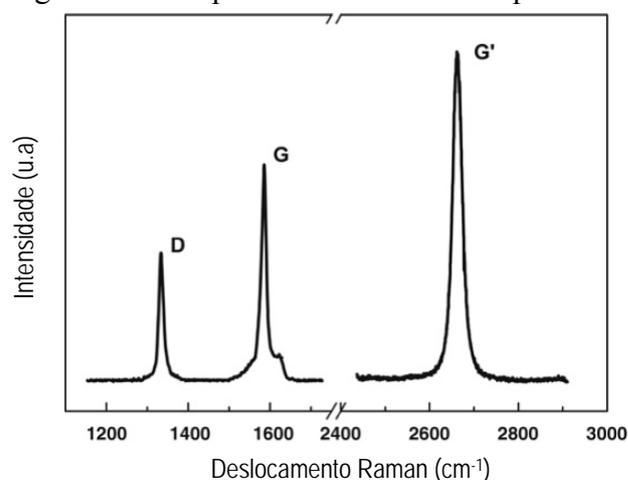


Figura 10. Espectro Raman em grafeno mostrando os principais picos: bandas D, G e G' Adaptado da ref. [12].

No caso de bordas de grafeno o espalhamento responsável pela banda D é proibido em estruturas *zigzag*. Essa propriedade pode ser utilizada para determinar o tipo de borda presente em um determinado floco [12].

A banda G' é também uma assinatura Raman para materiais de carbono sp^2 . Apresenta-se com frequência entre $2500-2800\text{cm}^{-1}$ sendo, também, uma banda dispersiva. Sua frequência é utilizada para quantificar o número de camadas de grafeno e a ordem de empilhamento em poucas camadas de grafeno e grafite. O número de camadas é identificado pelo número de lorentzianas que podem ser ajustadas na banda G' e por sua intensidade (2-4 vezes maior que a banda G em uma monocamada). Em uma bicamada de grafeno, com empilhamento AB, temos quatro lorentzianas na banda G' e sua intensidade fortemente reduzida em relação à banda G. Para três camadas de grafeno, com empilhamento AB, 15 processos de espalhamento são possíveis na banda G', mas os picos associados a esses processos não podem ser distinguidos devido às proximidades de suas posições. Usualmente, a banda G' de uma tricamada é ajustada com seis lorentzianas, conforme mostrado na figura 11.

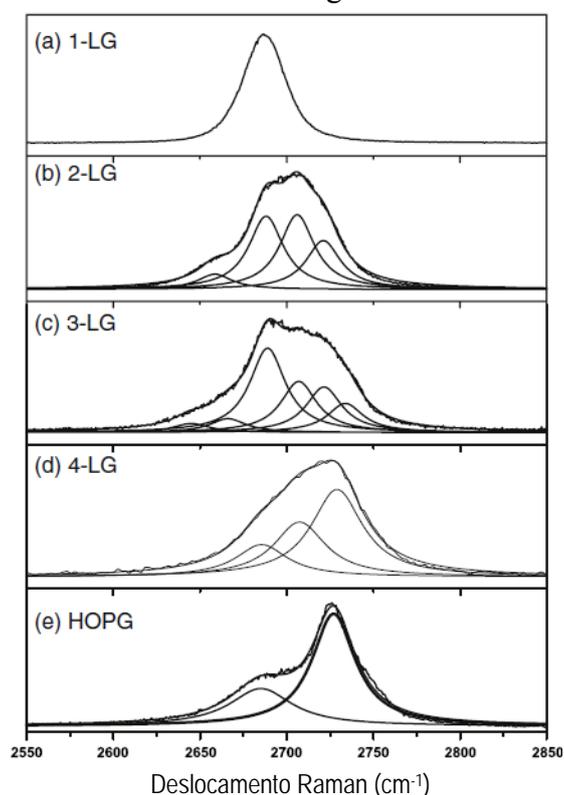


Figura 11. Medidas da banda G' em flocos de grafeno com diferentes números de camadas: (a) 1 camada, (b, c e d) 2, 3 e 4 camadas, respectivamente. Em (e) temos o HOPG. O número de lorentzianas ajustadas permite determinar o número de camadas em cada caso. Adaptado da ref. [12].

2.2.4. Espectroscopia Raman em nanotubos de carbono

Um nanotubo de carbono de parede simples nada mais é que uma folha de grafeno enrolada, conforme discutido no Capítulo 1. Tal enrolamento provoca uma quantização dos vetores associados à direção circunferencial dos tubos enquanto a direção longitudinal permanece contínua.

Assim como no caso do grafeno, nanotubos de carbono também apresentam bandas G, D e G'. Entretanto, podemos dizer que um dos mais importantes modos é o modo de respiração radial (RBM – *Radial Breathing Mode*), correspondente aos átomos de carbono vibrando radialmente em relação ao eixo do nanotubo. Cálculos teóricos e resultados experimentais mostraram que a frequência do RBM é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo [13-14]. O valor experimental da constante de proporcionalidade foi obtido recentemente [15] e é dado por

$$\omega_{RBM} = \frac{227}{d} \sqrt{1 + Cd^2}, \quad (20)$$

onde d é o diâmetro do nanotubo e C uma constante que depende do ambiente [15].

É observado que o espectro do RBM em uma amostra contendo nanotubos de quiralidades diferentes apresenta uma forte dependência com a frequência do laser, pois para cada energia, nanotubos com diâmetros diferentes vão estar em ressonância e, portanto, serão evidenciados preferencialmente. Estes resultados são expressos em um gráfico conhecido como “Gráfico de Kataura”, conforme a figura 12. Um estudo realizado por A. Jorio e seus colaboradores mostrou ser possível caracterizar nanotubos isolados, usando efeito Raman Ressonante [16]. Tal descoberta foi fundamental para a determinação dos índices (n,m) dos nanotubos e, portanto, de sua metalicidade [16].

A figura 13 mostra um espectro Raman típico de nanotubos de carbono de parede simples metálicos ou semicondutores. Neles podemos identificar os principais modos: RBM e bandas D, G e G'.

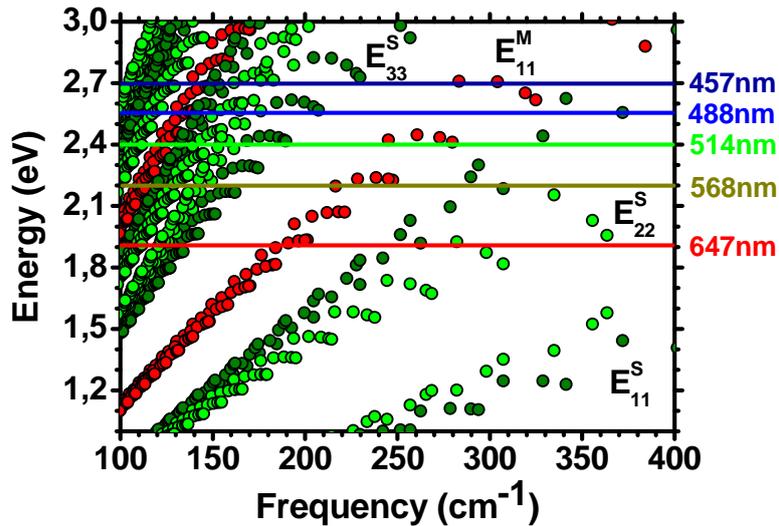


Figura 12. Gráfico de Kataura. Gráfico experimental, baseado em cálculos teóricos, para análise do modo RBM de nanotubos de carbono. Cada ponto colorido corresponde a um possível nanotubo em ressonância com a linha de laser indicada. Os índices M e S no gráfico referem-se a tubos metálicos e semicondutores respectivamente [17].

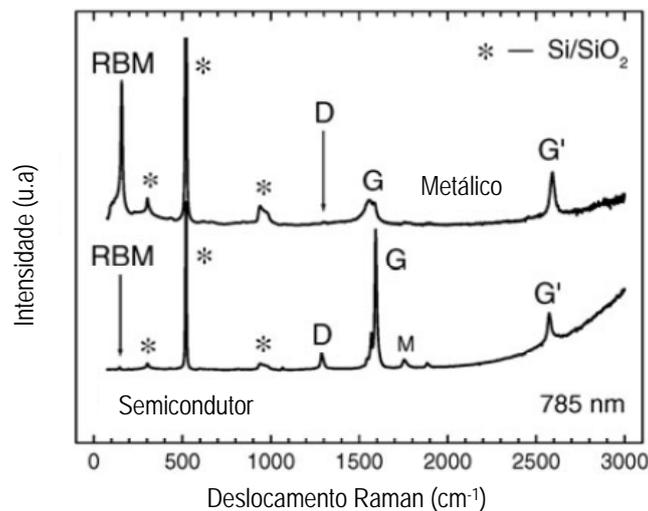


Figura 13. Espectros Raman típicos de nanotubos de carbono. Superior: para um tubo metálico. Inferior: para um tubo semicondutor. Os principais picos estão identificados em suas posições correspondentes. Adaptado da ref. [18].

2.3. Cálculos por primeiros princípios

Os sólidos e moléculas estudados na Física ou na Química têm, geralmente, muitos elétrons interagentes. Conseqüentemente, o hamiltoniano que descreve as propriedades destes sistemas depende de um número muito grande de coordenadas. O custo computacional para resolver tal hamiltoniano é enorme e, portanto, torna-se inviável realizá-los em sistemas reais. O grande desafio dos cientistas foi desenvolver

teorias e fazer aproximações que produzissem resultados reais com baixo custo computacional.

A teoria do funcional da densidade (DFT – *Density Functional Theory*), no formalismo de Kohn-Sham, é provavelmente a mais usada na física do estado sólido. Grande parte do conhecimento que temos sobre propriedades estruturais, elétricas e magnéticas dos materiais tem sido calculada usando DFT. A variável básica desta teoria é a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

Nesta seção apresentaremos o hamiltoniano que descreve um sistema de muitos elétrons e as aproximações usadas para se obter a energia do estado fundamental, no formalismo da Teoria do Funcional de Densidade.

2.3.1. Sistema de Muitas Partículas

O hamiltoniano, não relativístico, que descreve um sistema de N elétrons interagentes em um sólido com M núcleos é dado por [19]:

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{T}_N + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{en} + \widehat{V}_{nn}, \quad (21)$$

onde

$$\widehat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (22)$$

é a energia cinética dos elétrons,

$$\widehat{T}_n = -\frac{1}{2M} \sum_{A=1}^M \nabla_A^2 \quad (23)$$

é a energia cinética dos núcleos,

$$\widehat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (24)$$

é a energia de interação elétron-elétron,

$$\widehat{V}_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (25)$$

é a energia de interação núcleo-núcleo e

$$\widehat{V}_{en} = -\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (26)$$

é a energia de interação elétron-núcleo. As constantes m e Z, \vec{r} e o vetor \vec{R} são a massa, o número atômico e a posição dos elétrons e dos núcleos respectivamente. Esse hamiltoniano é escrito num sistema de unidades onde as constantes \hbar e $4\pi\epsilon_0$ assumem valores unitários [19].

A equação de Schrödinger descreve a dinâmica do sistema quântico:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi. \quad (27)$$

E a função de onda pode ser escrita como:

$$\Psi(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \dots, \vec{\omega}_N, t) = \psi(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \dots, \vec{\omega}_N) e^{iEt/\hbar}. \quad (28)$$

Esta função de onda leva à equação de Schroedinger independente do tempo,

$$H \psi(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \dots, \vec{\omega}_N) = E \psi(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \dots, \vec{\omega}_N) \quad (29)$$

quando aplicado o método de separação de variáveis. O conjunto $\{\omega_i\}$ representa o conjunto de variáveis espaciais e de spin $\{\tau_i, \sigma_i\}$. A função de onda deve ser normalizável e anti-simétrica sob a permutação das variáveis de dois elétrons a fim de obedecer ao Princípio de Exclusão de Pauli [19].

2.3.2. Aproximação de Bohr-Oppenheimer

A primeira aproximação feita, na tentativa de resolver o hamiltoniano de um sistema de muitas partículas, é a de Bohr-Oppenheimer que leva em conta o fato de os núcleos possuírem massa muito maior que a massa dos elétrons. Como consequência, considera-se que o movimento nuclear ocorre muito lentamente se comparado com o movimento dos elétrons. Assim, para certo deslocamento nuclear, os elétrons instantaneamente se movem para ocupar o estado fundamental do potencial determinado pelas novas posições dos núcleos. Sendo assim podemos considerar que os elétrons estão sempre no estado fundamental para uma dada configuração dos núcleos. Neste caso, a função de onda total do sistema de núcleos e elétrons é escrita na forma de um produto [20] e o hamiltoniano descreve o movimento de N elétrons, num campo de M núcleos. Nesse hamiltoniano, as posições instantâneas dos núcleos definem o potencial externo que descreve o movimento dos elétrons. Os graus de liberdade dos núcleos aparecem apenas no termo da interação elétron-núcleo, de tal modo que a função eletrônica depende apenas das coordenadas dos elétrons.

Uma vez resolvido o problema eletrônico, é possível obter uma solução para o movimento dos núcleos no mesmo formalismo. Como os elétrons se movem muito mais rapidamente que os núcleos, é razoável substituir as coordenadas eletrônicas do hamiltoniano por seus valores médios. Isto gera um hamiltoniano para o movimento dos núcleos no campo médio dos elétrons.

2.3.3. Teorema de Hohenberg-Kohn

Em 1964, W. Kohn e P. Hohenberg apresentaram uma reformulação da mecânica quântica que não utiliza funções de onda. A grandeza básica que propuseram foi a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, uma função tridimensional que contém toda a informação relevante do sistema [21]. De fato, Hohenberg e Kohn provaram que todos os observáveis, isto é, todas as grandezas físicas que podemos medir num sistema, são unicamente determinadas por $\rho(\mathbf{r})$, ou seja, são funcionais da densidade. Isso significa que para conhecermos qualquer propriedade de um átomo, de uma molécula ou de um sólido, só precisamos saber qual é a sua densidade eletrônica. Além disso, o estado fundamental do sistema pode ser encontrado minimizando a energia total em função da densidade.

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

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 $\rho(\mathbf{r})$ que minimiza o funcional é a densidade do estado fundamental.

2.3.4. O Formalismo de Kohn-Sham

Como a energia total é um observável, podemos escrevê-la em termos de $\rho(\mathbf{r})$, isto é, $E[\rho]$. Minimizando este funcional, obtemos o estado fundamental do sistema e a sua densidade. A partir desta densidade podemos calcular qualquer outra propriedade. O problema é determinar a forma analítica dos funcionais. Há, contudo, aproximações razoáveis para $E[\rho]$ como as fornecidas pela Teoria de Thomas-Fermi [22]. Nesta teoria todas as componentes da energia são escritas em função de $\rho(\mathbf{r})$. Encontrar o estado fundamental do sistema é um exercício de cálculo variacional. Embora a teoria de Thomas-Fermi seja capaz de explicar muitas propriedades, ela não é capaz de descrever as camadas atômicas.

Para conseguir descrever tais camadas, W. Kohn e L. Sham tiveram a ideia de construir um sistema de elétrons “falsos”, que não interagem uns com os outros, mas cuja densidade era igual à densidade do sistema original. Para isso, imergiram os elétrons fictícios num potencial efetivo, o potencial de Kohn-Sham, escolhido de forma que esta condição fosse satisfeita. Como este é um sistema de elétrons independentes (não-interagentes), eles obedecem a uma equação de Schrödinger, a equação de Kohn-Sham, muito semelhante à equação para o átomo de hidrogênio. A única diferença é que o potencial elétrico é substituído pelo potencial de Kohn-Sham (um funcional da densidade). Este pode ser escrito como a soma de três partes:

$$v_{KS}[\rho] = v_{EXT}(\vec{r}) + v_{Hartree}[\rho](\vec{r}) + v_{XC}[\rho](\vec{r}). \quad (30)$$

O primeiro termo representa o potencial externo, que numa molécula ou num sólido é normalmente criado pelos núcleos atômicos. O segundo é o potencial de Hartree, já presente na teoria de Thomas-Fermi, que leva em conta a interação eletrostática clássica entre os elétrons, isto é, a interação entre o elétron e a densidade média de carga de todos os elétrons do sistema. O último termo, denominado potencial de troca e correlação, inclui todos os termos não triviais da interação. Claramente, o problema agora é encontrar boas aproximações para este último termo.

A equação de Kohn-Sham é resolvida auto-consistentemente, isto é, partimos de uma densidade eletrônica inicial e obtemos o hamiltoniano de Kohn-Sham que é diagonalizado para a obtenção dos autovalores (ϵ_i) e autofunções ($\psi_i(\vec{r})$). Uma nova densidade eletrônica é obtida e o processo continua até que a convergência seja alcançada. Diferentes critérios de convergência podem ser adotados, tais como convergência na energia ou na densidade eletrônica. Uma representação esquemática da busca de uma solução auto-consistente da equação de Kohn-Sham é dada na figura 14 a seguir.

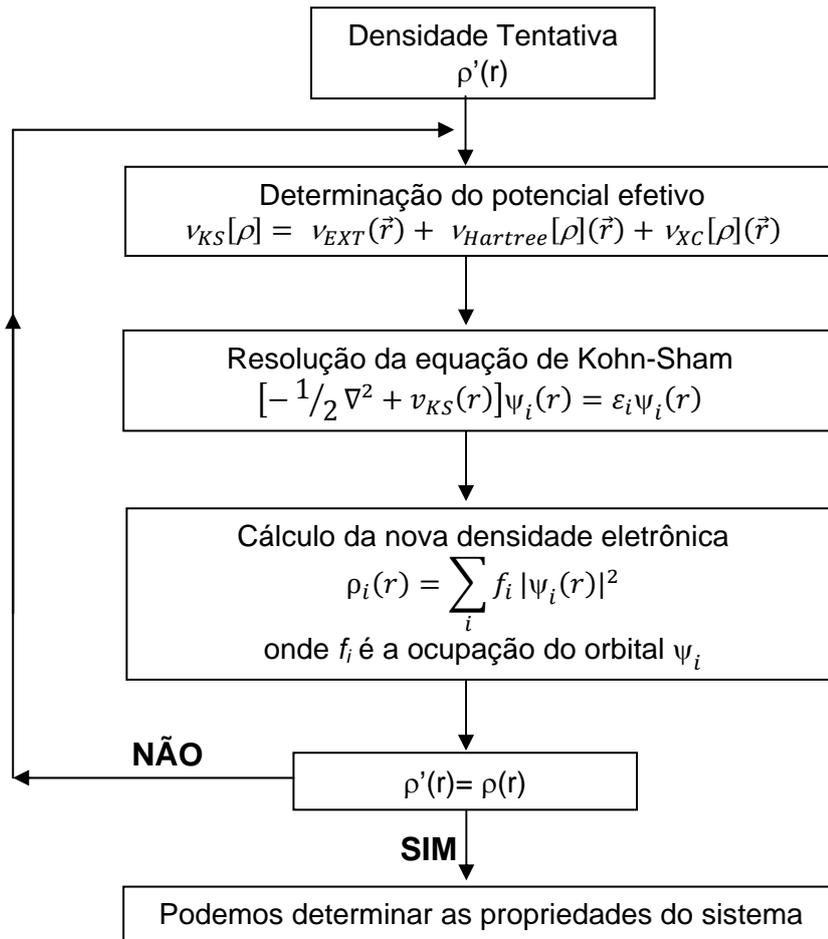


Figura 14. Ciclo auto-consistente da equação de Kohn-Sham [19].

2.3.5. Funcional Energia: aproximações LDA e GGA

A aproximação da densidade local (LDA - *Local Density Approximation*) está baseada no gás homogêneo de elétrons, um sistema idealizado onde os núcleos atômicos são substituídos por uma carga positiva contínua e constante [23]. Para sistemas finitos, átomos e moléculas, a precisão é equivalente à do método de Hartree-Fock, uma teoria mais pesada do ponto de vista computacional [24]. Desde o surgimento da LDA já foram propostas inúmeras outras aproximações para o potencial de troca e correlação. As mais populares são as chamadas aproximações de gradientes generalizados (GGA - *Generalized Gradient Approximation*), um pouco mais complexas que a LDA por envolverem o gradiente da densidade.

Tais aproximações são implementadas no cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais dos sólidos a partir do método *ab initio*, no qual não existe nenhum parâmetro inicial e o pseudopotencial deve ser determinado a partir dos cálculos teóricos. Isto é feito através do SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations*

with Thousands of Atoms): um programa computacional que implementa a teoria de primeiros princípios, baseada na DFT, para realizar cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular [25-26].

Neste trabalho, foram realizados vários cálculos, de diferentes propriedades de nanomateriais, utilizando essa metodologia teórica. Tivemos uma intensa colaboração com os professores Hélio Chacham e Mário Sérgio Mazzoni e com os estudantes orientados por eles: Marcos D. Guimarães, Daniel V. Massote e Sabrina S. Carara todos do Grupo de Estrutura Eletrônica do DF/UFMG. Também contamos com a colaboração dos professores Ronaldo Batista e Alan de Oliveira (Defis/UFOP).

2.4. Referências do Capítulo 2

- [1] - Adaptado do texto do professor Bernardo R. A. Neves, *Apostila da XI Escola de Inverno* (Departamento de Física, UFMG, 2000).
- [2] - V. L. Mironov, *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy* (2004).
- [3] - D. A. Bonnell, Wiley-VCH, New York, EUA (2001).
- [4] - M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921 (1991).
- [5] - Y. Martin, H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1455 (1987).
- [6] - J. J. Sáenz, N. García, P. Grütter, E. Meyer, H. Heinzelmann, R. Wiesendanger, L. Rosenthaler, H. R. Hidber, H. J. Güntherodt, *J. Appl. Phys.* **62**, 4293 (1987).
- [7] - D. Sarid, *Scanning Force Microscopy with applications to Electric, Magnetic, and Atomic Forces*, Oxford University Press, New York (1991).
- [8] - B. R. A. Neves, J. M. C. Vilela, M. S. Andrade, *Cerâmica* **44**, nº 290 (1998).
- [9] - J. N. Israelashvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press (1992).
- [10] - A. Jorio, M. S. S. Dantas, M. Pimenta, *Apostila para o Curso de Física Experimental Avançada* (Departamento de Física, UFMG, 2002).
- [11] - A. Jorio, M. Dresselhaus, R. Saito, G. F. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, Wiley-VCH (2011).
- [12] - L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Reports* **473**, 51 (2009).
- [13] - J. Kurti, G. Kresse, H. Kuzmany, *Phys. Rev. B* **58**, R8869 (1998).

- [14] - G. S. Duesberg, W. J. Blau, H. J. Byrne, J. Muster, M. Burghard, S. Roth, *Chem. Phys. Lett.s* **310**, (1999).
- [15] – P. T. Araújo, I. O. Maciel, P. B. C. Pesce, M. A. Pimenta, S. K. Doorn, H. Qian, A. Hartschuh, M. Steiner, L. Grigorian, K. Hata, A. Jorio, *Phys. Rev. B* **77**, 241403(R) (2008).
- [16] – A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1118 (2001).
- [17] - A. Jorio, P. T. Araujo, S. K. Doorn, S. Maruyama, H. Chacham, M. A. Pimenta, *Phys. Stat. Sol. B* **243**, 3117 (2006).
- [18] – A. G. Souza Filho, A. Jorio, G. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, R. Saito, M. S. Dresselhaus, *Nanotechnology* **14**, 1130 (2003).
- [19] – J. S. Araújo, “*Estudo de propriedades eletrônicas e estruturais de defeitos topológicos e fronteiras de grão em grafeno por primeiros princípios*”. Tese de Doutorado/UFMG (2010).
- [20] - G. Baym, *Lectures on Quantum Mechanics* (1969).
- [21] - P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, 864 (1964).
- [22] – E. H. Lieb, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 603 (1981).
- [23] - W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [24] - A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*" (1982).
- [25] - Y. Martin, H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1455 (1987).
- [26] - J. M Soler, E. Artacho, J. D Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Porta, *J. Phys. Cond. Matt.* **14**, 2745 (2002).

Resultados e Discussões

Os próximos capítulos tratam dos resultados experimentais e teóricos obtidos durante o doutorado. Os materiais apresentadas no Capítulo 1, bem como as técnicas, mostradas no Capítulo 2 serão, a partir de agora, apresentados em conjunto a fim de se obter um estudo de propriedades eletromecânicas de alguns nanomateriais.

Capítulo 3

Comportamento Universal de Nanotubos de Carbono sob compressão radial

Neste capítulo será apresentado o comportamento de nanotubos de carbono de parede simples submetidos à compressão radial utilizando a sonda de AFM. A análise inclui os procedimentos experimentais e o modelo teórico capaz de explicar os efeitos observados. Uma discussão sobre nanometrologia também será apresentada. Os resultados deste estudo estão publicados no artigo: “Universal Response of Single-Wall Carbon Nanotubes to Radial Compression” *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 025501 (2009).

3.1. Introdução

Muitos estudos são feitos a cerca das propriedades mecânicas de SWNTs (*Single Wall Carbon Nanotubes*) com o intuito de compreender melhor sua resistência à pressão axial [1-6]. Menos atenção é dada à resposta desses nanotubos sob compressão radial [5, 7-13], apesar de existirem diversos efeitos eletromecânicos em tubos radialmente comprimidos. Tais deformações podem afetar as propriedades elétricas dos nanotubos [14-17] ou contribuir para o entendimento de suas propriedades elásticas [18].

Tombler e seus colaboradores mostraram que uma deformação pode alterar consideravelmente a condutância de nanotubos suspensos [14]. Conforme mostrado na figura 1, eles observaram que quanto maior a deformação do tubo, menor a condutância dos mesmos.

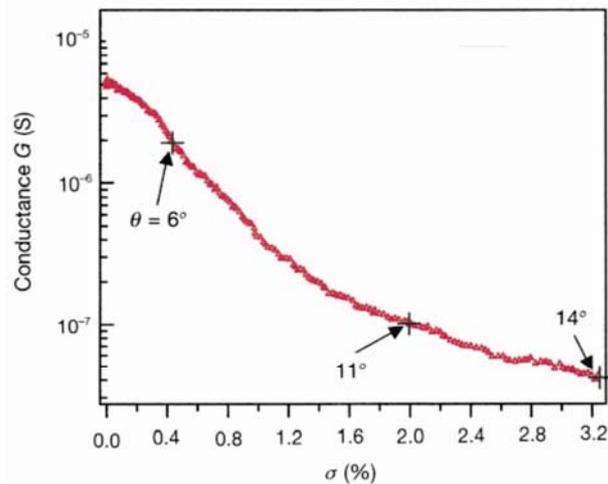


Figura 1. Resultado experimental mostrando a condutância de um nanotubo suspenso em função da deformação σ sofrida por ele. Os ângulos θ indicados na figura referem-se aos ângulos de deformação do tubo. Adaptado da referência [14].

Ainda realizando medidas de deformação, Shen e colaboradores mostram que é possível determinar o módulo de elasticidade de nanotubos de paredes múltiplas [18]. Na figura 2 está o principal resultado do trabalho, onde os autores comparam o módulo de Young dos nanotubos com o módulo do grafite sob diferentes regimes de força.

Comportamento Universal de Nanotubos de Carbono sob compressão radial

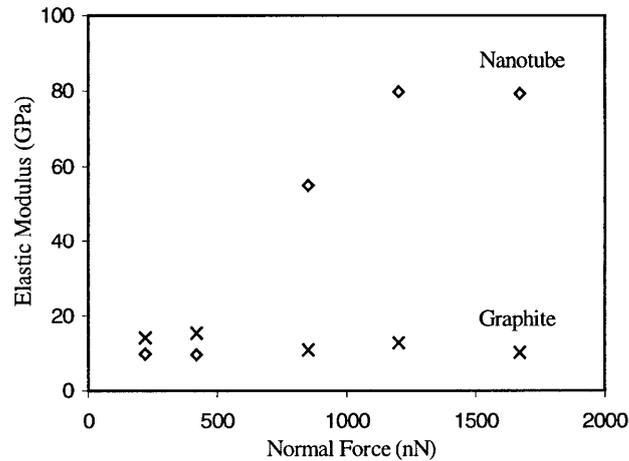


Figura 2. Medidas do módulo de elasticidade radial de nanotubos de paredes múltiplas em função da força normal aplicada e sua comparação com o grafite [18].

Neste capítulo, mostraremos o estudo em que o processo de compressão (ou deformação) de nanotubos de parede simples foi analisado através de um modelo de reescala. Este modelo, conforme será apresentado, conduz a um comportamento universal de deformação dos SWNTs. Definimos a deformação radial do tubo (ou o *strain*) como:

$$s = 1 - \frac{h}{d} \quad (1)$$

onde d é o diâmetro do nanotubo não deformado e h a altura do tubo comprimido como mostrado na figura 3.

Especificamente encontramos que a quantidade $Fd^{3/2}(2R)^{-1/2}$ é uma função universal do *strain*, onde F é a força aplicada por uma ponta de AFM (com raio R) e d é o diâmetro do nanotubo. A aplicação desse mesmo modelo ao estudo do módulo de Young leva, também, a um comportamento universal que explica as grandes variações (de até três ordens de magnitude) de medidas do módulo de elasticidade dos nanotubos relatadas na literatura [5, 7-13]. Finalmente, implicações desse comportamento universal serão discutidas em relação à nanometrologia.

3.2. Detalhes Experimentais

Nanotubos crescidos por CVD (*Chemical Vapor Deposition*) [19] foram disponibilizados para este trabalho pelo professor André S. Ferlauto do Laboratório de

Nanomateriais do DF-UFGM. Utilizamos nanotubos de parede única, crescidos diretamente em um substrato de silício dopado coberto por uma camada de 100nm de SiO_x .

Os nanotubos foram analisados por Microscopia de Varredura por Sonda utilizando um Nanoscope IV MultiMode SPM, da *Veeco Instruments*. As medidas de SPM foram realizadas em umidade ambiente e em atmosfera nitrogênio, com uma câmara de controle específica. Utilizamos alavancas de silício e nitreto de silício com constante elástica nominal k variando de 0.08 a 0.25N/m, raio de curvatura nominal $R \sim 30\text{nm}$ e frequência de ressonância ω_0 de 20 a 40kHz. Foram feitas medidas nos modos contato e contato intermitente. Estimativas mais cuidadosas dos valores corretos de k e R foram feitas utilizando o método de Sader* [20] e por análise das imagens de SWNTs, respectivamente [10, 21].

3.2.1. O procedimento de compressão do nanotubo

A figura 3 ilustra, esquematicamente, o procedimento experimental empregado na compressão dos tubos. Uma nova metodologia foi utilizada ao invés do processo de nanoindentação, comumente descrito na literatura [10, 12, 14-16]. Simplesmente foram feitas imagens dos nanotubos no Modo AFM-Contato.

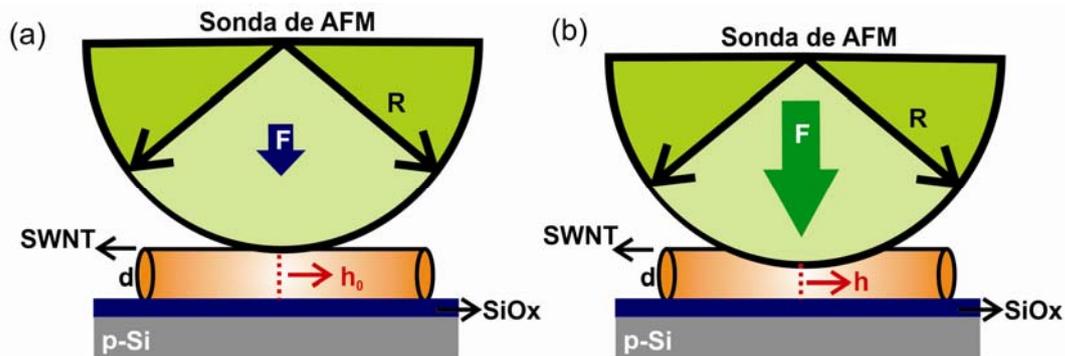


Figura 3. Esquema do procedimento experimental empregado no processo de deformação radial do nanotubo. Os parâmetros relevantes são: diâmetro do nanotubo d , raio da ponta de AFM R , força compressiva F e altura do nanotubo comprimido h . Em forças compressivas baixas o nanotubo praticamente não sofre qualquer deformação ($h_0=d$) como mostrado em (a). À medida que F aumenta, o nanotubo é comprimido pela sonda ($h < d$) como mostrado em (b).

