

**Estudo da Injeção de Carga em
Nanotubos de Carbono por
Microscopia de Força Elétrica**

Ana Paula Moreira Barboza

29 de fevereiro de 2008

Estudo da Injeção de Carga em Nanotubos de Carbono por Microscopia de Força Elétrica

Ana Paula Moreira Barboza

Orientador: Prof. Bernardo Ruegger Almeida Neves

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do grau de MESTRE EM FÍSICA

Fevereiro de 2008

*"Penso e penso durante meses e anos e por vezes
em noventa e nove vezes a conclusão é errada.
No entanto, acredito que à centésima acerto."
Albert Einstein*

Agradecimentos

A Deus, diante de quem me faltam as palavras;

Ao professor Bernardo R. A. Neves, pela confiança, paciência, organização e disponibilidade com as quais conduziu essa orientação. Pelas discussões e conhecimentos ensinados;

Aos meus pais, Euzébio e Tereza, pela compreensão e apoio independente das circunstâncias. Pelos sábios conselhos e ensinamentos. Aos meus irmãos: Gustavo e Carlos, pelo incentivo e a minha família pelas torcidas e comemorações;

Ao professor Adir Garcia Reis, por ter me ensinado, no colégio, que a Física é uma ciência bela e intrigante; pelo exemplo, pelas conversas e incentivo que foram fundamentais e muito contribuíram para que eu chegasse até aqui;

Aos amigos do Laboratório de Nanoscopia: Bráulio, Elisângela (por ter me ensinado, com muita paciência, a operar o AFM), Giselle, Guilherme, Letícia, Lino, Mariana e Samuel, pelo dia-a-dia de amizade, compreensão e apoio;

Aos amigos: Além-Mar, Caio, Camilla, Daniel, Joice, Leonardo Gabriel, Leonardo Guilen, Letícia, Lucas, Luíza, Maria Clara e Wendell pela amizade, pelas horas de estudos e pela agradável convivência desde os tempos da graduação;

Ao professor André Ferlauto, pelas amostras com as quais trabalhei e ao professor Rodrigo, pela disponibilidade e atenção;

Aos professores Marcos Pimenta e Ado Jório, pelo interesse em colaborar com este projeto. Pela disponibilização do Laboratório de Espectroscopia Raman para realização das medidas;

Ao pessoal do Raman: Ana Paula, pela incansável perseverança e boa vontade, pelos dias e noites em busca de uns “RBMs” que foram absolutamente importantes para o meu trabalho; Daniela, Leandro e Paulo pela ajuda e amizade;

Aos professores Mário Sérgio e Hélio Chacham pelas discussões e colaboração teórica que permitiu-nos uma comprovação experimental inédita no estudo dos nanotubos;

À Ivone, Livia, Leonardo Campos, Juliana, Henrique, Ive, Marcos, Rosa, Débora, Blanda, e todos que, direta ou indiretamente, colaboraram, seja com uma amostra, um exercício ou simplesmente com um sorriso;

À Ludmila, pelas aulas de violino, muito parecidas com as aulas de física (tanto na beleza quanto nas dificuldades), pelo incentivo e compreensão;

Aos professores e funcionários do Departamento de Física da UFMG que contribuíram para o meu crescimento acadêmico;

Aos professores, funcionários e amigos da Escola Estadual Ordem e Progresso, fundamentais na minha formação;

À UFMG, pela infra-estrutura e ao CNPq, pelo financiamento da minha bolsa de estudos.

Sumário

Resumo

Abstract

Introdução1

Capítulo I – Nanotubos de Carbono & Técnicas Experimentais: Microscopia de Varredura por Sonda e Espectroscopia Raman.....5

I-1. Nanotubos de Carbono.....6

I-1.1. Principais técnicas de Crescimento de Nanotubos de Carbono.....9

I-2. O Microscópio de Varredura por Sonda9

I-2.1. Microscopia de Força Atômica (AFM).....11

I-2.1.1. Modo Contato13

I-2.1.2. Modo Não-Contato14

I-2.1.3. Modo Contato Intermitente15

I-2.2. Microscopia de Força Elétrica (EFM).....16

I-2.3. Espectroscopia de Força21

I-3. Espectroscopia Raman.....23

I-3.1. O Efeito Raman Ressonante.....24

I-3.2. Espectroscopia Raman em Nanotubos de Carbono.....25

I-3.3. O Modo de Respiração Radial.....26

I-3.4. Diagramas de Dispersão Eletrônica para os Nanotubos.....26

I-4. Conclusões do Capítulo I27

I-5. Referências do Capítulo I27

Capítulo II – Processos de Carga, Detecção e Descarga em Nanotubos de Carbono por EFM.....30

II-1. O Processo de Injeção de Carga.....31

II-2. Detalhes Experimentais.....34

II-2.1. Preparação de Amostras.....	34
II-2.2 Procedimentos de injeção de carga.....	34
II-3. Resultados e Discussões	35
II-3.1. Otimização dos parâmetros relevantes nos processos de Carga e Descarga dos Nanotubos de Carbono.....	35
II-3.2. Descarga lenta dos Nanotubos de Carbono.....	41
II-3.3. Descarga abrupta em Nanotubos de Carbono.....	42
II-3.4. Detecção da Carga nos Nanotubos.....	44
II-4. Conclusões do Capítulo II	48
II-5. Referências do Capítulo II	49
Capítulo III – Transição Semicondutor - Metal induzida por Deformação Radial do Nanotubo.....	50
III-1. O Caráter Metálico ou Semicondutor do Nanotubo.....	51
III-2. Detalhes Experimentais.....	51
III-2.1. Indexação dos Nanotubos com Espectroscopia Raman	51
III-2.2. Processo de injeção de carga.....	53
III-3. Estimativa da quantidade de carga injetada no Nanotubo.....	55
III-4. Transição Semicondutor – Metal via deformação.....	57
III-4.1. Deformação do Nanotubo <i>via</i> Controle de Força.....	60
III-4.1.1. Diâmetro.....	60
III-4.1.2. Estrutura de Bandas.....	62
III-4.2. Determinação da tensão utilizada no experimento de transição.....	63
III-4.2.1 Modelo Fenomenológico da Curva V_{inj} <i>versus</i> λ	66
III-4.3. O Experimento de Transição.....	68
III-4.4. Medida de Transição em outros Nanotubos.....	70
III-5. Conclusões do Capítulo III.....	72
III-6. Referências do Capítulo III.....	73
Conclusões Finais e Perspectivas.....	75

Resumo

Neste trabalho, serão apresentados os resultados obtidos no Laboratório de Nanoscopia e no Laboratório de Espectroscopia Raman – DF/UFMG a respeito das propriedades elétricas de nanotubos de carbono de parede simples - CNT investigados por injeção de carga, Microscopia de Força Elétrica (EFM), Espectroscopia Raman e cálculos por primeiros princípios. As injeções de carga foram realizadas pressionando um dado nanotubo com a ponta de EFM com respeito ao substrato. A transferência de carga foi, então, caracterizada por EFM, através de um mapeamento da distribuição espacial de cargas e campo elétrico em escala nanométrica ao longo do nanotubo. Adicionalmente, empregamos a técnica de Espectroscopia Raman, capaz de distinguir o caráter metálico ou semicondutor dos nanotubos isolados, antes da realização dos experimentos. O resultado mais interessante foi obtido em experimentos de força. Enquanto em um nanotubo metálico o sinal elétrico possui uma pequena dependência com a força aplicada durante a injeção, nanotubos semicondutores apresentam um comportamento diferente: abaixo de um certo limiar de força, não é possível realizar a injeção de carga, mas acima desse limiar, a injeção cresce rapidamente até atingir a densidade de carga de um nanotubo metálico. Os resultados experimentais concordaram quantitativamente com cálculos por primeiros princípios, os quais mostram que a injeção de carga em nanotubos semicondutores, para baixas diferenças de potencial, é dependente da força que produz a deformação do tubo. A densidade máxima de carga satura quando a força aplicada induz, por causa da deformação, uma transição local semicondutor-metal.

Abstract

This work shows results obtained in the *Laboratório de Nanoscopia* and the *Laboratório de Espectroscopia Raman* – DF/UFMG regarding electric properties of conducting and semiconducting single-wall carbon nanotubes - CNT investigated by charge injection, Electric Force Microscopy (EFM), Raman Spectroscopy and *ab initio* calculations. Charge injection is achieved by pressing a given nanotube with the EFM tip biased with respect to the sample substrate. Then, the resulting charge transfer along the nanotube is characterized by EFM, mapping the spatial distribution of electric field and charges at the nanometer scale. The concomitant use of Resonant Raman Spectroscopy techniques enabled the assessment of the conducting character (metallic or semiconductor) of each individual CNT prior to the charging experiment. The most striking effect was observed during force experiments. While charge injection in metallic CNT shows a small dependence on the applied tip force, semiconducting CNT present a different behavior: below a certain force threshold, there is no charge injection; then, above it, charge injection grows rapidly with applied force and finally achieves the same charge density of a metallic CNT above a given tip force. Such experimental result agrees quantitatively with *ab initio* calculations which show that charge injection in semiconducting CNT, for low tip bias, depends on the force-induced deformation of the CNT. The maximum charge injection is achieved when the applied force induces a local semiconductor-metal transition due to its deformation.

Introdução

O carbono é um dos mais importantes elementos químicos da natureza e o que forma um grande número de estruturas distintas. O átomo de carbono possui quatro elétrons na camada de valência que podem se organizar de maneiras diferentes para formar ligações covalentes dando origem, às três diferentes hibridizações: sp , sp^2 e sp^3 mostradas na figura I-1 [1].

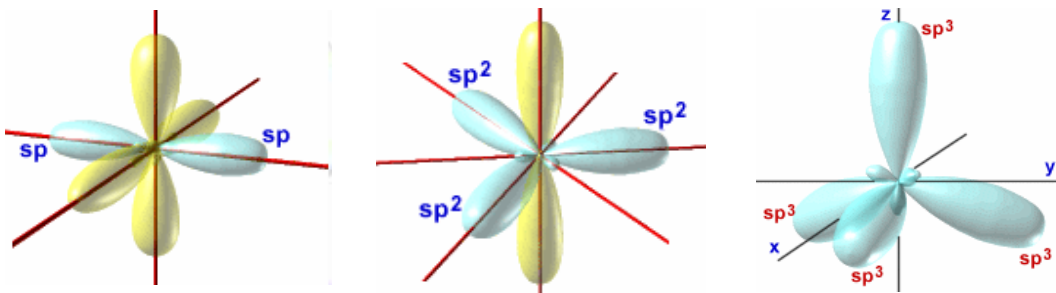


Figura I-1. Representação esquemática das possíveis hibridizações do átomo de carbono [1].

Essas hibridizações dão origem às diferentes formas de carbono. 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, o que dá ao diamante uma estrutura cúbica. No grafite a hibridização é sp^2 , na qual o átomo de carbono forma três fortes ligações covalentes σ , no plano, e uma ligação fraca π , fora do plano.

Em 1985 foi feita a primeira observação experimental do fulereno C_{60} que têm a estrutura de um icosaedro truncado formado por 12 pentágonos e 20 hexágonos. São estruturas 0-dimensional. Pouco depois da descoberta dos fulerenos, em 1991, S. Iijima demonstrou a existência de outra família de formas elementares de carbono, os nanotubos [2]. Dois anos depois, foi confirmada a existência de nanotubos de única camada: SWNT (*Single - Wall Nanotubes*). Tais tubos, por suas propriedades físicas singulares, despertaram grande interesse na comunidade científica.

Por possuírem diâmetros muito menores que o comprimento de onda da luz visível, os nanotubos não podem ser vistos isoladamente, no microscópio ótico de campo distante. Em grande quantidade, se unem uns aos outros, formando feixes que se enovelam em um material que, observado a olho nu, tem o aspecto de fuligem; de fato, podem ser considerados como um tipo especial de fuligem. Para se ter uma idéia do tamanho de um

nanotubo, cujo diâmetro pode ser da ordem de 1 nm, um fio de cabelo humano tem ~ 80.000 nm de largura. Na figura I-2 (a) vemos alguns tipos possíveis de tubos. Uma outra comparação que dá uma idéia da escala é a relação entre o planeta terra, uma bola de futebol e uma molécula de carbono 60 (fulereno). A terra é aproximadamente cem milhões de vezes maior que uma bola de futebol, que é aproximadamente cem milhões de vezes maior que um molécula de fulereno [3] (figura I-2 (b)).

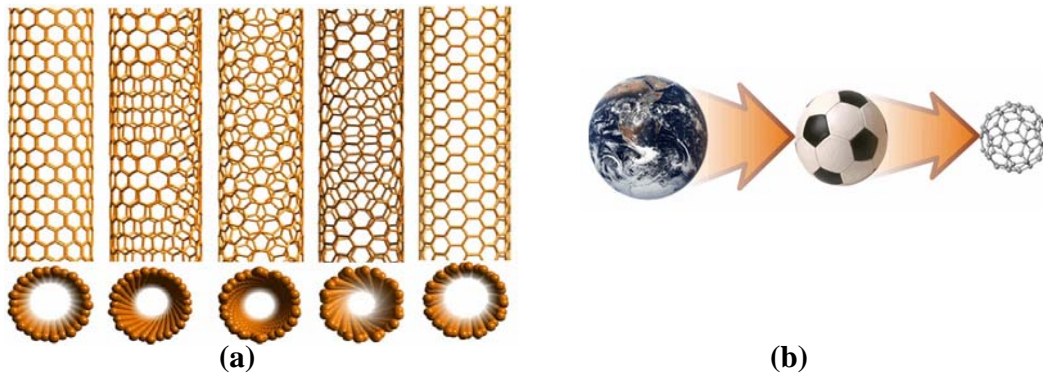


Figura I-2. (a) SWNTs de diferentes quiralidades [4] e (b) A molécula de C_{60} : um fulereno que tem o aspecto semelhante ao da Terra ou de uma bola de futebol. [3].

São conhecidos alguns métodos de produção de nanotubos e as amostras precisam ser caracterizadas, para se obter informações sobre seu grau de pureza, ordenamento, distribuição de diâmetros, entre outras propriedades. Uma das técnicas utilizadas para isso é o espalhamento Raman cujo nome é uma homenagem ao físico indiano Chandrasekhara Raman, que descobriu, em 1928, o efeito em que se baseia essa técnica. Nela, um feixe de luz incide sobre a amostra e observa-se a luz que é espalhada. A diferença de energia entre os fótons incidentes e os que são espalhados pela amostra fornece informações sobre sua estrutura atômica. Um dos desenvolvimentos mais recentes e importantes nessa área, está na possibilidade de se fazer medidas de espalhamento Raman em um único nanotubo [5]. Dessa forma, é possível determinar a geometria específica de apenas um tubo e verificar, por exemplo, se ele se comporta como um metal ou semicondutor em relação à condução de eletricidade. A determinação dessa geometria é essencial para a eventual utilização desses nanotubos individuais em aplicações comerciais, como por exemplo, em dispositivos eletrônicos.

Outra técnica bastante importante na caracterização de nanotubos é a Microscopia de Varredura por Sonda (SPM - *Scanning Probe Microscopy*) e suas variantes, com as quais é

possível observar e manipular essas nanoestruturas com precisão nanométrica [6-9]. Destaque à Microscopia de Força Atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*) e à Microscopia de Força Elétrica (EFM - *Electric Force Microscopy*) que vêm sendo utilizadas para caracterizar morfológica e eletricamente os nanotubos. Os primeiros experimentos foram realizados recentemente [10-11].