*O método de Sader está descrito no Apêndice A.

Durante a aquisição das imagens, o eixo longitudinal do nanotubo é mantido perpendicular ao eixo rápido de varredura (direção horizontal) enquanto o eixo lento (direção vertical) é desabilitado, ou seja, medimos a mesma região do tubo durante toda a imagem. Simultaneamente, a compressão é alterada, variando a força normal (ponta-nanotubo) em intervalos pré-definidos da seguinte maneira: contamos um determinado número de linhas na imagem para cada regime de força, então a amostra é submetida, intencionalmente, a um deslocamento lateral que facilitará a posterior identificação do ponto onde houve a variação de força. O procedimento é repetido até que o nanotubo tenha sido submetido a diferentes regimes de compressão.

Na figura 4(a) temos uma imagem típica de AFM mostrando três nanotubos sob o processo de deformação radial descrito anteriormente. De cima para baixo, a força compressiva foi sequencialmente aumentada de 2nN a 25nN e podemos identificar 16 deslocamentos laterais, os quais referem-se aos diferentes regimes de força. Desse modo, a deformação radial do nanotubo, devida a uma dada força, foi determinada, diretamente, através da medida de sua altura aparente (h) na imagem de AFM. O gráfico mostrado na figura 4(b) resume essa nova metodologia onde vemos h medido em função da força compressiva, F , exercida pela ponta de AFM. Fica evidente que todos os nanotubos são deformados pela ponta durante o processo de imagem com uma considerável diminuição de sua altura, à medida que a força aumenta.

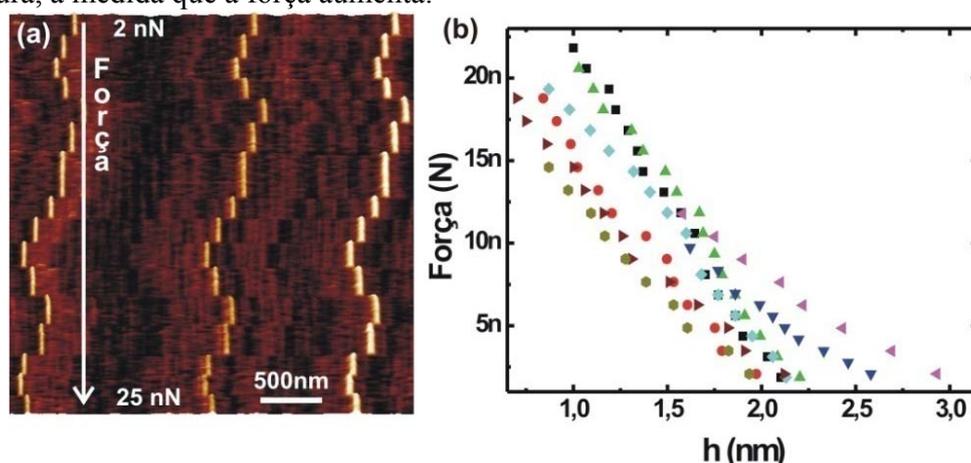


Figura 4. (a) Imagem de AFM mostrando três nanotubos radialmente comprimidos pela sonda. A força compressiva exercida pela ponta aumenta sequencialmente de ~ 2 nN a ~ 25 nN (de cima para baixo). (b) O gráfico mostra a altura aparente, h , de alguns SWNTs deformados em função da força compressiva.

Para quantificar a deformação absoluta ($d-h$) e então a deformação radial ($s=(d-h)/d$) sofrido por cada nanotubo de carbono, seu diâmetro original d (ou altura h para força compressiva zero) deve ser estimado. Portanto, usando o dado experimental da figura 4(b), o valor de d foi estimado, para cada tubo, simplesmente por extrapolação da medida de h em $F = 0$.

Analisando a figura 4(b), nenhum comportamento universal é observado nos dados experimentais a menos do claro aumento da deformação à medida que a força compressiva aumenta. O mesmo acontece para o gráfico de força *versus strain* conforme mostrado na figura 5.

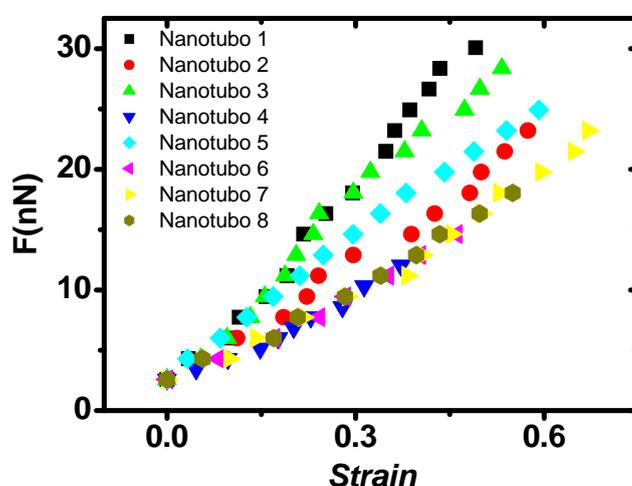


Figura 5. Relação entre a força compressiva e a deformação radial para os mesmos nanotubos mostrados na parte (b) da figura 4.

3.3. O modelo de reescala

A metodologia típica usada em trabalhos experimentais onde há deformação radial de nanotubos [9, 10, 12] é baseada no modelo de Hertz com a aplicação de força [22]. Contudo, este modelo considera que o módulo de Young radial E_r é uma constante. Essa consideração, entretanto, não é real para os nanotubos de carbono: nesse caso, como mostraremos abaixo, E_r varia fortemente como função do *strain* radial s . Portanto, desenvolvemos um novo modelo que não assume que E_r seja constante, como segue.

Como ponto de partida do modelo, consideramos os resultados de primeiros princípios que prevêem que a força compressiva por unidade de comprimento do nanotubo, F/l , é uma função de sua altura, y , podendo ser aproximada por [18-23]:

$$\frac{F}{l} = \begin{cases} \frac{a}{y^2}, & \text{para } y < d \text{ onde } a = \text{constante, } d = \text{diâmetro original do tubo} \\ 0, & \text{para } y > d. \end{cases} \quad (2)$$

A constante a pode ser relacionada com o módulo de deformação do grafeno β [24] pela relação $a = \pi\sigma\beta$, onde σ é a densidade de átomos de carbono por área de grafeno. Neste modelo, o nanotubo é progressivamente achatado e seu diâmetro d , ou sua altura quando deformado y , é a distância entre as duas placas, como mostrado na figura 6.

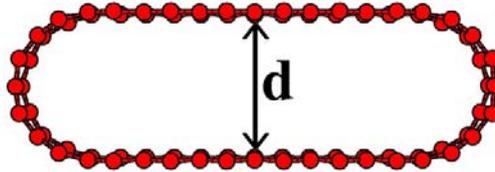


Figura 6. Geometria otimizada de um nanotubo não deformado [17].

Durante o processo de imagem de AFM, a altura do nanotubo y varia de um valor mínimo h até um valor máximo d , seu diâmetro original, seguindo a morfologia da ponta de AFM com raio R , conforme mostrado na figura 7.

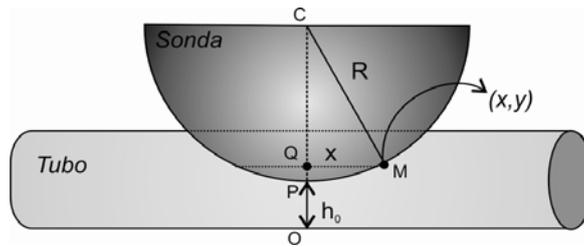


Figura 7. Representação geométrica do sistema sonda/nanotubo. As coordenadas (x,y) representam o ponto de contato entre os dois.

Da figura 7, podemos escrever:

$$OC = R + h_0 = OP + PQ + QC = h_0 + (y - h_0) + QC \quad (3)$$

Então

$$QC = R - y + h_0. \quad (4)$$

Utilizando o teorema de Pitágoras temos:

$$QC^2 + QM^2 = CM^2 \quad (5)$$

portanto:

$$(R - y + h_0)^2 + x^2 = R^2. \quad (6)$$

Resolvendo:

$$y = h_0 + R - \sqrt{R^2 - x^2}. \quad (7)$$

Para pequenas deformações:

$$y = h_0 + \frac{x^2}{2R}. \quad (8)$$

Como o maior valor que a coordenada y pode assumir é o diâmetro original do tubo não deformado podemos escrever:

$$x_{Max} = \sqrt{2R(d - h_0)}. \quad (9)$$

Integrando (2) considerando (8) e (9) temos:

$$F = 2 \int_0^{x_{Max}} \frac{a}{y^2} dx, \quad (10)$$

cuja solução, após algumas manipulações matemáticas, será dada por:

$$F = \left(\frac{2R}{d^3} \right)^{1/2} \frac{a}{(1-s)^{3/2}} \left[\sqrt{2s + s^2} + \operatorname{tg}^{-1} \left(\sqrt{\frac{s}{1-s}} \right) \right]. \quad (11)$$

Portanto, a força total F pode ser calculada fazendo-se uma integração na área de contato ponta-SWNT.

A equação (11) mostra que a quantidade reescalada $Fd^{3/2}(2R)^{-1/2}$, em unidades de energia, deve ser universal para qualquer nanotubo, dependendo somente de sua deformação radial s e da constante (universal) a .

Para verificar esse modelo, os dados da figura 5 foram reescalados usando a equação (11) e o resultado está mostrado na figura 8.

Podemos ver que, após o procedimento de reescala, os nanotubos de carbono, comprimidos radialmente, apresentam um comportamento tipicamente universal. A concordância entre a teoria, prevista pela equação (6), e o experimento é bastante satisfatória para deformações moderadas ($s < 0.5$). Para grandes valores de *strain*, o modelo não ajusta corretamente os dados experimentais, mas essa região não está inclusa na equação. Assim sendo, os dados de todos os nanotubos (apresentados na figura 4(b)) podem ser descritos, aproximadamente por uma única curva conforme mostrado na figura 8 (linha preta) sendo $a = 1.2 \times 10^{-18} \text{ J}$ proveniente de cálculos *ab initio* [18].

Comportamento Universal de Nanotubos de Carbono sob compressão radial

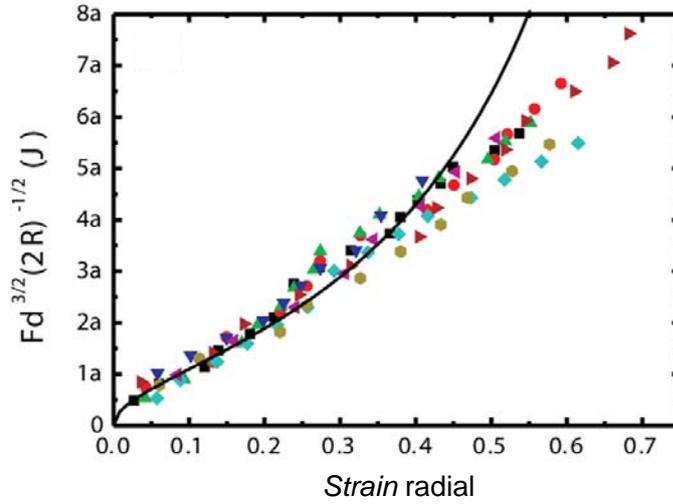


Figura 8. Dependência da quantidade reescalada $Fd^{3/2}(2R)^{-1/2}$ com a deformação radial do nanotubo s . A linha corresponde ao ajuste do modelo da equação (6) com $a=1.2 \times 10^{-18} J$.

A forte correlação entre os dados experimentais e a teoria também pode ser usada para estimar o valor de a e, conseqüentemente, o módulo de deformação no grafeno β . Um ajuste não-linear dos dados experimentais da fig. 8 para $s < 0.25$, com a equação (11), resulta em $a = (1.26 \pm 0.02) \times 10^{-18} J$ ou, equivalentemente, em $\beta = a/\pi\sigma = (66 \pm 1) meVnm^2$, onde utilizamos a densidade de átomos do grafeno como $\sigma = 38.12 nm^{-2}$. Este resultado concorda com outra estimativa de $\beta = (55 \pm 10) meVnm^2$ obtidas a partir de medidas de AFM em nanotubos de paredes duplas [26].

3.3.1. Análise de universalidade do Módulo de Young radial

O modelo descrito pela equação (11) pode ser aplicado à análise do módulo de Young dos nanotubos. Definimos um “módulo de Young radial semi-experimental”, no caso unidimensional, $E_r^{Exp}(s)$ como:

$$E_r^{Exp}(s) = \frac{F}{As}, \quad (12)$$

onde F^{Exp} é a força compressiva experimental, A é a área de contato entre a ponta e o nanotubo e s a deformação sofrida pelo tubo. Seguindo o mesmo modelo descrito na figura 3, essa área pode ser calculada em função da deformação, resultado em:

$$A(s) = \frac{5\pi\sqrt{2Rd^3s^3}}{6}. \quad (13)$$

Portanto, segue que:

$$E_r(s) = \frac{6a}{5\pi d^3 s^{5/2} (1-s)^{3/2}} \left[\sqrt{2s + s^2} + \operatorname{tg}^{-1} \left(\sqrt{\frac{s}{1-s}} \right) \right]. \quad (14)$$

A equação (14) leva a três interessantes conclusões:

- (i) O módulo de Young radial de um SWNT não é constante, mas depende da deformação do tubo (*strain* s);
- (ii) Para um *strain* fixo, o módulo de Young radial varia com $1/d^3$ [5,7-13];
- (iii) A quantidade $E_r(s)d^3$ também apresenta um comportamento universal, dependendo somente do *strain* do nanotubo.

Na figura 9 temos o resultado do produto $E_r^{Exp}(s).d^3$ em função da deformação radial para todos os SWNTs analisados. Novamente, um comportamento universal é observado apresentando concordância bastante satisfatória entre as previsões teóricas e os resultados experimentais, para valores moderados de *strain*. A linha representa o ajuste da equação (14) com $a = 1.2 \times 10^{-18} J$ [18].

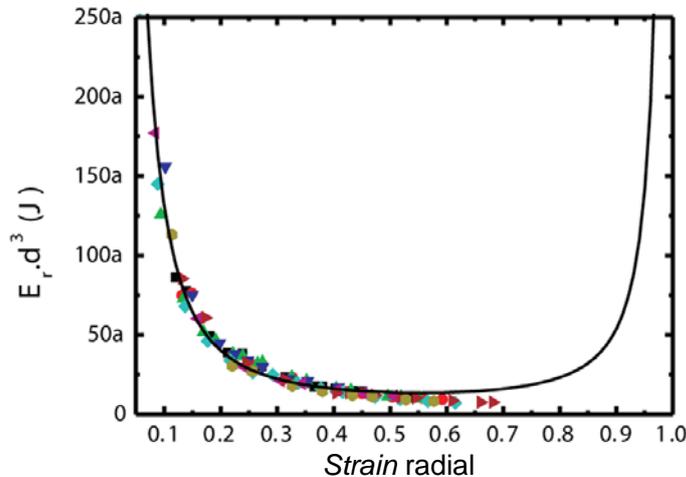


Figura 9. Dependência da quantidade $E_r^{Exp}d^3$ em função da deformação radial s para os nanotubos analisados. A linha corresponde ao ajuste com a equação (14) utilizando $a_{abinitio} = 1.2 \times 10^{-18} J$.

É importante ressaltar que o resultado da figura 9 e a conclusão (i), descrita acima, são capazes de explicar a grande variação em medidas do módulo de Young de nanotubos de carbono descritas na literatura: de poucos GPa a centenas de GPa [5, 7-13]. Esses

valores devem ser maiores para deformações muito pequenas (ou muito grandes) do nanotubo e menores para deformações moderadas, o que concorda com os resultados obtidos em trabalhos anteriores [10,12].

3.4. Aplicações em Nanometrologia

O comportamento universal de nanotubos sob compressão radial, descrito neste capítulo, pode representar um passo muito importante em nanometrologia. A quantidade $Fd^{3/2}(2R)^{-1/2}$ é função apenas do *strain* e, deste modo, deve ser constante para um valor fixo de deformação. Logo, existe uma correlação entre três importantes parâmetros em nanoescala: força, em nanonewtons e ambos o diâmetro do nanotubo e o raio da ponta de AFM, em nanômetros. Em outras palavras, para um dado *strain*, se duas dessas quantidades são conhecidas, a terceira pode ser determinada.

Assim, se o diâmetro do nanotubo é precisamente determinado por Espectroscopia Raman [1] e a geometria da ponta é bem definida, ou determinada por microscopia eletrônica de alta resolução, o experimento de compressão radial do nanotubo pode ser usado como um calibre para a determinação de uma força em nanoescala. Alternativamente, se a força e a geometria da ponta são conhecidas, esta metodologia pode ser usada para determinação do diâmetro do tubo.

Para ilustrar esse resultado, a figura 10 mostra um gráfico da força compressiva experimental em função da quantidade reescalada $(R/d^3)^{1/2}$, para dois valores específicos de *strain* ($s=0.25$ e $s=0.15$). As linhas são ajustes lineares dos dados experimentais e os coeficientes angulares α são $\alpha_{0.25}=(3.9 \pm 0.4)$ e $\alpha_{0.15}=(1.8 \pm 0.2)$, respectivamente. Para esses valores de *strain* a equação (11) prevê $\alpha_{0.25}=3.4$ e $\alpha_{0.15}=2.0$, indicando, mais uma vez, uma boa concordância entre teoria e experimento. Portanto o gráfico da figura 10 pode ser empregado para determinação, ou previsão, de qualquer um desses três parâmetros (F, d e R), se dois deles são conhecidos, de maneira análoga aos “*Gráficos de Kataura*” [1].

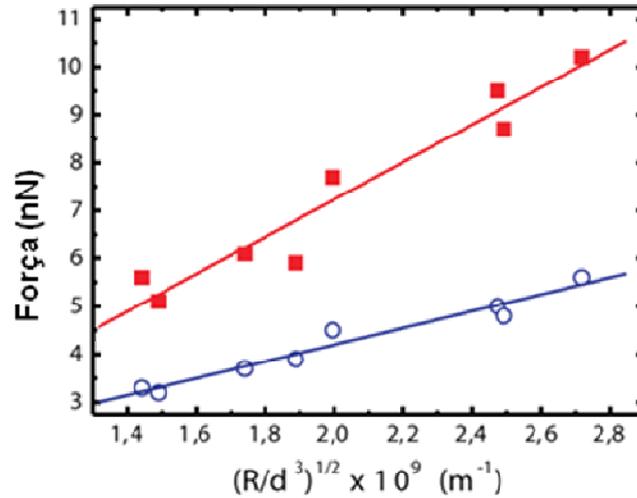


Figura 10. Gráfico mostrando a força compressiva *versus* o fator de reescala $(R/d^3)^{1/2}$ para dois valores específicos de deformação radial ($s=0.25$ - círculos azuis e $s=0.15$ - quadrados vermelhos). As linhas representam os ajustes dos dados experimentais com o modelo proposto.

3.5. Conclusões do Capítulo 3

Neste capítulo mostramos que, através de um procedimento apropriado de reescala, nanotubos de carbono de parede simples apresentam um comportamento universal quando radialmente comprimidos por uma ponta de AFM.

O procedimento experimental para análise da deformação (imagem de AFM da mesma região do nanotubo com o aumento da força compressiva) é simples, rápido e preciso. Observamos ainda, com base no modelo proposto, que o módulo de Young radial não é constante para um dado tubo, mas depende do *strain* sofrido por ele, o que explica a grande variação deste parâmetro encontrada na literatura.

Finalmente, foram discutidas possíveis aplicações do modelo em nanometrologia, as quais sugerem uma relação formal entre a força aplicada, o diâmetro do nanotubo e o raio da ponta de AFM, sendo possível determinar um deles se os outros dois forem conhecidos.

3.6. Referências do Capítulo 3

- [1] – A. Jorio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes: Advanced topics in synthesis, properties and applications* (Topics in Applied Physics, Vol. 111, Springer, Berlin (2007)).
- [2] - G. Gao, T. Cagin, W. A. Goddard, *Nanotechnol.* **9**, 184 (1998).
- [3] - B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin, *Science* **290**, 1331 (2000).
- [4] - A. B. Dalton, S. Collins, E. Muñoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, J. N. Coleman, B. G. Kim, R. H. Baughman, *Nature* **423**, 703 (2003).
- [5] - P. J. de Pablo, I. A. T. Shaap, F. C. MacKintosh, C. F. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 098101 (2003).
- [6] - L. M. Ericson, H. Fan, H. Peng, V. A. Davis, W. Zhou, J. Sulpizio, Y. Wang, R. Booker, J. Vavro, C. Guthy, A. N. G. Parra-Vasquez, M. J. Kim, S. Ramesh, R. K. Saini, C. Kittrell, G. Lavin, H. Schmidt, W. W. Adams, W. E. Billups, M. Pasquali, W. Hwang, R. H. Hauge, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* **305**, 1447 (2004).
- [7] - J. A. Elliott, J. K. W. Sandler, A. H. Windle, R. J. Young, M. S. P. Shaffer, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 095501 (2004).
- [8] - D. Y. Sun, D. J. Shu, M. Ji, F. Liu, M. Wang, X. G. Gong, *Phys. Rev. B* **70**, 165417 (2004).
- [9] - I. Palaci, S. Fedrigo, H. Brune, C. Klinke, M. Chen, E. Riedo, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 175502 (2005).
- [10] - H. Wang, M. Zhao, S. X. Mao, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 211906 (2006).
- [11] - M. Hasegawa, K. Nishidate, *Phys. Rev. B* **74**, 115401 (2006).
- [12] - M. Minary-Jolandan, M. Yua, *J. Appl. Phys.* **103**, 073516 (2008).
- [13] - S. Reich, C. Thomsen, P. Ordejon, *Phys. Rev. B* **65**, 153407 (2002).
- [14] - T. W. Tombler, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai, L. Liu, C. S. Jayanthi, M. Tang, S. Wu, *Nature* **405**, 769 (2000).
- [15] - C. Gomez-Navarro, P. J. Pablo, J. Gómez-Herrero, *Adv. Mater.* **16**, 549 (2004).
- [16] - L. Vitali, M. Burghard, P. Wahl, M. A. Schneider, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 086804 (2006).

- [17] - A. P. M. Barboza, A. P. Gomes, B. S. Archanjo, P. T. Araujo, A. Jorio, A. S. Ferlauto, M. S. C. Mazzoni, H. Chacham, B. R. A. Neves, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 256804 (2008).
- [18] - W. Shen, B. Jiang, B. S. Han, S. Xie, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3634 (2000).
- [19] - M. Terrones, *Annu. Ver. Mater. Res.* **33**, 419 (2003).
- [20] - J. E. Sader, J. W. M. Chon, P. Mulvaney, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3967 (1999).
- [21] - D. A. Bonnell, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy* (Wiley-VCH, New York, 2001).
- [22] - A. P. Borezi, O. M. Sidebottom, *Advanced Mechanics of Materials* (John Wiley & Sons, New York, 1993).
- [23] - M. S. C. Mazzoni, H. Chacham, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1561 (2000).
- [24] - T. DeBorde, J. C. Joiner, M. R. Leyden, E. D. Minot, *Nano Lett.* **8**, 3568 (2008).

Capítulo 4

Identificação do caráter metálico ou semicondutor de nanotubos de carbono por Microscopia de Força Elétrica

Neste capítulo será apresentada uma nova metodologia capaz de identificar o caráter metálico ou semicondutor de SWNTs. O procedimento baseia-se apenas na observação de uma imagem de Microscopia de Força Elétrica do nanotubo de interesse. Trata-se de um método bastante prático no estudo da metalicidade dessas nanoestruturas de carbono. O modelo proposto para explicar tal fenomenologia leva em conta a contribuição do substrato na resposta elétrica de polarização dos nanotubos. Os resultados deste estudo estão publicados em “Probing electric characteristics and sorting out metallic from semiconducting carbon nanotubes” *Carbon* **48**, 3287 (2010) e em “Modulating the Electronic Properties along Carbon Nanotubes via Tube-Substrate Interaction” *Nano Letters* **10**, 5043 (2010).

4.1. O Caráter Metálico ou Semicondutor do Nanotubo

Nanotubos de Carbono apresentam propriedades que os tornam interessantes para a fabricação de nanodispositivos eletrônicos [1]. Entretanto, para que isso seja possível, é necessário separá-los quanto ao seu caráter metálico ou semicondutor já que, normalmente, eles são produzidos em um mistura com ambos os tipos de tubos. Muitos métodos para o crescimento exclusivo apenas de um tipo de nanotubo vêm sendo propostos com resultados bastante promissores [1]. Contudo, até que essas técnicas se solidifiquem, a identificação das duas espécies de nanotubos é uma das principais análises a serem feitas.

Dentre as técnicas mais convencionais utilizadas nessa caracterização, podemos destacar a Espectroscopia Raman e a caracterização elétrica por meio de curvas IxV apesar de, em muitos casos, elas não poderem ser aplicadas a qualquer nanotubo na amostra [1,2].

Alguns trabalhos têm sido propostos para distinguir tubos metálicos e semicondutores a partir de medidas elétricas de Microscopia de Varredura por Sonda. Entretanto, na maioria dos casos envolvem uma preparação de amostras específicas [2] ou análises demoradas dos resultados [3].

J. Heo e colaboradores utilizaram medidas de EFM onde perturbaram e detectaram, localmente, a densidade de carga em nanotubos. A figura 1 mostra um dos resultados obtidos no trabalho. Variando a diferença de potencial na sonda, durante as medidas de EFM, os autores mediram as singularidades de van Hove dos tubos, distinguindo seu caráter metálico ou semicondutor [3].

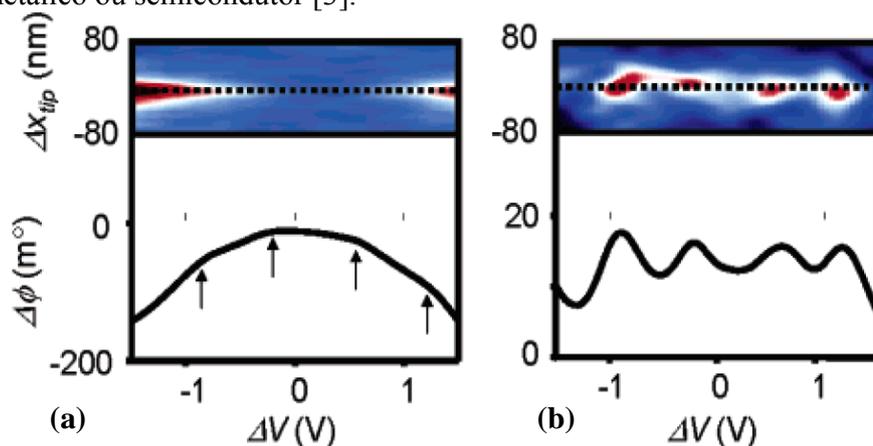


Figura 1. (a) Superior: EFM (fase: $\Delta\phi$) de um mesmo ponto do nanotubo em função da tensão aplicada ΔV . Inferior: perfil da linha pontilhada. (b) Imagem sem o *background* com o respectivo perfil mostrando singularidades de van Hove do tubo [3].

Em outro trabalho empregando o SPM na caracterização elétrica de nanotubos, Baldacchini e colaboradores mostram que, depositando nanotubos em superfícies de ouro, é possível determinar sua metalicidade a partir de medidas de AFM condutivo [2]. A figura 2 mostra o resultado onde temos as medidas de corrente *versus* tensão para os dois tipos de tubos: metálico (a) e semicondutor (b).

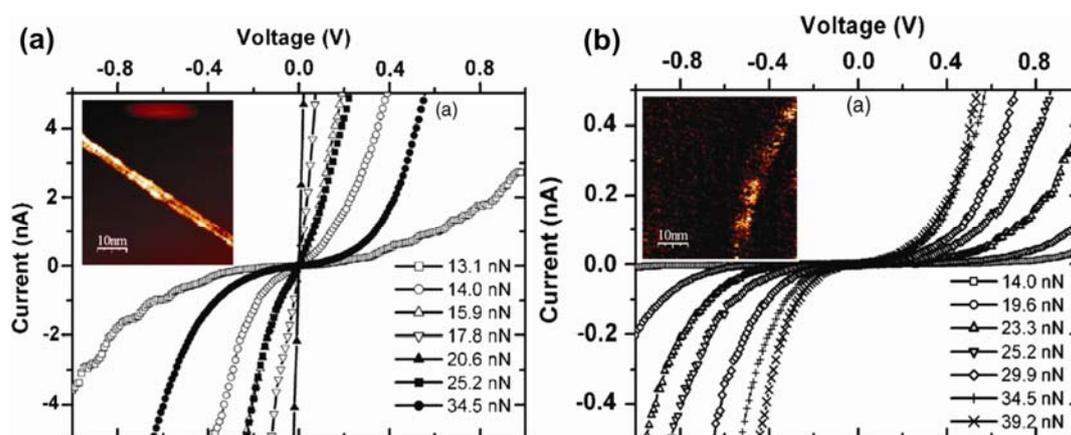


Figura 2. AFM condutivo em nanotubos depositados sobre ouro. Medidas realizadas utilizando diferentes forças entre a ponta e o tubo. O *inset* nas duas figuras são imagens de corrente nos tubos (a) metálico (barra de escala 0.5nA) e (b) semicondutor (barra de escala 5pA) mostrando uma considerável diferença entre eles. Adaptado da referência [2].

Neste capítulo trataremos de uma nova metodologia que pode ser utilizada para distinguir diretamente a natureza elétrica de qualquer nanotubo em uma amostra. A técnica baseia-se na diferença da resposta de polarização elétrica de SWNTs a um campo elétrico aplicado pela sonda. Experimentalmente, em imagens de EFM, nanotubos metálicos e semicondutores, além de apresentarem polarizações de intensidades diferentes, têm perfis qualitativamente diferentes.

4.2. Detalhes Experimentais

Novamente trabalhamos com nanotubos de carbono de parede simples crescidos por CVD, sob substrato de silício dopado e coberto com uma camada de 100nm de SiO_x [4]. A metodologia apresentada neste capítulo também foi empregada em amostras de nanotubos em forma de serpentinas, depositados sobre substratos de quartzo onde observamos

resultados similares [5]. Os nanotubos foram analisados em um Microscópio de Varredura por Sonda (Nanoscope IV MultiMode SPM da *Veeco Instruments*) sem nenhum outro processamento. Foram utilizadas, principalmente, sondas de ouro com constante de mola nominal $k \sim 0.25$ a 2N/m , raio de curvatura nominal $R \sim 25\text{nm}$ e frequência de ressonância $\omega_0 \sim 20$ a 80kHz para fazer imagens de AFM/EFM.

4.2.1. A polarização do nanotubo

Conforme descrito no Capítulo 2, a Microscopia de Força Elétrica é uma técnica de duas passagens como mostrado na figura 3: durante a primeira passagem uma imagem de topografia é gravada no modo contato intermitente. Então, a sonda condutora é levantada a certa distância z da superfície e uma tensão DC, V_{EFM} , é aplicada na ponta, ou na amostra, enquanto a varredura é repetida seguindo o caminho topográfico.

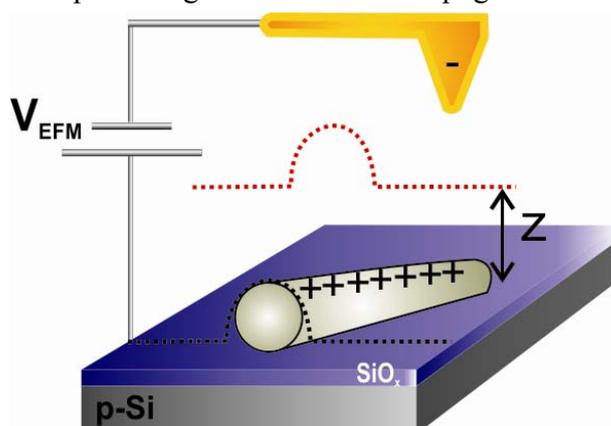


Figura 3. Esquema do funcionamento experimental da técnica de EFM para polarização de um nanotubo.

Durante o processo de imagem, o nanotubo pode ser polarizado (com transferência de carga dentro do nanotubo) e/ou carregado (com transferência de carga entre o nanotubo e o substrato). Portanto, o deslocamento em frequência $\Delta\omega$ pode ocorrer devido a variações da capacitância ponta-amostra ou alterações locais na distribuição de carga na mesma, as quais são, então, empregadas para formar a imagem de EFM.

Assim, a técnica de EFM permite obter, simultaneamente, informações topográficas e elétricas da amostra. A figura 4(a) mostra a imagem de topografia (AFM) de uma região onde dois nanotubos de carbono se interceptam sobre o substrato coberto com SiO_x . Na

figura 4(b) temos a imagem de EFM tridimensional da mesma região, onde o eixo fora do plano é o deslocamento em frequência da alavanca, $\Delta\omega$. Uma análise cuidadosa desta figura mostra um deslocamento em frequência negativo na posição dos SWNTs, que é uma assinatura da interação atrativa sonda-tubo, conforme discutido no Capítulo 2. Contudo, existe uma diferença discreta, mas fundamental, entre as respostas de EFM dos dois tubos: enquanto o sinal proveniente do nanotubo 1 é uniforme, existe uma saliência no sinal de EFM proveniente do nanotubo 2 (indicado pelos perfis na figura 4(b)).

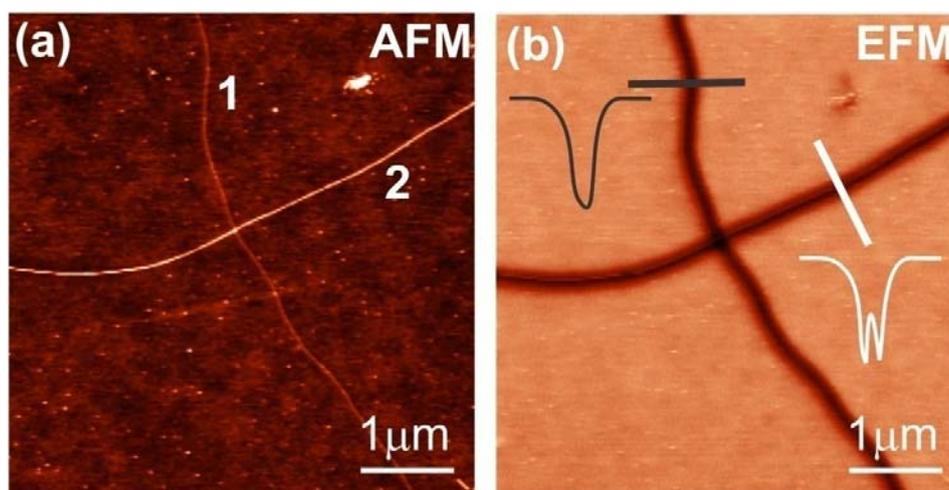


Figura 4. Imagens de (a) AFM e (b) EFM de uma região onde existem dois nanotubos identificados como 1 e 2. Em (b) é possível observar dois tipos de sinais elétricos indicados pelos perfis (branco e preto). Enquanto o sinal do nanotubo 1 é uniforme, existe uma linha saliente na região central do sinal do nanotubo 2.

Esses dois tipos de respostas elétricas de polarização estão sempre presentes em todas as amostras estudadas, independente do comprimento ou orientação dos nanotubos em cima do substrato. A diferença fica mais evidente quando observamos o perfil do nanotubo na imagem de EFM, como mostrado nas figuras 5(b) e 5(d). Essas imagens (feitas sob as mesmas condições experimentais) ilustram as duas classes de respostas de polarização dos nanotubos de carbono: “perfil V” monotônico e “perfil W”- não monotônico.

Realizamos medidas de espectroscopia Raman [1] e experimentos de injeção de carga [2] em alguns nanotubos e verificamos que os perfis tipo “V” correspondem a tubos metálicos enquanto perfis tipo “W” correspondem a tubos semicondutores.

Nos tubos metálicos ocorre um deslocamento da frequência para valores mais negativos no sinal de EFM quando a sonda se aproxima da posição exata do nanotubo, criando um “V” característico (figuras 5(a) e (b)). Por outro lado, nas imagens de EFM de tubos semicondutores, quando a sonda se aproxima do nanotubo, a frequência inicialmente se desloca para valores mais negativos, mas quando a ponta está na região exata do tubo, o sinal diminui (deslocamento menor em frequência), criando uma “saliência” que caracteriza o perfil tipo “W” (figuras 5(c) e (d)).

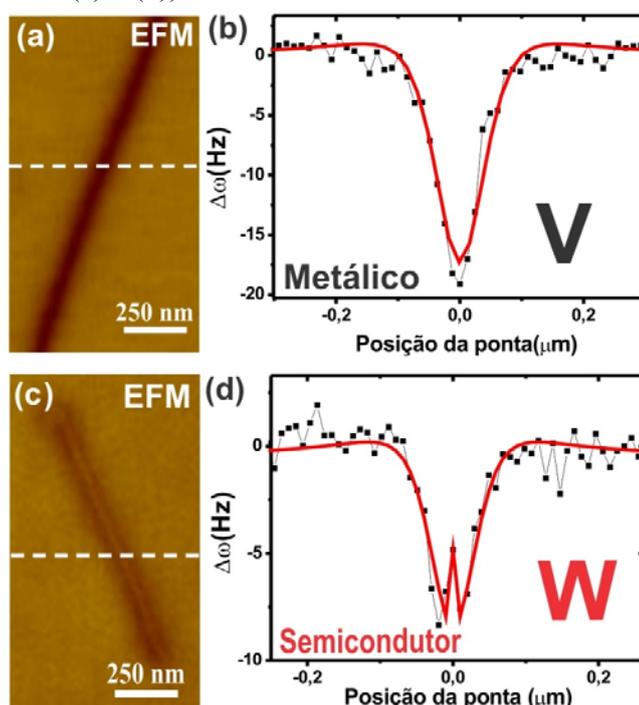


Figura 5. (a) Imagem de EFM de um nanotubo metálico e (b) sua resposta elétrica, $\Delta\omega$, mostrando o perfil “tipo V”. (c) Imagem de EFM de um nanotubo semicondutor e (d) seu respectivo perfil “tipo W”. As imagens foram feitas com $V_{\text{EFM}}=-8\text{V}$ e $z=50\text{nm}$. As linhas vermelhas em (b) e (d) são ajustes usando o modelo proposto que será descrito mais adiante. A precisão (barra de erros) no deslocamento em frequência $\Delta\omega$ é 0.8Hz.

4.2.2. Identificação dos nanotubos por Espectroscopia Raman

Utilizamos a Espectroscopia Raman para caracterização dos nanotubos [6]. Na figura 6, temos uma imagem de EFM mostrando um tubo metálico (a) e um semicondutor (d) com seus respectivos perfis (b) e (e). Em (c) e (d), mostramos espectros Raman, através

dos quais podemos garantir que temos, respectivamente, um tubo metálico e um semicondutor [6].

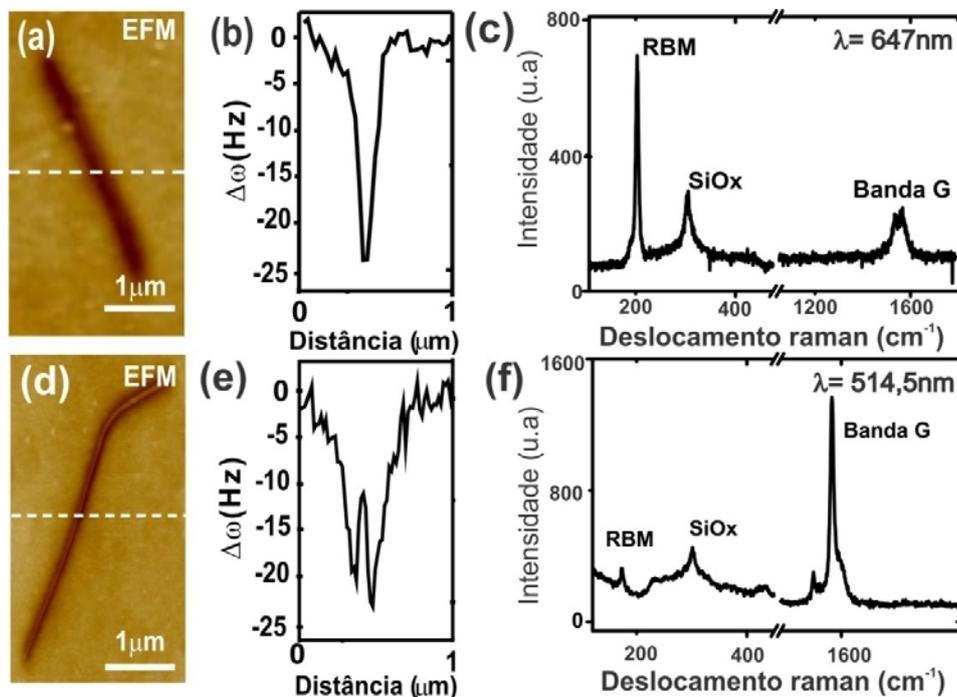


Figura 6. Imagem de EFM mostrando um tubo metálico (a) e seu respectivo perfil “V” (b). Em (c) o espectro Raman deste nanotubo mostra os principais picos (RBM e banda G) capazes de identificar sua metalicidade. (d) Imagem de EFM de um nanotubo semicondutor e (e) seu respectivo perfil “W”. Em (f) o espectro Raman do nanotubo. O comprimento de onda do laser em cada medida está indicado nos espectros. A precisão (barra de erros) no deslocamento em frequência $\Delta\omega$ é 1.2Hz.

4.2.3. Identificação dos nanotubos por injeção de carga

É possível identificar nanotubos metálicos e semicondutores, de forma indireta, por meio de medidas de injeção de carga [4]. Nas partes (a) e (b) da figura 7 vemos imagens de AFM/EFM em uma região com vários nanotubos metálicos (M) e semicondutores (S). Observe os nanotubos marcados pelas linhas em (b), cujos perfis são mostrados em (c). Podemos afirmar que o resultado mostrado em (d) confirma a identificação dos nanotubos (metálicos ou semicondutores). Enquanto para o nanotubo metálico existe apenas uma fraca dependência entre a densidade de carga (λ)* e a força aplicada pela sonda durante o

*A descrição do modelo utilizado para a obtenção da densidade de carga λ está no Apêndice B.

processo de injeção, para o nanotubo semicondutor, a densidade de carga é extremamente dependente da força [4]. Portanto os dados indicam que o nanotubo com perfil tipo “V” comporta-se com um nanotubo metálico e aquele com perfil tipo “W” tem um comportamento semicondutor. Temos assim, a transição semicondutor-metal que ocorre quando um tubo semicondutor é submetido à compressão radial [4].

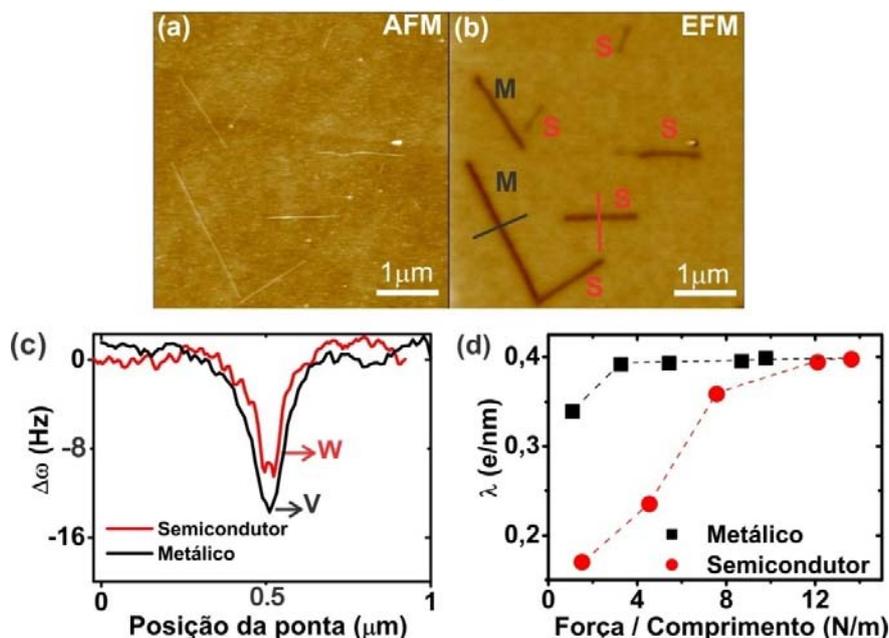


Figura 7. (a) AFM e (b) EFM de nanotubos de carbono de parede simples. (c) Perfis dos dois nanotubos indicados em (b): metálico (V) e semicondutor (W). A precisão (barra de erros) no deslocamento em frequência $\Delta\omega$ é 0.9Hz. (d) Gráfico da densidade de carga λ em função da força compressiva por unidade de comprimento para o nanotubo metálico e para o nanotubo semicondutor. Este resultado confirma a identificação dos tubos [4]. $V_{\text{EFM}} = -6\text{V}$ e $z = 50\text{ nm}$. A precisão (barra de erros) na densidade de carga λ é 0.01e/nm.

4.3. Parâmetros relevantes no processo de polarização

Foram realizadas medidas em diversas amostras e alguns parâmetros mostraram-se bastante importantes para a correta interpretação do sinal de EFM proveniente da polarização de um nanotubo.

4.3.1. Diâmetro e comprimento do nanotubo

Trabalhos anteriores mostraram que a resposta elétrica (a polarização DC e AC) de nanotubos de carbono de parede simples varia com o comprimento dos mesmos: geralmente, quanto maior o tubo, mais atrativo é o sinal de EFM [7-10]. Dezenas de nanotubos foram analisados sob as mesmas condições experimentais. Esse procedimento é necessário porque a resposta elétrica, na imagem de EFM, depende fortemente das características da ponta (constante de mola k , frequência de ressonância ω_0 e condutividade σ). Isso significa que diferentes sondas de EFM podem produzir respostas diferentes, invalidando a correlação direta dos dados.

A dependência da resposta elétrica dos nanotubos ($|\Delta\omega|$) com seu comprimento e diâmetro está mostrada na figura 8.

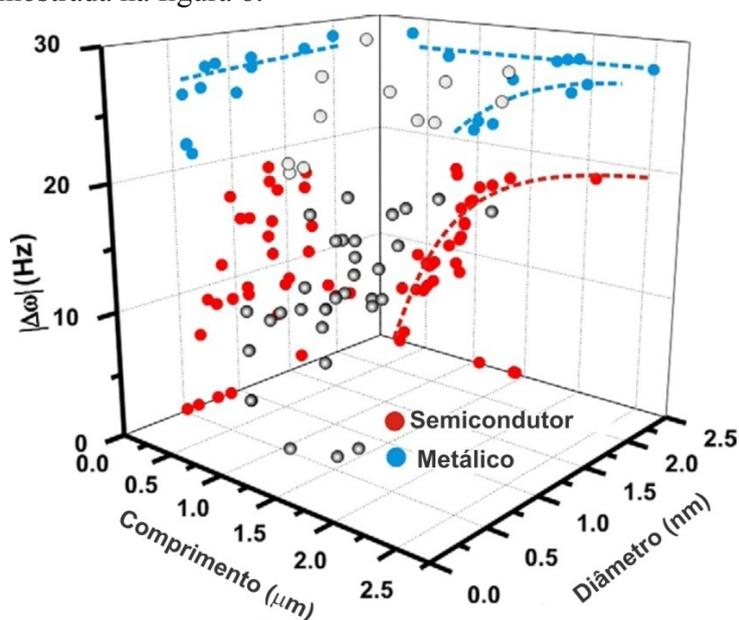


Figura 8. Gráfico 3D da resposta de polarização dos nanotubos $|\Delta\omega|$ em função do seu comprimento e diâmetro. Os dados experimentais (esferas cinzas) forma projetados em termos dos diâmetros e comprimentos. Utilizando os perfis “V” e “W” os tubos foram separados como metálicos (esferas em cinza claro - círculos azuis) e semicondutores (esferas em cinza escuro - círculos vermelhos). As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.

O gráfico 3D mostra que, apesar dos dados experimentais (esferas cinzas) parecerem espalhados randomicamente, existe uma tendência clara quando projetamos a resposta elétrica dos nanotubos ($\Delta\omega$) em termos dos diâmetros e comprimentos dos mesmos. Usando os perfis de tipo “V” e “W” para distinguir os nanotubos metálicos dos semicondutores, podemos observar alguns pontos importantes:

- (i) nanotubos metálicos sempre apresentam uma resposta elétrica mais intensa ($|\Delta\omega|$ maior) que nanotubos semicondutores;
- (ii) a resposta elétrica para nanotubos semicondutores é fortemente dependente do seu comprimento, especialmente para aqueles menores que $1.5\mu\text{m}$. Para tubos mais longos ocorre uma saturação do sinal. Os resultados para nanotubos metálicos são menos conclusivos. Aparentemente, há uma influência menor do comprimento na resposta elétrica desses tubos;
- (iii) Alguns tubos semicondutores não sofrem polarização por terem um diâmetro muito pequeno, como será discutido mais adiante.

Para a análise da dependência da resposta de polarização com o comprimento do tubo, foram feitas medidas de EFM em um mesmo nanotubo antes e depois de cortá-lo com uma ponta de alta constante elástica. Na figura 9 temos as imagens de AFM e EFM para um tubo semicondutor antes (a-b) e depois (c-d) dos cortes. Em (e) está mostrado o perfil obtido em cada parte do tubo, indicando novamente que, quanto menor o nanotubo, menor $\Delta\omega$.

Identificação do caráter metálico ou semicondutor de nanotubos de carbono por EFM

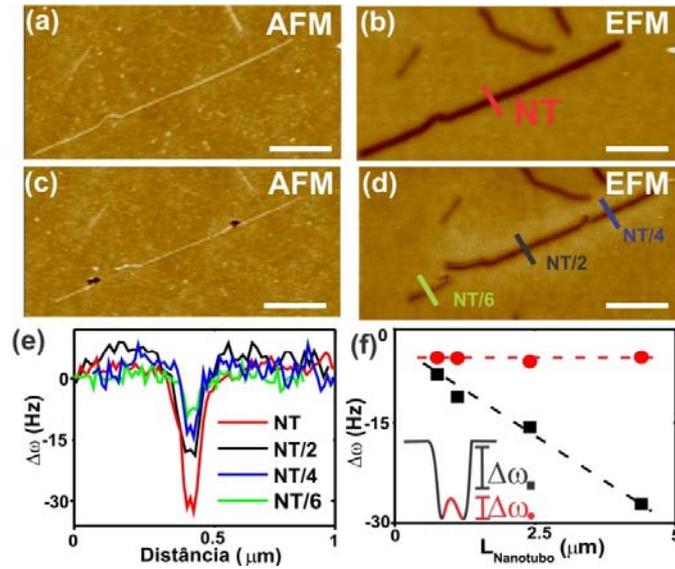


Figura 9. (a) Imagem de AFM e (b) EFM de um nanotubo semicondutor antes dos cortes. (c-d) Imagens de AFM-EFM do mesmo nanotubo depois de cortá-lo em diferentes regiões. (e) Perfis de cada seção do nanotubo mostrado nas imagens de EFM. (f) Gráfico mostrando uma resposta aproximadamente linear com o comprimento do tubo. A altura do pico central do “W” é praticamente independente do comprimento (círculos vermelhos). O *inset* indica como são feitas as medidas em cada caso. A barra de escala em todas as imagens é 1 μm , $V_{\text{EFM}}=-8\text{V}$ e $z=50\text{nm}$. A precisão (barra de erros) no deslocamento em frequência $\Delta\omega$ é 0.9Hz.

Repetimos esse mesmo experimento para um tubo metálico, onde observamos uma dependência muito fraca entre a resposta de polarização e o comprimento do tubo, conforme mostrado na figura 10.

Identificação do caráter metálico ou semicondutor de nanotubos de carbono por EFM

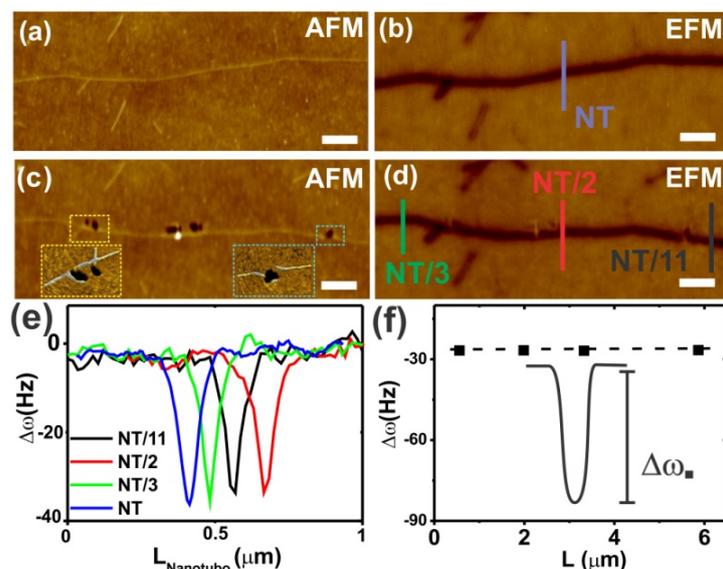


Figura 10. (a) AFM e (b) EFM de um nanotubo metálico antes dos cortes. (c-d) Imagens de AFM-EFM do mesmo tubo depois dos cortes. Os *insets* em (c) são ampliações das regiões cortadas. Em (e) temos os perfis das imagens de EFM dos nanotubos em cada seção mostrada em (b) e (d). Em (f) vemos que a polarização dos nanotubos metálicos é praticamente independente de seu comprimento. O *inset* indica como a resposta elétrica foi medida nesse caso. A barra de escala em cada imagem é $0.5 \mu\text{m}$, $V_{\text{EFM}} = -8\text{V}$ e $z = 50 \text{ nm}$. A precisão (barra de erros) no deslocamento em frequência $\Delta\omega$ é 0.8Hz .

Na figura 11 vemos a dependência da resposta de polarização de nanotubos metálicos e semicondutores com o diâmetro dos mesmos. Observamos que nanotubos semicondutores com diâmetros menores que 0.8nm não apresentaram nenhum sinal de polarização. Nas partes (a) e (c), as setas mostram um tubo com $d=0.73\text{nm}$ e sua respectiva imagem de EFM, onde não vemos nenhuma resposta elétrica de polarização. Em (e), o gráfico mostra esse resultado para vários nanotubos medidos sob as mesmas condições experimentais. Novamente, nanotubos metálicos apresentam um sinal elétrico mais forte que nanotubos semicondutores, independentemente de seu diâmetro. Já para nanotubos semicondutores, essa resposta é fortemente dependente do diâmetro, podendo, até mesmo, desaparecer, como mostrado na região demarcada do gráfico.

Identificação do caráter metálico ou semicondutor de nanotubos de carbono por EFM

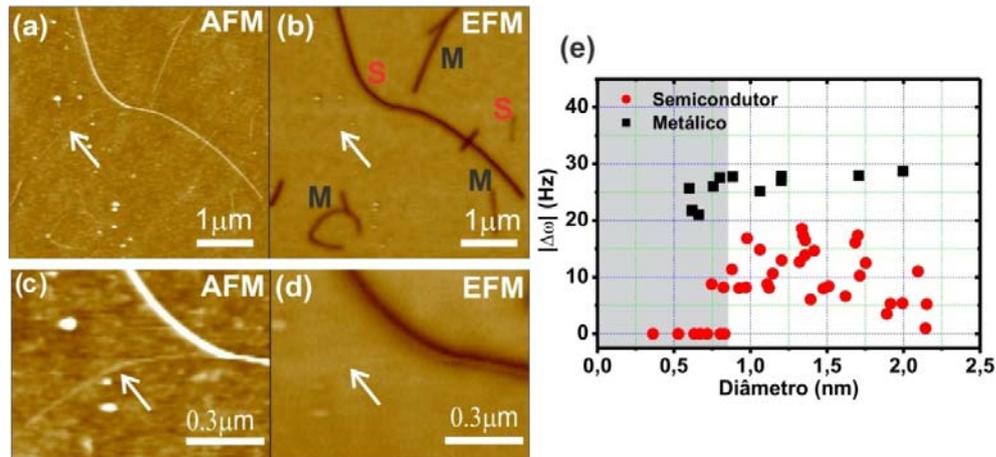


Figura 11. (a) AFM e (b) EFM mostrando que um nanotubo com diâmetro menor que 0.8nm não apresenta um sinal de polarização detectável. Em (c) e (d) temos ampliações das regiões mostradas em (a) e (b) respectivamente. (e) Gráfico mostrando a resposta elétrica, $|\Delta\omega|$, em função do diâmetro de diferentes nanotubos. A área demarcada mostra que, para nanotubos metálicos, tal resposta é praticamente independente do diâmetro sendo o sinal aproximadamente constante. Nas imagens de EFM utilizamos $V_{EFM}=-6V$ e $z=50nm$. A precisão (barra de erros) no deslocamento em frequência $\Delta\omega$ é 0.9Hz.

4.3.2. O parâmetro “z” nas medidas elétricas

Outro parâmetro bastante relevante na resposta elétrica de nanotubos polarizados é a altura em que a sonda faz a varredura de EFM: z (ou *lift height*). Tipicamente, quanto maior z , menor a interação elétrica entre a sonda e a amostra e, portanto, menor o sinal elétrico $\Delta\omega$. Na parte (a) da figura 12 temos uma imagem de AFM de um tubo metálico. Em (b), (c) e (d) temos imagens de EFM feitas em diferentes alturas: $z=30nm$, $z=60nm$ e $z=90nm$ respectivamente. Em (e) temos os perfis das seções indicadas nas imagens elétricas e podemos notar que para varreduras com $z=90nm$, o perfil “tipo V” de um tubo metálico pode se transformar em um pequeno “W”, como ressaltado em (f).

Identificação do caráter metálico ou semicondutor de nanotubos de carbono por EFM

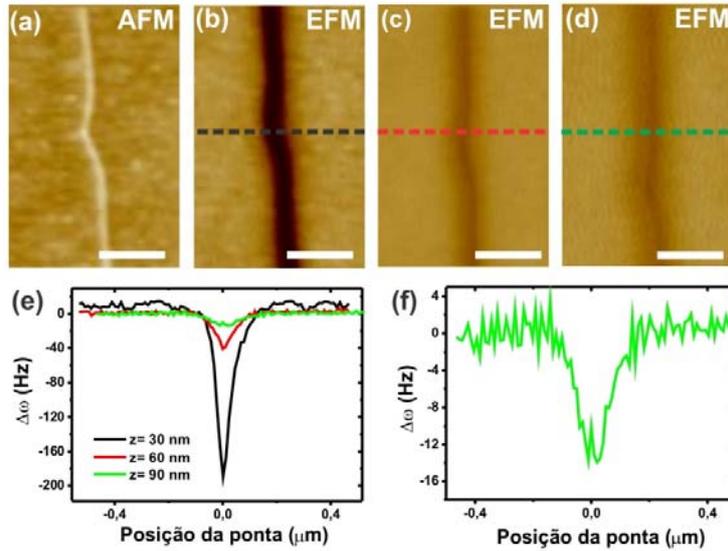


Figura 12. (a) Imagem de AFM de um nanotubo metálico. (b), (c) e (d) imagens de EFM do mesmo tubo feitas com $z=30\text{nm}$, $z=60\text{nm}$ e $z=90\text{nm}$ respectivamente. (e) Perfis das seções pontilhadas nas imagens de EFM. Em (f) temos o perfil ampliado de $z=90\text{nm}$. A barra de escala em todas as imagens é 250nm e $V_{EFM}=-8V$.

4.3.3. Tensão de polarização

A influência exercida pela tensão de polarização nas imagens de EFM de nanotubos metálicos e semicondutores está mostrada na figura 13. Observamos que quanto maior a tensão de polarização V_{EFM} , mais intenso o sinal elétrico dos nanotubos $|\Delta\omega|$, para ambos “V” e “W”. Novamente, a resposta de tubos metálicos é sempre mais forte que a resposta de tubos semicondutores, mas independentemente da tensão, o perfil “W” está sempre presente na polarização dos nanotubos semicondutores.

No Apêndice C desta tese apresentamos mais imagens de EFM de nanotubos de carbono em diferentes amostras. Tais imagens mostram que sempre temos os perfis “V” e “W” quando polarizamos nanotubos de carbono de parede simples.

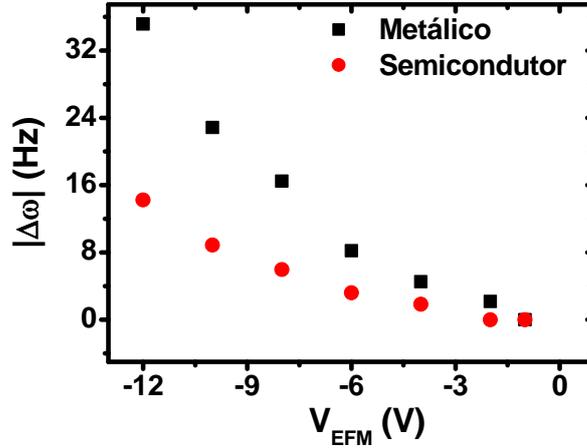


Figura 13. Comportamento de um tubo metálico (quadrados pretos) e de um tubo semicondutor (círculos vermelhos) sob diferentes tensões aplicadas durante a aquisição das imagens de EFM em $z=50nm$. A precisão (barra de erros) no deslocamento em frequência $\Delta\omega$ é 0.8Hz.

4.4. Modelo proposto

Os dados experimentais podem ser analisados como segue. Sabemos que a resposta elétrica em uma imagem de EFM ($\Delta\omega$) é dada por:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F}{\partial z}, \quad (1)$$

sendo o último termo a derivada da força eletrostática F na direção z , a qual é a direção de oscilação da alavanca, ω_0 e k a frequência natural de oscilação e a constante de mola da alavanca respectivamente. Portanto, $\Delta\omega$ é proporcional a componente z do gradiente de campo elétrico na posição da ponta ($\partial E_z/\partial z$). Para entender o comportamento de $\partial E_z/\partial z$ nos experimentos, precisamos considerar, experimental e teoricamente, o caso simples de uma ponta carregada exatamente acima de um nanotubo a uma distância z dele.

Realizamos um experimento em tubos metálicos e semicondutores que consistiu de uma série de medidas de EFM em função de z . Os resultados estão mostrados na figura 14. O gráfico mostra que os dados experimentais são ajustados empiricamente por uma lei de potência tipo $\Delta\omega = Az^\alpha$ com $\alpha = (-1.9 \pm 0.1)$ para o tubo semicondutor e $\alpha = (-2.3 \pm 0.1)$ para o tubo metálico. Cálculos feitos na aproximação de Thomas Fermi [11] também prevêem um comportamento em lei de potência para $\Delta\omega$ (proporcional a $\partial E/\partial z$), conforme mostra a figura 15.