O objetivo preliminar deste trabalho é implementar o processo de injeção de carga em SWNTs, otimizando parâmetros necessários à sua realização como: tensão aplicada entre a sonda e o nanotubo, tempo de aplicação e força sonda-nanotubo durante o processo de carga. Vislumbramos que o conhecimento dessas informações pode tornar mais consciente o estudo de nanotubos bem como de sua aplicabilidade na confecção de dispositivos e circuitos em escala nanométrica.

O presente trabalho será distribuído em três capítulos. O capítulo I apresenta uma descrição a respeito das características e principais técnicas de produção do material estudado: os Nanotubos de Carbono. Segue-se a isso, a introdução ao princípio de funcionamento das técnicas de SPM dando ênfase às técnicas de AFM/EFM e de Espectroscopia de Força. Trataremos da Espectroscopia Raman, também empregada nos experimentos. No capítulo II há uma abordagem geral dos processos de carga e descarga em nanotubos de carbono, partindo de uma rápida revisão bibliográfica. As técnicas de EFM/AFM, descritas no capítulo I, são utilizadas para carregar, analisar eletricamente os nanotubos e fazer imagens topográficas dos mesmos. Discutiremos a influência da umidade relativa do ar e da qualidade do óxido, sobre o qual os nanotubos são crescidos ou depositados, nos processos de carga e descarga. No capítulo III será demonstrada, pela primeira vez, a transição semicondutor-metal em SWNTs, prevista teoricamente há alguns anos e provocada por sua deformação radial. Utilizamos a técnica de Espectroscopia de Força durante o procedimento de injeção de carga e compressão do tubo. Finalmente, conclusões gerais e estudos posteriores estarão propostos. Em cada capítulo serão feitas as discussões cabíveis e vale ressaltar que este trabalho abre um grande número de questionamentos, referentes ao comportamento elétrico e mecânico dos nanotubos que, até então, não foram respondidos, apesar de inúmeros grupos se dedicarem à aplicabilidade desses nanomateriais em ciência e tecnologia.

A capacidade de modelar e modificar sistemas e a análise preliminar em busca de um diagnóstico mais conciso do problema leva ao amadurecimento das técnicas seminais nele envolvidas. A pesquisa experimental permite-nos a investigação de fenômenos, em busca de relações causa-efeito, e suas possíveis quantificações que, comparadas com a teoria, orientam novos estudos. Explorando fatos naturais, buscamos sua adequação à tecnologia em um processo que leva à construção de mentes mais bem preparadas para avaliar criticamente as dificuldades existentes. Portanto, por se tratar de um enfoque analítico envolvendo conhecimento e metodologia de amplo espectro de aplicação, é de suma relevância entender, corretamente, propriedades elétricas e mecânicas dessas nanoestruturas quando submetidas à força e/ou a um campo elétrico estritamente localizados.

Referências

- [1] – Fantini C. L., *Investigação Micro-Raman de Nanotubos Alinhados* (Dissertação de Mestrado) Departamento de Física - UFMG (2001).
- [2] - Iijima S. *Nature* **354**, 56 (1991).
- [3] - Departamento de Engenharia Elétrica. Puc - Rio, 2007. Disponível em: <<http://www.ica.ele.puc-rio.br/nanotech>>. Acesso em 16 de Janeiro de 2008.
- [4] – Instituto de Física. Universidad Nacional Autoonoma de México, 2006. Disponível em <<http://www.fisica.unam.mx/cecilia>>. Acesso em 28 de Janeiro de 2008.
- [5] - A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Review Letters* **86**(6), 1118 (2001).
- [6] - S. Kramer, R.R. Fuierer and C.B. Gorman, *Chemical Reviews* **103**, 4367 (2003).
- [7] - R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [8] - S. Hecht, *Angew. Chemistry International*, Ed. **42**, 24 (2003).
- [9] - G. S. McCarty, P. S. Weiss, *Chemical Review* **99**, 1983 (1999).
- [10] - M. Paillet, P. Poncharal, A. Zahab, *Physical Review Letters* **94**, 186801 (2005).
- [11] - M. Zdrojek, T. Mélin, H. Diesinger, D. Stiévenard, W. Gebicki, L. Adamowic, *Journal of Applied Physics* **100**,114326, 2006.

Capítulo I

Nanotubos de Carbono & Técnicas Experimentais: Microscopia de Varredura por Sonda e Espectroscopia Raman

A compreensão da estrutura básica de que é composta a matéria têm-se apresentado ao longo do tempo como um desafio aos estudiosos. A partir do momento em que se entende tal estrutura, é possível compreender suas propriedades e induzir, de forma controlada, mudanças capazes de aumentar sua aplicabilidade.

Novas tecnologias geralmente seguem um padrão previsível de desenvolvimento e aceitação desde a ciência básica, para a ciência aplicada e engenharia, daí para os processos de manufatura e controle de produção. Poucos materiais foram e, continuam sendo o cerne de tantas pesquisas como os nanotubos de carbono. Descobertos há pouco mais de 10 anos, eles possuem propriedades elétricas e mecânicas que os tornam um dos materiais mais promissores hoje estudados, com aplicações em, virtualmente, todas as áreas.

Mas, antes disso, essas minúsculas estruturas de carbono devem ser melhor compreendidas. Só assim será possível torná-los disponíveis em quantidades comerciais e a preços razoáveis. Hoje essa informação tornou-se essencial no desenvolvimento de novos produtos e processos para as indústrias de polímeros, biotecnologia, farmacêutica, semicondutores e de armazenamento de informações.

Os Microscópios têm sido fundamentais na abertura de novas fronteiras no estudo desses materiais. Com o advento da microscopia eletrônica aprofundou-se o entendimento de estruturas com métodos de visualização baseados em feixes de íons ou de elétrons.

O STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) foi inventado por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, da IBM de Zurich [1], em 1981 e foi o primeiro instrumento capaz de gerar imagens reais de superfícies com resolução atômica. Em 1986 os inventores ganharam, por ele, o Prêmio Nobel de Física. A invenção e o desenvolvimento da Microscopia de Varredura por Sonda (SPM - *Scanning Probe Microscopy*) possibilitaram a obtenção de

imagens da matéria na escala atômica, abrindo perspectivas sobre várias frentes de pesquisas.

Adiciona-se a isso a espectroscopia Raman, que é uma ferramenta experimental essencial no estudo das propriedades dos nanotubos de carbono. Através dela, é possível investigar espectros vibracionais e também a estrutura eletrônica desses materiais. Descoberta em 1928 por C.V. Raman, trata-se de uma técnica analítica cujos resultados são bastante precisos.

Este capítulo será dividido em duas partes. Na primeira, é feita uma apresentação do material estudado e dos principais métodos empregados em sua produção. A segunda parte trata do princípio de funcionamento das técnicas utilizadas: Microscopia de Força Atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*), Microscopia de Força Elétrica (EFM - *Electric Force Microscopy*) e Espectroscopia de Força (técnicas de SPM) além da Espectroscopia Raman.

I-1. Nanotubos de Carbono

Nanotubos possuem propriedades físicas singulares: alta resistência mecânica [2], fotoluminescência [3,4], espectros Raman Ressonante intensos [5] e condução balística [6]. A capacidade dos nanotubos de interagirem com várias moléculas e o fato dessa interação modificar suas propriedades físicas faz com que possam, também, ser usados como sensores químicos [7].

Os nanotubos são constituídos de uma folha de grafeno enrolada com diâmetros que variam entre 0.7 e 50 nm, aproximadamente. Podem ser ainda, constituídos de duas ou mais folhas, formando tubos concêntricos (MWCNT - *Multi-Wall Carbon Nanotubes*) conforme mostra a figura I-1. Descreveremos, aqui, apenas a estrutura de nanotubos de parede simples.

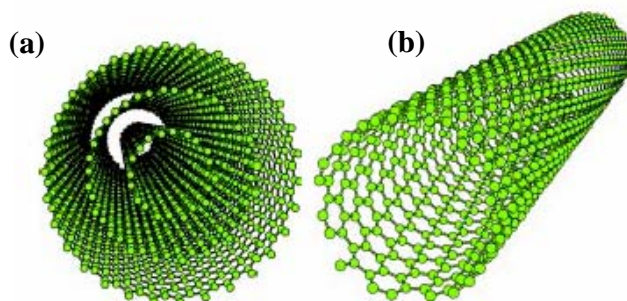


Figura I-1. Tipos de nanotubos existentes (a) MWCNT e (b) SWCNT [8]

A figura I-2 mostra esquematicamente as possíveis maneiras de enrolar a folha de grafeno para se obter diferentes tipos de SWNTs.

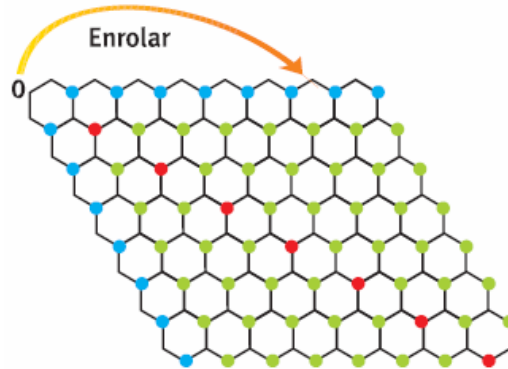


Figura I-2. A geometria de um nanotubo pode ser visualizada como um enrolamento de uma folha de grafeno. Os tipos de nanotubos existentes são definidos conforme a maneira de enrolar essa folha [8].

Para formar um nanotubo, basta unir um dos átomos de carbono – indicado como ‘0’ na figura I-2, a qualquer outro átomo colorido. Unindo-se ‘0’ a qualquer um dos átomos azuis, obtém-se um nanotubo ‘ziguezague’. Por outro lado, unindo-se ‘0’ a qualquer um dos átomos vermelhos, obtém-se um nanotubo ‘armchair’. Finalmente, unindo-se o átomo ‘0’ a qualquer um dos átomos verdes, obtém-se um nanotubo quiral. Essa é a denominação genérica para aqueles que não são nem ‘ziguezague’ e nem ‘armchair’.

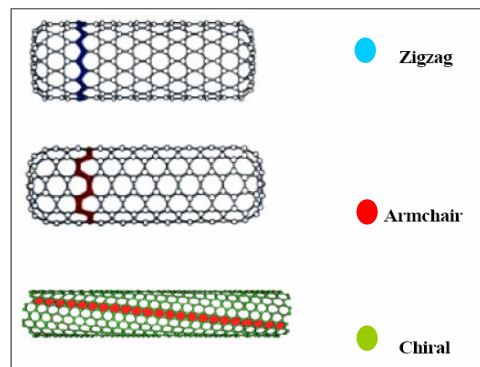


Figura I-3. Os tipos de nanotubos definidos conforme o enrolamento da folha de grafeno.

Estudos previram que os nanotubos poderiam ser metálicos ou semicondutores, dependendo de diferenças muito sutis na maneira como são espiralados [9]. Assim, nanotubos ‘armchair’, agiriam como metais e tubos ‘ziguezague’ e ‘quiral’ podem ser metálicos ou não.

A célula unitária do nanotubo de carbono é definida por um vetor quiral, \vec{C}_h , o qual, na base dos vetores unitários do grafite, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , pode ser escrito como [2]:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (n, m \text{ inteiros}, 0 \leq |m| \leq n) \quad (\text{I.1}).$$

Dessa forma, os nanotubos podem ser definidos apenas pelos índices (n, m): quando n = m, o nanotubo é ‘armchair’, se m = 0 temos um NT ‘zigzag’. Todos os outros casos correspondem a tubos ‘quirais’. Outra informação importante na descrição de nanotubos de carbono é o ângulo quiral de enrolamento da folha de grafeno (θ). Em termos dos índices (n,m) este ângulo pode ser escrito como:

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m} \quad (\text{I.2}).$$

Se $\theta = 30^\circ$ o tubo é ‘armchair’, se $\theta = 0^\circ$ o tubo é ‘zigzag’ e se $0 < \theta < 30^\circ$ o tubo é ‘quiral’. Vale salientar que a variação do ângulo à 30° se deve à simetria hexagonal do grafeno.

A densidade de estados dos nanotubos possui as chamadas singularidades de van Hove, associadas a cada sub-banda de energia [10]. Tais singularidades surgem devido à quantização dos estados eletrônicos ao longo da circunferência do tubo e apresenta picos que representam uma alta densidade de estados. Modificações nessa densidade promovem uma considerável alteração nas propriedades óticas e de transporte elétrico do tubo. A figura I-4 (a) mostra a densidade de estados eletrônicos de um nanotubo semicondutor e (b) de um nanotubo metálico. Para os nanotubos semicondutores, os estados preenchidos (orbitais π) estão localizados abaixo do nível de Fermi e existe uma lacuna de energia, *gap*, entre o primeiro estado preenchido da banda de valência e o primeiro estado vazio da banda de condução (orbitais π^*). Para os nanotubos metálicos, o nível de Fermi é ocupado e não existe lacuna de estados entre os níveis vazios e preenchidos.

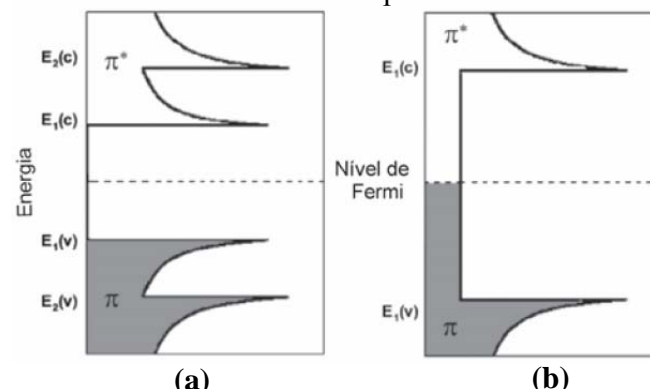


Figura I-4. Densidade de estados eletrônicos para SWNTs semicondutores (a) e metálicos (b). Os estados preenchidos (orbitais π) estão localizados abaixo do nível de Fermi e os estados vazios (orbitais π^*) acima do nível de Fermi [10].

I-1.1. Principais Técnicas de Crescimento de Nanotubos de Carbono

Uma área estratégica é composta pela síntese e purificação de nanotubos, pois a produção de boa qualidade dessas estruturas é dominada por poucos grupos no mundo. Nessa área, há esforços em andamento em diversas instituições nacionais e internacionais.

Um dos principais métodos de obtenção de nanotubos é o de descarga por arco. Nele, descargas elétricas são produzidas entre dois eletrodos de grafite. Essas correntes de alta intensidade aquecem os eletrodos e vaporizam o grafite que, em seguida, se condensa na forma de uma fuligem que contém nanotubos. Posteriormente, deve-se fazer um complicado processo de purificação, envolvendo etapas de oxidação seletiva, ataque com substâncias químicas, centrifugação, filtração, etc. O objetivo é separar os nanotubos de outras formas indesejáveis da fuligem de carbono. Há também a possibilidade de se introduzir na estrutura de um nanotubo – de forma proposital e controlada, durante o processo de síntese – algum tipo de impureza (átomos de outro elemento químico) para alterar suas propriedades. Esse processo é denominado dopagem.

Outro método de síntese de nanotubos é a deposição química da fase de vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*). Este consiste na decomposição térmica de gases que contêm carbono (metano e acetileno, por exemplo), usando um catalisador metálico (níquel, ferro, entre outros). O processo acontece em temperaturas de até 1.000°C. O catalisador é depositado sobre uma lâmina, formando um filme fino, de 1 a 50 nm de espessura. Devido às altas temperaturas, o metal (catalisador) se aglutina em nanopartículas separadas que servem como centros de crescimento, ficando no topo ou na base do nanotubo. O tamanho da partícula define o diâmetro do tubo que será criado. É possível também combinar, em uma única estrutura, os átomos de carbono e os do catalisador metálico. Dessa forma, a amostra obtida é formada por nanotubos cujas cavidades são preenchidas pelos metais [8].

I-2. O Microscópio de Varredura por Sonda

SPM (*Scanning Probe Microscopy*) é o nome genérico de uma família de microscópios que utiliza uma sonda como forma de detecção de algumas grandezas físicas para estudar propriedades de superfícies, sendo a Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM) através da corrente de tunelamento e os Microscópios de Varredura

por Força (AFM) usados para medir muitos tipos de forças, incluindo as forças atrativas de van der Waals, forças eletrostáticas e, ainda, forças friccionais, interfaciais de líquido/sólido ou líquido/gás ou forças de contato repulsivas. Cada uma dessas técnicas possui características próprias para obtenção de imagens.

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 nano-dureza, visco-elasticidade e propriedades magnéticas e elétricas. Além da obtenção de uma variada gama de informações sobre a amostra inspecionada, a Microscopia de Varredura por Sonda permite, ainda, sua manipulação. Esta pode ser modificada física ou quimicamente, utilizando a sonda de SPM como ferramenta de modificação [11].

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 I-5 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) provê a movimentação lateral da 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).

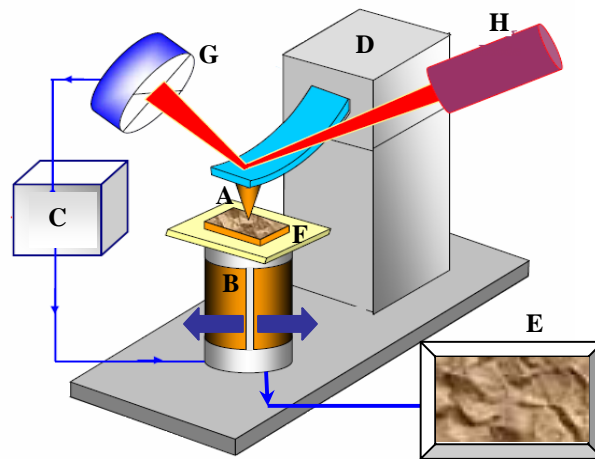


Figura I-5. Desenho esquemático dos componentes comuns a todos os Microscópios de Varredura por Sonda Mecânica. Adaptado de V. L. Mironov [12].

I-2.1. 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 na extremidade da sonda), 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 próxima 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 sonda-amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância sonda-amostra, conforme mostra a figura I-6. 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 separação 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 da força de interação sonda-amostra [13].

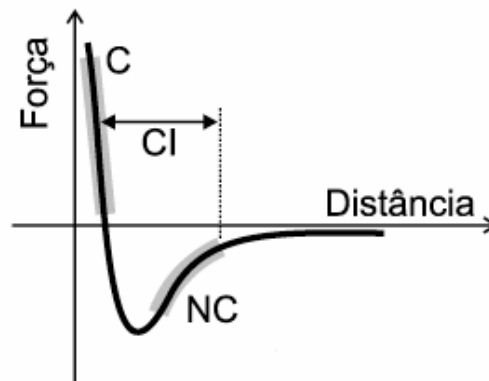


Figura I-6. Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas e sua relação com os modos de operação do AFM.

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. As regiões de interação destes modos podem ser identificadas na figura I-6. A escolha da utilização de cada modo depende das características da superfície da amostra e das propriedades que se está interessado em analisar.

A aquisição dos dados topográficos em AFM é feita gravando-se pequenas deflexões da alavanca ou variações em sua amplitude de oscilação. O sistema ótico, no caso da gravação da deflexão, mostrado na figura I-5, é alinhado de modo que o feixe emitido pelo fotodiodo é focado na alavanca e refletido no centro de um fotodetector, o qual é dividido em quatro regiões sensíveis. Duas quantidades podem ser medidas pelo sistema ótico conforme indicado na figura I-7: (a) deformação da alavanca devido à força atrativa ou forças repulsivas (F_z) e (c) torção da alavanca devida às interações sonda-amostra (F_L). Em (b) e (d) temos o deslocamento do laser (em vermelho) no fotodetector em ambos os casos.

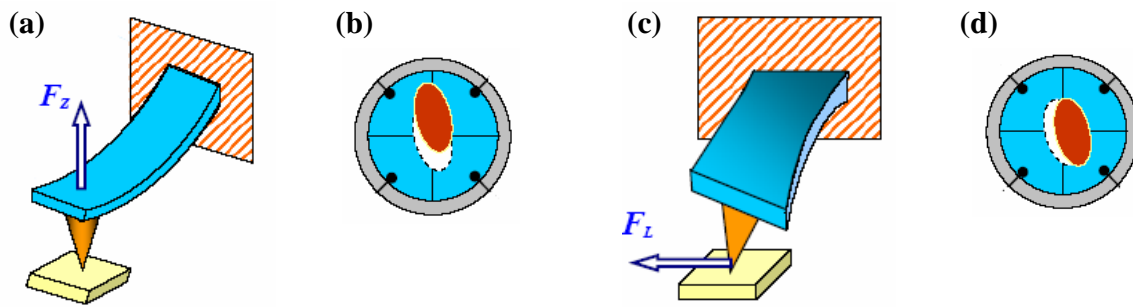


Figura I-7. Relação entre os tipos de deformação da alavanca: (a) devido a forças atrativas ou repulsivas e (c) devido à torção. (b)- (d) Mudança da posição do laser no fotodetector nos respectivos casos. Adaptado de V. L. Mironov [12].

I-2.1.1. Modo Contato

No modo contato a sonda é colocada em contato direto com a superfície e a força (atrativa ou repulsiva) agindo entre os átomos da ponta e da amostra é contrabalanceada pela força elástica produzida pela alavanca defletida. Alavancas utilizadas no modo contato têm constante elástica baixa (0.01 N/m a 1.0 N/m), permitindo a obtenção de imagens com altíssima resolução, a nível atômico, mas o atrito entre a sonda e a amostra pode danificar a superfície, caso ela seja macia, produzindo uma imagem distorcida.

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. 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. Em uma região mais alta da superfície, há um aumento da força de interação e uma deflexão da alavanca, tal que a intensidade do feixe do laser é maior na parte superior do fotodetector do que na sua parte inferior. Em uma região mais baixa da superfície, há uma diminuição da força de interação e uma nova deflexão da alavanca, agora sendo a intensidade do laser maior na parte inferior do fotodetector que na parte superior. 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 [14].

Em adição à força repulsiva, outras forças são importantes neste modo de operação: 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 ($\sim 10^{-8}$ 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 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.

I-2.1.2. Modo Não-Contato

No modo Não-Contato, a distância entre a sonda e a amostra é da ordem de 1 a 10 nm. Esse modo apresenta a vantagem de não danificar a amostra, pois em princípio não há contato físico com a sonda, porém é limitado pela dificuldade em manter um controle rigoroso da distância sonda-amostra. A superfície inspecionada deve estar livre de quaisquer contaminações e por esse motivo, é uma técnica comumente realizada em ultra-alto vácuo.

Durante a varredura no modo NC, o sistema de realimentação mantém a distância sonda-amostra constante em um regime no qual a força é atrativa. Diferentemente do modo Contato, onde se monitora a deflexão da sonda, no modo Não-Contato, o sistema monitora a frequência de ressonância ou amplitude de oscilação da alavanca.

A frequência de oscilação da sonda é próxima da frequência de ressonância da alavanca (100 kHz a 400 kHz). Nesse modo de operação utilizam-se sondas com constantes elásticas altas (20 N/m a 100 N/m), feitas geralmente de Si.

O Modo Não-Contato é apropriado para estudar amostras macias e elásticas. Neste modo as forças de interação são muito fracas ($\sim 10^{-12}$ N) e o sinal medido no fotodetector é pouco intenso o que limita a resolução da imagem.

I-2.1.3. 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 (~ 1 nm). Porém, como a movimentação é feita com a sonda no ar, a força de atrito entre a sonda e 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.

Nesta técnica, as oscilações forçadas da alavanca são excitadas próximas à frequência de ressonância com amplitudes de 10 - 100 nm. A alavanca é aproximada da superfície de modo que uma pequena oscilação da ponta mantém o contato com a amostra.

Durante a varredura, as mudanças na amplitude de oscilação da alavanca são gravadas e a interação sonda-amostra consiste de forças de van der Waals e forças elásticas, as quais são somadas durante o contato. A amplitude da oscilação da sonda é monitorada pelo fotodetector. Uma amplitude pré-definida (referência) é mantida constante pelo sistema de realimentação. Quando a sonda oscila livre da interação com a superfície ela o faz com uma amplitude tipicamente maior que 20 nm. À medida que a sonda se aproxima da superfície, a força de interação sonda-amostra leva à redução da amplitude da oscilação.

Enquanto a amostra é varrida pela sonda, a amplitude da oscilação 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 a topografia da amostra [14].

Muitas vezes, forças de longo alcance agem entre as superfícies da sonda e da amostra em adição às forças de van der Waals. Como exemplo dessas interações de longo alcance, tem-se as atrações ou repulsões eletrostáticas e as interações magnéticas. A longas distâncias essas forças são muito maiores que aquelas exercidas pela interação de van der Waals e podem contribuir para o valor total da força sonda-amostra. Longe da superfície, as interações de van der Waals decaem rapidamente. Essa diferença no decaimento é uma maneira de distinguir os dois tipos de interação. As relações descrevendo a força

experimentada pela sonda por interações elétricas e magnéticas estão descritas nas equações abaixo [15]:

$$F_{elctros} = -\frac{1}{2}(\Delta V)^2 \frac{\partial C}{\partial z} \quad (I.3)$$

e

$$F_{mag} = \Delta(m.B_{amostra}) \quad (I.4)$$

onde ΔV é a diferença de potencial entre a sonda e amostra, C é a capacitância sonda-amostra que é função da distância z (distância sonda-amostra), $B_{amostra}$ é o campo magnético emanado da superfície da amostra e m é o dipolo magnético da ponta. Sondas condutoras e/ou magnéticas são geralmente usadas para acessar campos elétricos ou magnéticos.

O próximo tópico é um tratamento mais rigoroso das interações elétricas entre a sonda e a amostra.

I-2.2. Microscopia de Força Elétrica

A técnica de Microscopia de Força Elétrica (EFM) pode ser subdividida em três regimes baseados na separação sonda-amostra: longo alcance, intermediário, e curto alcance [15].

No regime de longo alcance (distância sonda-amostra $> 10-50$ nm), somente forças eletrostáticas entre a ponta e a superfície são significantes. A ponta pode ficar estática (detecção da deflexão) ou oscilando (detecção dinâmica). A amplitude de oscilação é, geralmente, muito menor que a separação sonda-superfície, a qual permite 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, constante elástica e sensibilidade. 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 ($< 10-50$ 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 (por exemplo, esfera), 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. Como as interações de van der Waals dominam sobre as forças eletrostáticas, apenas detecção em Contato é possível. Contudo, 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 usadas para modificação mecânica ou física da superfície. Muitas técnicas de SPM usam a resposta dinâmica da sonda a uma força mecânica periódica (modos Contato ou Contato Intermitente), oscilando com a ponta ou a amostra submetidas a uma diferença de potencial ou a um campo magnético.

O sistema de medida consiste de uma sonda e uma alavanca com uma cobertura condutora. 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 a uma altura h ($>20\text{nm}$), 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 sonda-amostra. Esta interação provoca a variação da frequência ou fase da oscilação da sonda (Figura I-8).

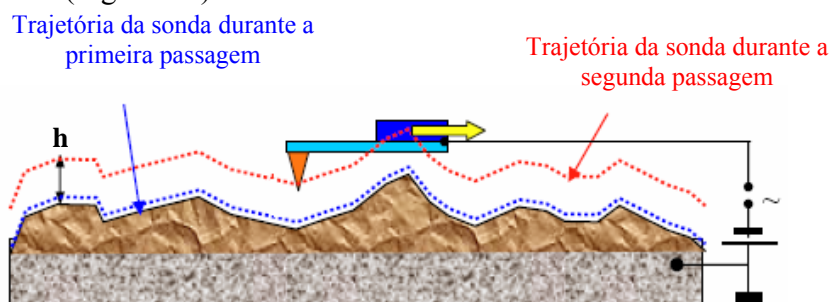


Figura I-8. Funcionamento da técnica de EFM. Adaptado de V. L. Mironov [12]

É importante ressaltar uma diferença entre a segunda varredura, na técnica de EFM, e o modo AFM Não-Contato, descrito na seção I-2.1.2. Neste último, a sonda varre a superfície da amostra a uma altura de aproximadamente 10 nm e a interação dominante é propiciada por forças de van der Waals. Já nas medidas de EFM, descrita nesta seção, a sonda varre a superfície no regime de longo alcance (distância > 20 nm), 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.

Se a sonda, cuja alavanca possui uma constante elástica k , oscila com uma frequência ω_0 sob a ação de uma força variável F , então:

$$\omega_0 = c(m)\sqrt{k}, \quad (\text{I.5})$$

que corresponde ao caso geral de $\omega_0 = \sqrt{k/m}$. Se considerarmos o efeito de um gradiente de força, $\partial F / \partial z$, atuando na direção de oscilação, o valor efetivo de k fica reduzido e ocorre uma mudança na frequência de oscilação da sonda:

$$\omega_F = c(m)\sqrt{k - \frac{\partial F}{\partial z}}. \quad (\text{I.6})$$

Assim, podemos calcular a variação produzida na frequência de oscilação da sonda, pela força variável, F :

$$\Delta\omega = \omega_F - \omega_0 = c(m)\left(\sqrt{k - \frac{\partial F}{\partial z}} - \sqrt{k}\right), \quad (\text{I.7}).$$

evidenciando o fator \sqrt{k} teremos:

$$\Delta\omega = c(m)\sqrt{k}\left(\sqrt{1 - \frac{1}{k} \frac{\partial F}{\partial z}} - 1\right). \quad (\text{I.8})$$

Se $\frac{\partial F}{\partial z} \ll k$, podemos usar uma expansão em série de Taylor ($\sqrt{1-x} \cong 1 - x/2$ para $x \ll 1$)

então:

$$\sqrt{1 - \frac{1}{k} \frac{\partial F}{\partial z}} \cong 1 - \frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z}. \quad (\text{I.9})$$

Substituindo (I.8) em (I.7) obtemos:

$$\Delta\omega = \omega_0\left(1 - \frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} - 1\right). \quad (\text{I.10}).$$

Assim, chegamos na equação fundamental para a variação de frequência de oscilação uma alavanca, oscilando sob a ação de uma força variável [12]:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} \quad (\text{I.11})$$

ou, em termos da variação da fase, $\Delta\phi$, da alavanca podemos escrever:

$$\Delta\phi = -\frac{Q}{k} \frac{\partial F}{\partial z}, \quad (\text{I.12})$$

sendo Q o fator de qualidade da sonda.