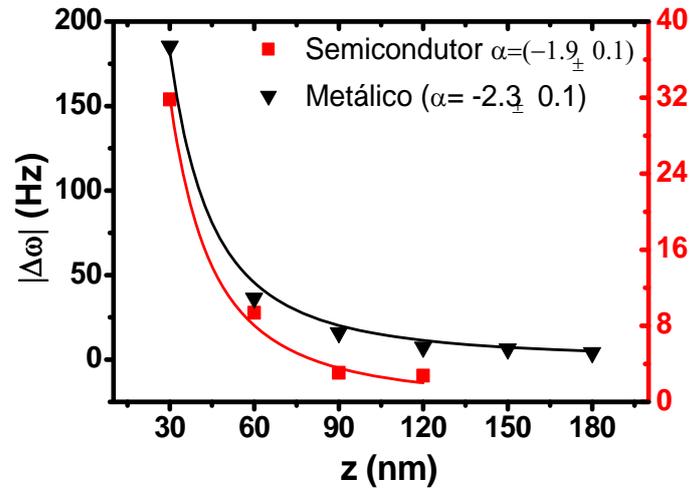


Figura 14. Gráfico mostrando a resposta elétrica de polarização de um tubo metálico e um semicondutor sob variação de z (*lift height*), que é a distância em que a sonda é levantada na segunda passagem para aquisição dos dados de EFM. As linhas são ajustes em lei de potência e os respectivos coeficientes estão indicados para cada tubo.

Os cálculos foram feitos pelo professor Hélio Chacham (DF-UFGM) para uma carga pontual com $Q=25 \times 10^{-18} C$ (representando a ponta de EFM), a uma distância z acima do centro de um tubo (com comprimento $L=1 \mu m$) e contém, intrinsecamente, o *screening* anômalo presente nos nanotubos de carbono [12-14]. Consideramos que o nanotubo tem uma carga nula ou $-Q$ e analisamos o comportamento de $\partial E_z / \partial z$ em função de z para três casos: um tubo neutro com $E_g=0$, um carregado com $E_g=0$ e um nanotubo neutro com $E_g=0.4 eV$.

Os resultados dos cálculos de Thomas Fermi mostram que:

- (i) $\partial E_z / \partial z$ pode ser descrito por leis de potência em todos os casos considerados;
- (ii) no caso de nanotubos neutros, a resposta dos semicondutores é mais fraca que a resposta de tubos metálicos;
- (iii) o expoente do ajuste é menor que -3 para nanotubos neutros e está entre -2 e -3 para nanotubos carregados (expoentes inteiros -3 e -2 devem corresponder, respectivamente, a uma carga pontual e a um fio uniformemente carregado).

Ambos os resultados teóricos e experimentais indicam que o comportamento de $\partial E_z / \partial z$ em função de z pode ser descrito por leis de potência. Os dados experimentais demonstram claramente que os expoentes estão próximos de -2 (esperado para tubos

carregados). A forte resposta de polarização dos nanotubos metálicos indica que eles são mais facilmente carregados que tubos semicondutores, consistente com resultados anteriores para nanotubos radialmente comprimidos [4].

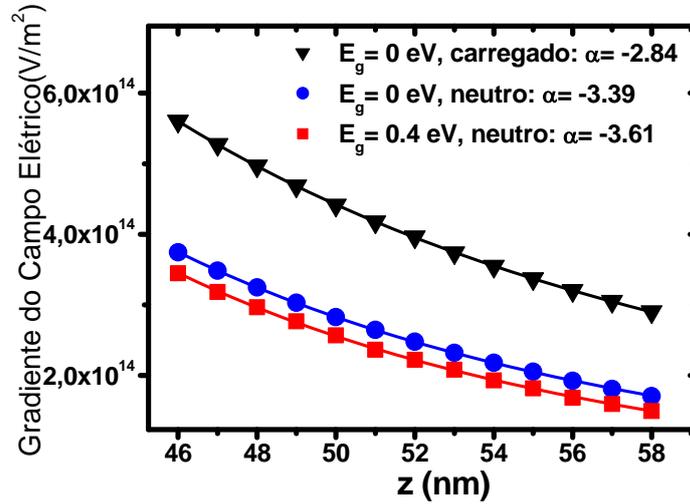


Figura 15. Resultados de cálculos de Thomas-Fermi mostrando o comportamento de $\partial E_z/\partial z$ em função de z para três casos: um tubo neutro (círculos azuis) e um carregado (triângulos pretos), ambos sem gap de energia $E_g=0$ e um SWNT neutro com $E_g=0.4eV$ (quadrados vermelhos). O gráfico também mostra os ajustes feitos utilizando um comportamento em lei de potência com os respectivos valores dos coeficientes α .

Seguindo essa análise inicial, consideramos uma geometria experimental onde a ponta está a uma altura z da superfície e a uma distância y do nanotubo. Assumimos que o campo elétrico na ponta (carga pontual) é radial em relação ao eixo do nanotubo e que a derivada do campo pode ser escrita como:

$$E'_r = ar^\alpha, \quad (2)$$

onde $r=(z^2+y^2)^{1/2}$. Também incluímos o efeito do raio da ponta considerando-a como uma esfera de raio (R) cuja carga está concentrada na região imediatamente acima do tubo. Com essas aproximações temos:

$$\frac{\partial E_z}{\partial z} = -\frac{a}{\alpha+1} \left[1 + \frac{\alpha}{1 + \left(\frac{y}{h+R}\right)^2} \right] \left[\sqrt{(R+h)^2 + y^2} - R \right]^\alpha. \quad (3)$$

A relação acima foi utilizada para ajustar os dados experimentais do nanotubo metálico mostrado na parte (b) da figura 5 com $\alpha=-2$. Observamos que os dados foram ajustados com uma concordância bastante satisfatória, com um “V” característico próximo a região em $y=0$ (ponta em cima do nanotubo) onde o sinal é máximo. Entretanto, essa expressão não é suficiente para ajustar os dados do nanotubo semicondutor.

A interpretação para o a origem do perfil “W” leva em conta o caminho seguido pela sonda durante a aquisição das imagens de EFM dado por:

$$h(y) = h_0 + \Delta h(y), \quad (4)$$

onde h_0 é a distância ponta-nanotubo, mantida constante durante a medida elétrica (EFM) e $\Delta h(y)$ é o caminho topográfico seguido no modo AFM.

Assim, considerando que o substrato tem uma constante dielétrica ϵ , sua resposta originará um gradiente de campo elétrico na posição da ponta dado por:

$$\frac{\partial E_z}{\partial z} = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+1} \right) [z + \Delta h(y)]^{-3}. \quad (5)$$

A contribuição dada pela equação (5) tem uma curvatura negativa em $y=0$. De fato, aproximando $h(y)$ pela expressão dada, para a medida em um nanotubo com diâmetro d , com uma ponta de raio R e considerando um potencial repulsivo nanotubo-ponta-superfície obtemos, adicionando ambas as contribuições (3) e (5):

$$\frac{\partial E_z}{\partial z} = -\frac{a}{\alpha+1} \left[1 + \frac{\alpha}{1 + \left(\frac{y}{h+R} \right)^2} \right] \left[\sqrt{(R+h)^2 + y^2} - R \right]^\alpha - \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+1} \right) [z + \Delta h(y)]^{-3}, \quad (6)$$

sendo

$$\Delta h(y) = \begin{cases} \frac{d}{2} - R + \sqrt{\left(R + \frac{d}{2}\right)^2 - y^2}, & \text{para } \left(R + \frac{d}{2}\right) > y \text{ e } \Delta h > 0 \\ 0, & \text{de outro modo.} \end{cases} \quad (7)$$

A equação (7) foi utilizada no ajuste dos dados experimentais mostrados na parte (d) da figura 5. É interessante notar que o perfil do “tipo W” próximo a região onde $y=0$ na equação (5) é um resultado natural da competição entre as segundas derivadas de (3) e (5). Se a segunda derivada de (3) é maior, em módulo, que aquela da equação (5), então o

resultado final $\partial E_z/\partial z$ origina o perfil “tipo V” característico de nanotubos metálicos. Caso contrário, teremos o “W” como acontece para nanotubos semicondutores. Em outras palavras, o perfil em forma de “W” é proveniente de uma influência, relativamente forte, da resposta dielétrica do substrato durante a polarização do nanotubo. Tal resposta é menos significativa no caso de nanotubos metálicos. Na realidade, este comportamento deve ser esperado levando em conta o fato de que nanotubos metálicos têm polarizabilidade (e então, constante dielétrica) cerca de duas ordens de grandeza maior que nanotubos semicondutores (os quais têm propriedades dielétricas similares ao substrato de óxido de silício) [15,16]. Esta competição tubo-substrato é responsável pelo aparecimento dos perfis “V” e “W” observados nas imagens de EFM.

Assim, se a resposta elétrica do nanotubo for reduzida em relação à resposta do substrato, um nanotubo metálico poderá apresentar um perfil “tipo W”. Verificamos esse efeito experimentalmente, variando a altura z de varredura durante imagens de EFM de um nanotubo metálico. A distâncias maiores que 90nm, a resposta elétrica do nanotubo diminui e um forte sinal “tipo V” transforma-se em um “W”, conforme mostrado na figura 12.

4.5. Conclusões do Capítulo 4

Neste capítulo, foi mostrado que, através de uma imagem convencional de Microscopia de Força Elétrica, é possível determinar a metalicidade de nanotubos de carbono de parede simples. Nessas imagens, observamos que os tubos apresentam respostas elétricas de polarização com intensidades e perfis diferentes. O procedimento experimental é simples (disponível em qualquer SPM), direto, rápido e preciso (sem necessidade de nenhuma preparação especial das amostras ou tratamento de dados [3]), podendo ser empregado para qualquer tubo depositado em uma amostra. Isso faz com que essa metodologia se torne mais vantajosa se comparada com outras técnicas utilizadas nesse tipo de caracterização. Como sabemos na espectroscopia Raman é necessário que o nanotubo esteja em ressonância com o laser empregado. No caso de medidas elétricas, precisamos fazer contatos em um nanotubo de cada vez. Tais procedimentos são demorados e permitem caracterizar um número reduzido de nanotubos em uma determinada amostra.

4.6. Referências do Capítulo 4

- [1] - A. Jorio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes: Advanced topics in synthesis, properties and applications* (Topics in Applied Physics, Vol. 111, Springer, Berlin (2007)). R. Saito, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes* Imperial College Press, London (1998).
- [2] - C. Baldacchini, S. Cannistraro, *App. Phys. Lett.* **91**, 122103, (2007).
- [3] - J. Heo, M. Bockrath, *NanoLetters* **5**, 853 (2005).
- [4] - A. P. M. Barboza, A. P. Gomes, B. S. Archanjo, P. T. Araujo, A. Jorio, A. S. Ferlauto, M. S. C. Mazzoni, H. Chacham, B. R. A. Neves, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 256804, (2008).
- [5] - J. S. Soares, A. P. M. Barboza, P. T. Araújo, N. M. Barbosa Neto, D. Nakabayashi, N. Shadmi, T. S. Yarden, A. Ismach, N. Geblinger, E. Joselevich, C. Vilani, L. G. Cançado, L. Novotny, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, B. R. A. Neves, M. S. C. Mazzoni, A. Jorio, *Nano Lett.*, **10**, 5043 (2010).
- [6] - A Jorio, R Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys Rev Lett* **86**, 1118 (2001).
- [7] - W. Lu, Y Xiong, L. Chen, *J. Phys Chem C* **113**, 10337 (2009).
- [8] - T. S. Jespersen, J. Nygard, *Appl Phys A* **88**, 309 (2007).
- [9] - M. Bockrath, N. Markovic, A. Shepard, M. Tinkham, L. Gurevich, L. P. Kouwenhoven, M. W. Wu, L. L. Sohn, *Nano Lett* **2**, 187 (2002).
- [10] - C. Staii, A. T. Johnson Jr, N. J. Pinto *Nano Lett* **4**, 859 (2004).
- [11] - M. S. C. Mazzoni, H. Chacham *Appl Phys Lett* **76**, 1561 (2000).
- [12] - F. Leonard, J. Tersoff, *Appl Phys Lett* **81**, 4835 (2002).
- [13] - J. Deslippe, M. Dipoppa, D. Prendergast, M. V. O. Moutinho, R. B. Capaz, S. G. Louie, *Nano Lett* **9**, 1330 (2009).
- [14] - X. G. Zhang, S. T. Pantelides, *Nano Lett* **9**, 4306 (2009).
- [15] - L. X. Benedict, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Phys Rev B* **52**, 8541 (1995).
- [16] - B. Kozinksky, N. Marzari, *Phys Rev Lett* **96**, 166801 (2006).

Capítulo 5

Diamantização induzida por compressão de camadas de grafeno à temperatura ambiente

Neste capítulo será apresentado o processo de diamantização em bicamadas e em flocos de poucas camadas de grafeno comprimidas na presença de água. Cálculos *ab initio* preveem que os grupos hidroxila estabilizam ligações sp^3 das duas camadas mais externas das amostras estudadas, criando uma única camada de diamante hidroxilado, ou Diamondol. Foram feitos experimentos de injeção de carga, com a técnica de EFM, cujos resultados são compatíveis com a formação desse novo material. Este estudo está publicado em: “Room-temperature compression-induced diamondization of few-layer graphene” *Advanced Materials* **23**, 3014 (2011).

5.1. Introdução

Sabe-se que algumas propriedades físicas do grafeno mudam substancialmente quando ele forma *bilayers*, *few-layers*, *multilayers* ou um cristal de grafite [1]. Alguns trabalhos preveem uma abertura de *gap* induzida pelo campo elétrico em uma bicamada de grafeno, conforme mostrado na figura 1, que não ocorre em mono e multicamadas [2-3]. Trata-se de um resultado que evidencia como a combinação entre a disposição das camadas e um fator externo pode mudar drasticamente a estrutura eletrônica e, portanto, a funcionalidade de dispositivos a base de grafeno.

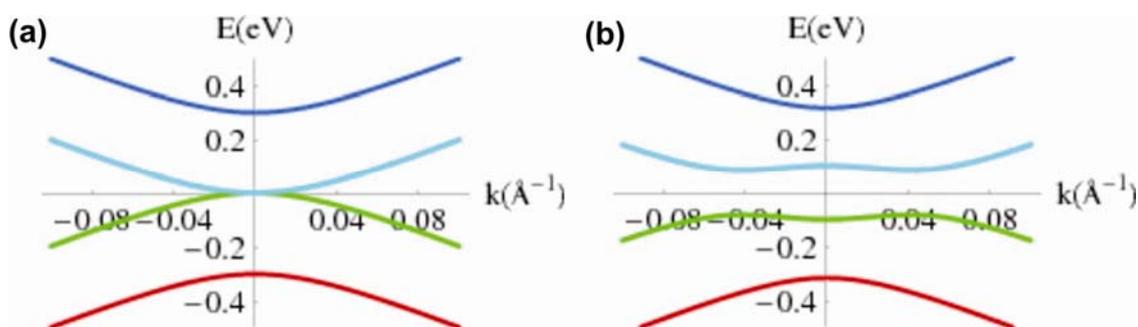


Figura 1. Estrutura de bandas da bicamada de grafeno calculada pelo modelo *tight binding* com (a) $V=0$ e $\gamma_3=0$ e (b) $V \neq 0$ e $\gamma_3=0$ [1].

De outro modo, manipulações físicas e químicas em monocamadas de grafeno, levando a óxido de grafeno [4], grafano [5] e outros [6], constituem, ainda, um caminho alternativo para modificar propriedades desses materiais bidimensionais.

Apresentaremos neste capítulo uma mistura que considera as ideias teórica e experimental: combinamos o empilhamento das camadas e uma modificação físico-química induzida por um fator externo (pressão), com o intuito de obter um novo material com propriedades bastante interessantes.

A formação do *diamante hidroxilado* ou Diamondol a partir de poucas camadas de de grafeno comprimidas é um resultado espontâneo de cálculos por primeiros princípios.

5.2. Detalhes teóricos

Os cálculos foram realizados pelos estudantes Marcos Henrique Guimarães e Daniel Massote sob orientação professores Mário Sérgio Mazzoni e Hélio Chacham, do Grupo de Estrutura Eletrônica (DF-UFGM). Cálculos por primeiros princípios foram feitos utilizando a Teoria do Funcional Densidade [7] implementada no código SIESTA [8]. Foi utilizada a aproximação de densidade local com a parametrização de Cerpeley-Alder [9] e um pseudopotencial não conservativo de Troullier-Martins [10-11]. As geometrias foram consideradas relaxadas quando a componente remanescente de força em qualquer átomo era menor que 0.02 eV/Å.

5.2.1. O efeito da pressão uniaxial na estabilidade do Diamondol

Sabe-se que a entalpia de um sistema é dada por:

$$H = U + PV \quad (1)$$

onde U é a energia interna do sistema e PV a energia associada ao fato do sistema ocupar um volume V quando submetido a uma pressão constante P . Se essa pressão é aplicada em uma única direção, podemos escrever:

$$H = U + W = U + Fd, \quad (2)$$

onde d sua altura do sistema deformado em cada caso [12] e F a força aplicada para deformá-lo. Para verificar o efeito da pressão uniaxial na estabilidade do Diamondol, foram comparadas as entalpias de mono e multicamadas de grafeno, na presença de moléculas de água, com as correspondentes entalpias das estruturas do Diamondol, ambas submetidas a uma força vertical F . A força para a qual $\Delta H=0$ foi usada para definir a pressão necessária para estabilizar a estrutura. Nos cálculos foi considerada a formação explícita de H_2 molecular como um subproduto da reação sem possíveis efeitos de reconstruções na superfície.

A figura 2 mostra as configurações inicial e final da geometria otimizada dos cálculos onde, inicialmente, temos duas camadas de grafeno com um grupo hidroxila colocado acima de cada átomo de carbono. Durante o processo de otimização, as duas camadas de cima se aproximam uma da outra e os átomos correspondentes assumem a

hibridização tipo diamante (sp^3). As partes (b) e (c) da figura 2 mostram as correspondentes estruturas otimizadas obtidas com três e quatro camadas de grafeno, respectivamente.

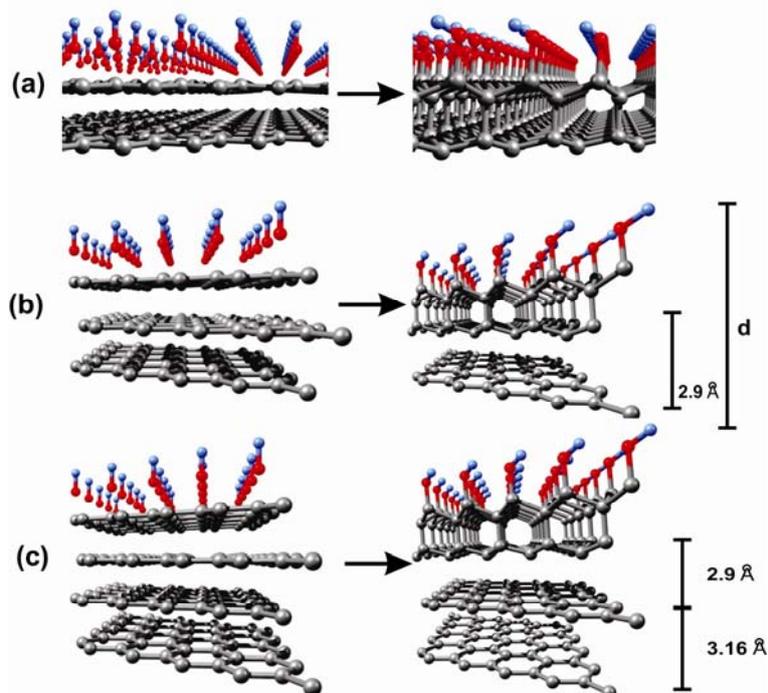


Figura 2. Geometrias inicial e otimizada para (a) duas, (b) três e (c) quatro camadas de grafeno. As distâncias entre as camadas são mostradas nas partes (b) e (c) da figura, onde a altura d da célula unitária também está especificada.

Em todos os casos, as duas camadas mais externas do floco tornam-se diamantizadas e as outras se mantêm hibridizadas tipo sp^2 . Observa-se que a primeira camada é totalmente hibridizada sp^3 (com seus quatro primeiros vizinhos) enquanto a segunda tem um átomo de carbono por célula unitária com somente três vizinhos. Este arranjo periódico de ligações pendentes (*dangling bonds*) é responsável por algo que caracteriza o nível de Fermi: as duas bandas de spin polarizado, indicadas pelas setas vermelha e azul na figura 3 (obtida para a estrutura da fig. 2(a)), constitui respectivamente, os estados ligante e anti-ligante associados com essas ligações pendentes. Como resultado, abre-se um *gap* de energia $E_g=0.6eV$ e o sistema adquire um momento de um magnéton de Bohr por célula unitária. É interessante notar que, para a componente majoritária de spin (*spin up*) o *gap* é indireto e muito maior ($E_g=4.6 eV$) que para a componente minoritária

(*spin down*). Em um sistema com n camadas ($n > 2$), essas características são preservadas nas camadas mais externas do Diamondol.

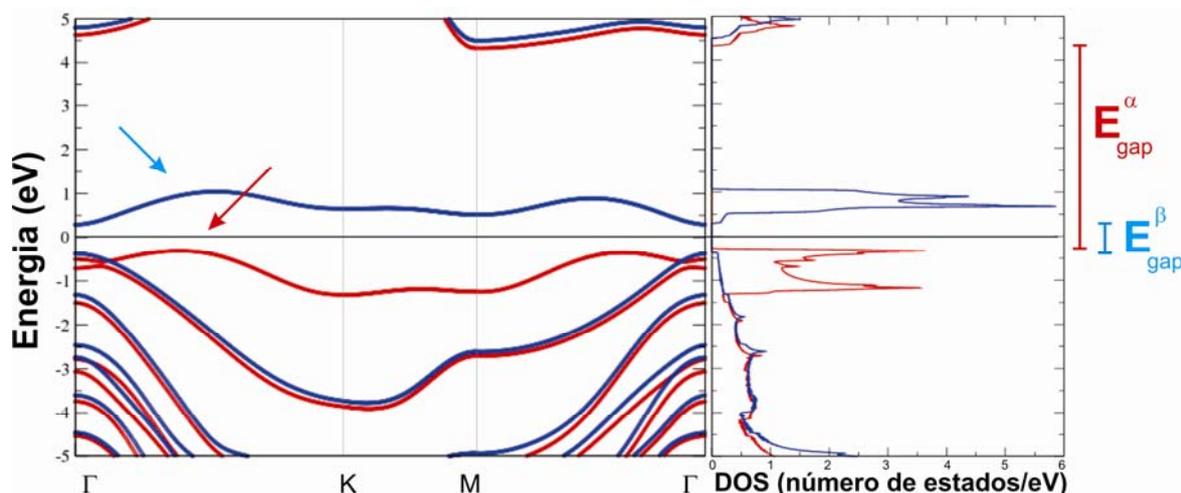


Figura 3. Dispersão eletrônica dependente do tipo de *spin* e densidade de estados (DOS) para a célula unitária da estrutura final da bicamada de grafeno comprimida. As cores vermelho e azul representam os *spins up* e *down* respectivamente.

Foram propostas duas possíveis reações na superfície:



e



onde C_N indica o número N de átomos de carbono da célula unitária de poucas camadas de grafeno ($N=8$ para um floco de 4 camadas, por exemplo), e C_NOH indica o número de células unitárias da estrutura diamantizada. Na ausência de pressão, ambas as reações são endotérmicas, mas com diferentes entalpias de reação (1.8eV e 0.4eV respectivamente). Isto sugere que a aplicação de pressão pode fazer a equação (4) tornar-se exotérmica. No caso da reação (3), que não requer a presença de oxigênio, foi considerado o possível efeito da pressão axial na estabilidade do diamondol. Para bi e tricamadas, os cálculos mostraram que é necessária uma pressão de 45GPa, enquanto cálculos similares, para a monocamada, forneceram valores bem mais altos que esse: 110GPa.

5.3. Detalhes Experimentais

5.3.1. A observação experimental do Diamondol

Os cálculos previram que o Diamondol poderia ser sintetizado através da aplicação de pressão, por uma ponta de SPM, em condições experimentais em que água e oxigênio estivessem em contato com a camada mais externa de poucas camadas de grafeno. Em condições ambientes existe uma camada natural de água que recobre todas as amostras podendo alterar significativamente as propriedades eletrônicas de muitos materiais, incluindo diamante e nanotubos de carbono [13]. Além disso, utilizando a sonda, as pressões necessárias podem ser facilmente alcançadas. Então, medidas de injeção de carga devem revelar uma diminuição na quantidade de carga injetada com o aumento da pressão. Tal efeito deverá ser provocado pela reibridização dos átomos de carbono e consequente abertura do *gap* nas camadas superiores.

5.3.2. Preparação de amostras

As amostras de grafeno foram preparadas pelo método de esfoliação mecânica de grafite em um substrato de silício dopado coberto por uma camada de 300nm de óxido de silício e em vidro (em alguns casos). Monocamadas, bicamadas e poucas camadas de grafeno foram identificadas utilizando microscopia ótica, espectroscopia Raman e, então, investigadas por SPM. Neste trabalho, foram empregados ambos Nanoscope IV MultiMode SPM, da *Veeco Instruments* e um Solver Pro SPM, da *NT-MDT*.

As medidas de SPM foram realizadas em umidade ambiente ou em atmosfera de nitrogênio utilizando-se uma câmara de controle de umidade. Experimentos de aquecimento *in situ* foram feitos com um estágio de aquecimento comercial (*Veeco Instruments MultiMode SPM com o High Temperature Heater accessory*). Sondas de silício com cobertura de ouro e constante de mola nominal $k \sim 2N/m$, raio $R \sim 15nm$ e frequência de ressonância $\omega_0 \sim 70kHz$ foram empregadas para caracterização elétrica das amostras. Estimativas mais precisas de k e r foram feitas com base no método de Sader e via imagens de padrões de calibração, respectivamente [14].

5.3.3. Injeção e detecção de carga

A injeção de carga no grafeno foi feita tocando controladamente uma dada região do floco com a ponta de EFM por um tempo de contato constante $t=1ms$ [14]. As cargas extras no floco de grafeno induzem cargas imagem de sinal oposto na ponta de EFM durante a segunda varredura (veja detalhes no Capítulo 2), gerando uma interação atrativa ponta-amostra a qual desloca a frequência de oscilação da alavanca para valores mais baixos [14]. Essa resposta, medida nas imagens de EFM ($\Delta\omega$) pode ser diretamente correlacionada com a quantidade de carga injetada, considerando o campo elétrico de um disco de raio de curvatura efetivo R , com densidade de carga σ por unidade de área. Sabemos que o campo elétrico a uma distância z do disco é dado por [15]:

$$\vec{E} = \frac{\sigma}{2\varepsilon} \left[1 - \frac{z}{\sqrt{z^2+R^2}} \right], \quad (5)$$

onde ε é a permissividade elétrica do ar.

A teoria geral de EFM mostra que a variação de frequência ($\Delta\omega$) está diretamente relacionada com o gradiente da força eletrostática ponta-amostra F' , devido ao campo \vec{E} , pela seguinte relação:

$$\Delta\omega = \frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F}{\partial z}, \quad (6)$$

onde ω_0 e k são a frequência de ressonância da alavanca e a constante de mola, respectivamente [14]. Após algumas manipulações, temos:

$$\sigma = \sqrt{\frac{k\varepsilon_0\Delta\omega(z^2 + R^2)^2}{\pi^2 R^2 \omega_0 [(z^2 + R^2)^{1/2} - z]}}. \quad (7)$$

Em outras palavras, a densidade de carga é proporcional à raiz quadrada da resposta medida nas imagens de EFM. Vale ressaltar que nenhuma tensão é aplicada para detectar a carga injetada ($V_{EFM}=0V$). O sinal elétrico medido é obtido pela interação atrativa entre as cargas presentes na superfície da amostra as quais induzem cargas imagens na sonda.

5.4. Resultados Experimentais

5.4.1. A formação do Diamondol

Na figura 4 temos uma representação esquemática do procedimento experimental e do sistema de medida utilizados: uma ponta condutora aplica uma força controlada F nos flocos de grafeno (monocamadas, bicamadas e poucas camadas) ao mesmo tempo em que injeta certa quantidade de carga [14]. Em uma varredura subsequente, a quantidade de carga injetada é diretamente monitorada através de uma variação na frequência de oscilação da sonda $\Delta\omega$ (sinal medido nas imagens de EFM).

Normalmente, uma grande concentração de moléculas de água cobre a superfície da amostra, mas essa camada pode ser reduzida pelo uso de um estágio de aquecimento resistivo e do controle de umidade.

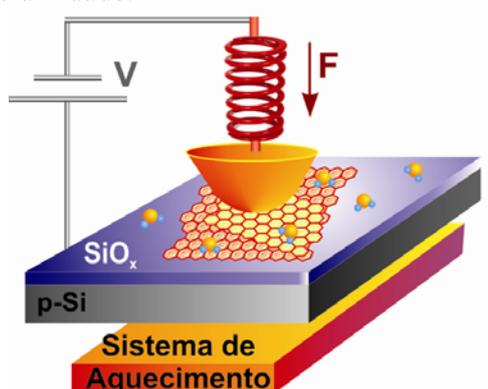


Figura 4. Desenho esquemático do processo de injeção de carga. Uma ponta condutora de SPM é usada para aplicar uma força controlada F durante a injeção de carga, com uma tensão V . Em condições ambientes, moléculas de água cobrem completamente a amostra. Essa quantidade de água pode ser reduzida aquecendo-se a amostra a uma temperatura superior a 100°C em atmosfera controlada de N_2 .

Para a verificação da diamantização, o primeiro passo foi de monitorar o processo de injeção de carga em função da força aplicada (pressão) para uma monocamada e para uma bicamada de grafeno. Na figura 5(a) temos uma imagem de AFM de uma monocamada (em alaranjado) em cuja parte inferior existe uma dobra (em amarelo). O experimento foi realizado em dois lugares distintos: na monocamada (quadrados pretos) e na parte dobrada (a qual chamamos de bicamada) (círculos vermelhos). Em (b) temos os

resultados observados. Conforme previram os cálculos, a aplicação de força não é suficiente para modificar as propriedades em uma monocamada de grafeno e, portanto a quantidade de carga injetada (proporcional a $\Delta\omega$) independe da força compressiva aplicada durante a injeção. No entanto, para a bicamada a quantidade de carga decresce consideravelmente à medida que a força aumenta. Em outras palavras, a eficiência da injeção de carga diminui quando uma bicamada de grafeno é comprimida pela ponta de EFM. Essa redução na eficiência durante a injeção de carga pode ser vista como uma assinatura de abertura de *gap* [14].

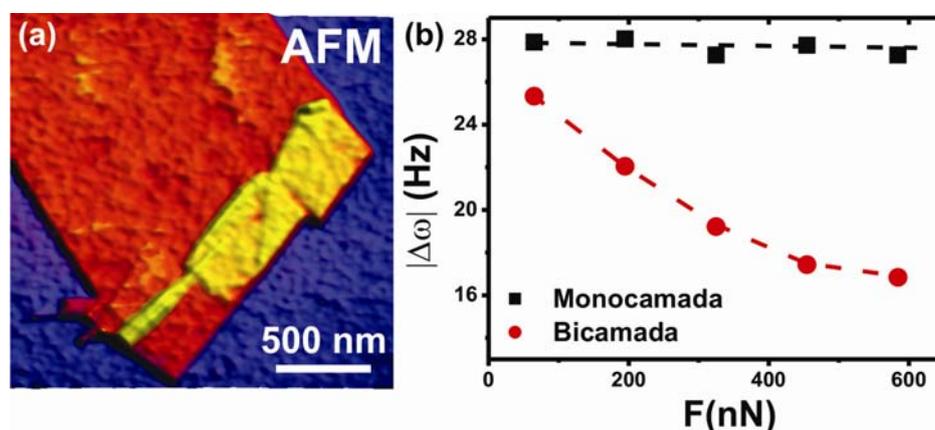


Figura 5. (a) Imagem de AFM de uma monocamada de grafeno (em alaranjado) em cima do substrato de SiO_x (em azul). Uma das bordas do floco está dobrada (em amarelo). (b) Gráfico mostrando a resposta elétrica ($|\Delta\omega|$) em função da força aplicada durante a injeção de carga na monocamada e na dobra (ou bicamada). $V_{\text{EFM}}=0\text{V}$ e $z=50\text{nm}$. A precisão (barra de erros) no deslocamento em frequência $\Delta\omega$ é 0.8Hz .

5.4.2. O efeito da água na formação do Diamondol

Para a verificação do efeito da água (ou da concentração de íons OH) na diamantização, monitoramos o processo de injeção de carga em função da força aplicada (pressão) para uma monocamada e para poucas camadas de grafeno, em diferentes temperaturas. Na figura 6(a) temos os resultados obtidos para a monocamada na qual realizamos o experimento. Observamos que para uma dada temperatura, a quantidade de carga injetada é constante, independente da força. O aumento da densidade de carga, observado quando a amostra vai da temperatura ambiente ($T=23^\circ\text{C}$) para $T=120^\circ\text{C}$, está simplesmente relacionado com a diminuição dos mecanismos de descarga, os quais

dependem da concentração de água na superfície [14,16]. Por outro lado, vemos que em poucas camadas de grafeno (*few-layer*), mostrada na parte (b) da figura 6, a formação do Diamondol é mais evidente em condições ambientes ($T=23^{\circ}\text{C}$). Em $T=120^{\circ}\text{C}$, parte da água naturalmente presente na superfície evapora com o aquecimento e observamos uma redução, consideravelmente menor, na eficiência da injeção de carga (com o aumento da força compressiva). Portanto, podemos afirmar que a presença de água na superfície de poucas camadas de grafeno aumenta (ou facilita) a ocorrência da diamantização.

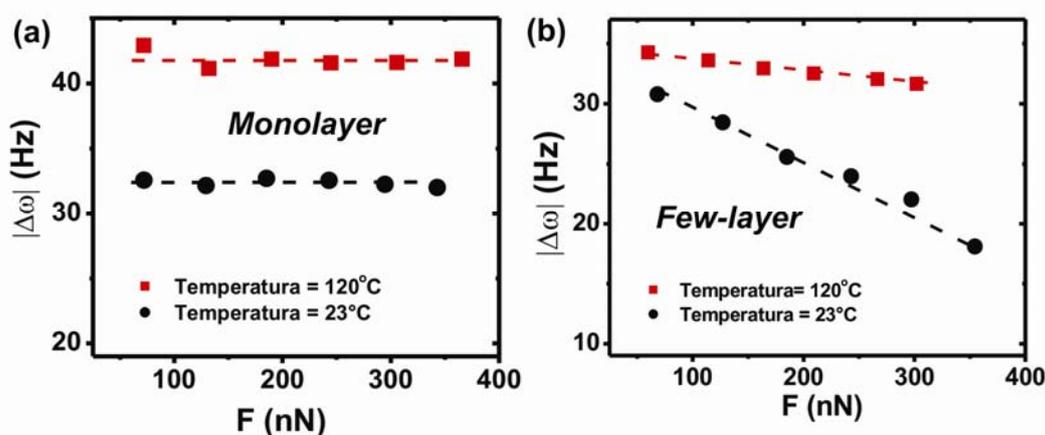


Figura 6. Medida da quantidade de carga injetada em função da força compressiva em diferentes temperaturas: (a) para uma monocamada de grafeno e (b) para poucas camadas de grafeno. A precisão (barra de erros) no deslocamento em frequência $\Delta\omega$ é 0.8Hz.

O efeito de redução progressiva da concentração de água em função do tempo de aquecimento está mostrado na figura 7 para uma monocamada em (a) e para poucas camadas de grafeno em (b). Quanto maior o tempo, indicado nos gráficos, menor a concentração de água na superfície. Observamos que, para uma força de injeção fixa, a quantidade de carga injetada nos dois flocos inicialmente sofre um aumento. À medida que o tempo passa (e cada vez mais água evapora da superfície da amostra) vemos que em poucas camadas de grafeno a quantidade de carga injetada continua aumentando, enquanto na monocamada ocorre uma saturação. Esse resultado mostra que é possível injetar mais carga em poucas camadas de grafeno quando a camada natural de água é removida, dificultando o efeito de rehibridização.

Diamantização induzida por compressão de camadas de grafeno à temperatura ambiente

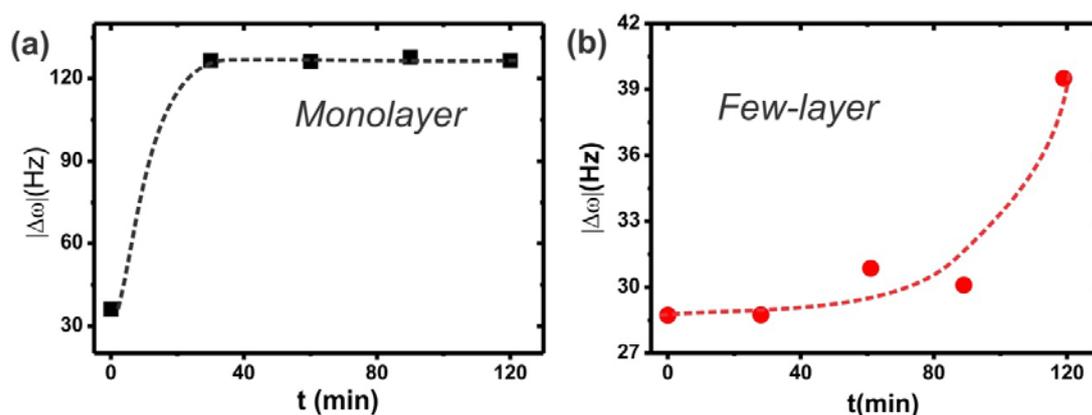


Figura 7. Medida do deslocamento absoluto de frequência ($|\Delta\omega|$ proporcional à carga injetada) em função do tempo de aquecimento contínuo (a) para uma monocamada de grafeno e (b) para poucas camadas de grafeno. Ambos os experimentos foram realizados mantendo a força de injeção de carga fixa $F=230\text{nN}$ e $T=120^\circ\text{C}$. As linhas são apenas guias para os olhos.

5.4.3. A reversibilidade do Diamondol

A inibição de carga induzida pela compressão de bicamadas e poucas camadas de grafeno, descrita acima, é um processo reversível: quando a força cessa, o sistema volta ao seu estado original, na configuração sp^2 sem a observação de nenhum efeito de memória ou histerese. Tal reversibilidade também é observada na diamantização do grafite: apenas em condições de alta pressão e temperatura o processo é irreversível [17]. Quando realizado em temperatura ambiente torna-se reversível [18]. Outro fator bastante relevante nesta questão da reversibilidade é a concentração de grupos OH na superfície. Teoricamente, em uma cobertura ideal (uma hidroxila por célula unitária), o material torna-se estável, podendo permanecer em seu estado reibridizado após a remoção da pressão.

Inúmeras medidas de espectroscopia Raman foram feitas, em um trabalho de colaboração, pelos professores Luiz Gustavo Cançado e Newton Barbosa Neto (DF/UFG) na tentativa de analisar estruturalmente o Diamondol. Conforme discutido no Capítulo 2, essa é uma técnica muito utilizada na caracterização de materiais de carbono já que o espectro apresenta picos específicos capazes de identificar transições tipo sp^2 - sp^3 . O sistema experimental de medida está representado esquematicamente na figura 8. O

objetivo era fazer o espectro Raman ao mesmo tempo em que a ponta comprimia a bicamada de grafeno e tentar detectar a diamantização induzida pela pressão.

Em resumo, o grafeno é depositado em um substrato de vidro transparente e preso a um estágio x-y. Uma ponta fina, também de vidro, aproxima-se da superfície por meio de um posicionador específico. O experimento Raman é realizado em geometria de retroespalhamento na qual a luz incidente e espalhada são focadas e coletadas, respectivamente, por uma lente objetiva posicionada abaixo da amostra. O ápice da ponta é posicionado no centro do plano focal [19]. As partes (b) e (c) da figura 8 mostram as imagens de AFM e Raman da bicamada de grafeno analisada. A escala de cor em (c) representa a intensidade da banda G' (2650cm^{-1}) [20]. A figura 8(d) mostra um espectro Raman obtido na área circulada em (b). Este espectro foi feito com a ponta de vidro colocada acima da bicamada, mas sem comprimi-la. Podemos identificar dois picos principais: a banda G [21] e a banda G', formada por quatro Lorentzianas confirmando tratar-se de uma bicamada de grafeno, conforme discutido no Capítulo 2 [20]. Um espectro similar foi obtido na bicamada comprimida pela ponta de vidro. Para isso, o *piezo* que controla a altura da ponta foi estendido para baixo, empurrando, assim, a ponta contra a camada de grafeno. Apesar de todas as tentativas, não foi possível a observação do pico característico do diamante ($\sim 1332\text{cm}^{-1}$) ou de algum pico típico de amorfização da superfície os quais seriam indicativos da formação do Diamondol. Atribuímos esse resultado ao fato de que a seção de choque do diamante ser cerca de 55 vezes menor que a seção de choque do grafite [22] e, portanto, improvável de ser medida.

Diamantização induzida por compressão de camadas de grafeno à temperatura ambiente

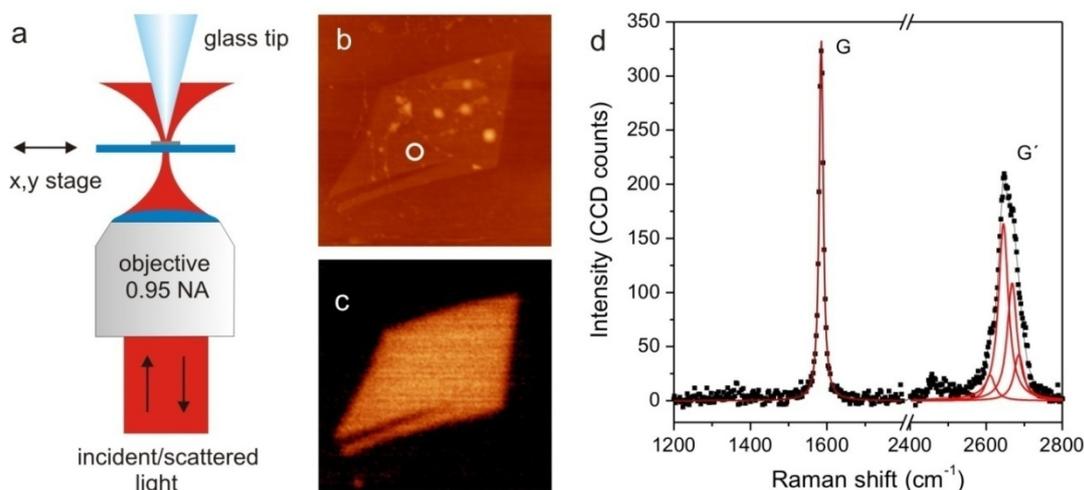


Figura 8. (a) Esquema do sistema experimental utilizado na tentativa de caracterização estrutural do Diamondol. (b) Imagem topográfica de uma bicamada de grafeno sobre o vidro. O tamanho lateral da imagem é 15 μm . (c) Imagem de espectroscopia Raman da banda G' da mesma bicamada. (d) Espectro Raman da região circulada em (b).

5.4.4. A possível observação do Diamondol permanente

Outras tentativas foram feitas com o intuito de caracterizar o Diamondol permanente. Um resultado bastante promissor foi observado em uma bicamada de grafeno comprimida pela sonda de AFM por um longo tempo. Fizemos um experimento similar aquele feito em nanotubos de carbono (e descrito no Capítulo 3). Apenas recapitulando, o experimento é feito da seguinte maneira: durante a aquisição da imagem o eixo lento de varredura do AFM é desabilitado (direção vertical) e a sonda varre comprimindo o floco. Assim, podemos garantir que a compressão está concentrada em uma única região da bicamada de grafeno. Após vários dias de experimentos no mesmo floco e, após medidas elétricas e magnéticas, observamos que as regiões comprimidas apresentavam um sinal diferente daquelas onde não houve compressão.

Os cálculos realizados para as estruturas do Diamondol preveem tratar-se de um material isolante e ferromagnético. Medidas de Microscopia de Força Magnética mostram um sinal magnético bastante forte nas regiões comprimidas e um sinal elétrico mais fraco que o da vizinhança, o que contribui para a possibilidade de formação do Diamondol permanente. A figura 9 mostra os resultados obtidos.

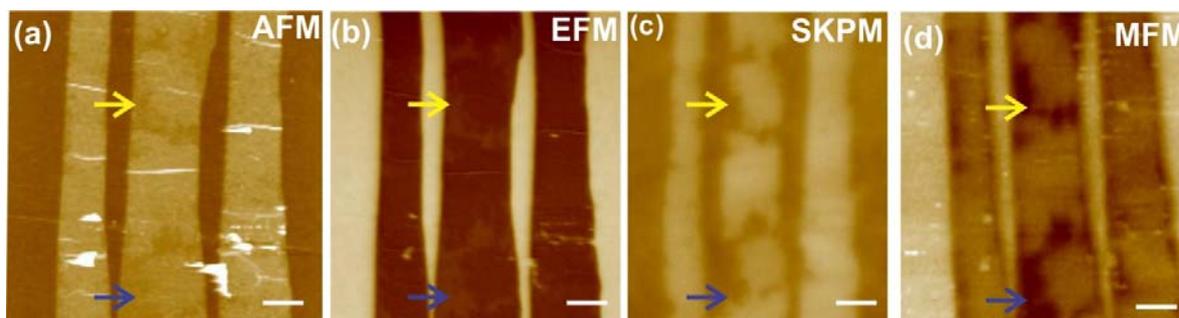


Figura 9. (a) Medida de AFM de três bicamadas de grafeno. As setas indicam dois lugares que sofreram compressão repetidas vezes. (b) Imagem de EFM da mesma região. As setas indicam que os locais comprimidos polarizam-se menos (mais claros na imagem) que o restante do floco. (c) Medida de SKPM da mesma área indicando que existe um potencial de superfície diferente na região comprimida. (d) Medida de MFM dos flocos. Vemos a existência de um forte sinal magnético (mais escuro) nas regiões comprimidas. A barra de escala em todas as imagens é de $1\mu\text{m}$.

Uma observação cuidadosa da figura 9 mostra que todos os resultados estão de acordo com o esperado. O fato de comprimir a região por muito tempo e repetidas vezes, pode ter contribuído para tornar a reibridização permanente. Na medida elétrica (EFM) vemos uma menor polarização na região comprimida, o que nos permite afirmar que a região tornou-se menos condutora (ou mais isolante), como previsto pelos cálculos a respeito do Diamondol. A medida de SKPM mostra um sinal que é proporcional ao potencial de superfície do material. Apesar de ser apenas uma medida qualitativa, podemos afirmar que existe uma diferença entre o potencial de superfície do “provável” Diamondol e da bicamada de grafeno. No entanto, o mais forte indício de que podemos ter o Diamondol permanente é a medida magnética mostrada em (d). É possível notar um sinal magnético bastante intenso nas regiões de interesse (a técnica de MFM foi descrita no Capítulo 2).

Algumas tentativas de medir estas regiões com espectroscopia Raman foram feitas na região circulada na figura 10(a). Duas características nos espectros mostrados em (b) são coerentes com a possibilidade de termos a formação do Diamondol permanente: (i) aparecimento de banda D (espectro em vermelho) e (ii) redução de intensidade das bandas G e G'.

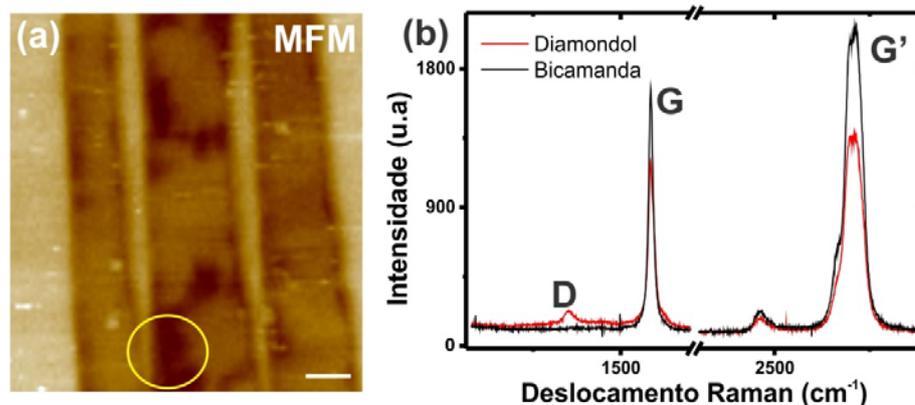


Figura 10. (a) Imagem de MFM de três bicamadas de grafeno após a compressão. A barra de escala na imagem é 1 μm . (b) Espectro Raman da região circulada em (a).

5.4.5. Influência do tipo de empilhamento na formação do Diamondol

O processo experimental de formação do Diamondol não depende da orientação relativa entre as duas camadas. Os experimentos mostraram que uma bicamada ou uma monocamada dobrada têm o mesmo comportamento mediante a injeção de carga e compressão. Portanto os resultados observados para esses flocos são qualitativamente indistinguíveis. Também foram testados flocos de grafeno com alturas superiores a 10nm e sempre observamos a redução do sinal de EFM com a pressão durante o processo de injeção de carga.

5.5. Conclusões e Perspectivas

Apresentamos neste capítulo evidências teóricas e experimentais da diamantização, em temperatura ambiente, de poucas camadas de grafeno. O material resultante (o qual foi chamado Diamondol) é um isolante ferromagnético com diferentes *gaps* de energia para cada tipo de *spin*, de acordo com os cálculos realizados. O Diamondol foi eletricamente caracterizado como a inibição da quantidade de carga injetada em camadas de grafeno, provocada pelo aumento de pressão exercida por uma ponta de EFM. O modelo leva em conta uma rehibridização sp^3 nas camadas de grafeno comprimidas. Medidas magnéticas e de Espectroscopia Raman também foram realizadas na possível observação do Diamondol permanente. Novos experimentos precisam ser realizados para a confirmação dos resultados, que podem representar uma possibilidade de criação de junções (sp^2/sp^3) em

bicamadas e poucas camadas de grafeno. Tais junções são bastante importantes, tanto no que diz respeito às suas propriedades, como às aplicações em dispositivos eletrônicos.

5.6. Referências do Capítulo 5

- [1] - A. H. Castro-Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [2] - McCann, E. *Phys. Rev. B*, **74**, 161403(R) (2006).
- [3] - T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Science*, **313**, 951 (2006).
- [4] - S. Park, R. S. Ruoff, *Nature Nanotech.*, **4**, 217 (2009).
- [5] - D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Science*, **323**, 610 (2009).
- [6] - J. Zhou, Q. Wang, Q. Sun, X. S. Chen, Y. Kawazoe, P. Jena, *Nanolett.* **9**, 3867 (2009).
- [7] - W. Kohn, L. J. Sham., *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [8] - J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez, *J. Phys. Condens. Matt.* **14**, 2745 (2002).
- [9] - D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [10] - N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [11] - L. Kleinman, D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- [12] - H. Chacham, L. Kleinman, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4904 (2000).
- [13] - V. Chakrapani, J. C. Angus, A. B. Anderson, S. D. Wolter, B. R. Stoner, G. U. Sumanasekera, *Science* **318**, 1424 (2007).
- [14] - A. P. M. Barboza, A. P. Gomes, B. S. Archanjo, P. T. Araujo, A. Jorio, A. S. Ferlauto, M. S. C. Mazzoni, H. Chacham, B. R. A. Neves, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 256804 (2008).
- [15] - D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, 3^a ed. Prentice Hall, New York (1999).
- [16] - E. Silva-Pinto, B. R. A. Neves, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 4204 (2010).
- [17] - F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, *Nature* **176**, 51 (1955).
- [18] - W. L. Mao, H. Mao, P. J. Eng, T. P. Trainor, M. Newville, C. Kao, D. L. Heinz, J. Shu, Y. Meng, R. J. Hemley, *Science* **302**, 425 (2003).

- [19] - L. G. Cancado, A. Hartschuh, L. Novotny, *J. of Ram. Spec.* **40**, 1420 (2009).
- [20] - A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
- [21] - F. Tuinstra, J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **53**, 1126 (1970).
- [22] - N. Wada, S. A. Solin, *Physica B* **105**, 353 (1981).

Capítulo 6

Controle do comportamento elétrico de nanotubos semicondutores pela superfície de contato

Neste capítulo será apresentada a resposta anômala observada no comportamento de nanotubos semicondutores em contato com superfícies de diamante. Os resultados observados são consistentes com cálculos *ab initio* que preveem a formação de uma heterojunção entre um nanotubo de carbono semicondutor e uma superfície de diamante hidrogenada. Em contato com o diamante tubos semicondutores são fortemente dopados passando a ter um comportamento metálico. Os resultados deste estudo estão publicados em: “Controlling the Electrical Behavior of Semiconducting Carbon Nanotubes via Tube Contact” *Small* **8**(2), 220 (2012).

6.1. Introdução

Conforme descrito no Capítulo 1, nanotubos de carbono de parede simples podem ser metálicos ou semicondutores dependendo de sua quiralidade e diâmetros [1]. Em virtude de suas propriedades elétricas, mecânicas e térmicas uma série de aplicações têm sido propostas e, em alguns casos, realizadas nas últimas décadas [2-8].

No que diz respeito às aplicações eletrônicas, a distinção entre o comportamento metálico e semicondutor é crucial para a correta operação de um dispositivo. Assim, muito tem sido feito na tentativa de controlar essa propriedade através de manipulações químicas ou crescimento/tratamento seletivo utilizando campo elétrico e ultracentrifugação [2-4]. Recentemente, a interação nanotubo-substrato é vista como um possível caminho para controlar o comportamento de um dado nanotubo [9]. J. S. Soares e seus colaboradores mostraram que uma forte interação com o substrato (capaz de deformar o tubo) é suficiente para definir o comportamento metálico ou semicondutor de nanotubos em forma de serpentinhas modulando-os ao longo de seu comprimento [9]. A ideia baseia-se no uso do contato com um substrato para controlar propriedades eletrônicas dessas nanoestruturas como mostrado na figura 1 [10-11].

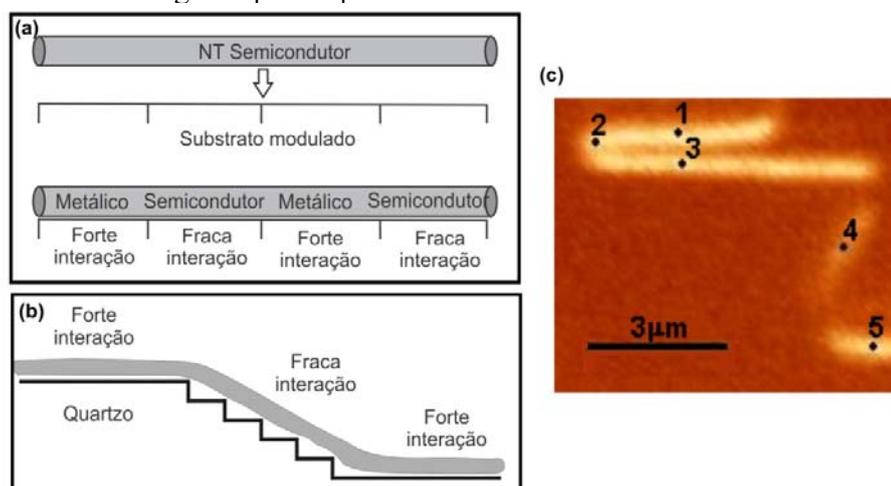


Figura 1. (a) Desenho esquemático mostrando que a interação com o substrato pode modular um nanotubo de carbono. (b) Diferentes tipos de interação entre um tubo e um substrato de quartzo especial onde existem degraus. (c) Imagem confocal da banda G de uma serpentina depositada sobre esse substrato. Vários espectros foram feitos ao longo de seu comprimento revelando junções metal-semicondutor. Adaptado da ref. [9].

Neste trabalho, estudamos uma nova maneira de controlar o comportamento elétrico de nanotubos semicondutores através da superfície de contato. Diversos nanotubos, metálicos e semicondutores, foram colocados em contato com diferentes materiais (*via* ponta de AFM) durante experimentos de injeção de carga. Os dados experimentais mostraram que nanotubos semicondutores apresentam dois comportamentos distintos dependentes do material da ponta: para sondas dopadas de silício e/ou recobertas por um filme metálico, eles apresentam sua resposta elétrica característica [12]. Contudo, quando colocados em contato com uma ponta recoberta por um filme de diamante, nanotubos semicondutores assumem um comportamento tipicamente metálico [12]. Em tubos metálicos, por outro lado, o comportamento elétrico independe da superfície de contato.

Cálculos *ab initio* sugerem que o comportamento metálico do nanotubo semicondutor é induzido por uma forte dopagem dos tubos em contato com superfícies de diamante. Ao contrário do que foi previsto em trabalhos anteriores, onde eram necessárias deformações do tubo via compressão [12-15] ou pelo substrato [9] para induzir o estado metálico, neste estudo observamos que o simples contato físico é suficiente para controlar a resposta elétrica dos nanotubos semicondutores.

6.2. Detalhes Experimentais

Nanotubos de carbono de parede simples foram crescidos por CVD em cima de uma camada de SiO_x com espessura de 100nm sob um substrato de silício dopado. O crescimento foi feito utilizando nanopartículas de ferro como catalizadores. Depois de crescidas, as amostras foram caracterizadas e mapeadas utilizando técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda, a saber, AFM e EFM. Neste trabalho, um Nanoscope IV MultiMode SPM da *Veeco Instruments* foi empregado e as medidas foram feitas em umidade ambiente ou em atmosfera controlada de nitrogênio. Para as medidas elétricas foram empregadas três sondas diferentes:

(1) sondas dopadas de Si recobertas por um filme de Cr/Au, da *Micromasch*, com frequência de ressonância $\omega_0 \sim 20$ a 40kHz ;

(2) sondas de silício recobertas por um filme de platina da *Olympus*, com frequência de ressonância $\omega_0 \sim 70\text{kHz}$;

(3) sondas de silício recobertas por um filme de diamante dopado tipo n, fabricadas pela *NT-MDT*, com $\omega_0 \sim 115$ a 190kHz .

Melhores estimativas de k e R foram feitas utilizando o método de Sader [16] e por imagens de padrões de calibração, respectivamente.

Dois processos de medida distintos são relevantes neste trabalho: (i) o processo e injeção de carga no tubo e a quantificação da carga injetada e (ii) o processo de polarização do nanotubo e a obtenção do seu perfil tipo “V” ou “W” discutida no Capítulo 4. As seções a seguir descrevem rapidamente esses dois procedimentos.

6.2.1. O processo de injeção de Carga

A injeção de carga foi realizada pelo método de Controle de Força [17]. Utilizamos a técnica de Espectroscopia de Força em uma dada região do nanotubo com a aplicação de uma tensão, V_{INJ} , por um tempo de contato sonda-nanotubo constante $t_{INJ} = 1\text{ms}$ [18-21]. A posterior caracterização elétrica foi feita por EFM. Diferentemente dos estudos anteriores de injeção de carga em nanotubos, nenhuma tensão de detecção da carga (V_{EFM}) foi aplicada entre a ponta e a amostra (carregada) durante a aquisição da medida elétrica [18-20]. Portanto, o sinal observado nas imagens de EFM, após a injeção, representam diretamente a carga injetada na amostra. A fim de aumentar a eficiência do processo de carga, os experimentos foram realizados em uma câmara de controle de umidade apropriada (atmosfera de nitrogênio, umidade $\cong 0\%$).

A figura 2 descreve, esquematicamente, o processo de carga do SWNT com diâmetro d , em cima de uma camada de SiO_x sobre um substrato dopado de silício, que utiliza o método de Controle da Força sonda-nanotubo. Com este aparato experimental, ambos V_{INJ} e força sonda-tubo F , durante o processo de injeção, podem ser controlados. À medida que a força aumenta, o nanotubo sofre uma deformação. Então, é feita a imagem de EFM estando a sonda (aterrada) a uma distância $z = 50\text{nm}$ da amostra, enquanto o deslocamento na medida da frequência da alavanca é gravado. Este deslocamento se deve à distribuição de cargas ao longo do nanotubo, as quais induzem cargas de sinal oposto na sonda de EFM durante imagem. Assim, temos uma força atrativa de interação entre a ponta e a amostra, que desloca a frequência de oscilação para valores menores [17].

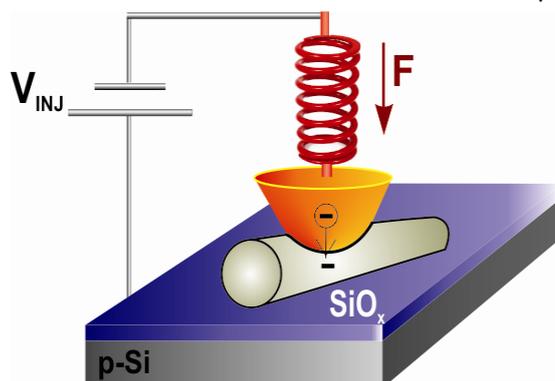


Figura 2. Esquema representando o experimento de injeção de carga em um nanotubo (em cinza), de diâmetro d , sob uma camada de óxido de silício (em azul). A sonda submetida a uma diferença de potencial V_{INJ} , encosta no nanotubo pressionando-o com uma força F , durante o processo de carga, injetando elétrons (ou buracos) na amostra [17].

6.2.2. O processo de polarização do nanotubo

A Microscopia de Força Elétrica nos permite medir a polarização do nanotubo submetido um campo elétrico aplicado na sonda. Nesse processo, a ponta não encosta no tubo (não há injeção de carga) logo, não existem cargas permanentes na superfície e uma vez que a diferença de potencial é retirada ($V_{EFM}=0V$), nenhum sinal elétrico é observado na imagem de EFM. Todo o deslocamento de frequência observado refere-se à carga imagem induzida no nanotubo a partir do campo elétrico aplicado pela sonda. A figura 3 mostra esquematicamente como é feita essa medida.

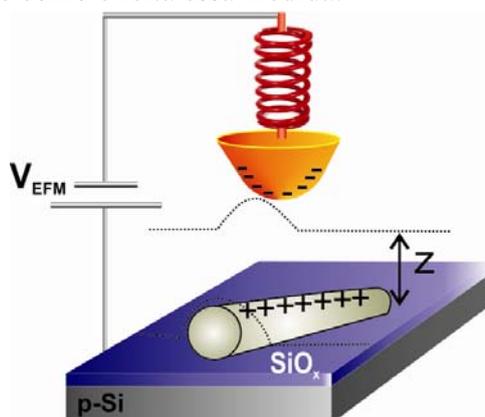


Figura 3. Esquema do procedimento de polarização de um nanotubo. Uma diferença de potencial V_{EFM} é aplicada na sonda induzindo, no nanotubo, cargas imagem de sinal oposto. A medida é feita com a sonda a uma distância $z=50nm$ da amostra.

Em ambos os casos, polarização ou injeção de cargas na superfície, teremos um sinal $\Delta\omega$ deslocado para valores menores de frequência, devido à interação atrativa entre a ponta condutora e a amostra. Neste capítulo, para distinguirmos os dois processos, a tensão usada para injetar cargas será chamada V_{INJ} e a tensão utilizada para polarizar os tubos será chamada V_{EFM} .

6.3. Resultados Experimentais

A Figura 4 mostra imagens típicas de AFM (a) e EFM (b) de nanotubos de carbono, conforme descrito no Capítulo 4. Podemos ver quatro nanotubos isolados na imagem topográfica. A imagem correspondente de EFM está mostrada na figura 4(b) [13]. Apesar das respostas elétricas serem aparentemente similares, existe uma importante diferença que, conforme descrito no Capítulo 4, é capaz de revelar a natureza metálica ou semicondutora do nanotubo. Tal diferença é explicada pela forte influência da resposta dielétrica do substrato, na resposta elétrica final do tubo. Desse modo, tubos metálicos apresentam um perfil característico na imagem de EFM como “V” e tubos semicondutores apresentam-se como “W” [13]. Na figura 4(c) vemos os perfis provenientes das imagens de EFM dos dois tubos indicados pelas linhas em (b).