Considere uma diferença de potencial constante, V_0 , e uma variável $V_{\sim} = V_1 \text{sen}(\omega t)$ aplicada entre a sonda e a amostra. Se uma camada fina do substrato é um semiconductor ou um dielétrico, a carga na superfície produz um potencial $\phi(x,y)$ na superfície da amostra. A diferença de potencial entre ponta e amostra é dada por:

$$V = V_0 + V_1 \text{sen}(\omega t) - \phi(x, y) \quad (\text{I.13})$$

e a capacitância sonda-amostra, C, sob tensão V, armazena energia :

$$E = \frac{C(z)V^2}{2}. \quad (\text{I.14})$$

Então a força elétrica de interação ponta-amostra é:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}E \quad (\text{I.15})$$

e a componente z da força elétrica agindo na ponta é:

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{1}{2}V^2 \frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{1}{2}[V_0 - \phi(x, y) + V_1 \text{sen}(\omega t)]^2 \frac{\partial C}{\partial z} \quad (\text{I.16})$$

que pode ser escrita como:

$$F_z = -\frac{1}{2} \left\{ [V_0 - \phi(x, y)]^2 + 2[V_0 - \phi(x, y)] \text{sen}(\omega t) + \frac{1}{2}V_1^2 [1 - \cos(2\omega t)] \right\} \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (\text{I.17})$$

De I.10 segue que a força de interação é a soma de três componentes:

$$F_{z(\omega=0)} = -\frac{1}{2} \left\{ [V_0 - \phi(x, y)]^2 + \frac{1}{2}V_1^2 \right\} \frac{\partial C}{\partial z} \text{ componente que não oscila,} \quad (\text{I.18})$$

$$F_{z(\omega)} = -\{(V_0 - \varphi(x, y)) \cdot V_1 \text{sen}(\omega t)\} \frac{\partial C}{\partial z} \text{ componente que oscila em } \omega \quad (\text{I.19})$$

e

$$F_{z(2\omega)} = -\left\{\frac{1}{4} V_1^2 \cos(2\omega t)\right\} \frac{\partial C}{\partial z} \text{ componente que oscila em } 2\omega. \quad (\text{I.20})$$

De I.17:

$$F = \frac{1}{2} \frac{\partial C(z)}{\partial z} V^2, \quad (\text{I.21})$$

logo:

$$\frac{\partial F}{\partial z} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 C(z)}{\partial z^2} V^2. \quad (\text{I.22})$$

Substituindo (I.21) em (I.11) teremos:

$$\Delta\varphi = -\frac{QV^2}{2k} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}. \quad (\text{I.23})$$

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

$$F = \frac{qq_s}{4\pi\epsilon_0 z^2} - \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} C^2 \quad (\text{I.24})$$

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 I.9 representa esquematicamente a distribuição dessas cargas.

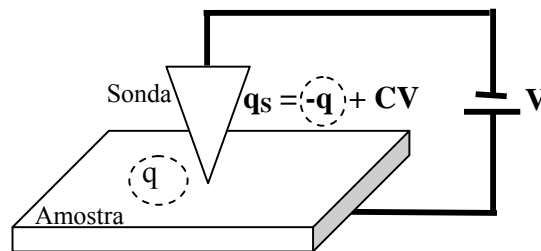


Figura I-9. Esquema mostrando a distribuição de cargas na sonda condutora de EFM.

Levando q_s em I.23, teremos:

$$F = \frac{q(-q + CV)}{4\pi\epsilon_0 z^2} - \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} C^2. \quad (\text{I.25})$$

Derivando essa expressão e substituindo em I.11:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \left[\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 z^3} + \frac{qV}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\partial C}{\partial z} - \frac{2C}{z^3} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} V^2 \right]. \quad (I.26)$$

Sabe-se que o sinal de fase ($\Delta\phi$) e a frequência ($\Delta\omega$) estão relacionados [12]:

$$\Delta\phi = \frac{2Q}{\omega_0} \Delta\omega. \quad (I.27)$$

Então:

$$\Delta\phi = \frac{Q}{k} \left[\frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 z^2} + \frac{qV}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\partial C}{\partial z} - \frac{2C}{z^3} \right) - \frac{d^2 C}{dz^2} V^2 \right]. \quad (I.28)$$

Podemos perceber, aqui, que existe uma relação direta entre o sinal medido a partir da imagem de EFM ($\Delta\phi$) e a carga existente na superfície, q .

Um estudo mais minucioso dessa equação será feito no Capítulo II, a fim de analisar os diferentes modos de detecção da carga injetada no nanotubo.

I-2.3. Espectroscopia de Força

Utilizando o AFM, é possível estudar, detalhadamente, características da força de interação local. 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: são adquiridas informações em intervalos pré-estabelecidos.

O resultado é uma curva que mede a deformação da alavanca ΔZ (e consequentemente a força de interação, F) em função da distância sonda-amostra. Uma curva $\Delta Z = f(z)$ típica é mostrada na figura I-9. Com ela, podemos obter informações sobre a adesão, elasticidade, caráter hidrofílico ou hidrofóbico da amostra, entre outras características.

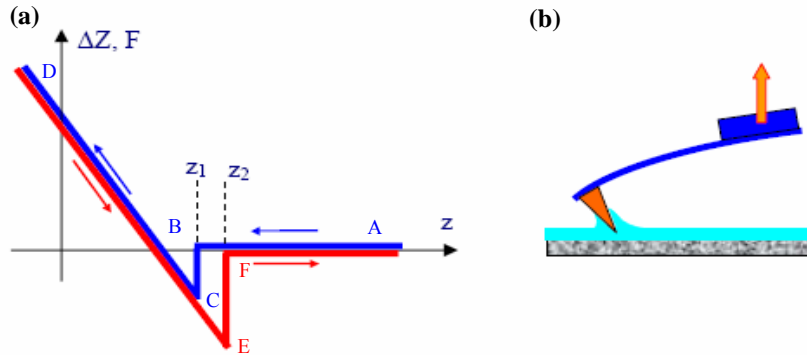


Figura I-10. (a) Representação da deflexão da alavanca ΔZ (proporcional à força aplicada F) em função da distância sonda amostra, z . Azul: aproximando, Vermelho: afastando da amostra. (b) Camada de contaminação existente na superfície da amostra que provoca a diferença $(z_2 - z_1)$ em (a). Adaptado de V. L. Mironov [12]

Na figura I.9 temos uma indicação dos passos envolvidos no processo de Espectroscopia de Força. De **A** à **B** não há interação entre a sonda e amostra, portanto não há deflexão. Em **B** a derivada da força atrativa em relação à 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, descrito na seção I.2, 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, que prende a sonda, até que a derivada dessa força 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.

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 :

$$\vec{F} = \vec{F}_s + \vec{F}_a. \quad (\text{I.29})$$

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

$$F_s = k \cdot s \cdot \Delta V, \quad (\text{I.30})$$

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 I-9.

A força de adesão é dada por:

$$F_a = k \cdot \Delta x, \quad (\text{I.31})$$

onde Δx é a distância $z_2 - z_1$ da figura I-9 (a).

É possível fazer um mapa de força de uma amostra, onde em cada ponto da imagem uma curva de força é adquirida. Dessa forma, pode-se mapear adesão, elasticidade, entre outras propriedades ao longo da superfície da amostra.

I-3. Espectroscopia Raman

Em abril de 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 $\nu - \nu_1$, $\nu - \nu_2$, $\nu - \nu_3, \dots$ e $\nu + \nu_1$, $\nu + \nu_2$, $\nu + \nu_3, \dots$. Seus primeiros experimentos foram realizados utilizando o sol como fonte de luz para excitar o material estudado e uma rede de refração para selecionar uma fonte de excitação monocromática.

O Efeito Raman consiste no espalhamento inelástico de luz: o fóton incidente perde ou ganha energia para o material no processo de espalhamento, 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 de cada material, o que consolida esta técnica como uma poderosa ferramenta para o estudo de diversos materiais.

Podemos utilizar um tratamento quântico para o espalhamento Raman [16]. 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 $h\nu_0$ 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 a substância que se estuda, possibilitando um entendimento sobre sua estrutura atômica.

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

$$E_{\text{espalhado}} = E_{\text{incidente}} \pm E_{\text{fônôn}} \quad (\text{I.32})$$

e

$$\vec{K}_{\text{Espalhado}} = \vec{K}_{\text{Incidente}} + \vec{q}_{\text{Fônôn}}, \quad (\text{I.33})$$

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). Baseado nesta discussão, pode-se entender o aparecimento das diversas linhas extremamente fracas com frequências $\nu - \nu_1$, $\nu - \nu_2$, $\nu - \nu_3$, ... (linhas Stokes) e $\nu + \nu_1$, $\nu + \nu_2$, $\nu + \nu_3$... (linhas anti-Stokes). Um material exibe, em geral, diversos modos normais de vibração, ou seja, diversos tipos de fônons, cada um tendo uma frequência distinta (ν_1 , ν_2 , ν_3 ,...). A criação e destruição desses fônons no processo de espalhamento dá origem às diversas linhas Stokes e anti-Stokes no espectro Raman do material.

I-3.1. O Efeito Raman Ressonante

Caso o fóton incidente não tenha energia suficiente para levar o elétron de seu estado fundamental para um estado na banda de valência ocorre um efeito interessante. A principio seríamos induzidos a achar que, nessas condições, o processo não ocorra, já que o elétron

não tem energia suficiente pra “saltar” de um estado para outro. Entretanto, isso não é correto: 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 poderá ocorrer, mas o elétron ficará um tempo muito curto no estado excitado e a probabilidade deste evento será muito pequena. Este processo é, na verdade, o processo de espalhamento Raman convencional e, esta discussão explica o porquê da pouca intensidade das linhas do espectro Raman.

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, então, informações a respeito do material de estudo. Discutindo de forma mais completa, 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. Além do mais, dependendo da configuração de energias, mais de um desses processos de espalhamento podem ser ressonantes ao mesmo tempo. Neste caso, teremos o Raman com ressonância dupla, tripla,... etc, e sua intensidade será cada vez maior. Sendo assim, a espectroscopia Raman fornece, também, informações sobre a estrutura vibracional e eletrônica de um dado material [16].

I-3.2. Espectroscopia Raman em Nanotubos de Carbono

A espectroscopia Raman é uma ferramenta muito utilizada no estudo de várias formas de materiais de carbono. Em particular, para os nanotubos, é uma das técnicas experimentais que mais têm contribuído no estudo de suas propriedades. Além de ser usada para estudar os modos normais de vibração, é também empregada para caracterização de amostras em termos da distribuição de diâmetros e para análise da densidade de estados eletrônicos unidimensionais através do efeito Raman ressonante. Recentemente, a espectroscopia Raman tem sido fundamental para a determinação dos índices (n,m) de nanotubos de carbono isolados [17].

O número de ramos no diagrama de dispersão de fônons depende da quantidade de átomos de carbono na célula unitária, mas o número de modos ativos no Raman não depende disso, sendo constante para cada tipo de nanotubo.

I-3.3. O Modo de Respiração Radial

O modo de respiração radial (RBM – *Radial Breathing Mode*) corresponde aos átomos de carbono vibrando radialmente em relação ao eixo do nanotubo. Ele depende fortemente do diâmetro do nanotubo e é independente da quiralidade. Cálculos teóricos e resultados experimentais mostraram que a frequência do RBM é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo [18-19]. O valor experimental da constante de proporcionalidade foi obtido recentemente [17] e vale $248 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^{-1}$, em amostras de nanotubos depositados em SiO_x , ou seja:

$$\omega_{RBM} = \frac{248}{d}, \quad (1.34)$$

onde d é o diâmetro do nanotubo. Vale ressaltar que essa constante numérica varia conforme a amostra utilizada [17].

É observado que o espectro do RBM em uma amostra contendo nanotubos de quiralidades diferentes apresenta, também, uma forte dependência com a frequência do laser, pois, para cada energia do laser, nanotubos com diâmetros diferentes vão estar em ressonância e, portanto serão evidenciados preferencialmente.

A seção de choque para o espalhamento Raman do RBM diminui com o aumento do diâmetro do nanotubo, portanto, a intensidade do RBM é muito fraca para nanotubos de diâmetro grande [20].

I-3.4. Diagramas de Dispersão Eletrônica para os Nanotubos

Os nanotubos podem apresentar comportamento metálico ou semicondutor, dependendo de sua simetria e diâmetro. Para estudarmos a dispersão de elétrons e fônons em nanotubos de carbono podemos partir dos diagramas de dispersão da folha de grafeno, mostrados na figura I-10.

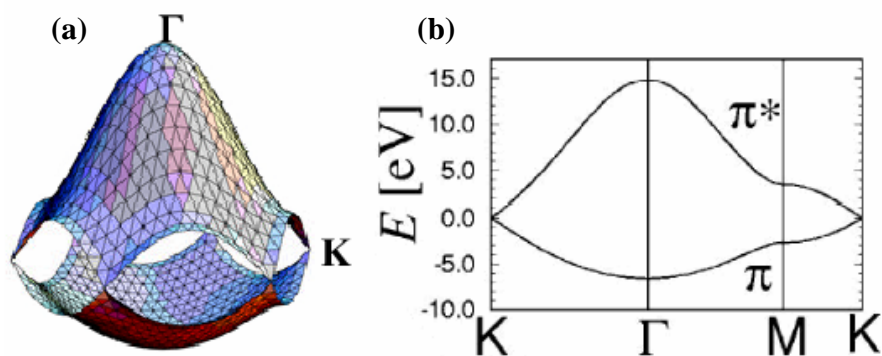


Figura I-11. (a) Visão tridimensional da energia dos elétrons de valência π e de condução π^* de uma folha de grafeno, (b) diagrama de dispersão da folha de grafite [21].

O diagrama de dispersão de elétrons para nanotubos são obtidos basicamente dobrando o diagrama de dispersão para a folha de grafite 2D. Como a folha de grafite pode ser enrolada de formas diferentes para formar nanotubos distintos, cada nanotubo específico apresenta um diagrama de dispersão específico.

A espectroscopia também possibilita a verificação dos modelos teóricos utilizados para prever as relações unidimensionais de fônons e elétrons.

Ado Jório e colaboradores, em um experimento pioneiro, mostraram ser possível caracterizar nanotubos, isoladamente, usando efeito Raman Ressonante [17]. Tal técnica será empregada no Capítulo 3 do presente trabalho.

I-4. Conclusões do Capítulo I

Neste capítulo, foi feita uma abordagem inicial sobre o material a ser estudado: os nanotubos de carbono, bem como do princípio de funcionamento das técnicas empregadas para tal.

Apresentamos algumas propriedades dos nanotubos e o processo de crescimento utilizado na produção das amostras empregadas neste trabalho. Também fizemos um esclarecimento a respeito das ferramentas que permitiram a caracterização dessas amostras, a saber,: SPM e Espectroscopia Raman. Na descrição da Microscopia de Varredura por Sonda, enfatizamos as técnicas de AFM e EFM, utilizadas para fazer, respectivamente, as imagens topográficas e elétricas dos nanotubos e a Espectroscopia de Força, para a análise das forças envolvidas no processo de carga. Finalmente, descrevemos a Espectroscopia

Raman, pois trata-se de uma técnica pré-estabelecida para a determinação do caráter metálico ou semicondutor de SWNTs e, por isso, empregada no Capítulo 3 deste trabalho.

I-5. Referências do Capítulo I

- [1] - R. Howland e L. Benatar, *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*, Park Scientific Instruments (1996).
- [2] - R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998).
- [3] - Michael J. O'Connell, Segei Bachilo, Chad B. Huffman, Valeery C. Moore, Michael S. Strano, Eric H. Haroz, Kristy L. Hialon, Peter J. Boul, William H. Noon, Carter Kittrel, Jiapeng Ma, Robert H. Hauge, R. Bruce Weisman, Richard E. Smalley, *Science* **297**, 593 (2002).
- [4] - J. Lefebvre, Y. Homma, P. Finnie, *Physical Review Letters* **90**, 217401 (2003).
- [5] - A. Jorio, R. Saito, J.H. Hafner, C.M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Review Letters* **86**, 1118 (2001).
- [6] - Sander J. Tans, Michel H. Devoret, Hongjie Dai, Andréas Tess, Richard E. Smalley, L. J. Gerligns, Cees Dekker, *Nature* **386**, 474 (1997).
- [7] - Mahar B, Laslau C, Yip R, *IEEE Sensors Journal* **7** (1-2): 266 (2007).
- [8] - Rodrigo B. Capaz, Hélio Chacham, *Ciência Hoje*. **33**, nº. 198, pág.20.
- [9] - Noriaki Hamada, Shinichi Sawada, Atsushi Oshiyama, *Physical Review Letters* **68**, 1579 (1992).
- [10] – A. G. Souza Filho, S. B. Fagan, *Química Nova*, Vol. **30**, No. 7, 1695, 2007.
- [11] - Adaptado do texto do professor Bernardo R.A. Neves para a apostila da XI Escola de Inverno (Departamento de Física, UFMG, 2000).
- [12] - V. L. Mironov, *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*, pág.56, 2004.
- [13] - M. Saint Jean, S. Hudlet, C. Guthmann, J. Berger, *Journal of Applied Physics* **86(9)**, 5245 (1999).
- [14] - E. F. Chinaglia, (Tese de Doutorado), USP (2002).
- [15] - D. A. Bonnell, Wiley-VCH, New York, EUA (2001).