Para analisar a influência do contato com materiais diferentes na resposta elétrica de SWNTs, uma série de experimentos de injeção controlada de carga foi realizada com diferentes tipos de sonda, conforme descrito no início deste capítulo. Tal procedimento permite-nos fazer uma comparação direta, para um mesmo nanotubo, do efeito produzido pela superfície de contato.

O nanotubo é carregado através do contato com a sonda, capaz de deformá-lo radialmente, na qual é aplicada uma tensão V_{INJ} [12,14]. Após a injeção de carga, a densidade de carga λ^* é monitorada por medidas de EFM [12]. Na figura 5(a) é possível observar a transição semicondutor-metal induzida pela deformação radial do nanotubo [12, 15 e 22]. Tal transição é caracterizada por um considerável aumento da densidade de carga injetada em tubos semicondutores à medida que a força compressiva aumenta [12]. Sob o mesmo regime de compressão, a densidade de carga em um nanotubo metálico é

*O modelo e os cálculos para a obtenção da densidade de carga λ está no Apêndice B.

essencialmente constante, com um pequeno aumento para forças mais baixas como também podemos ver na figura 5(a) [12].

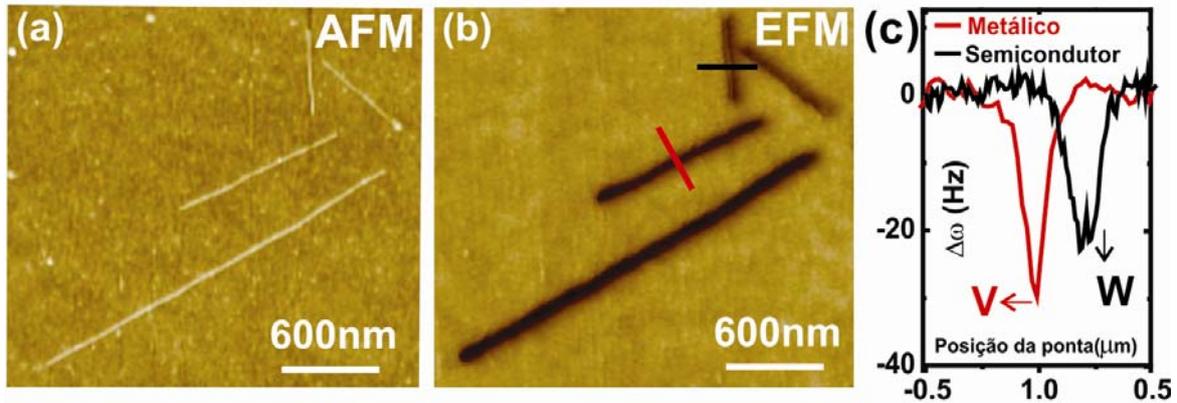


Figura 4. (a) Imagem topográfica (AFM) e (b) resposta elétrica de polarização da mesma região (EFM) com nanotubos de carbono sobre óxido de silício. $V_{EFM} = -6V$, $z = 50\text{nm}$. (c) Perfis das linhas indicadas em (b) mostrando tratar-se de dois tubos diferentes: um metálico (perfil tipo V) e um semicondutor (perfil tipo W).

Outra importante característica que diferencia a resposta elétrica de tubos metálicos e semicondutores carregados é o efeito da tensão de injeção V_{INJ} , mostrado na figura 5(b). Enquanto a densidade de carga injetada é simétrica em relação a V_{INJ} no nanotubo metálico, o nanotubo semicondutor apresenta um comportamento fortemente assimétrico com uma considerável barreira à injeção de carga para tensões negativas [12]. Além disso, é possível notar que a quantidade de carga injetada, para certo valor de V_{INJ} , é sempre maior no tubo metálico que no semicondutor [12]. Neste último experimento a força compressiva foi mantida em um valor mínimo ($F \sim 2\text{N/m}$), que é suficiente para garantir um bom contato elétrico sem, contudo, causar efeitos significantes de deformação nos tubos [12].

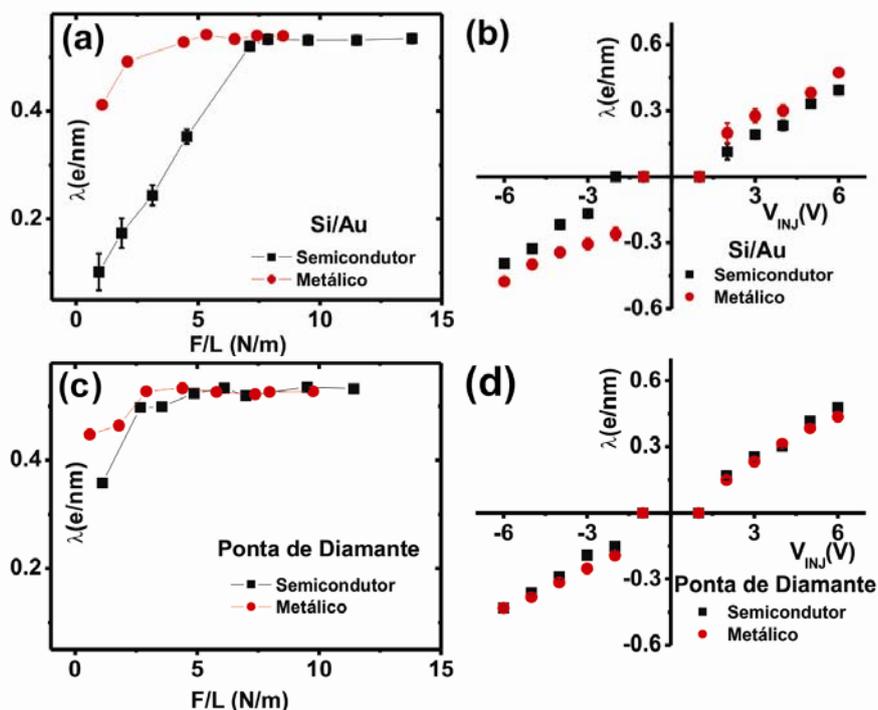


Figura 5. (a) Densidade de carga λ em função da força compressiva por unidade de comprimento para o experimento realizado com uma sonda dopada de silício recoberta por um filme de ouro nos tubos metálico e semicondutor com $V_{INJ} = -6V$. (b) Densidade de carga λ em função da tensão aplicada V_{INJ} com uma sonda de silício recoberta com ouro com $F=2N/m$. (c) e (d) Experimentos similares aos descritos em (a) e (b) respectivamente, feitos com a sonda de diamante. As barras de erros das medidas, feitas nos mesmos nanotubos (metálico e semicondutor), estão indicadas nos gráficos.

Os resultados mostrados nas figuras 5(a) e (b) são típicos para nanotubos de parede simples em contato com sondas de silício dopadas, sondas de silício recobertas com ouro ou platina. Entretanto, podemos perceber que nanotubos semicondutores mudam drasticamente seu comportamento quando o contato, durante a injeção de carga, é feito com uma ponta de diamante dopada: conforme mostrados nas partes (c) e (d) da figura 5 observamos que as respostas dos tubos metálico e semicondutor são essencialmente as mesmas.

Os resultados experimentais apresentados acima indicam que o contato entre um nanotubo semicondutor e uma superfície de diamante resulta em um sistema com

comportamento metálico. Aqui, entretanto, não é necessária compressão radial para produzir a mudança.

6.4. Cálculos por primeiros princípios

Com o intuito de investigar os possíveis mecanismos capazes de produzir tal fenomenologia, cálculos por primeiros princípios foram feitos por Sabrina Carara sob orientação dos professores Ronaldo Batista (UFOP) e Hélio Chacham (DF/UFMG) em alguns sistemas específicos.

A metodologia baseia-se na Teoria do Funcional de Densidade [23] implementada em código SIESTA [24-26]. Pseudopotenciais não conservativos de Troullier-Martins [27] na forma não-local de Kleinman-Bylander foram utilizados para representar o potencial iônico de *core*. Foi empregada a aproximação de gradiente generalizado (GGA) [28].

A célula unitária é composta de um nanotubo (10,0) depositado em uma superfície hidrogenada de diamante, sendo a superfície e o tubo comensuráveis ao longo do eixo deste último. Ao todo, a célula unitária contém 184 átomos e sua respectiva zona de Brillouin é resolvida em um *grid* Monkhorst-Pack [30]. As geometrias foram otimizadas até que todas as componentes de força fossem menores que 0.05 eV/Å.

O diâmetro do nanotubo (10,0) isolado é 8 Å e sua estrutura de bandas pode ser vista na Figura 6(a). A figura 6(b) mostra a geometria otimizada do tubo depositado sobre uma superfície de diamante sem qualquer compressão. Nas partes (c) e (d) da figura 6, temos as geometrias otimizadas para o nanotubo quando ele é radialmente comprimido entre duas superfícies hidrogenadas de diamante, que o levam a sofrer uma deformação radial de 20% e 46% respectivamente. Nos cálculos, as forças compressivas, por unidade de comprimento do nanotubo, necessárias para a obtenção de tais configurações, são estimadas em 1N/m e 6N/m, respectivamente.

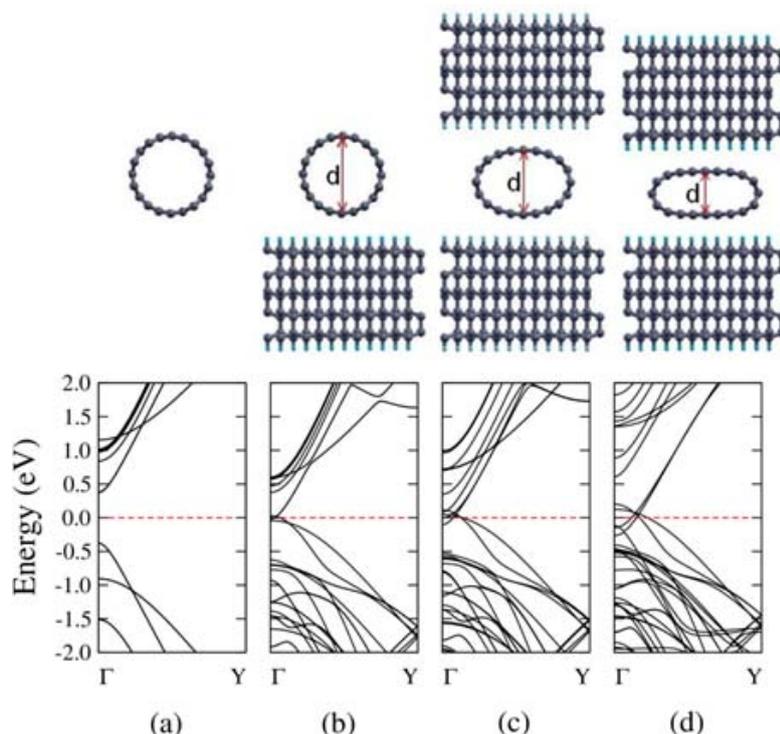


Figura 6. Painéis acima: geometrias otimizadas de um sistema que consiste de um nanotubo de carbono semicondutor (10,0) e uma superfície de diamante hidrogenada (111). (a) nanotubo isolado, (b) nanotubo depositado sobre a superfície, (c) e (d) nanotubo comprimido por duas superfícies de diamante as quais induzem uma deformação radial de 20% e 46% respectivamente. Painéis abaixo: estrutura eletrônica de bandas correspondentes a cada um dos sistemas mostrados acima. Em todos os casos, o nível de Fermi foi colocado em zero (linha vermelha).

Na figura 7, temos a densidade eletrônica de estados dos sistemas mostrados na figura 6. Em (a) vemos que o tubo isolado (10,0) é semicondutor com um *gap* de energia de 0.77eV . Quando esse tubo é depositado em uma superfície hidrogenada de diamante (figuras 6(b) e 7(b)) o sistema torna-se metálico. Contudo, um *pseudo gap* de 0.9eV ainda existe, mas abaixo da energia de Fermi, como mostrado na Figura 7(b). Portanto, os dois estados ocupados de mais alta energia com curvatura negativa mostrados na Figura 6(b) são estados eletrônicos ocupados da superfície hidrogenada do diamante.

Com a posterior compressão do nanotubo, ele é radialmente deformado, apresentando uma distância reduzida entre as camadas (d) se comparada com o seu diâmetro original (D). Conforme mostrado nas partes (c) e (d) da figura 6, o sistema fica

ainda mais metálico com o aumento da compressão: o tubo fica mais dopado tipo n e o diamante mais dopado tipo p. As figuras 7(c) e (d) mostram que a compressão do nanotubo também resulta em uma redução do *pseudo gap* nos estados projetados do tubo. Para uma compressão radial de 20% ($s=0.2$) o *pseudo gap* diminui para $0.6eV$ (figura 7(c)) e desaparece sob uma deformação de 46% ($s=0.46$) como mostrado na figura 7(d). Essa redução do *pseudo gap* com a compressão do nanotubo é consistente com a transição semicondutor-metal observada anteriormente [12].

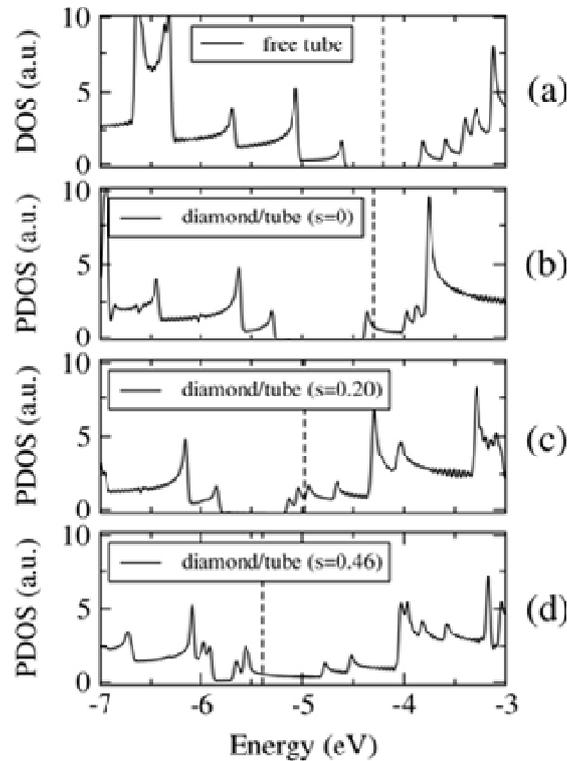


Figura 7. (a) Densidade total de estados do nanotubo isolado $(10,0)$. (b-d) Densidade de estados do sistema nanotubo-diamante projetada no nanotubo, para três valores de deformação s . As linhas pontilhadas indicam o nível de Fermi de cada sistema considerado. As deformações são definidas como $s=1-d/D$ onde D é o diâmetro original do tubo e d é o diâmetro do tubo deformado.

A estrutura eletrônica descrita acima mostra a natureza metálica do sistema nanotubo+superfície de diamante. Os estados ocupados do diamante têm energias muito altas, de modo que eles estão energeticamente acima da banda desocupada de menor energia do nanotubo semicondutor. Isso é responsável por uma transferência de carga da

superfície do diamante para o tubo, resultando em um sistema metálico com elétrons no nanotubo e buracos no diamante. Tal explicação é consistente com a observação experimental, mostrada nas figuras 5(c) e (d) da natureza metálica do contato nanotubo-diamante.

A interface entre esses dois materiais pode ser considerada como uma heteroestrutura semicondutora tipo “*broken gap*” [31], onde as regiões de energias proibidas não se sobrepõem. Diferente das tradicionais heteroestruturas desse tipo, o gás de elétrons em um nanotubo é um objeto unidimensional. A carga negativa do nanotubo irá, portanto, atrair os buracos na superfície do diamante adjacente, produzindo um gás unidimensional de buracos.

6.5. Conclusões do Capítulo 6

Neste capítulo mostramos que a resposta elétrica de nanotubos semicondutores pode ser controlada simplesmente pelo contato físico com superfícies de diamante. Em contato com metais e silício dopado, o nanotubo tem um comportamento semicondutor normal [12]. Contudo, o contato com uma superfície de diamante modifica a resposta elétrica do tubo, tornando-o metálico. Como consequência, para um dado nanotubo semicondutor é possível, por exemplo, criar junções semicondutor-metal ao longo de seu comprimento se as amostras forem preparadas em um substrato que alterne regiões “com” e “sem” diamante. Tais heteroestruturas são bastante importantes por apresentarem um enorme potencial de aplicações em dispositivos eletrônicos [6].

6.6. Referências do Capítulo 6

- [1] - R. Saito, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes* Imperial College Press, London (1998).
- [2] - A. Jorio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Vol. 111 of Springer Series in Topics in Appl. Phys., Springer-Verlag, Berlin, (2008).
- [3] - C. Dekker, *Phys. Today* **52**, 22 (1999).

- [4] - S. M. Huang, B. Maynor, X. Y. Cai, J. Liu, *Adv. Materials* **15**, 1651 (2003).
- [5] - H. W. C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, C. Dekker, *Science* **293**, 76 (2001).
- [6] - Z. Yao, H. W. Postma, L. Balents, C. Dekker, *Nature* **402**, 273 (1999).
- [7] - L. Chico, M. P. López Sancho, M. C. Muñoz, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1278 (1998).
- [8] - P. Avouris, *Acc. Chem. Res.* **35**, 1026 (2002).
- [9] - J. S. Soares, A. P. M. Barboza, P. T. Araujo, N. M. Barbosa Neto, D. Nakabayashi, N. Shadmi, T. S. Yarden, A. Ismach, N. Geblinger, E. Joselevich, C. Vilani, L. G. Cançado, L. Novotny, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, B. R. A. Neves, M. S. C. Mazzoni, A. Jorio, *Nano Lett.*, **10**, 5043 (2010).
- [10] - C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, J. Hone, *Nature Nanotech.* **5**, 722 (2010).
- [11] - Y. Wu, Y. Lin, A. A. Bol, K. A. Jenkins, F. Xia, D. B. Farmer, Y. Zhu, P. Avouris, *Nature* **472**, 74 (2011).
- [12] - A. P. M. Barboza, A. P. Gomes, B. S. Archanjo, P. T. Araujo, A. Jorio, A. S. Ferlauto, M. S. C. Mazzoni, H. Chacham, B. R. A. Neves, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 256804-1 (2008).
- [13] - A. P. M. Barboza, A. P. Gomes, H. Chacham, B. R. A. Neves, *Carbon* **48**, 3287 (2010).
- [14] - A. P. M. Barboza, H. Chacham, B. R. A. Neves, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 025501-1 (2009).
- [15] - M. S. C. Mazzoni, H. Chacham, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1561 (2000).
- [16] - J. E. Sader, J. W. M. Chon, P. Mulvaney, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3967 (1999).
- [17] - A. P. M. Barboza, “*Caracterização Elétrica de nanotubos de Carbono por EFM*”, Dissertação de Mestrado/UFMG (2008).
- [18] - M. Terrones, *Annu. Ver. Mater. Res.* **33**, 419 (2003).
- [19] - M. Zdrojek, T. Mélin, H. Diesinger, D. Stievenard, W. Gebicki, L. Adamowicz, *Physical Review Letters* **96**, 039703 (2006)
- [20] - M. Paillet, P. Poncharal, A. Zahab, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 039704 (2006).
- [21] - E. Silva-Pinto, A. P. M. Barboza, B. R. A. Neves, *Microscopy and Microanalysis* **11**, 26, (2005).
- [22] - B. Shan, G. W. Lakatos, S. Peng, K. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 173109-1 (2005).

- [23] - P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [24] - P. Ordejón, E. Artacho, J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996).
- [25] - D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, J. M. Soler, *Int. J. of Quantum Chem.* **65**, 453 (1997).
- [26] - J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- [27] - N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B.* **43**, 1993 (1991).
- [28] - J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [29] - W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [30] - H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [31] - H. Munekata, L. Esaki, L. L. Chang, *J. Vac. Sci. Technol. B* **5**, 809 (1987).

Capítulo 7

Compressibilidade Negativa Dinâmica Gigante em Lubrificantes Sólidos

Neste capítulo estudamos diferentes materiais que foram submetidos, simultaneamente, a uma compressão e a um cisalhamento utilizando a ponta de AFM. A resposta mecânica é caracterizada por uma expansão vertical, sob compressão, observada em lubrificantes sólidos bidimensionais. O efeito é reversível, ausente em monocamadas e em materiais lamelares cujas camadas estão fortemente ligadas umas com as outras. Os resultados deste trabalho estão em: “Dynamic negative compressibility of few-layer graphene, h-BN and MoS₂”, *Nano Letters* DOI: 10.1021/nl300183e (2012).

7.1. Introdução

Sabemos que grafite, nitreto de boro, dissulfeto de molibdênio e talco, são conhecidos como lubrificantes sólidos [1]. Tal classificação se deve ao fato de possuírem ligações bastante fracas entre suas camadas adjacentes [1,2] o que permite que eles sejam esfoliados em camadas formando grafeno [3], h-BN, MoS₂ e talco bidimensionais (2D). Tais materiais têm diferentes propriedades físicas, como as propriedades eletrônicas relativísticas do grafeno [5,6] e propriedades tribológicas únicas que são afetadas pelo número de camadas [7,8], direção do cisalhamento [9] e tipo de substrato [10].

Choi e colaboradores observaram a formação de domínios com atrito de diferentes intensidades, em imagens de monocamadas de grafeno, feitas por Microscopia de Força Lateral (LFM- *Lateral Force Microscopy*) e descrita no Capítulo 2. Segundo os autores, as interações não homogêneas entre o grafeno e o substrato de óxido de silício são as responsáveis pelo aparecimento dos domínios. Tais interações causam deformações gerando ondulações no grafeno que mudam o atrito em sua superfície. A figura 1 mostra as imagens de AFM (a) e LFM (b) da monocamada estudada. A seta em (b) indica a direção de varredura. Em (c) os autores mostram o traço e retraço da linha pontilhada indicada em (b).

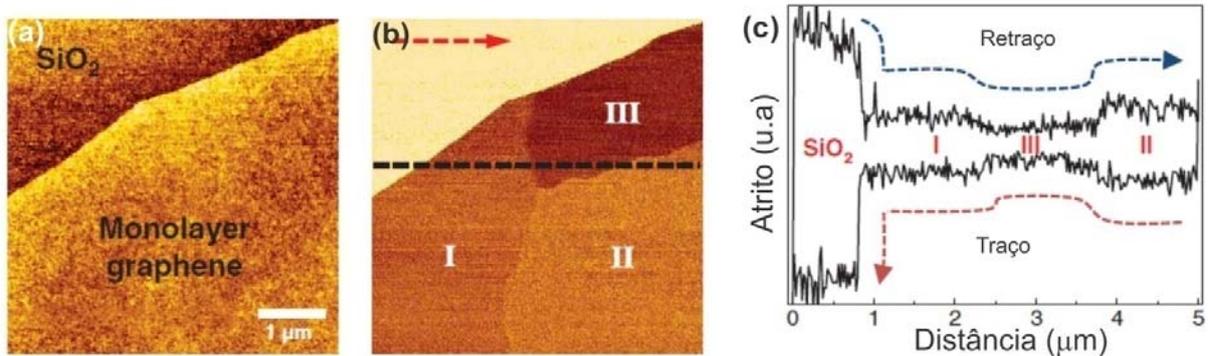


Figura 1. (a) AFM de uma monocamada de grafeno. (b) LFM da mesma região mostrada em (a) onde podem ser notadas três áreas com atrito de diferentes intensidades. (c) Traço e retraço da linha pontilhada mostrada em (b). Adaptado da referência [9].

Neste capítulo será descrita uma nova propriedade mecânica de materiais bidimensionais em camadas: uma expansão vertical sob compressão (também vertical) e cisalhamento *via* ponta de AFM.

O fenômeno é reversível e proporcional à força aplicada. Observamos que o efeito desaparece na ausência de cisalhamento, aumenta com a velocidade e é anisotrópico. É também similar em magnitude para poucas camadas de grafeno, h-BN, MoS₂ e talco, mas ausente em monocamadas de grafeno e em poucas camadas de mica e seleneto de bismuto. O mecanismo físico responsável por este efeito combina o cisalhamento e a força compressiva os quais induzem um enrugamento nas camadas superiores dos materiais, levando ao aumento de altura observado.

7.2. O que são lubrificantes sólidos

Lubrificantes sólidos, ou lubrificantes secos, são materiais que, apesar de estarem em sua fase sólida, são capazes de reduzir o atrito entre duas superfícies que deslizam uma sobre a outra, sem necessidade de um meio líquido. Estes lubrificantes incluem materiais como grafite, nitreto de boro, dissulfeto de molibdênio e talco. O reduzido atrito entre as camadas, característico desses materiais, é atribuído às fracas ligações de van der Waals entre elas, que permitem com que se desloquem umas sobre as outras com uma força muito baixa. Contudo, o fato de ser um material em camadas não é suficiente para garantir uma boa lubrificação. Como exemplo, podemos citar a mica e o seleneto de bismuto que, apesar de lamelares, possuem uma interação muito forte entre suas camadas que não podem se deslocar facilmente umas sobre as outras e por isso não são considerados lubrificantes sólidos.

7.3. Detalhes Experimentais

7.3.1. Procedimentos Experimentais

As amostras foram preparadas por esfoliação mecânica de grafite, h-BN, mica, MoS₂^{*}, Bi₂Se₃^{*} e talco em substratos de silício dopado. Mono, bi e/ou poucas camadas foram identificadas utilizando microscopia ótica e, então, investigadas por SPM.

^{*}As amostras de Bi₂Se₃ e MoS₂ foram cedidas para este trabalho pelo professor Leandro Malard (DF/UFMG).

Neste trabalho empregamos um Nanoscope IV MultiMode SPM, da *Veeco Instruments*, um Solver Pro SPM, da *NT-MDT* e um XE70 da Park. As medidas de microscopia foram realizadas em umidade ambiente e, em alguns casos, em atmosfera controlada de nitrogênio, utilizando uma câmara de controle específica.

Várias sondas foram testadas: sondas de silício dopadas, sondas de nitreto de silício e sondas de diamante sem, entretanto, afetar a ocorrência do efeito observado. Apesar disso, por questões de simplicidade, todos os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos com sondas de silício recobertas por um filme de ouro. Tais sondas apresentam constante de mola nominal $k \sim 0.5$ a 1.5 N/m , raio de curvatura $R \sim 30 \text{ nm}$ e frequência de ressonância $\omega_0 \sim 20\text{-}50 \text{ kHz}$. Experimentos de aquecimento *in situ* foram feitos com um estágio comercial apropriado: (*Veeco Instruments MultiMode SPM com o High Temperature Heater accessory*).

Seguimos o mesmo protocolo descrito no Capítulo 3. Durante a aquisição das imagens, no modo Contato, o eixo lento de varredura (direção vertical) é desabilitado garantindo que a mesma região do floco seja varrida durante toda a imagem. Simultaneamente, a compressão é alterada, variando a força normal em intervalos de tempo pré-definidos e a amostra é deslocada lateralmente a fim de facilitar a identificação de cada regime de força. A varredura é feita na direção perpendicular ao eixo da alavanca para evitar o aparecimento de artefatos.

As medidas de orientação cristalográfica das bordas de grafeno, desse trabalho, foram feitas em colaboração com o Grupo de Espectroscopia Raman (*Dimat-Inmetro/RJ*), especificamente com os pesquisadores Bráulio Archanjo e Erlon Martins Ferreira. Utilizamos um microscópio confocal com estágios Raman e AFM da *Witec*. A linha de laser utilizada ($\lambda = 532 \text{ nm}$) durante a aquisição das imagens espectroscópicas operou com potência de 1 mW para preservar a estrutura dos flocos.

7.3.2. A Compressibilidade Negativa

Definimos como compressibilidade a variação do volume de um material produzida por uma variação de pressão. Neste trabalho, empregamos a Microscopia de Força Atômica operando no modo Contato para aplicar (e controlar), simultaneamente, uma força

compressiva e um cisalhamento na escala nanométrica. Cada parte da figura 2 mostra o efeito da Compressibilidade Negativa Dinâmica Gigante em uma bicamada de grafeno. Nessa figura, da esquerda pra direita, a força aplicada na ponta foi aumentada progressivamente.

O aumento na espessura do floco, quando ele é comprimido, é evidente também na parte (d) da figura 2, a qual mostra os perfis medidos em cada caso mostrado de (a-c). Deve-se notar que esse resultado indica uma compressibilidade negativa da amostra. Os valores de *strain* (definido como $s=1-h/h_0$, onde h é a medida da espessura do floco e h_0 sua espessura inicial) observados são bastante altos em comparação com valores de *strain* resultantes de compressibilidade negativa estática existente em alguns materiais [11].

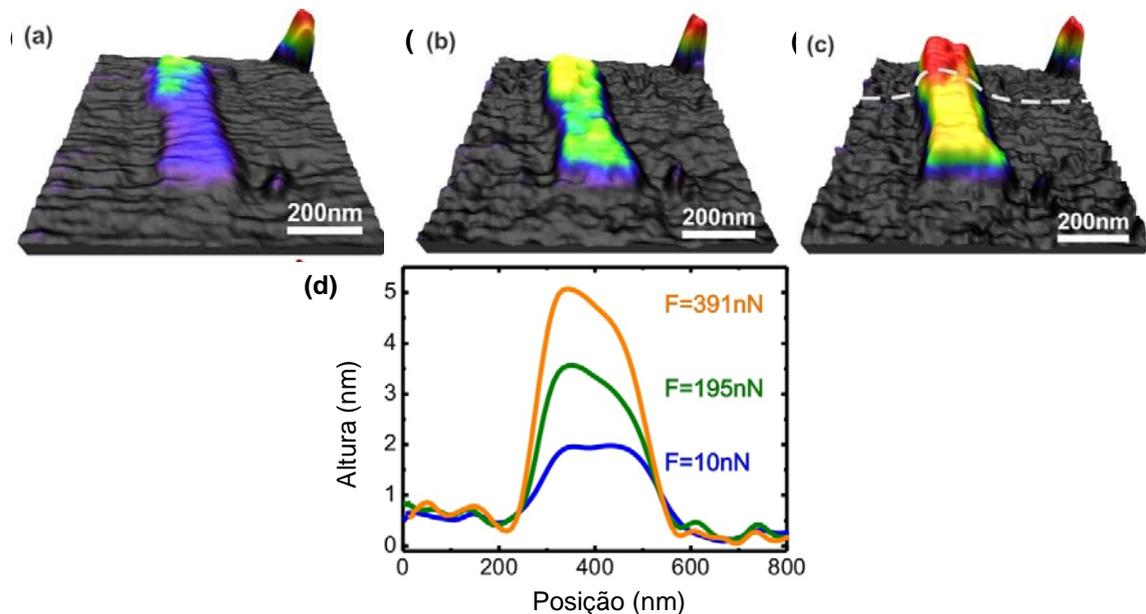


Figura 2. O efeito da compressibilidade negativa. Imagens de AFM 3D mostrando a topografia da mesma bicamada de grafeno. A força aplicada pela sonda foi: (a) 10nN, (b) 195nN e (c) 391nN. Em (d) temos os perfis da cada imagem mostrada evidenciando o efeito do *strain* negativo (ou expansão sob compressão).

Para analisar a generalidade do efeito, cinco outros materiais lamelares foram estudados além de poucas camadas de grafeno. Analisamos amostras de nitreto de boro hexagonal (h-BN), dissulfeto de molibdênio (MoS_2), talco, mica e seleneto de bismuto (Bi_2Se_3). Os três primeiros, como dito anteriormente, são lubrificantes sólidos [1] e podem ser esfoliados mecanicamente em camadas sub-nanométricas assim como o grafite [3,4].