- [16] - Ado Jório, Maria Sylvia S. Dantas, Marcos Pimenta, Apostila para o Curso de Física Experimental Avançada – DF/UFMG, (2002).
- [17] - A Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Review Letters* **86(6)**, 1118 (2001).
- [18] - J. Kurti, G. Kresse, H. Kuzmany, *Physical Review B* **58**, R8869, (1998).
- [19] - G. S. Duesberg, W. J. Blau, H. J. Byrne, J. Muster, M. Burghard e S. Roth, *Chemical Physics Letters* **310**, 8 (1999).
- [20] - Fantini C.L., (Dissertação de Mestrado), UFMG 2001.
- [21] - M. S. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Advances in Physics* **49**,705 (2000).

Capítulo II

Processos de Carga, Detecção e Descarga em Nanotubos de Carbono por EFM

Neste capítulo teremos uma abordagem a respeito do processo de carga e descarga de nanotubos de carbono de parede simples (SWNT – *Single Wall Carbon Nanotube*) utilizando as técnicas de AFM e EFM. Inicialmente, haverá uma rápida revisão bibliográfica, permitindo-nos uma visão mais ampla tanto da área a ser estudada, quanto do nível de tratamento até então alcançado pelos grupos de pesquisa a ela relacionada. A análise experimental abrange desde a preparação das amostras à realização das técnicas AFM/EFM. Uma explanação a respeito dos possíveis modos de detecção da carga no nanotubo será apresentada. O objetivo principal foi implantar o método de injeção de carga, otimizando os parâmetros relevantes para tal.

II-1. O Processo de Injeção de Carga e Descarga

A compreensão do mecanismo de condução em SWNT é uma tarefa crucial para o desenvolvimento de nanodispositivos eficientes. Várias pesquisas têm demonstrado que transistores de nanotubos de carbono funcionam com velocidades muito maiores do que os transistores tradicionais de silício [1].

Trabalhos recentes revelaram, utilizando AFM/EFM, que é possível estudar propriedades de transporte em nanotubos metálicos e semicondutores [2]. Existem, ainda, pesquisas que empregaram essas técnicas, em análises de injeção e detecção de carga nos tubos, conforme descrito a seguir.

O procedimento de injeção de carga consiste em aplicar uma diferença de potencial entre a sonda de AFM e o nanotubo, V_{INJ} , por um intervalo de tempo controlado, fazendo a varredura de uma pequena região do tubo em contato com a ponta. Em seguida, a sonda é levantada a uma altura, h , (EFM) a topografia da amostra é repetida e uma imagem do deslocamento de frequência é gravada, tipicamente, sob uma tensão de detecção da carga, que serve para ressaltá-la melhor: V_{EFM} . A figura II-1 representa esquematicamente o procedimento.

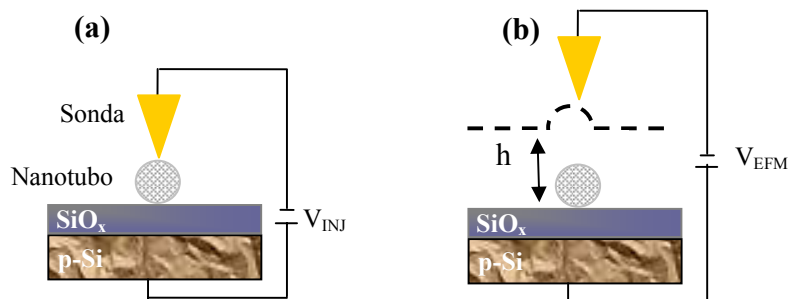


Figura II-1. Procedimento de injeção (a) e detecção (b) de carga em um nanotubo, por meio de uma sonda condutora de AFM. A amostra sob a qual o nanotubo é depositado deve ser condutora e com uma cobertura isolante.

Quando nenhuma tensão de detecção é aplicada ($V_{\text{EFM}} = 0 \text{ V}$) teremos um sinal atrativo, porque ao passar pela região carregada, é induzida na sonda uma carga de sinal oposto à injetada. De outro modo, se fizermos $V_{\text{EFM}} \neq 0 \text{ V}$, poderemos medir um sinal atrativo (sonda com polarização oposta à carga injetada) ou repulsivo (sonda com polarização igual à carga injetada). Com base neste procedimento, alguns estudos foram realizados.

M. Zdrojek e colaboradores [3-4] trabalhando com MWNTs (*Multi-Wall Carbon Nanotubes*) foram os pioneiros na investigação de propriedades eletrostáticas desses materiais com EFM, por meio da injeção de carga. Propuseram um modelo capacitivo para a distribuição de cargas e demonstraram que a descarga pode ocorrer lentamente através do óxido ou abruptamente em pontos específicos do tubo, devido à presença de defeitos estruturais locais, como vacâncias ou à presença de partículas catalizadoras dentro do nanotubo. A existência de defeitos foi confirmada por estudos com Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM - *High Resolution Transmission Electron Microscopy*). Esse resultado está mostrado na figura II-2.

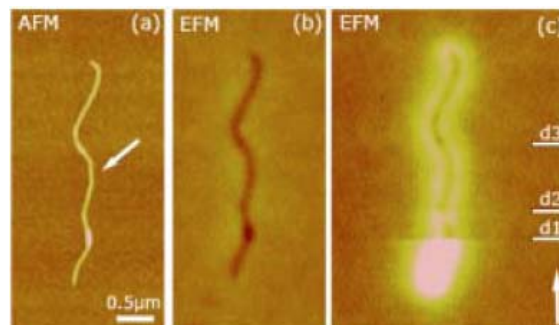


Figura II-2. (a) Imagem de AFM de um MWNT com 18 nm de diâmetro e a seta indicando onde foi realizada a injeção de carga, (b) EFM antes da injeção de carga ($V_{\text{EFM}} = -3\text{V}$) mostrando um deslocamento negativo na frequência (sinal atrativo), (c) EFM após injeção de carga ($V_{\text{INJ}} = -6\text{V}$ por 3 min, $V_{\text{EFM}} = -3\text{V}$), sinal repulsivo, a seta indica a direção de varredura e as linhas horizontais mostram três pontos onde ocorrem descargas abruptas devido à existência de defeitos. Sinal máximo de frequência (mais claro) em (c) com 8,2 Hz [4].

T. S. Jespersen e colaboradores [5] investigaram, utilizando EFM, que nanotubos de parede simples (SWNTs), em forma de *loops*, servem como armadilhas para as cargas injetadas pela sonda. Na figura II.3 as setas indicam os pontos onde existem cargas presas.

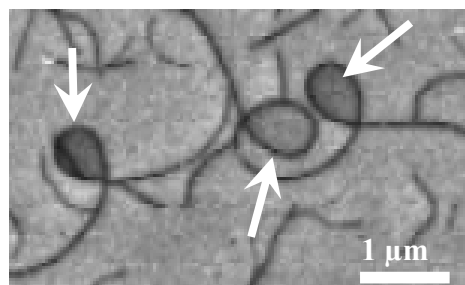


Figura II-3. EFM de *loops* formados por nanotubos. As setas mostram um deslocamento negativo da frequência. Escala vertical: 10 Hz [5].

M. Paillet e colaboradores [6] realizaram medidas quantitativas do número de elétrons injetados pela sonda nos nanotubos. Segundo eles, nanotubos de carbono carregados exibem uma distribuição de cargas governada pela eletrostática clássica. Na figura II.4, vemos uma medida da quantidade de elétrons injetados em função do diâmetro dos nanotubos.

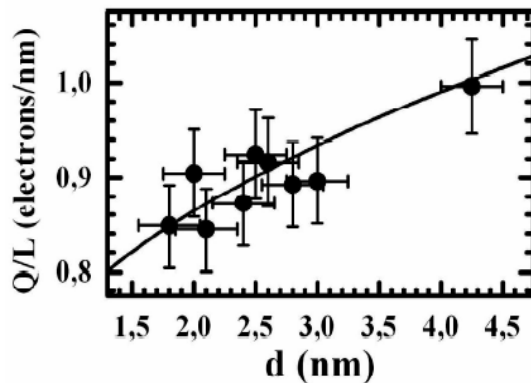


Figura II-4. Medida da variação da capacitância dos nanotubos (proporcional à quantidade de elétrons injetados, $Q = CV$) em função do diâmetro dos mesmos [6].

Jinseong Heo e colaboradores [7] utilizaram AFM/EFM para perturbar e detectar, localmente, a densidade de carga em nanotubos. Na figura II.5, nenhuma injeção de carga foi feita, mas variando a diferença de potencial na sonda, durante as medidas de EFM, realizaram uma varredura do mesmo ponto e mediram as singularidades de van Hove dos tubos, distinguindo seu caráter metálico ou semicondutor.

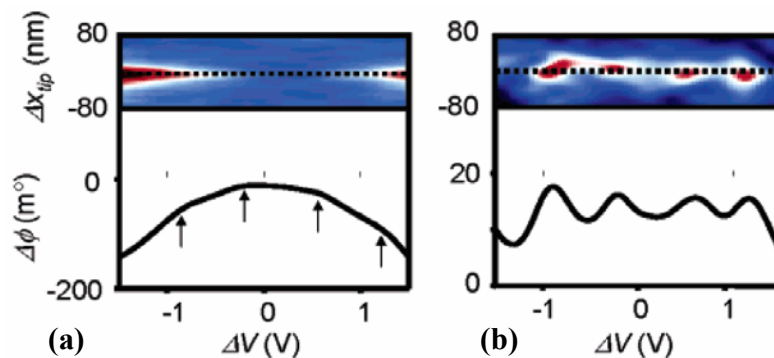


Figura II-5. (a) Superior: EFM-phase do nanotubo com o eixo lento desabilitado em função da tensão aplicada na segunda varredura, V_{EFM} . Inferior: perfil da linha pontilhada. (b) Imagem sem o *background* com o respectivo perfil [7].

O presente estudo, busca contribuir para o melhor entendimento das propriedades elétricas de SWNTs, por meio dos processos de injeção e detecção de carga, empregando as técnicas de AFM/EFM.

II-2. Detalhes Experimentais

II-2.1. Preparação das Amostras

Nanotubos crescidos por CVD foram disponibilizados para este trabalho pelo professor André S. Ferlauto do Laboratório de Nanomateriais, DF-UFMG. Utilizamos nanotubos de parede única crescidos diretamente em uma superfície de SiO_x (100 nm -1 μm de espessura) sobre um substrato de silício altamente dopado. Este processo foi realizado com gás metano e outros gases inertes, como por exemplo, argônio, injetados em um forno a aproximadamente 900°C contendo substratos catalizadores (nanopartículas de ferro). O modelo mais aceito para o crescimento é o seguinte [8]: com o aumento da temperatura, há uma coalescência do material catalisador formando nanopartículas de aproximadamente 3 nm. A quantidade de carbono dissolvida aumenta na medida em que os gases são injetados no forno, saturando as nanopartículas. O carbono excedente é, então, expulso dos catalizadores em forma de nanotubos.

Os substratos foram colados com tinta prata em uma placa metálica apropriada, permitindo o contato elétrico entre elas.

II-2.2. Procedimentos de Injeção de Carga

Existem duas maneiras de realizar a injeção de carga, ambas no modo Contato Intermitente:

1- Controle da Amplitude de Oscilação: Após selecionar o nanotubo, a sonda é colocada para varrer uma pequena área (1 nm^2). Ajusta-se, então, a amplitude de oscilação (com a sonda livre, isto é, longe da superfície) em um determinado valor. Durante a varredura ela adquire um segundo valor, um pouco menor que o primeiro, devido à interação com a amostra; agora a sonda toca periodicamente a superfície. No processo de injeção de carga a amplitude de oscilação é fixada para um valor bem menor, aproximadamente 10% do valor original (oscilação livre). Aplica-se uma tensão negativa (ou positiva) na sonda durante um

tempo pré-determinado, mantendo a amostra aterrada. Em seguida, com a mesma sonda, são feitas as imagens de AFM/EFM, simultaneamente, de uma área maior onde o nanotubo pode ser evidenciado. A tensão é aplicada através do *software* que controla a operação do Microscópio de Força Atômica. Este método é empregado no presente capítulo.

2- Controle da Força: o procedimento inicial é repetido: seleciona-se um tubo e a sonda é colocada para varrer uma região de $\sim 1 \text{ nm}^2$. Mas agora, uma segunda janela do programa é aberta dentro do próprio modo de operação. Realiza-se, então, um controle rigoroso da força exercida pela sonda na superfície do nanotubo por meio da técnica de Espectroscopia de Força (veja Capítulo 1, seção I-2.3). O operador fornece a deflexão que a alavanca sofrerá durante o tempo que esta estiver em contato com o nanotubo. Aplica-se, a tensão desejada, gravando em seguida a curva de força e as imagens de AFM/EFM. Este processo será utilizado em todo o capítulo 3 e por isso nenhuma imagem será mostrada aqui.

II-3. Resultados e Discussões

II-3.1. Otimização dos Parâmetros Relevantes nos Processos de Carga e Descarga dos Nanotubos de Carbono

No trabalho de injeção de carga em SWNTs, foi empregado um *Nanoscope IV MultiMode SPM*, da *Veeco Instruments* operando no modo Contato Intermitente, pois, neste modo, há uma redução dos danos causados à amostra e melhor preservação da sonda.

Dentre os parâmetros que influenciam no processo, podemos destacar: tipo de sonda utilizada, qualidade e espessura do óxido sobre o qual o nanotubo é crescido, umidade relativa do ar, tensão aplicada e tempo de contato sonda-nanotubo durante a injeção de carga.

Foram utilizadas **sondas** *Mickromasch* de Si dopado, cobertas com Au-Cr, com constante de mola nominal $k \sim 0,3$ a $0,6 \text{ N/m}$, raio de curvatura nominal $R \sim 30 \text{ nm}$ e frequência de ressonância $\omega_0 \sim 25$ a 50 kHz . Testamos outras sondas, com coberturas de diferentes materiais, sem cobertura e, ainda, com constantes elásticas variadas. Concluímos que neste processo é de fundamental importância a utilização de alavancas com baixa constante de mola, com frequências de oscilação entre 20 e 80 kHz e altamente condutoras. Diferenças na geometria da ponta, ou o seu desgaste após certo de tempo de uso, podem

influenciar nos resultados. Para contornar essa variação no processo de carga/detecção, provocada por mudanças na ponta, optamos por manter o uso apenas das sondas cobertas com ouro.

As primeiras injeções de carga foram realizadas em nanotubos depositados sobre uma camada de $1\mu\text{m}$ de SiO_x em substrato de silício dopado. O objetivo inicial era implantar a técnica e otimizar os parâmetros anteriormente citados.

A **espessura da camada de óxido** exerce uma influência fundamental nas medidas, pois o sistema sonda-amostra pode ser modelado por um capacitor de placas paralelas (Figura II-6), assim, essa camada funciona como um dielétrico entre as placas alterando a capacitância final do sistema.

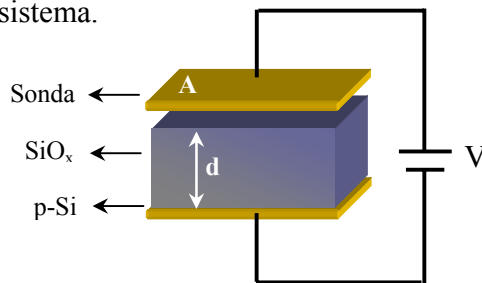


Figura II-6. Esquema de um modelo capacitivo para o sistema sonda-amostra.

Sabemos que para um capacitor a quantidade de carga armazenada entre as placas, Q está relacionada com a capacitância, C , e com a tensão, V , aplicada:

$$Q=C*V. \tag{II.1}$$

Se existir um material entre as placas do capacitor com uma constante dielétrica ϵ então temos uma nova capacitância dada por:

$$C^* = \epsilon_{\text{SiO}_x} C, \tag{II.2}$$

onde C é a capacitância do sistema sem o dielétrico e é um fator que depende da geometria das placas conforme mostra a equação II.3:

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d}, \tag{II.3}$$

onde:

A = área das placas, d = distância entre elas e ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo.

Assim, quanto maior a espessura da camada dielétrica, menor a capacitância (eq. II.3) e menor a quantidade de carga injetada no nanotubo (eq. II.1). Por esse motivo, não foi possível realizar os experimentos de injeção de carga em amostras com uma camada de

1 μm de SiO_x já que a quantidade de carga injetada era insuficiente para a realização das medidas. Neste trabalho, todos os experimentos foram feitos em amostras cuja espessura do óxido era 100 nm, o que aumentou 10 vezes a quantidade de carga injetada em comparação com a tentativa anterior.

A **umidade relativa do ar** é um fator muito importante no processo de carga do nanotubo. Estudos revelam que há dependência da quantidade de carga injetada e da hidrofobicidade do óxido sob o qual os tubos estão depositados [5, 9-10].

Verificamos experimentalmente que a umidade relativa do ar influi no processo de carga conforme a hidrofobicidade do óxido. Para óxidos hidrofóbicos é possível realizar, em umidade ambiente, a injeção de carga e esta pode permanecer no nanotubo por vários dias (Figura II-7). Ao contrário do que foi feito na literatura, não houve necessidade de uma tensão de detecção da carga ($V_{\text{EFM}} = 0 \text{ V}$), pois o sinal elétrico era bastante evidente em todos os experimentos realizados. Ao lado de cada imagem temos escala de cores das mesmas.

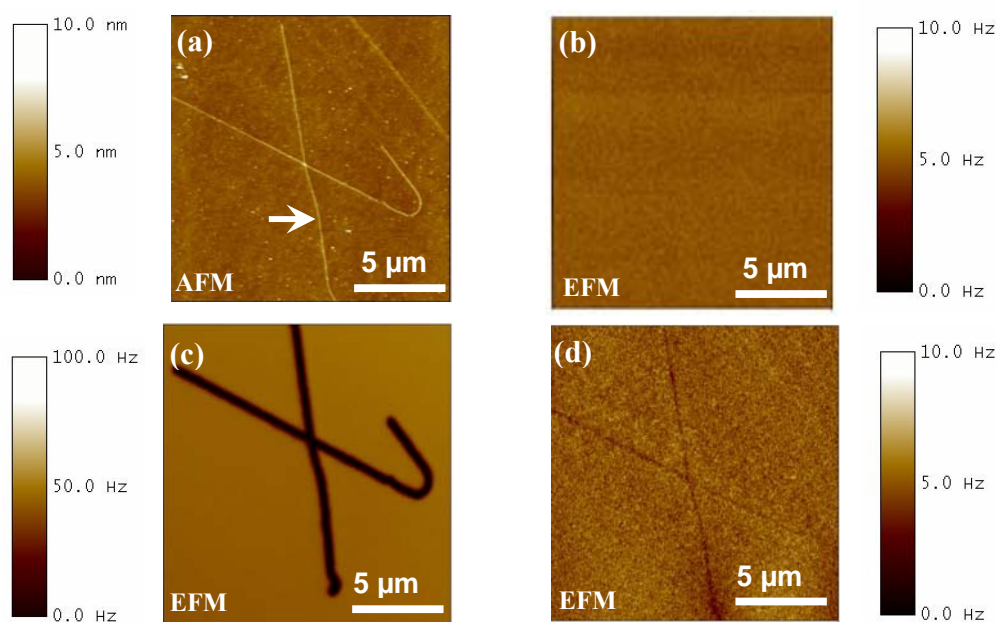


Figura II-7. (a) Imagem de AFM do nanotubo. A seta indica o ponto onde foi realizada a injeção de carga, imagem de EFM do nanotubo antes (b) e após (c) a injeção de carga ($V_{\text{INJ}} = -12 \text{ V}$, $t = 2 \text{ min}$, Umidade Relativa do Ar = 45%, $V_{\text{EFM}} = 0 \text{ V}$), (d) imagem de EFM do mesmo nanotubo 5 dias após a injeção, mostrando que a carga ainda está armazenada nos tubos.

Para um óxido menos hidrofóbico é de suma importância que a umidade relativa do ar seja mantida em torno de 0%, o que foi feito utilizando uma câmara apropriada. Neste

caso, a superfície é muito hidrofílica e o acúmulo de água sobre ela faz com que a carga, injetada pela sonda no nanotubo, seja rapidamente dissipada. Novamente nenhuma tensão foi aplicada durante a detecção da carga, conforme é mostrado na figura II-8.

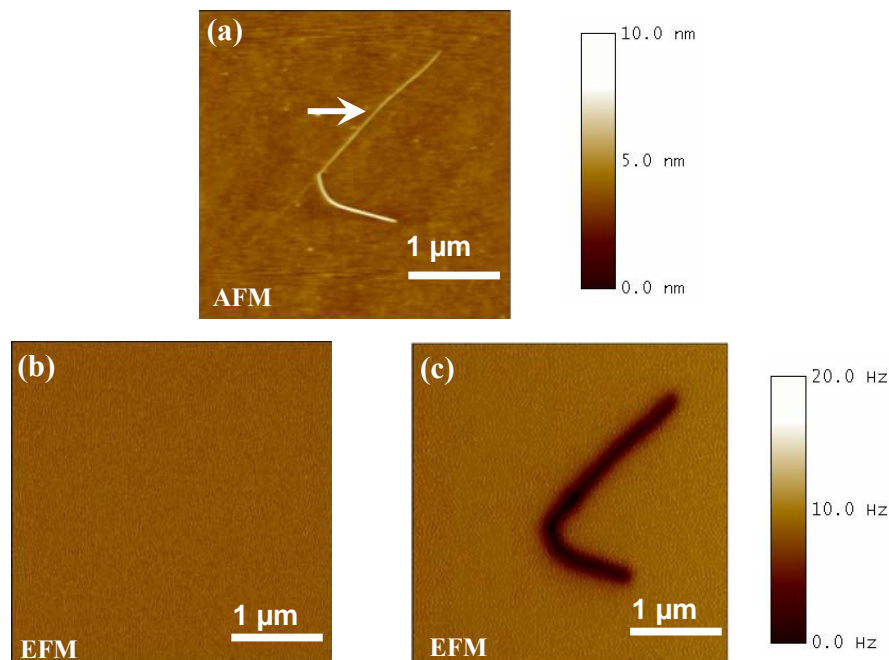


Figura II-8. (a) Imagem de topografia do nanotubo. A seta indica o ponto onde foi realizada a injeção de carga. (b) imagem de EFM do nanotubo antes da injeção, (c) imagem de EFM do nanotubo após a injeção ($V_{INJ} = -12$ V, $t = 2$ min, Umidade Relativa do Ar = 0 %).

Outra maneira de trabalhar com óxidos menos hidrofóbicos consiste em submetê-los a um tratamento térmico antes de realizar injeções de carga. Em algumas amostras, tratamentos em estufa à cerca de 200°C , são suficientes para permitir a injeção. Outra opção é funcionalizar a superfície do óxido com HMDS (hexametildisilazano - $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$), o que a torna hidrofóbica, permitindo o acúmulo de carga no tubo e dificultando o processo de descarga pela camada de contaminação. Este método é bastante eficiente para o processo de carga dos nanotubos depositados em uma superfície mais espessa de óxido ($1\ \mu\text{m}$, por exemplo). Contudo, o efeito de ambos os tratamentos, térmico ou químico, é reversível e, após dois ou três dias a amostra volta ao seu estado original, imprópria para a injeção de carga. Um estudo detalhado com funcionalização ou tratamento térmico da superfície do óxido não foi realizado, pois foge ao escopo deste trabalho.

Outro parâmetro relevante é a diferença de potencial aplicada. Variando a **tensão** na sonda durante o processo de injeção de carga, utilizando o Método 1, descrito

anteriormente, observamos uma considerável mudança no sinal elétrico medido. Quanto maior a tensão, mais elétrons/buracos são injetados no nanotubo [5]. A figura II-9 comprova, qualitativamente, essa afirmativa. Temos imagens de EFM de um mesmo nanotubo após a injeção de carga com $V_{INJ} = -8V$ em (a) e $V_{INJ} = -12V$ em (b). A injeção foi realizada mantendo fixos o tempo ($t_{INJ} = 2$ min) e a umidade relativa do ar ($\sim 0\%$). Em (c) mostramos perfis das linhas pontilhadas em (a) e (b), confirmando que o aumento em V_{INJ} induz um deslocamento maior na frequência de oscilação da sonda, indicando a injeção de mais elétrons.

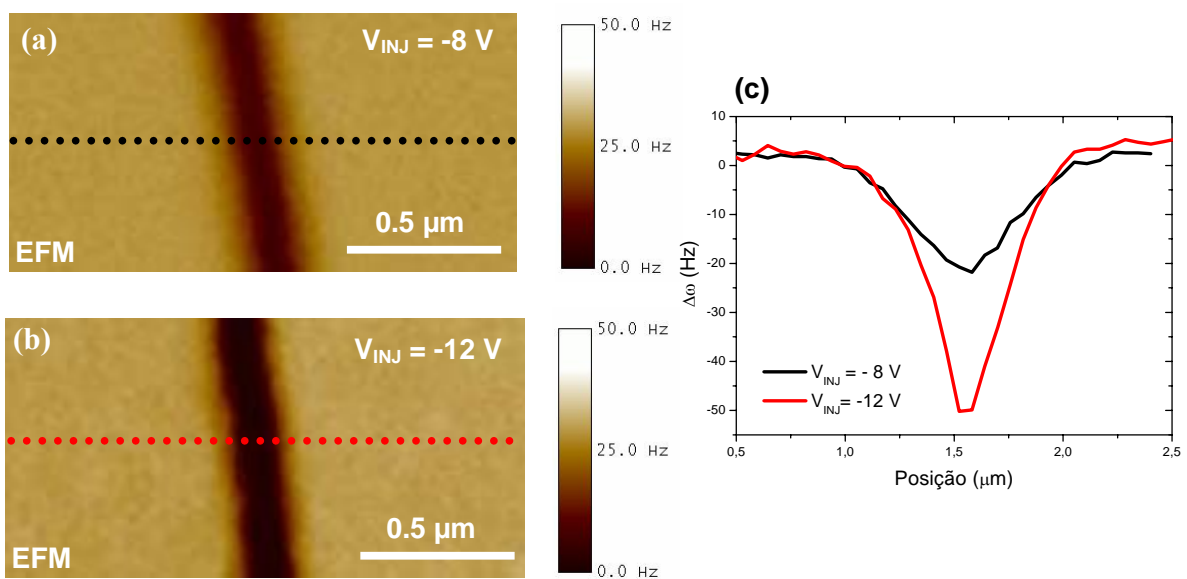


Figura II-9. Variação da tensão de injeção: EFM de um nanotubo carregado (a) $V_{INJ} = -8V$, (b) $V_{INJ} = -12V$. O tempo de injeção de carga e a umidade relativa do ar foram mantidos fixos: $t_{INJ} = 2$ min e Umidade relativa do ar $\sim 0\%$. (c) Deslocamento da frequência de oscilação da sonda (proporcional à carga injetada) ao longo das linhas pontilhadas em (a) e (b).

No Capítulo 3 veremos que a relação entre a quantidade de carga injetada e a diferença de potencial sonda-nanotubo, aplicada durante a injeção, depende fortemente do caráter metálico ou semiconductor do tubo.

Se, por outro lado, a tensão aplicada durante a injeção de carga, for mantida fixa: $V_{INJ} = -5 V$, umidade relativa do ar $\sim 0\%$ e variarmos o **tempo**, t_{INJ} , verifica-se, também um aumento no sinal elétrico das imagens de EFM, conforme mostra a figura II-10. Em (a) $t_{INJ} = 1$ min. e em (b) $t_{INJ} = 5$ min., em (c) temos, novamente os perfis das linhas pontilhadas em (a) e (b).

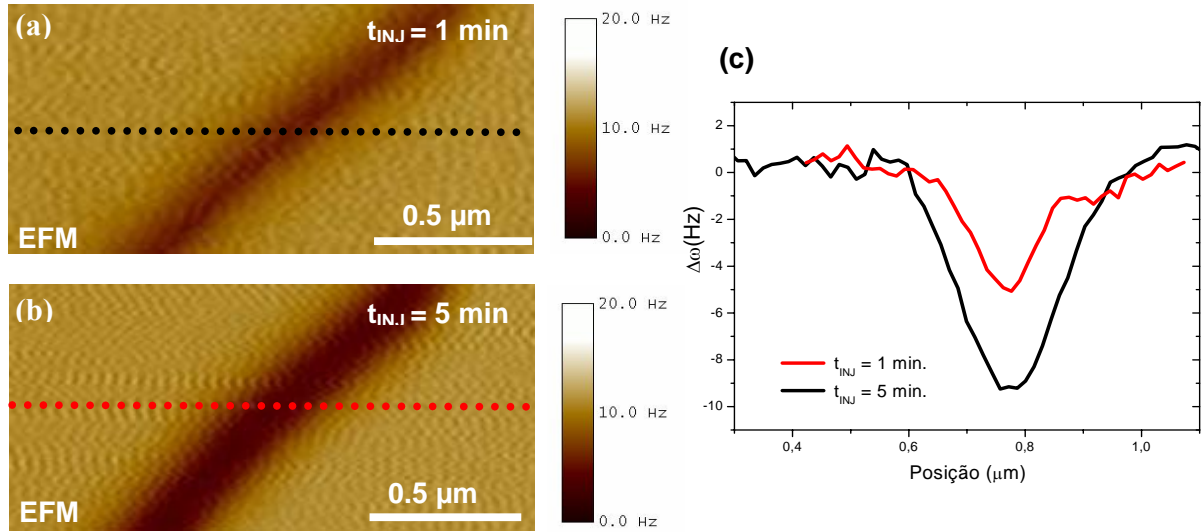


Figura II-10. Variação do tempo de injeção: EFM de um nanotubo carregado $V_{INJ} = -6V$, umidade relativa do ar $\sim 0\%$. Em (a) $t_{INJ} = 1$ min., (b) $t_{INJ} = 5$ min. (c) Deslocamento da frequência de oscilação da sonda (proporcional à carga injetada) ao longo das linhas pontilhadas em (a) e (b).