Entretanto a mica e o Bi_2Se_3 , apesar de serem esfoliáveis [12,13], não são lubrificantes sólidos devido às intensas ligações entre suas camadas.

A figura 3 mostra a medida de deformação em função da força normal aplicada para os seis materiais.

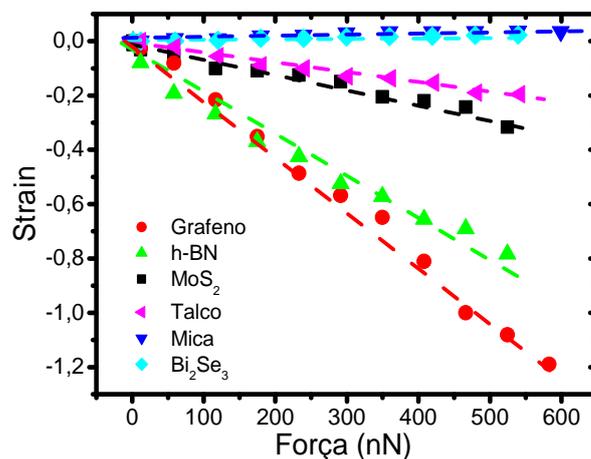


Figura 3. Medidas de deformação em diferentes materiais em função da força normal aplicada. As alturas iniciais são: $h_{\text{Grafeno}}^0 = 5.8\text{nm}$, $h_{\text{BN}}^0 = 4.4\text{nm}$, $h_{\text{MoS}_2}^0 = 6.2\text{nm}$, $h_{\text{Talco}}^0 = 12.8\text{nm}$, $h_{\text{Mica}}^0 = 16.1\text{nm}$, $h_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}^0 = 24.6\text{nm}$.

Inicialmente, a mica e o seleneto de bismuto apresentam uma pequena (mas mensurável) deformação positiva, isto é, eles encolhem quando comprimidos pela ponta. Por outro lado, os lubrificantes sólidos: grafeno, h-BN, MoS₂ e talco mostram uma deformação consideravelmente negativa (com expansão sob compressão). O efeito é maior no grafeno, seguido pelo nitreto de boro, dissulfeto de molibdênio e talco. Podemos ver uma dependência aparentemente linear entre o *strain* e a força aplicada para esses materiais.

7.3.3. Um efeito de uma camada sobre a outra

Verificamos também a dependência do efeito com o número de camadas dos flocos. Dezenas de flocos, entre monocamadas e multicamadas, foram analisados e o resultado mostra que, se a força compressiva varia, em um floco com mais de uma camada, sua altura varia. Em outras palavras, o efeito da compressibilidade negativa não ocorre em monocamadas devido, provavelmente, à sua forte interação com o substrato [9].

Na figura 4(a) temos uma imagem topográfica (AFM) de uma monocamada de grafeno (M) que apresenta uma região dobrada (D). Em (b) temos o resultado obtido após a realização dos experimentos feitos no modo Contato. Analisamos as alturas em função da força normal aplicada em três condições diferentes:

- (a) considerando o substrato de SiO_x (S) como referência e medindo as alturas da monocamada para a referência (M a S – triângulos verdes). Conforme esperado, não observamos nenhuma variação da altura com o aumento da força compressiva.
- (b) considerando o substrato como referência e medindo a altura relativa da parte dobrada do grafeno em diferentes compressões (D a S – quadrados pretos). Nesse caso, verificamos a existência do efeito de compressibilidade negativa.
- (c) variando a força compressiva e medindo a altura relativa da dobra para a monocamada (D a M- círculos vermelhos). Observando, novamente, o efeito de aumento da altura com a força normal.

Após a realização desses experimentos, verificamos que, adicionando os dados obtidos em (a: M-S) e (c: D-M), chegamos exatamente ao comportamento observado em (b: D-S). Estes resultados indicam que a compressibilidade negativa não é uma propriedade de uma única camada de grafeno, mas um efeito coletivo das camadas superiores de um dado floco.

A figura 5 mostra medidas realizadas em flocos de grafeno de diferentes alturas onde observamos que o efeito é máximo para cerca de 3-6 camadas. Isto significa que em um floco espesso (~18nm), apenas as camadas superiores devem contribuir para o efeito da compressibilidade negativa de modo que as outras camadas permanecem não modificadas. Pode-se notar na figura que o efeito é menos intenso à medida que a altura do floco aumenta o que, novamente, está de acordo com a idéia de que apenas as camadas superiores contribuem no processo.

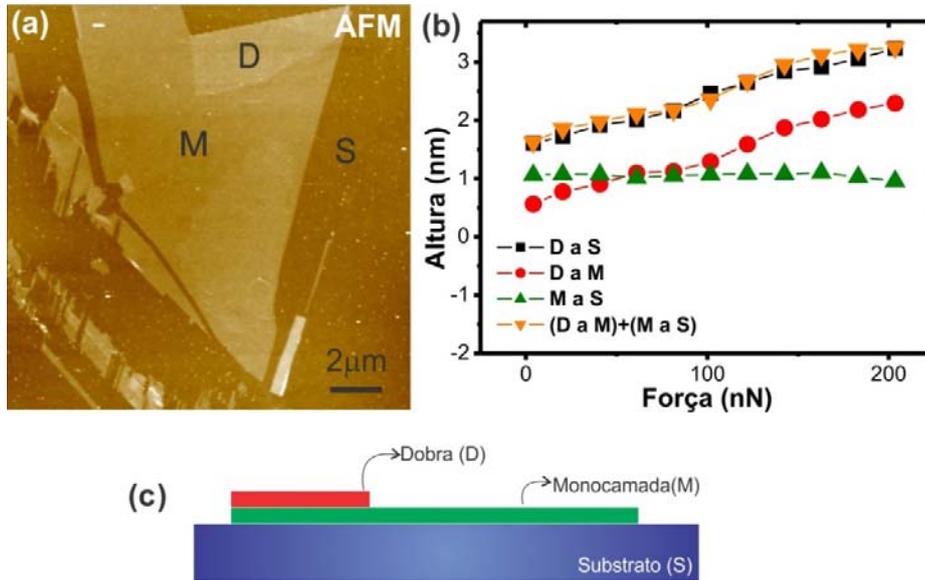


Figura 4. (a) Imagem topográfica da região mostrando uma monocamada de grafeno (M) com uma dobra na sua parte superior (D). Em (b) temos o resultado obtido considerando diferentes referências: da monocamada para o substrato (M-S); da camada dobrada para a monocamada (D-M); da camada dobrada para o substrato (D-S). Os triângulos alaranjados mostram que o efeito observado de (D-S) é idêntico ao observado de (D-M)+(M-S). Em (c) temos um desenho esquemático da vista lateral da amostra.

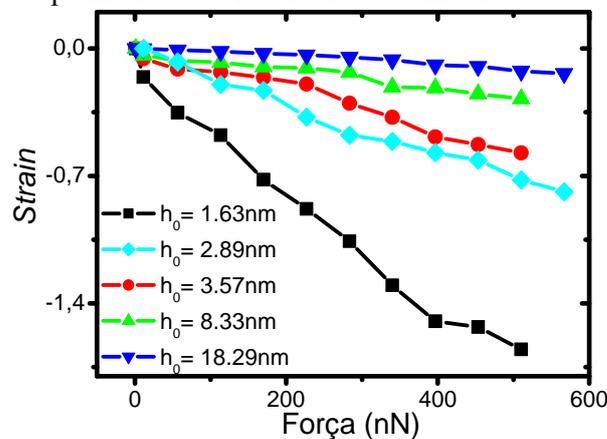


Figura 5. Medidas do valor de *strain* negativo em flocos de grafeno de alturas diferentes. Observa-se que a compressibilidade negativa é mais evidente em flocos mais baixos.

7.3.4. A importância do cisalhamento

A figura 6(a) mostra a influência da velocidade no efeito de compressibilidade negativa. No experimento, a força normal aplicada foi mantida constante ($F=170\text{nN}$)

enquanto variamos a velocidade (proporcional ao cisalhamento) para os mesmos flocos analisados na figura 3. Enquanto a mica e o seleneto de bismuto apresentam uma redução na altura com o aumento da velocidade; em grafeno, dissulfeto de molibdênio, talco e nitreto de boro ocorre um aumento de altura à medida que a velocidade de varredura aumenta e, conseqüentemente, aumentam as forças de cisalhamento. Para velocidades muito altas ($>20\mu\text{m/s}$), existe uma saturação no efeito, que deve coincidir com os limites de deformação elástica dos materiais analisados, já que nessa velocidade, os flocos são, na maioria dos casos, rasgados pela ponta de AFM. Ainda na parte (a) da figura 6, é possível notar que, no regime de velocidades baixas, o efeito de *strain* negativo deve desaparecer. Em outras palavras, se não existir cisalhamento, não existirá compressibilidade negativa. Para comprovar essa afirmação, realizamos um experimento no modo Contato Intermitente (*Tapping*), onde o efeito de cisalhamento é quase insignificante se comparado ao que existe no modo Contato. A figura 6(b) mostra o resultado obtido.

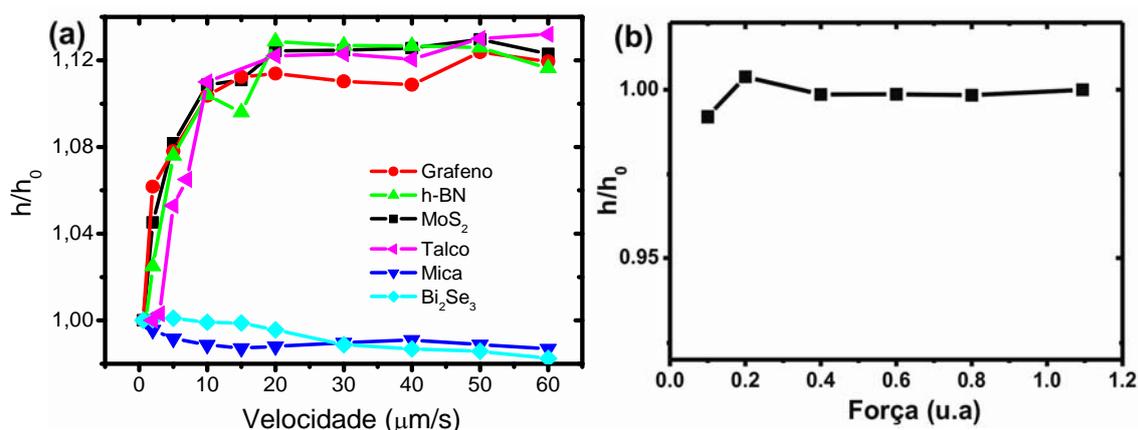


Figura 6. (a) Influência da velocidade no efeito de compressibilidade negativa. (b) Medida realizada no modo Contato Intermitente, onde o efeito de cisalhamento é fortemente reduzido, mostrando que não há aumento na altura do floco analisado (uma bicamada de grafeno) à medida que a força aumenta.

Essa discussão nos permite concluir que a compressibilidade negativa é um efeito dinâmico induzido não apenas pela compressão do floco com a ponta de AFM, mas também pela força de cisalhamento, que induz um deslocamento relativo das camadas superiores adjacentes, provocando um enrugamento das mesmas. Portanto, quando a força normal é aplicada pela ponta, uma força lateral (cisalhamento) também surge promovendo o deslocamento relativo entre as camadas superiores dos flocos. Para investigar o

comportamento das forças de atrito no efeito da compressibilidade negativa, experimentos de LFM (Microscopia de força lateral) foram realizados. A figura 7 mostra os principais resultados obtidos em testes realizados em um floco de grafeno de poucas camadas. Em (a), observamos que a força de atrito f varia linearmente com a força normal F_N seguindo a Lei de Amonton's ($f = \mu F_N$) [14,15]. Em (b) vemos o efeito do atrito na observação das medidas de *strain* negativo. Finalmente, na parte (c) da figura 7 observamos a relação entre a velocidade da ponta e a força de atrito. Inicialmente, a força de atrito aumenta com a velocidade (para $v < 10 \mu\text{m/s}$). À medida que a velocidade aumenta ($v > 20 \mu\text{m/s}$) ocorre uma saturação na força de atrito que começa a sofrer uma lenta redução, o que concorda com trabalhos existentes na literatura [15].

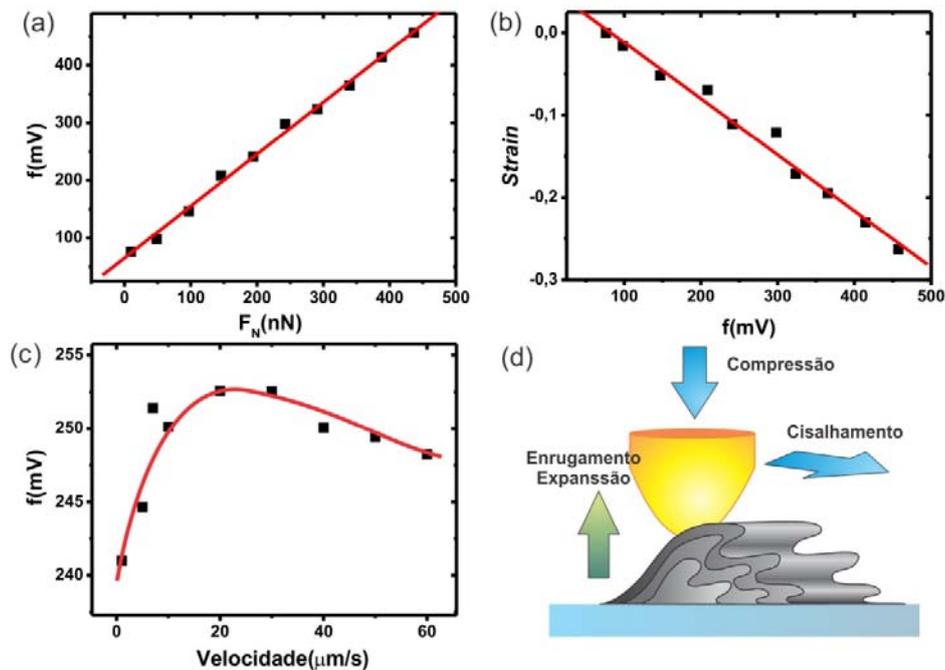


Figura 7. (a) Medida da força de atrito em função da força normal aplicada em um floco de grafeno de poucas camadas. (b) Comportamento da deformação do floco *versus* força de atrito. (c) Efeito da velocidade da ponta nas medidas de atrito. Em (d) mostramos o mecanismo de enrugamento dinâmico proposto para explicar o efeito da compressibilidade negativa. As linhas em (a) e (b) são ajustes lineares dos dados. A linha em (c) é apenas uma guia para os olhos

O desenho esquemático da parte (d) da figura 7 mostra como ocorre o enrugamento experimentalmente. A ponta que se move enquanto comprime o floco faz com que as camadas superiores do material sofram um enrugamento. Tal enrugamento é devido ao cisalhamento (atrito) entre a ponta e a amostra. O efeito é reversível e o floco volta à sua altura original assim que a força compressiva é removida.

7.3.5. O efeito da água

Experimentos de aquecimento *in situ* evidenciam a importância da água no efeito da compressibilidade negativa: observamos em camadas de grafeno que, se removermos parcialmente a água presente na superfície das amostras, com o aquecimento das mesmas, podemos reduzir o efeito de enrugamento. A figura 8 mostra os resultados obtidos para um mesmo floco de poucas camadas de grafeno em três situações distintas:

- (i) antes de qualquer aquecimento e em condições ambientes (quadrados pretos);
- (ii) durante o aquecimento *in situ* (círculos vermelhos). É importante ressaltar que a amostra foi colocada em uma estufa a 220°C por 24h e, depois de retirada, foi levada imediatamente ao estágio de aquecimento onde realizamos o experimento. O aquecimento na estufa é importante para garantir a remoção de água entre as camadas [16];
- (iii) logo após o aquecimento *in situ*. Realizamos novamente o experimento (triângulos verdes) e, nessas condições, parte da água removida já retornou a superfície graças à própria umidade ambiente;
- (iv) 100 horas após o aquecimento (triângulos azuis). Nessa situação, a quantidade natural de água na superfície e, entre as camadas, está praticamente restaurada de modo que o efeito é similar ao observado inicialmente em (i) [16];

Com base nesses resultados, podemos notar que o efeito do *strain* negativo foi consideravelmente reduzido na situação (ii), sendo 50% menor que o *strain* observado inicialmente. Isso sugere que, com a remoção da água, reduzimos também o deslizamento entre as camadas. Por outro lado, trata-se de um processo reversível já que o floco tende a retornar ao seu comportamento inicial alguns dias após o aquecimento.

Compressibilidade Negativa Dinâmica Gigante em Lubrificantes Sólidos

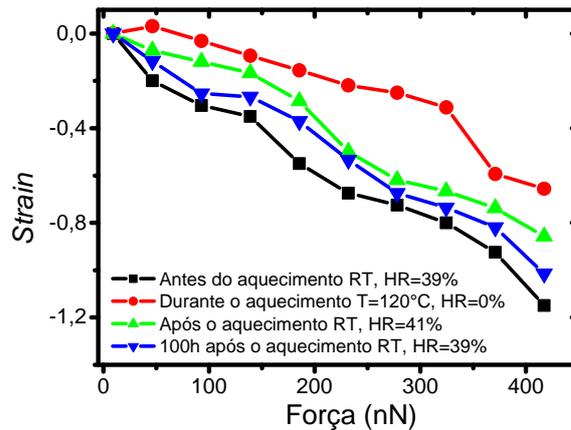


Figura 8. Experimento de compressibilidade negativa em um mesmo floco de poucas camadas de grafeno ($h_o=1.9nm$) realizado em diferentes condições conforme indicado na legenda.

7.4. Um modelo para a Compressibilidade Negativa

Sabendo a importância de todos os parâmetros acima descritos no fenômeno da compressibilidade negativa, um modelo foi proposto para explicar a origem desse efeito dinâmico como mostrado na figura 9.

De acordo com o modelo, uma ponta de AFM (em amarelo) é colocada em contato com uma bicamada de grafeno (ou qualquer outro lubrificante sólido), o qual está depositado em cima de um substrato (em azul). Assumimos, por simplicidade, que a força aplicada pela sonda atua em um único ponto, o qual está fixo e no meio do floco. O modelo assume que as bordas à esquerda e a direita estão fixas e separadas por uma distância L . A ponta tem um diâmetro W e a força de cisalhamento F é aplicada na direção horizontal. Inicialmente, a componente da força compressiva (vertical) foi desconsiderada explicitamente, mas é necessário ter em mente que a existência da força de cisalhamento, a qual é a força de atrito, depende da existência da força normal (vertical). Quanto maior a força compressiva, maior a força de cisalhamento (conforme visto na fig.7(a)).

Sabe-se que a entalpia é dada por:

$$H = E + PV \tag{1}$$

onde E é a energia interna do sistema e PV a energia associada ao fato do sistema ocupar um volume V quando submetido a uma pressão constante P . Se essa pressão é aplicada em uma única direção, podemos escrever:

$$h = E - fx, \quad (2)$$

onde x é o deslocamento horizontal da ponta relativo a sua posição original. As quantidades h e f são a energia e a força compressiva, respectivamente, divididas pelo diâmetro da ponta W . A condição mostrada na parte (a) da figura 9 é considerada a referência em energia, isto é, $h_0 = 0$.

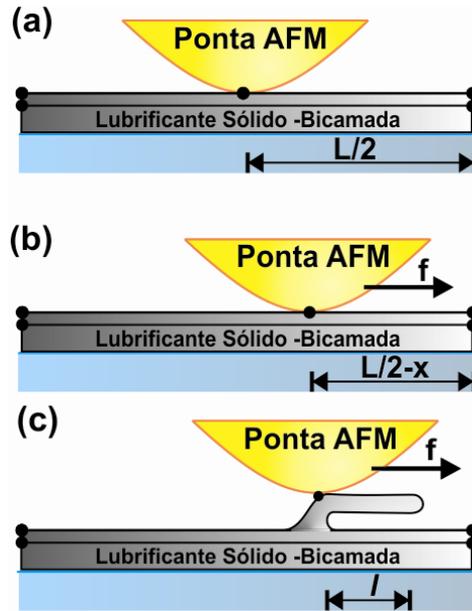


Figura 9. Desenho esquemático do modelo de enrugamento produzido pela combinação entre a compressão e o cisalhamento. Em (a) a ponta está no meio do flocos em um ponto fixo. (b) Uma força de cisalhamento f é aplicada pela sonda a qual se desloca de sua posição original por uma quantidade x . Em (c) a deformação é suficiente para produzir o enrugamento do material.

A figura 9(b) mostra a situação onde a ponta aplica uma força horizontal na camada superior do lubrificante sólido (grafeno, MoS_2 , talco ou h-BN), comprimindo a parte anterior à ela por uma quantidade x e estendendo a parte posterior da mesma quantidade. Então, sem enrugamento (figura 9(a)), considerando que o módulo de Young é k , podemos escrever:

$$h_1(x) = \frac{1}{2}k_1x^2 + \frac{1}{2}k_2x^2 - fx, \quad (2)$$

sendo:

$$k_1 = k_2 = \frac{k}{L/2} = \frac{2k}{L} \quad (3)$$

Então:

$$h_1(x) = \frac{2k}{L}x^2 - fx, \quad (4)$$

Derivando (4) em relação a x temos:

$$\frac{\partial h_1}{\partial x} = 0 \rightarrow x = \frac{fL}{4k} \quad (5)$$

e o valor estacionário pode ser escrito como:

$$h_1 = -\frac{L}{8k}f^2. \quad (6)$$

A figura 9(c) mostra a situação em que a ponta ainda aplica uma força horizontal sobre a camada superior do material, mas assume que, agora, existe uma dobra de comprimento l . Dobras (ou rugas) desse tipo foram recentemente observadas em amostras de grafeno crescidas sobre o cobre [17]. Considerando que o gasto de energia para promover a dobra é γ_0 (por unidade de área de interação com a sonda W) e que a força entre as camadas por unidade de área é ε , a entalpia para essa situação será:

$$h_2(x, l) = \frac{k}{L}[(2l - x)^2 + x^2] - \varepsilon l + 2\gamma_0 - fx. \quad (7)$$

Sendo o valor estacionário de h_2 relativo à entalpia na ausência de dobras dado por:

$$\Delta h = h_2 - h_1 = -\frac{L}{8k}f^2 - \frac{\varepsilon l}{4k}f - \frac{\varepsilon^2 L}{8k} + 2\gamma_0. \quad (8)$$

Como todos os termos em (8) são quantidades positivas, existirá um valor crítico de força f_c , acima do qual Δh é negativo e o “ponto de dobra” torna-se um objeto estável. Nesta situação, a ponta de AFM deve se mover na direção vertical por uma quantidade z_0 da ordem de $0.7nm$ (duas camadas de grafeno, por exemplo) e observamos o fenômeno da compressibilidade negativa.

Uma expressão particularmente simples para f_c pode ser obtida se a interação entre as camadas for desconsiderada, isto é, fazendo $\varepsilon=0$. Neste caso,

$$f_c = \left(\frac{16\gamma_0 k}{L}\right)^{1/2}. \quad (9)$$

Considerando o efeito explícito da força normal f_N (por unidade de área de interação), o custo de energia para formar a dobra precisa levar em conta o trabalho necessário para que a ponta se mova, na direção oposta à f_N , por uma quantidade z_0 (a altura da dobra). Assim:

$$\gamma = \gamma_0 + f_N z_0. \quad (10)$$

Para obtermos a força de cisalhamento f necessária para criar n dobras, precisamos substituir γ por $n\gamma$ resultando em:

$$f = \left(\frac{16nk}{L} (\gamma_0 + f_N z_0) \right)^{1/2} \quad (11)$$

Experimentalmente, a força de cisalhamento f é uma força de atrito e, portanto deve ser proporcional a força normal aplicada f_N , ou seja,

$$f = c f_N. \quad (12)$$

Substituindo (12) em (11) e resolvendo para obtermos a altura total ($\Delta z = n z_0$) teremos:

$$\Delta z = n z_0 = \frac{c^2 L f_N}{16k \left(\frac{\gamma}{f_N z_0} + 1 \right)}. \quad (13)$$

Isto é, a altura Δz deve aumentar linearmente com f_N o que está em concordância com os resultados experimentais observados (veja a figura 3).

O modelo proposto é capaz de explicar a compressibilidade negativa como um enrugamento reversível, induzido pelo atrito, em materiais lubrificantes sólidos. Tal efeito é proveniente do deslocamento de uma camada sobre outra com um baixo custo de energia. Isso explica porque a mica e o seleneto de bismuto não apresentam um aumento de altura quando comprimidos. Apesar de serem esfoliáveis, tais materiais não são lubrificantes sólidos, já que possuem uma forte interação entre suas camadas adjacentes. Além disso, explica também, a não ocorrência do efeito em monocamadas. Se a interação monocamada-substrato é significativa, como no caso do grafeno sobre o substrato de SiO_x , será necessária uma força de cisalhamento muito grande para criar algum enrugamento. Neste caso, a ponta de AFM pode rasgar o floco e criar uma dobra permanente, como observado experimentalmente para forças maiores que 600nN [18] e mostrado na figura 10(a). Mesmo em bicamadas e poucas camadas de grafeno, observamos que, nesse regime de forças altas, os flocos são rasgados formando rugas permanentes. Na imagem da figura 10(b) verificamos um arraste na camada superior formando as rugas, enquanto a monocamada não sofre nenhuma alteração. Por outro lado, se a interação entre o substrato e o floco analisado for pequena, verificamos um deslocamento lateral de todas as camadas comprimidas, inclusive da monocamada. Isso foi observado em amostras de grafeno depositadas sobre um filme metálico de titânio com 20nm de espessura. As partes (c) e (d) da figura 10 mostram imagens de um mesmo floco antes e depois do enrugamento. Assim,

para a observação da compressibilidade negativa, precisamos que exista uma primeira camada bem ancorada no substrato a qual permitirá o deslizamento das camadas superiores.

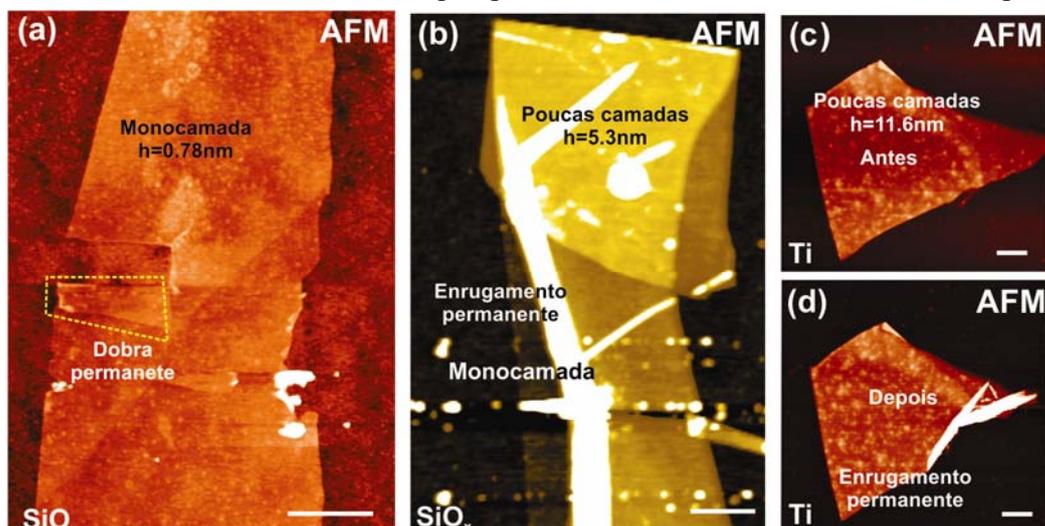


Figura 10. Imagens de AFM - Contato Intermitente após experimentos feitos no modo Contato com forças compressivas superiores a 600nN. Em (a) temos a criação de uma dobra permanente na monocamada de grafeno e em (b) a ocorrência de um enrugamento permanente em uma bicamada de grafeno. (c) Imagem de AFM de poucas camadas de grafeno depositada sobre titânio. (d) Imagem do mesmo floco após o enrugamento permanente. A barra de escala em todas as imagens é 1 μ m.

7.5. A orientação cristalográfica

Recentemente, Choi e seus colaboradores mostraram que existe uma anisotropia nas interações entre monocamadas de grafeno e o substrato de óxido de silício [9]. Segundo os autores, tal anisotropia é responsável pela ocorrência de ondulações na superfície do grafeno associadas, possivelmente, às orientações *zigzag* ou *armchair* [9].

Motivados por este resultado, realizamos o experimento mostrado na figura 11. Inicialmente, uma bicamada de grafeno, com uma geometria específica nas bordas (fig.11 (a)), foi investigada por espectroscopia Raman polarizado, a qual nos permitiu identificar os tipos de bordas presentes no floco em questão. Os espectros de duas bordas especiais estão mostrados em (b). Os espectros foram feitos com a borda paralela à direção de polarização do laser [18]. Com base nessas medidas podemos afirmar que a borda, indicada em azul, na

parte (a) da figura, é uma borda *armchair*, enquanto a borda em vermelho é uma borda *zigzag*.

Após a identificação das bordas, foi feito o experimento de compressibilidade negativa dependente do ângulo de rotação da amostra. O procedimento consistia em manter a força compressiva constante enquanto a medida era realizada em ângulos diferentes do floco girado de 360° (em passos de 20°). A marcação da amostra foi feita conforme a parte (c) da figura. Os resultados obtidos estão mostrados em (d) onde vemos uma considerável influência do ângulo na compressibilidade negativa com a periodicidade de 60°.

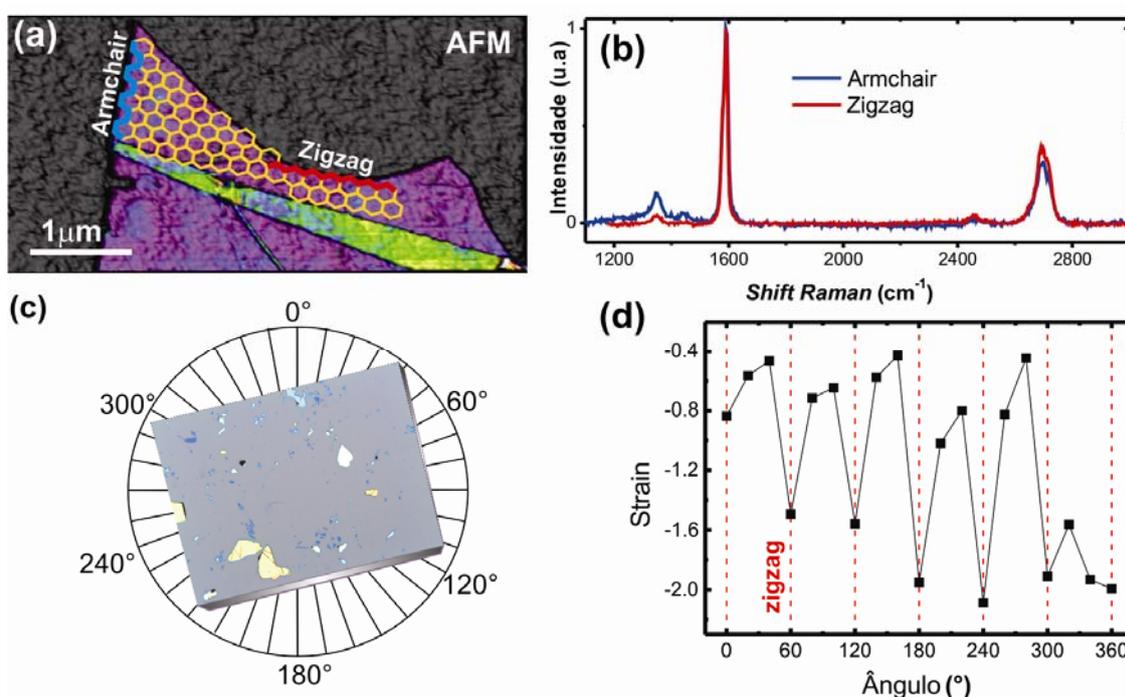


Figura 11. (a) Imagem de AFM (topografia) de uma bicamada de grafeno (em roxo). Um esquema com a rede hexagonal é usado para ajudar a visualizar duas bordas específicas do floco. (b) Espectro Raman adquirido nas bordas. (c) Esquema mostrando como foi feita a marcação da amostra para medidas de AFM em função do ângulo mostradas em (d). As linhas pontilhadas em (d) indicam que o enrugamento ocorre, preferencialmente, ao longo da direção *zigzag*.