Embora ambos, tempo e tensão sejam proporcionais à quantidade de carga transferida da sonda para o nanotubo, em sistema que pode ser modelado por um capacitor existe um limite para o número de elétrons (buracos), Q_{LIM} , que podem ser injetados.

$$Q_{LIM} = C \cdot V_{LIM}, \quad (II.4)$$

onde $V_{LIM} = V_0(1 - e^{-t/\tau})$ é a tensão a partir da qual não é possível aumentar a quantidade de carga armazenada entre as placas do capacitor. Se substituirmos V_{LIM} em (II.4) obtemos a carga máxima armazenada entre as placas:

$$Q_{LIM} = C \cdot V_0 \left(1 - e^{-t/\tau} \right), \quad (II.5)$$

onde τ é a constante de tempo capacitiva. E isso é válido para quaisquer processos de transferência de carga (por exemplo, oxidação de filmes condutores) [11].

Vale ressaltar, ainda, que a tensão é aplicada em um único ponto do nanotubo, mas independente do procedimento utilizado há uma distribuição uniforme das cargas ao longo de todo o nanotubo. Podemos dizer que dentro da escala de tempo do experimento (da ordem de minutos) os portadores de carga se difundem igualmente pelos nanotubos. Entretanto, espera-se que em escalas de tempo menores o transporte de elétrons seja mais eficiente em nanotubos metálicos do que em semicondutores.

II-3.2. Descarga Lenta dos Nanotubos de Carbono

Conforme analisado na seção anterior, o processo de carga dos nanotubos é dependente da qualidade do óxido sobre o qual é realizado o crescimento dos tubos. Não obstante, o processo de descarga também depende desse fator.

Woong Kim e colaboradores [12] demonstraram que, os substratos de SiO_x nos quais SWNT são depositados, têm uma superfície similar à sílica [13]. Quando guardados em ambiente não controlado, ela é coberta por silanol: grupos Si-OH que a tornam mais hidrofílica. Segundo este estudo, uma multicamada de água, formada por ligações com o hidrogênio, deve existir em umidade ambiente (40%-50%). Um aquecimento à 200°C pode desidratar a superfície e condensar silanol em Si-O-Si (siloxanos). Contudo, quando expostos e armazenados em ar, a superfície dos siloxanos, no substrato, reage com a água e, gradualmente, se transforma em Si-OH novamente. A figura II-11 mostra o modelo proposto pelos autores.

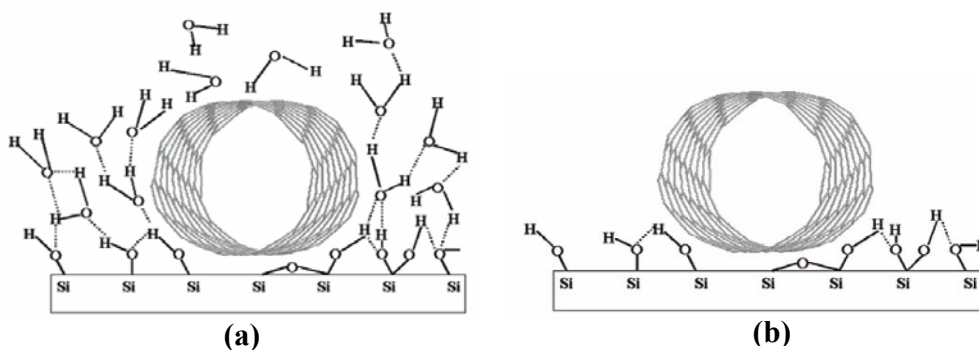


Figura II-11. Desenho esquemático mostrando a formação do silanol: (a) em umidade ambiente, (b) após um tratamento térmico da superfície. Note o tratamento não retira a camada de silanol em sua totalidade [12].

Assim, sabe-se que, no óxido, haverá uma camada de água que funciona como um meio de descarga para os elétrons/buracos injetados no nanotubo. Podemos definir então três mecanismos de descarga:

1. Descarga pelo óxido ao redor do nanotubo;
2. Descarga pela sonda condutora que toca periodicamente o tubo;
3. Descarga pela camada de silanol que se forma sob o SiO_x .

Realizamos um estudo sobre esse processo de descarga para determinar, qualitativamente, quais eram os mecanismos mais efetivos. O experimento foi realizado da seguinte forma: primeiramente escolhemos um nanotubo, definimos os parâmetros da

injeção de carga, os quais seriam mantidos fixos: tensão, tempo de aplicação e umidade relativa do ar (~0%). A descarga foi estudada de duas maneiras:

- após uma varredura contínua, de 10 minutos, onde observamos que se manteve cerca de 51 % do sinal (quantidade de elétrons) inicial.
- após 10 minutos, sem varrer a região carregada, onde observamos que apenas se manteve 19% do sinal inicial.

Os dados estão resumidos na tabela II.1.

Análise do processo de descarga	$\Delta\omega_{\text{Inicial}}$ (Hz)	$\Delta\omega_{\text{Final}}$ (Hz)	% resultante
Após 10 min. de varredura contínua da região carregada <i>(descarga principalmente pela sonda)</i>	29,2	15,4	51%
Após 10 min. sem varrer a região carregada <i>(descarga principalmente pela camada de contaminação)</i>	42,8	8,1	19%

Tabela II.1 – Descarga do nanotubo pela sonda X descarga pela camada de contaminação

Com base nesses resultados, verificamos que o mecanismo de descarga através da sonda é menos influente que a descarga através da camada de contaminação, e sugerimos um modelo: ao passar continuamente sobre a superfície, durante o processo de varredura contínua, a sonda destrói a camada de água contaminante, dificultando a condução e reduzindo a descarga por ela. Assim, o sinal medido ao fim do experimento é cerca de 51% do seu valor inicial. Em contrapartida, quando a sonda deixa de varrer a região carregada, mesmo a 0% de umidade, existe um resíduo capaz de criar, a camada de contaminação, fazendo a superfície ficar cada vez mais hidrofílica, tornando a descarga mais rápida e reduzindo consideravelmente o sinal resultante.

II-3.3. Descarga Abrupta em Nanotubos de Carbono

Na referência [4], vimos que MWNTs podem se descarregar abruptamente devido à existência de defeitos locais. Realizando estudos similares de injeção de carga em SWNTs, também verificamos a ocorrência de descarga abrupta relacionada a pontos específicos do nanotubo. A figura II-12 (a) mostra uma imagem topográfica de AFM e (b) sua imagem de EFM antes do processo de injeção de carga. Em (c) temos um exemplo de um nanotubo

carregado ($V_{INJ} = -5V$, $t = 3$ min, $V_{EFM} = 0$ V) com o desaparecimento do sinal (descarga rápida) a partir da linha pontilhada.

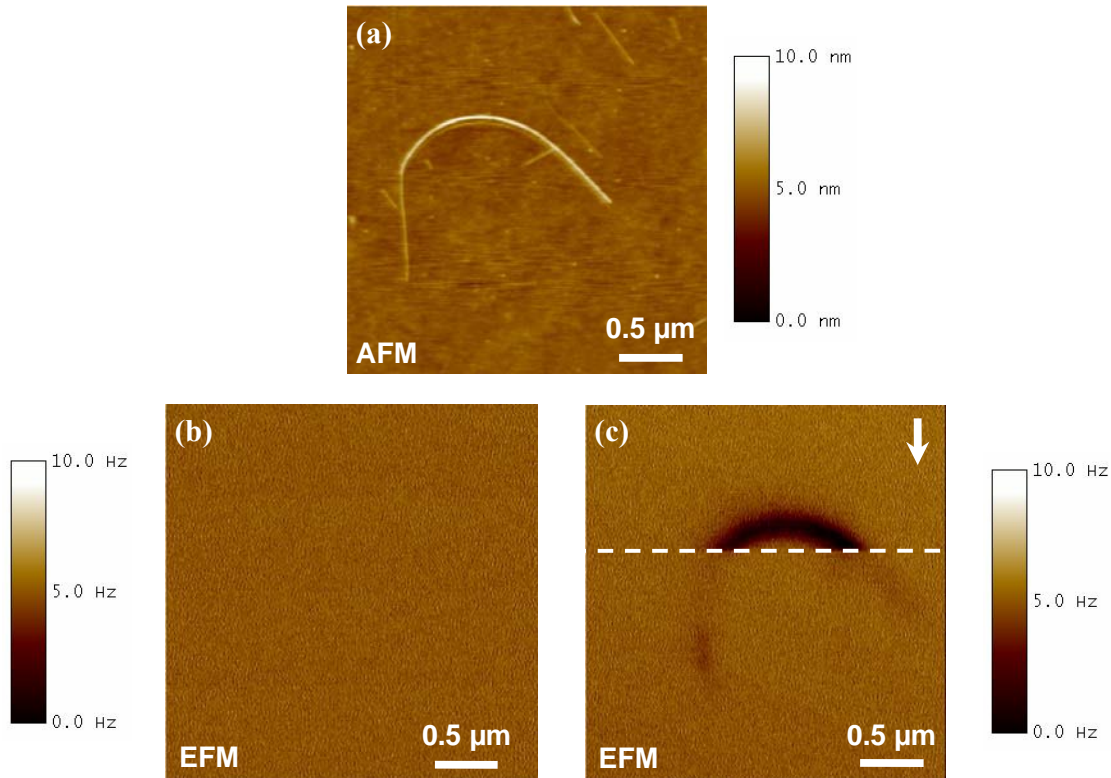


Figura II-12. (a) Imagem topográfica de SWNT, (b) Imagem de EFM antes do processo de injeção de carga ($V_{EFM} = 0$ V) e (c) imagem de EFM depois da injeção ($V_{EFM} = 0$ V). A seta indica o sentido de varredura e a linha pontilhada é um guia para identificação do ponto onde houve uma descarga abrupta do nanotubo. Ao lado de cada imagem temos as respectivas barras de escala.

Analisando ainda este nanotubo, observamos que pode existir mais de um ponto capaz de induzir uma descarga abrupta, como mostra a figura II-13 (a). O procedimento de carga foi repetido, mas a varredura foi feita no sentido oposto ao sentido mostrado na figura II-12 (c) e, observa-se que a descarga ocorre em um ponto distinto do anterior.

Realizando outra injeção de carga, ($V_{INJ} = -6V$, $t = 3$ min, $V_{EFM} = 0$ V), podemos ver que há, dessa vez, uma descarga abrupta exatamente no mesmo ponto, figura II.13. A linha pontilhada é um guia para os olhos e as setas determinam a direção de varredura das imagens. Em (b) vemos que o nanotubo sofreu uma descarga abrupta, mas isso não o descarregou completamente, pois um sinal ainda considerável foi medido. O fato é que com o aumento da tensão de injeção, um número maior de elétrons é injetado no tubo.

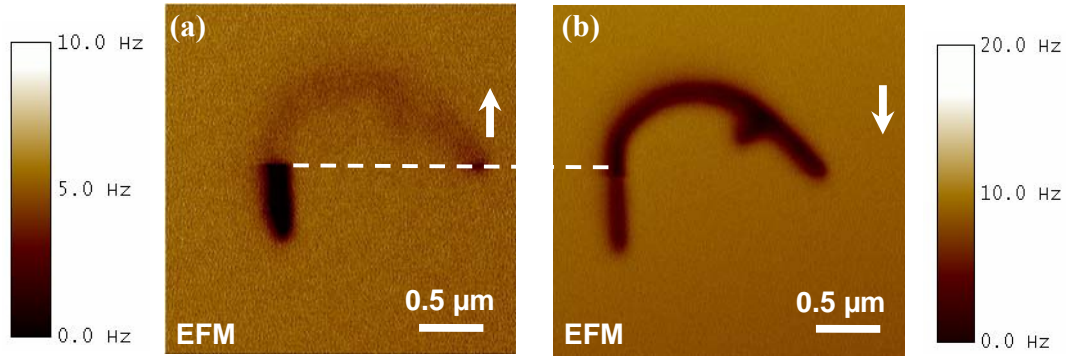


Figura II-13. (a) Imagem de EFM depois da injeção de carga ($V_{\text{INJ}} = -5 \text{ V}$, $t = 3 \text{ min}$, $V_{\text{EFM}} = 0 \text{ V}$). (b) Imagem de EFM depois da injeção de carga ($V_{\text{INJ}} = -6 \text{ V}$, $t = 3 \text{ min}$, $V_{\text{EFM}} = 0 \text{ V}$). As setas indicam a direção de varredura da sonda e a linha pontilhada é um guia para os olhos, mostrando que a descarga abrupta ocorreu no mesmo ponto do nanotubo. Ao lado de cada imagem está a barra de escalas correspondente.

Observamos que a descarga rápida está associada com pontos específicos do nanotubo, mas é dependente da densidade de elétrons no mesmo, no sentido em que dependendo da quantidade de carga injetada, o tubo pode não se descarregar completamente. Testes iniciais, utilizando espectroscopia Raman (medida da banda D, associada à defeitos), indicam que alguns nanotubos, realmente, possuem defeitos estruturais. Além disso, o processo de injeção de carga induz a criação desses defeitos. Resta saber se, tais defeitos estão associados com a força aplicada durante a injeção, à tensão ou a ambos. Os resultados preliminares a esse respeito estarão descritos nas perspectivas finais dessa dissertação.

II-3.4. Detecção da Carga nos Nanotubos

Conforme vimos, a maior parte dos trabalhos publicados na literatura, até agora, demonstram a injeção de carga em nanotubos de carbono utilizando as técnicas de AFM/EFM, mas aplicam uma tensão de detecção da carga durante a aquisição dos dados de força elétrica, V_{EFM} . Essa tensão gera um termo adicional no sinal, $\Delta\omega$, medido. A equação abaixo (2° e 3° termos), descrita no Capítulo 1, relaciona os tipos de interação sonda-amostra, com a medida de frequência ($\Delta\omega$) da imagem de EFM,

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \left[\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 z^3} + \frac{qV}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\partial C}{\partial z} - \frac{2C}{z^3} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} V^2 \right]. \quad (\text{I.21})$$

O último termo pode ser desconsiderado por se tratar de um deslocamento completo de toda a imagem, já que não depende da quantidade de carga injetada, q .

O primeiro termo revela o que foi dito anteriormente; teremos um sinal atrativo (negativo) na imagem, se após a injeção de carga nenhuma tensão for aplicada à sonda ou à amostra. Neste caso, $V=0$ na equação e:

$$\Delta\omega = \frac{-\omega_0 q^2}{8\pi k \epsilon_0 z^3}. \quad (\text{II.6})$$

Por outro lado, se após a injeção de carga, uma tensão de detecção é aplicada ao sistema, o sinal medido pode ser claro ou escuro dependendo da polaridade da sonda. Se aplicarmos uma tensão na sonda com polaridade contrária à carga injetada no nanotubo, pela equação (I.21) teremos um sinal ainda mais atrativo (mais negativo). Se aplicarmos a tensão com a mesma polaridade que a carga injetada no nanotubo, teremos um sinal repulsivo (claro na imagem de EFM). A figura II.14 é um exemplo. Em (a) temos uma imagem de EFM após a carga do nanotubo ($V_{\text{INJ}} = +12 \text{ V}$, $t = 2 \text{ min}$, $V_{\text{EFM}} = 0 \text{ V}$), em (b) foi aplicada uma tensão de detecção de mesma polaridade que a carga injetada, durante a varredura, ($V_{\text{EFM}} = +1 \text{ V}$) e, finalmente, em (c) aplicou-se uma tensão de detecção de polaridade contrária à carga injetada ($V_{\text{EFM}} = -1 \text{ V}$).