Seguindo a borda, previamente determinada, podemos notar que o efeito de enrugamento é maior na direção *zigzag* (valores mais negativos de *strain*). Este resultado indica que podemos ter um coeficiente de atrito maior ao longo dessa direção, o qual

produziria forças de cisalhamento maiores induzindo, de forma mais eficiente, a formação de rugas. Alternativamente, podemos pensar que o gasto de energia para produzir o enrugamento deve ser maior ao longo da direção *armchair* (criação de rugas paralelas à direção *zigzag*). Entretanto, novos experimentos precisarão ser realizados para a confirmação dessas hipóteses.

7.6. Conclusões do Capítulo 7

Neste capítulo apresentamos uma nova propriedade de materiais lubrificantes sólidos: a compressibilidade negativa dinâmica. Observamos que tais materiais sofrem um enrugamento quando submetidos à compressão e cisalhamento (simultâneos) por uma ponta de AFM.

Como vimos no Capítulo 3, nanotubos de carbono radialmente comprimidos apresentam um comportamento universal sob deformação mecânica [19]. Deste modo, o efeito de compressibilidade negativa dinâmica pode ser considerado uma propriedade universal de todos os lubrificantes sólidos bidimensionais, os quais são amplamente empregados de sistemas nano-eletromecânicos a motores de combustão. Assim, o pleno entendimento dos mecanismos de operação desse tipo de material é capaz de trazer melhorias tanto para os sistemas já existentes como para os que ainda poderão ser produzidos.

7.7. Referências do Capítulo 7

- [1] - R. F. Deacon, J. F. Goodman, *Proc. R. Soc. Lond. A* **243**, 464 (1958).
- [2] - R. G. Dickinson, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 1466 (1923).
- [3] - K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [4] - K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim. *Proc. Nat Acad. Sci.* **102**, 10451 (2005).
- [5] - K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).

- [6] - Y. Zhang, Y. Tan, H. L. Stomer, P. Kim, *Nature* **438**, 201 (2005).
- [7] - C. Lee, Q. Li, W. Kalb, X. Liu, H. Berger, R. W. Carpick, J. Hone, *Science* **328**, 76 (2010).
- [8] - T. Filleter, J. L. McChesney, A. Bostwick, E. Rotenberg, K. V. Emtsev, Th. Seyller, K. Horn, R. Bennewitz, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 86102-1(2009).
- [9] - J. S. Choi, J. Kim, I. Byun, D. H. Lee, M. J. Lee, B. H. Park, C. Lee, D. Yoon, H. Cheong, K. H. Lee, Y. Son, J. Y. Park, M. Salmeron, *Science* **333**, 607 (2011).
- [10] - K. Kim, H. Lee, C. Lee, S. Lee, H. Jang, J. Ahn, J. Kim, H. Lee, *ACS Nano* **5**, 5107 (2011).
- [11] - A. E. Aliev, J. Oh, M. E. Kozlov, A. A. Kuznetsov, S. Fang, A. F. Fonseca, R. Ovalle, M. D. Lima, M. H. Haque, Y. N. Gartstein, M. Zhang, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, *Science* **323**, 1575 (2009).
- [12] - A. C. Gomez, M. Wojtaszek, N. Tombros, N. Agraït, B. J. van Wees, G. R. Bollinger, *Small* **7**, 2491 (2011).
- [13] - S. S. Hong, W. Kundhikanjana, J. J. Cha, K. Lai, D. Kong, S. Meister, M. A. Kelly, Z. Shen, Y. Cui, *Nano Lett.* **10**, 3118 (2010).
- [14] - Y. Mo; K. T. Turner, I. Szlufarska, *Nature* **457**, 1116 (2009).
- [15] - B. Bhushan, *Nanotribology and nanomechanics: an introduction*, Springer-Verlag, Berlin (2008).
- [16] - B. K. Yen; B. E. Schwickert, M. F. Toney, *App. Phys. Lett.* **84**, 4702 (2004).
- [17] - K. Kim, Z. Lee, B. D. Malone, K. T. Chan, B. Alemán, W. Regan, W. Gannett, M. F. Crommie, M. L. Cohen, A. Zettl, *Phys. Rev. B* **83**, 245433-1 (2011).
- [18] - V. Carozo, C. M. Almeida, E. H. M. Ferreira, L. G. Cançado, C. A. Achete, A. Jorio, *Nano Lett.* **11**, 4527 (2011).
- [18] - L. G. Cançado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, G. Medeiros-Ribeiro, T. Enoki, Y. Kobayashi, K. Takai, K. Fukui, M. S. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 047403-1 (2004).
- [19] - A. P. M. Barboza, H. Chacham, B. R. A. Neves, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 025501 (2009).

Capítulo 8

Conclusões Gerais e Perspectivas

8.1. Conclusões Gerais

Neste trabalho apresentamos estudos a respeito de propriedades eletromecânicas de nanotubos de carbono, grafeno e outros materiais lubrificantes sólidos. Os resultados mostraram que as técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda podem ser bastante úteis, não só para a caracterização, mas também para a nanomanipulação desses materiais.

Mostramos que nanotubos de carbono de parede simples apresentam um comportamento universal de deformação se comprimidos radialmente. Observamos ainda que o módulo de Young dos tubos não é uma constante, pois depende fortemente do *strain* sofrido por eles.

Além disso, descobrimos que a técnica de Microscopia de Força Elétrica pode ser utilizada para a identificação do caráter metálico ou semicondutor dos SWNTs, já que estes apresentam respostas elétricas diferentes quando polarizados pela sonda. Tal resultado é decorrente da competição natural que existe entre o substrato isolante e o tubo, sob o campo aplicado por uma ponta condutora.

Com base nessa nova metodologia e, apoiados por cálculos *ab initio*, mostramos que é possível criar junções metal/semicondutor em nanotubos de parede simples através da superfície de contato. As medidas experimentais revelaram que um mesmo nanotubo, semicondutor, pode apresentar um caráter metálico apenas pelo contato com uma superfície de diamante. Segundo os cálculos, ocorre uma transferência de carga do diamante para o tubo, o que explica a fenomenologia observada.

Apresentamos uma evidência experimental de que é possível promover a diamantização em poucas camadas de grafeno através da compressão com a ponta de AFM. As medidas elétricas mostraram que a quantidade de carga injetada nos flocos é tanto menor quanto maior a força compressiva. Os cálculos prevêm uma re-hibridização das camadas mais externas com íons hidroxila provenientes da água presente no ambiente. Tal idéia foi verificada pela remoção parcial dessa camada natural de água e os resultados são coerentes com o modelo proposto. Previsto como um novo material proveniente dessa re-hibridização (sp^2 - sp^3), o Diamondol, como foi chamado, é um isolante ferromagnético e o fenômeno de sua formação é aparentemente reversível. Entretanto, medidas de Microscopia de Força Magnética evidenciam a possibilidade de formação do Diamondol permanente, com a aplicação localizada de pressão, por um longo tempo de varredura com a ponta de AFM.

Por fim, observamos uma nova propriedade intrínseca de lubrificantes sólidos. Quatro desses materiais foram estudados e todos apresentaram a mesma resposta mecânica à compressão e cisalhamento, produzidos pela sonda, durante a varredura: a Compressibilidade Negativa Dinâmica Gigante. O efeito consiste em um considerável aumento de altura dos flocos comprimidos. Trata-se da combinação de três fatores principais: a fraca ligação entre camadas adjacentes + forças de cisalhamento + força compressiva. Observamos a ocorrência de um *strain* negativo que é ausente em monocamadas, reversível e anisotrópico. No caso de bicamadas de grafeno, notamos que existe uma direção preferencial, confirmada por Espectroscopia Raman, onde o efeito se torna mais evidente.

8.2. Perspectivas

Os sistemas descritos a seguir, apesar de diferentes, são interessantes tanto no que diz respeito à ciência básica quanto à nanotecnologia e merecem ser estudados profundamente. A utilização de técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda pode contribuir para um melhor entendimento dessas nanoestruturas.

Durante o Doutorado iniciamos alguns estudos que, por questões de tempo, não foram conclusivos. A seguir, apresentamos alguns desses sistemas bem como os resultados preliminares obtidos.

8.2.1. Nanofitas de Grafeno

Em uma das amostras de grafeno produzidas notamos uma região com nanofitas, as quais foram identificadas utilizando microscopia ótica, espectroscopia Raman e medidas de SPM. Observamos, experimentalmente, que essas fitas apresentam respostas elétricas e magnéticas bastante fortes dependendo de suas larguras. A figura 1 mostra alguns resultados de medidas elétricas (EFM e SKPM) e magnéticas (MFM) realizadas.

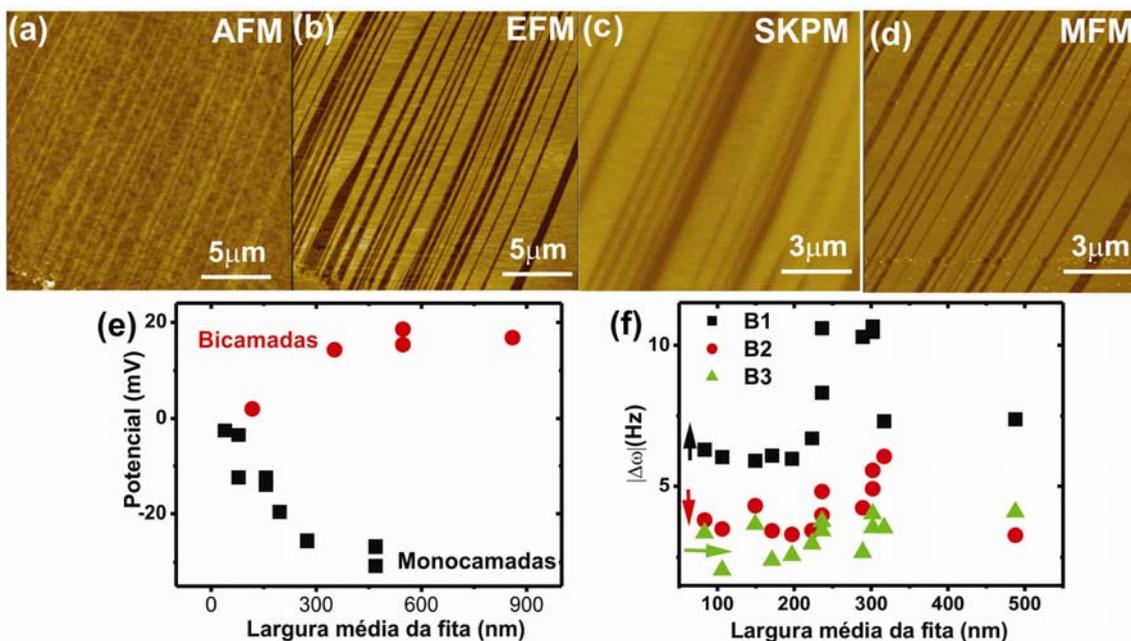


Figura 1. (a) AFM de uma região com nanofitas de grafeno de diversas larguras. (b) EFM da mesma região. (c) SKPM das fitas e em (d) medida de MFM. Em (e) vemos a dependência do potencial de superfície com a largura média das fitas, para monocamadas (quadrados pretos) e bicamadas (círculos vermelhos). (f) Resposta magnética das fitas ($|\Delta\omega|$) em função de sua largura para três magnetizações distintas da ponta: B1(\uparrow), B2(\downarrow) e B3(\rightarrow).

8.2.2. Criação de Defeitos em Grafeno

Neste trabalho utilizamos uma ponta de AFM, com alta constante elástica, para criação controlada de defeitos em grafeno. O objetivo inicial era identificar as condições de campo elétrico e força (mínimas) necessárias para a criação dos defeitos e verificar como esses dois parâmetros influenciariam no processo. A caracterização estrutural dos defeitos foi feita por Espectroscopia Raman. A figura 2(a) mostra a imagem topográfica (AFM) de um floco de grafeno onde foram feitos vários furos em condições diferentes. Em (b) e (c) temos os respectivos mapas Raman das bandas G e D.

8.2.3. Estudo de propriedades elétricas de MoS₂

Medidas de EFM também foram realizadas em amostras de dissulfeto de molibdênio. Os resultados mostraram que, aparentemente, este material apresenta uma resposta anômala de polarização dependente da direção do campo elétrico aplicado pela ponta, conforme mostrado na figura 3. O efeito parece existir apenas em monocamadas,

mas novos experimentos precisarão ser feitos para a correta interpretação desses resultados.

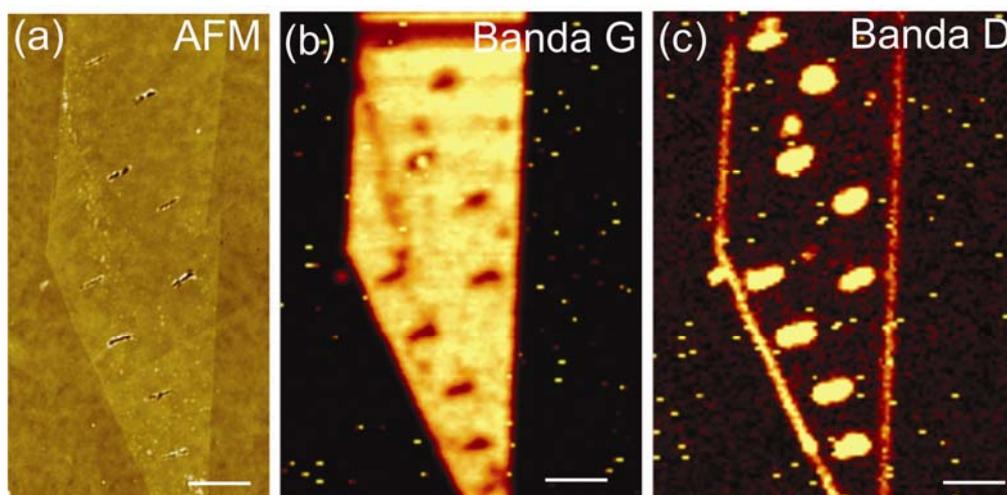


Figura 2. (a) AFM de um floco de grafeno com defeitos criados pela ponta. As linhas de defeitos foram feitas em diferentes condições de campo elétrico e força. (b) Mapa Raman da banda G. (c) Mapa Raman da banda D (associada a defeitos) do mesmo floco de grafeno. A barra de escala em todas as imagens é de $1\mu\text{m}^*$.

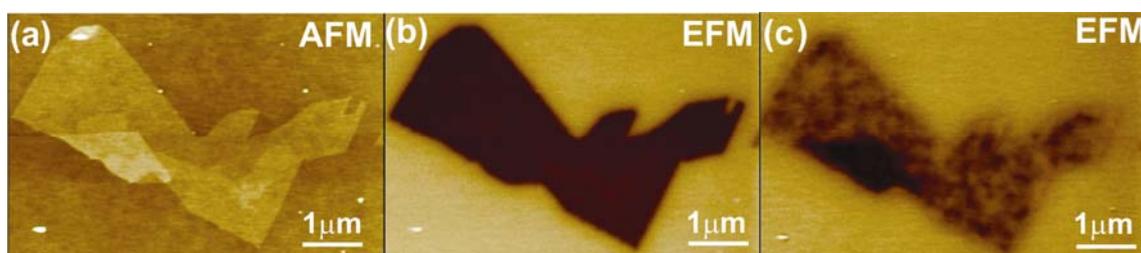


Figura 3. (a) AFM de uma monocamada de dissulfeto de molibdênio. (b) Medida de polarização do floco com uma tensão positiva ($V_{EFM}=+6V$). (c) Medida de polarização do floco com tensão negativa ($V_{EFM}=-6V$). Esse resultado mostra um comportamento anômalo dependente da direção do campo elétrico.

*As medidas Raman foram realizadas no Inmetro com a ajuda do pesquisador Benjamin Fragneaud.

O Método de Sader

Diversas sondas foram empregadas nos trabalhos desenvolvidos nesta tese. Para a análise quantitativa das forças envolvidas em cada processo (compressão, cisalhamento e indentação) foi necessário o cálculo da constante elástica das alavancas, pois os valores apresentados pelos fabricantes representam estatísticas referentes a um conjunto grande de sondas e não à sonda específica utilizada no experimento. Tal procedimento foi realizado com base no método de Sader [1].

Para uma alavanca retangular a constante elástica é dada pela seguinte equação [2]:

$$k = \frac{Ewt^3}{4l^3}, \quad (1)$$

onde E é o módulo de Young do material, w é a largura da alavanca, l o comprimento e t sua espessura. Dessa forma, tornou-se necessário uma caracterização dimensional da alavanca para se obter os valores de w , t e l , a qual pode ser feita com um microscópio ótico. Neste trabalho utilizamos uma amostra de calibração de 10 μ m de periodicidade para medir l e w .

A espessura, t , foi determinada através da seguinte equação [3]:

$$t = \frac{6\pi}{\sqrt{5}} \frac{\omega_0 l^2 \sqrt{\rho}}{\sqrt{E}} \quad (2)$$

onde ρ é a densidade do material da sonda e ω_0 a frequência de ressonância da alavanca. Essa frequência é medida experimentalmente pelo AFM. Os valores de ρ e E são encontrados na literatura [4].

Na figura 1 temos um esboço da sonda com a identificação de todos os parâmetros relevantes no cálculo de sua constante elástica.

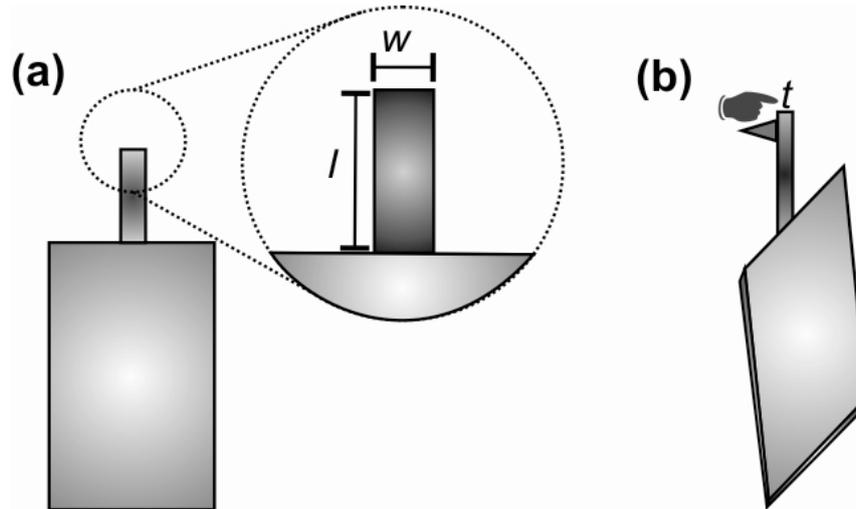


Figura 1. Desenho esquemático da uma alavanca típica de SPM e identificação dos parâmetros relevantes para o cálculo de sua constante elástica pelo método de Sader. (a) Vista de cima e (b) vista lateral.

Referências

- [1] - J. E. Sader, J. W. M. Chon, P. Mulvaney, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3967 (1999).
- [2] - O. Wolter, Th. Bayer, J. Greschner, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**, 1353 (1991).
- [3] - O. Marti, M. Amrein, *STM and SFM in Biology*, Academic Press, 19 (1993).
- [4] - D. R. Lide, *CRC handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 84th, USA (2003-2004).

Estimativa da Carga Injetada no Nanotubo

A densidade de carga injetada em um nanotubo de carbono de comprimento L pode ser estimada de imagens de EFM através de um modelo simples [1]. Considere o campo elétrico de um fio infinitamente longo, em um ponto P conforme mostrado na figura 1.

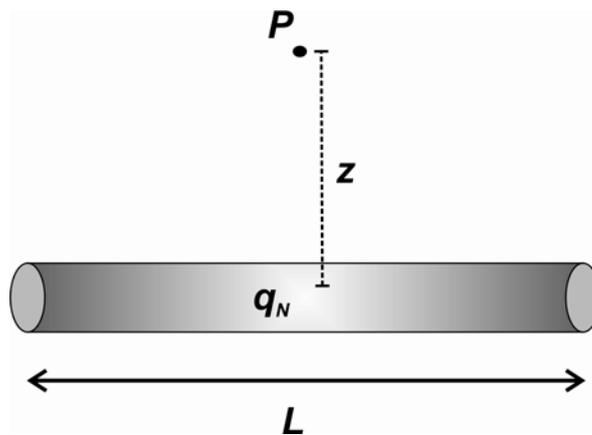


Figura 1. Desenho esquemático de um fio infinitamente longo e uniformemente carregado.

Sendo a carga uniformemente distribuída no tubo (q_N) podemos escrever:

$$\lambda = \frac{q_N}{L}, \quad (1)$$

e definir q' como a carga induzida na sonda:

$$q' = \frac{L_{ef} q_N}{\lambda}, \quad (2)$$

onde L_{ef} é um comprimento efetivo de interação sonda-nanotubo [1].

Sabemos que o campo elétrico em um ponto localizado a uma distância z de um fio infinitamente longo, com densidade de carga λ por unidade de comprimento é dado por:

$$\vec{E} = \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \frac{\lambda}{z}. \quad (3)$$

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

$$\vec{F} = q' \vec{E}. \quad (4)$$

Levando (1), (2) e (3) em (4) temos:

$$F = \frac{L_{ef}q_N^2}{2\pi\epsilon_0L^2z}. \quad (5)$$

Derivando essa expressão obtemos

$$F' = \frac{\partial F}{\partial z} = \frac{L_{ef}q_N^2}{2\pi\epsilon_0L^2z^2}. \quad (6)$$

Da equação geral para o EFM sabemos que:

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

Substituindo (6) em (7) podemos escrever:

$$q_N = \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0kL^2z^2\Delta\omega}{\omega_0L_{ef}}}, \quad (8)$$

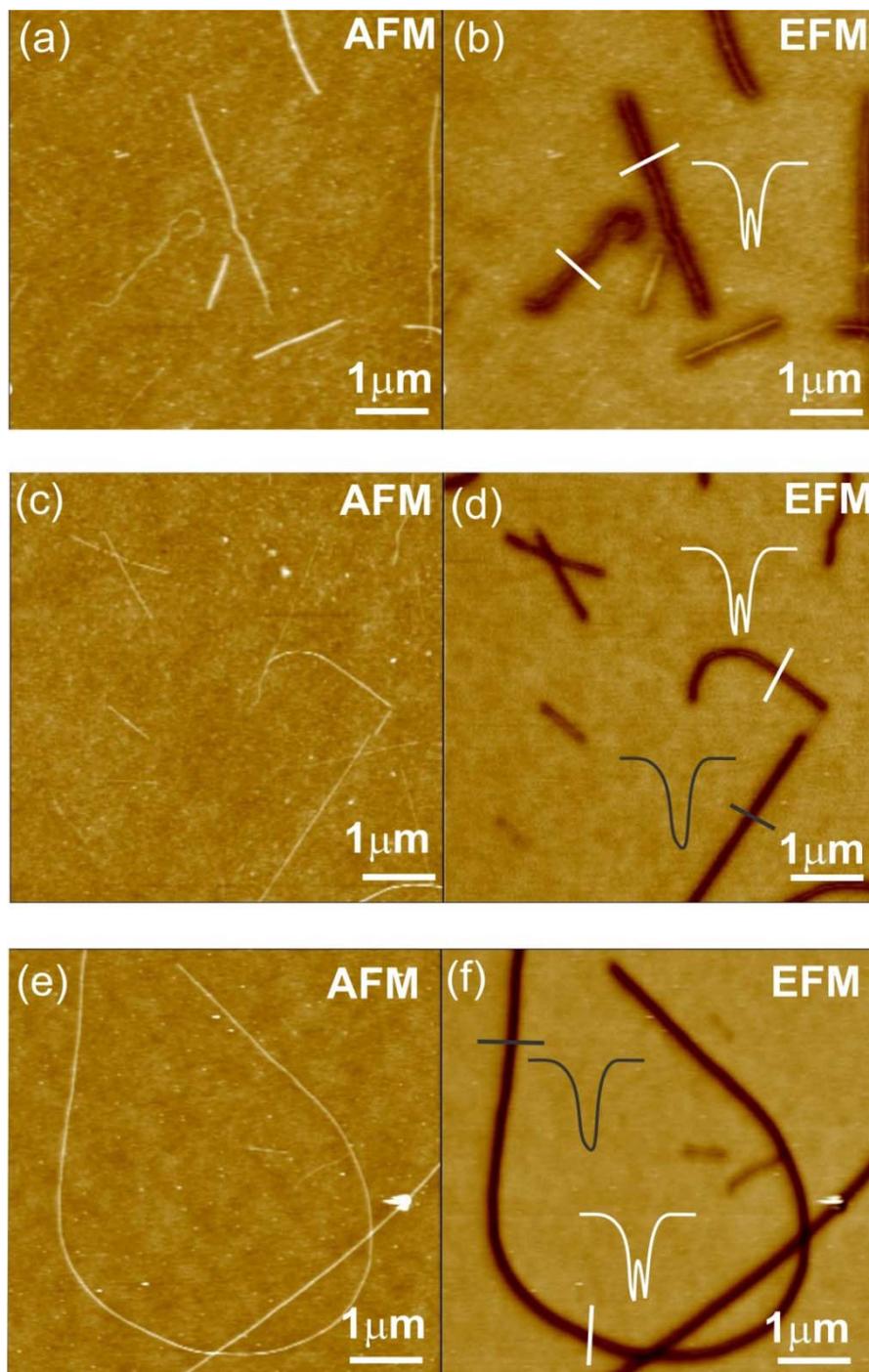
onde k é a constante de mola da alavanca, z é a altura em que sonda faz a imagem de EFM, $\Delta\omega$ é o deslocamento de frequência medido nas imagens e ω_0 a frequência natural de oscilação da alavanca.

Referência

[1] - A. P. M. Barboza, “*Caracterização Elétrica de nanotubos de Carbono por EFM*”, Dissertação de Mestrado/UFMG (2008)

EFM em nanotubos de carbono

As imagens na figura 1 a seguir são medidas de microscopia de força elétrica (EFM) em nanotubos de carbono de parede simples crescidos em diferentes substratos. Podemos observar a existência dos dois perfis (tipo V e W) descritos no Capítulo 4.



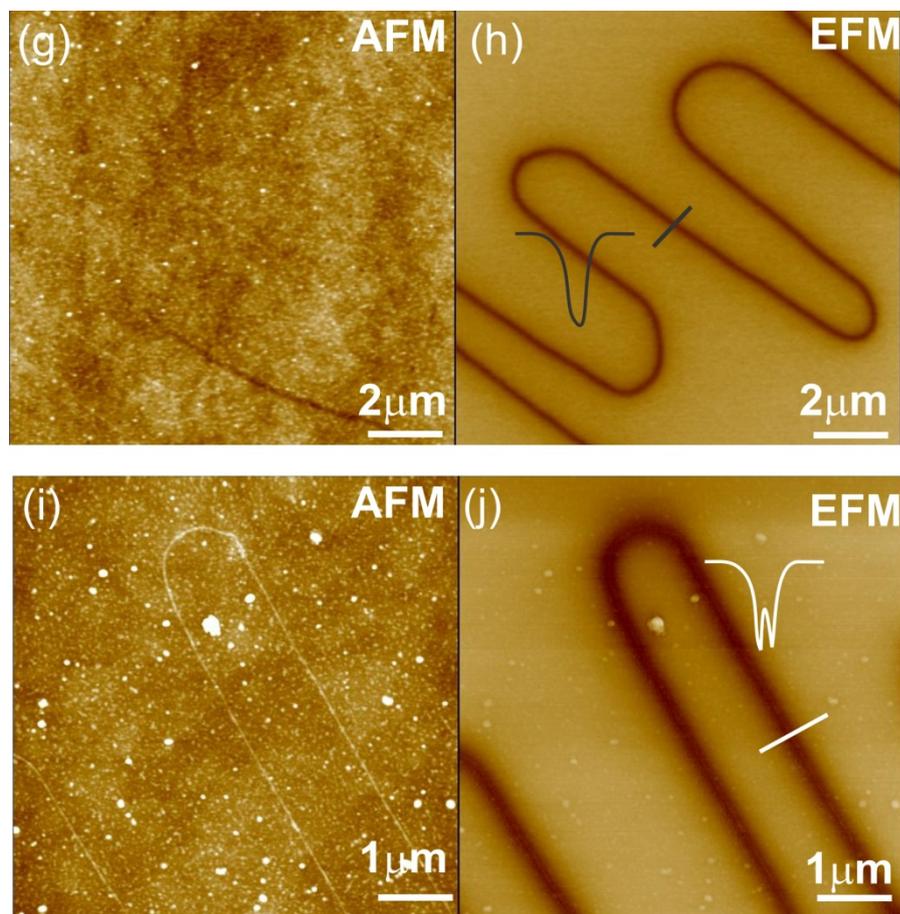


Figura1. Medidas de AFM e EFM de diferentes nanotubos de carbono, mostrando a presença dos perfis: “tipo V” e “tipo W”. (a-f) Nanotubos crescidos em amostras de silício recobertas por 100nm de SiOx. De (g-j) imagens de nanotubos em forma de serpentina [1] depositados sobre um substrato de quartzo para: (g-h) uma serpentina metálica (perfil V) e (i-j) uma serpentina semicondutora (perfil W). Os cortes (linhas pretas e brancas) são representações dos perfis nos nanotubos indicados. $V_{EFM}=-8V$ e $z=50nm$ em todas as imagens.

Referência

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

Lista de Publicações

- A. P. M. Barboza, H. Chacham, B. R. A. Neves, “Universal Response of Single-Wall Carbon Nanotubes to Radial Compression” *Phys. Rev. Lett.* **102**, 025501 (2009).
- A. P. M. Barboza, A. P. Gomes, H. Chacham, B. R. A. Neves, “Probing electric characteristics and sorting out metallic from semiconducting carbon nanotubes” *Carbon*, **48**, 3287 (2010).
- J. S. Soares, A. P. M. Barboza, P. T Araújo, N. M. Barbosa Neto, D. Nakabayashi, N. Shadmi, T. S. Yarden, A. Ismach, N. Geblinger, E. Joselevich, C. Vilani, L. G. Cançado, L. Novotny, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, B. R. A. Neves, M. S. C. Mazzoni, A. Jorio, “Modulating the Electronic Properties along Carbon Nanotubes via Tube-Substrate Interaction” *Nano Lett.*, **10**, 5043 (2010).
- A. P. M. Barboza, M. H. D. Guimarães, D. V. P. Massote, L. C. Campos, N. M. Barbosa Neto, L. G. Cançado, R. G. Lacerda, H. Chacham, M. S. C. Mazzoni, B. R. A. Neves, “Room-temperature compression-induced diamondization of few-layer graphene” *Adv. Materials* **23**, 3014 (2011).
- A. P. M. Barboza, S. S. Carara, R. J. C. Batista, H. Chacham, B. R. A. Neves, “Controlling the Electrical Behavior of Semiconducting Carbon Nanotubes via Tube Contact” *Small* **8(2)**, 220 (2012).
- A. P. M. Barboza, C. K. Oliveira, E. H. Martins Ferreira, B. S. Archanjo, H. Chacham, B. R. A. Neves, “Dynamic negative compressibility of few-layer graphene, h-BN and MoS₂” *NanoLetters* DOI: 10.1021/nl300183e (2012).