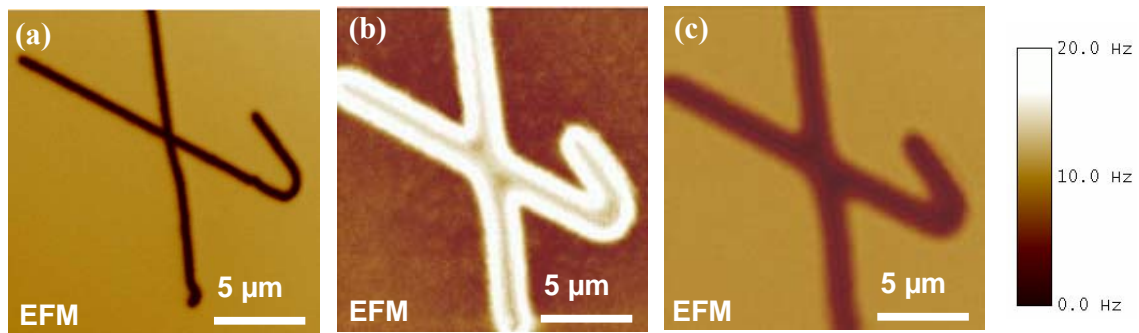


Figura II-14. (a) Nanotubo carregado: $V_{\text{INJ}} = +12 \text{ V}$, $V_{\text{EFM}} = 0 \text{ V}$, (b) $V_{\text{EFM}} = +1 \text{ V}$, (c) $V_{\text{EFM}} = -1 \text{ V}$.

Um outro experimento foi realizado: inicialmente fizemos uma injeção de carga negativa no nanotubo ($V_{\text{INJ}} = -12 \text{ V}$, $t = 2 \text{ min}$), em seguida, uma injeção com polaridade oposta ($V_{\text{INJ}} = +12 \text{ V}$, $t = 2 \text{ min}$). A imagem após as duas injeções consecutivas é mostrada na figura II.15.

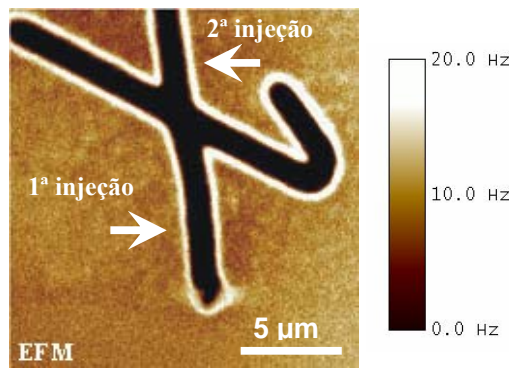


Figura II-15. Imagem de EFM após duas injeções de carga seqüenciais no nanotubo: 1ª injeção: $V_{INJ} = -12V$, 2ª injeção = $+12V$, $V_{EFM} = 0V$. As setas indicam os pontos onde foi realizada cada injeção.

Nenhuma tensão de detecção foi aplicada nessa imagem e uma discussão interessante a respeito da técnica pode ser feita.

Conforme discutido no início dessa seção, quando nenhuma tensão é aplicada durante a detecção da carga, o sinal é dado pela equação II.6 e corresponde a um sinal atrativo ($\Delta\omega < 0$). O que motiva essa discussão é exatamente essa afirmativa. Se observarmos a imagem da figura II-15, veremos que não existe apenas um sinal atrativo (escuro), mas a região carregada do nanotubo está envolvida por um sinal claro. Mostraremos a seguir que a interação é sempre atrativa ($F < 0$) apesar da envoltória clara.

Quando a primeira injeção é realizada, cargas negativas se distribuem ao longo do nanotubo e, com o passar do tempo, essas cargas migram para o substrato (Fig.II-16 (a)). A medida de EFM é feita e a sonda percorre a região carregada a uma altura $h = 50$ nm, no sentido indicado pela seta. A densidade de carga no substrato é bem menor que a densidade no nanotubo e por isso a força na região do óxido (f) é menor que na região do nanotubo (F), mas em ambos o caso trata-se de forças atrativas. A figura II-16 (b) é um perfil do nanotubo carregado após realizar a primeira injeção de carga.

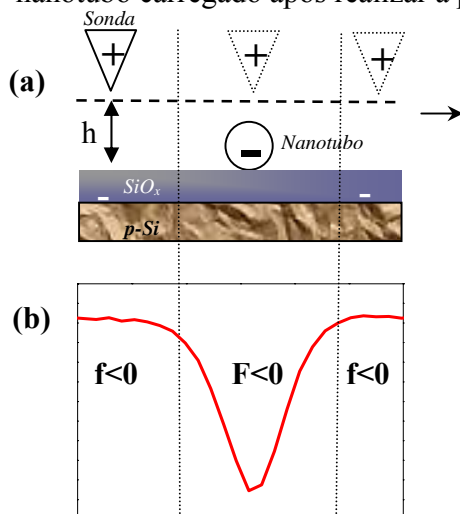


Figura II-16. (a) Desenho esquemático mostrando a configuração das cargas após a 1ª injeção $V_{INJ} = -12V$, $V_{EFM} = 0V$ e a polarização da sonda enquanto ela se desloca no sentido indicado pela seta. (b) Perfil do nanotubo carregado.

Após realizar a segunda injeção de carga, teremos uma configuração diferente. Longe do nanotubo, a sonda polarizada positivamente interage com a carga negativa presente (da primeira injeção) no substrato (interação atrativa $f < 0$) e com a carga positiva presente (da segunda injeção) no nanotubo (interação repulsiva). À medida que a sonda se desloca, em uma direção (indicada pela seta), há uma competição entre as interações atrativa e repulsiva até um ponto onde elas se anulam e a sonda não sofre nenhuma interação elétrica com a amostra (força zero, F ; sonda não polarizada) que corresponde, exatamente, à envoltória clara da imagem. Finalmente, a sonda passa a sofrer uma interação novamente atrativa com a região carregada positivamente e o processo se repete (Fig. II-17 (a)). A figura II-17 (b) é um perfil do nanotubo carregado após realizar a segunda injeção de carga.

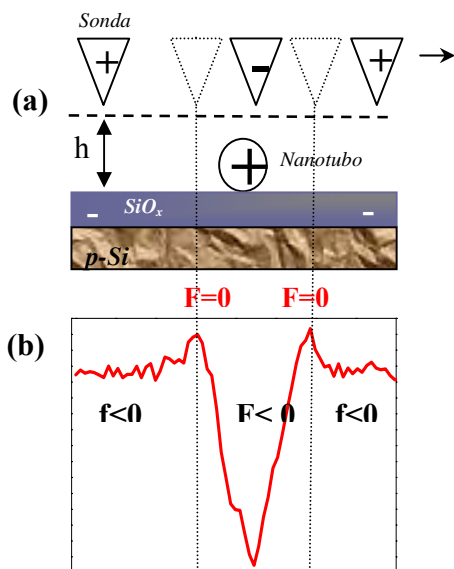


Figura II-17. (a) Desenho esquemático mostrando a configuração das cargas após a 2ª injeção $V_{INJ} = +12V$, $V_{EFM} = 0$ V. A polarização da sonda ao passar em cada posição é indicada. A seta mostra a direção de varredura. (b) Perfil do nanotubo após a segunda injeção de carga.

Essa discussão a respeito da técnica de EFM mostra que, optar por não aplicar nenhuma tensão de detecção (V_{EFM}), como feito neste trabalho, fornece um sinal de interação sonda-amostra original, o qual possui sutilezas que poderiam ser encobertas pela utilização de V_{EFM} . É possível observar na literatura, [3-4] e [6], a existência de efeitos semelhantes ao descrito anteriormente, mas com uma negligência a respeito dos mesmos.

II-4 Conclusões do Capítulo II

É possível injetar carga em nanotubos de carbono, de forma controlada, utilizando uma sonda de AFM macia e altamente condutora. Para tal é necessário nanotubos crescidos sob uma camada de óxido de cerca de 100 nm, em um substrato dopado.

A quantidade de carga injetada depende do tipo de sonda utilizada, do tempo de contato sonda-amostra e da tensão aplicada. A dependência com a umidade relativa do ar está intimamente relacionada à hidrofobicidade do óxido sob o qual os tubos estão depositados. Quanto mais hidrofóbico o óxido, menor a influência da umidade no processo de carga.

Uma análise qualitativa mostrou que quanto maior a tensão e/ou o tempo de injeção de carga, mais elétrons/buracos são transferidos ao nanotubo. Mas essa quantidade de carga sofre uma saturação, pois trata-se de um sistema capacitivo.

Em umidade ambiente, amostras cuja superfície do óxido era mais hidrofóbica puderam ser carregadas. Em casos onde isso não ocorria, foi necessária a utilização de uma câmara de umidade, a realização de um tratamento térmico na amostra ou, ainda, uma funcionalização da mesma com HMDS. Esta última permitiu-nos que experimentos de injeção de carga fossem realizados em amostras cuja cobertura de óxido era mais espessa (1 μm). Ambos os tratamentos, térmico e químico, são reversíveis.

O processo de descarga também está relacionado com a qualidade do óxido e pode ocorrer lenta ou rapidamente, este último, dependendo da existência de defeitos em pontos específicos do tubo, em concordância com a literatura.

Fizemos, também, um estudo detalhado do método de detecção da carga nas imagens de EFM. Os principais grupos de pesquisa, que trabalham com esse processo, realizam suas medidas utilizando uma tensão para detectar a carga (V_{EFM}), a qual pode ocultar efeitos interessantes. Realizamos os experimentos sem essa tensão e os resultados foram discutidos: se o nanotubo sofre injeções de carga, consecutivas, de polaridades diferentes, durante a varredura de EFM existe uma região onde a força eletrostática de interação sonda-nanotubo é nula.

Outro fator relevante no processo de carga dos nanotubos será discutido, detalhadamente, no Capítulo 3: a força aplicada pela sonda no nanotubo durante o processo de injeção de carga.

II-5. Referências do Capítulo II

- [1] – Sader J. Tans, Alwin R. M. Verschueren, Ceers Dekker, *Nature* **393**, 49 (1998).
- [2] - Chiara Baldacchini, Salvatore Cannistraro, *Applied Physics Letters* **91**, 122103, (2007).
- [3] – M. Zdrojek, T. Mélin, C. Boyaval, D. Stiévenard, B. Jouault, M. Wozniak, A. Huczko, W. Gebicki and L. Adamowicz, *Applied Physics Letters* **86**, 213114 (2005).
- [4] - M. Zdrojek, T. Mélin, H. Diesinger, and D. Stiévenard, W. Gebicki and L. Adamowicz, *Journal of Applied Physics* **100**, 114326 (2006).
- [5] – Thomas Sans Jespersen, Jesper Nygard, *Nano Letters* **5**, nº.9, 1838 (2005).
- [6] - M. Paillet, P. Poncharal, A. Zahab, *Physical Review Letters* **94**, 186801 (2005).
- [7] - Jinseong Heo, Marc Bockrath, *NanoLetters* Vol. **5**, No. 5, 853 (2005).
- [8] - Mauricio Terrones, *Annu. Ver. Mater. Res.* **33**, 419 (2003).
- [9] - M. Zdrojek, T. Mélin, H. Diesinger, D. Stievenard, W. Gebicki, L. Adamowicz, *Physical Review Letters* **96**, 039703 (2006)
- [10] - M. Paillet, P. Poncharal, A. Zahab, *Physical Review Letters* **96**, 039704 (2006).
- [11] - Silva-Pinto, E., Barboza, A. P. M., Neves, B. R.A, *Microscopy Microanalysis* **11** (supp3), p. 26, (2005).
- [12] - Woong Kim, Ali Javey, Ophir Vermesh, Qian Wang, Yiming Li, Hongjie Dai, *Nano Letters*, Vol. **3**, No. 2, (2003).
- [13] - Iler, R. K., *Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*; Wiley: New York, (1979).

Capítulo III

Transição Semicondutor – Metal induzida por Deformação Radial do Nanotubo

Este capítulo trata da observação direta da transição semicondutor-metal em SWNTs. Tal transição é induzida por uma deformação radial do nanotubo semicondutor causada, acima de certo limiar de força, pela ponta do Microscópio de Força Atômica. As imagens de EFM nos permitiram mostrar que, uma quantidade de carga diferente é armazenada em tubos metálicos e semicondutores e, nestes últimos, depende fortemente da força sonda-nanotubo durante a injeção. Tal observação é quantificada por cálculos *ab initio*, os quais comprovaram a transição.

III-1. O Caráter Metálico ou Semicondutor do Nanotubo

Uma propriedade essencial de qualquer nanotubo de carbono é seu caráter metálico ou semicondutor, o qual, no caso de tubos isolados é determinado pelo valor dos índices (n , m) que, conforme descritos no Capítulo I, definem seu diâmetro e quiralidade. Sabemos que todos os nanotubos *armchair* são metálicos e os outros tipos de nanotubos (zig-zag e quiral), podem ser metálicos ou semicondutores.

Na última década, as nanotubos têm se mostrado o foco de diversos estudos. Suas propriedades físicas e químicas têm sido pesquisadas por vários grupos em todo o mundo. Teóricos e experimentais vêm tentando explorar ao máximo, suas potencialidades [1]. Apesar disso, em muitos casos, teorias e experimentos não caminham juntas e importantes previsões não são comprovadas definitivamente, seja pela dificuldade em obter um aparato experimental adequado ou por não conseguir a amostra mais apropriada à realização dos testes. Um exemplo é a previsão feita, há alguns anos, a respeito da transição semicondutor–metal, em nanotubos de carbono, induzida por uma deformação radial do tubo [2,3]. Apesar de existirem algumas evidências, indiretas, relatadas na literatura [4], este é o primeiro trabalho que comprova de forma indubitável a ocorrência da transição.

III-2. Detalhes Experimentais

Nessa seção serão descritos os detalhes experimentais realizados nesse estudo. Mostraremos o procedimento para indexação de nanotubos isolados com Espectroscopia Raman e sua posterior localização utilizando a técnica de AFM.

III-2.1. Indexação dos Nanotubos com Espectroscopia Raman

Conforme descrito no capítulo anterior, as amostras consistem de nanotubos de carbono *single-wall*, crescidos por CVD sobre uma camada de 100 nm de óxido, sobre um substrato de silício dopado. Foram usadas nanopartículas de ferro como catalisadores.

Depois de crescidas, as amostras são marcadas por meio de riscos, utilizando uma ponta de diamante. Esse procedimento permite identificar, sem utilização de uma lupa, a região onde será realizada a varredura com o laser Raman. Tais amostras são, então,

inseridas em um espectrômetro, onde é realizado o retroespalhamento micro-Raman, em temperatura ambiente, para obtenção do espectro, que identificará os índices (n, m) do nanotubo e, conseqüentemente, seu caráter metálico ou semicondutor. A varredura com o laser é realizada linha a linha, após definirmos uma origem, geralmente o ponto onde os riscos macroscópicos se interceptam. Utilizando um microposicionador (x, y), o laser (de aproximadamente 1 μm de diâmetro) percorre a região, previamente definida, com passos que variam de 500 nm a cerca de 1 μm , também determinados pelo operador. Quando um nanotubo entra em ressonância com a linha do laser utilizada, as coordenadas (x, y) fornecidas pelo microposicionador, em relação à origem escolhida no início da varredura, é anotada. O espectro Raman é gravado para posterior identificação do caráter semicondutor ou metálico do nanotubo. Um espectrômetro DILOR XY com monocromador triplo [5-6] foi empregado neste trabalho.

Vale ressaltar que, os dados resultantes da espectroscopia Raman distinguem de forma indubitável nanotubos metálicos e semicondutores, o que é de fundamental importância para a realização do presente estudo. Entretanto, a definição exata dos índices (n, m) pode ser comprometida pela interação nanotubo-substrato. Isso significa que os índices utilizados neste capítulo, servem, apenas, para nomear os nanotubos estudados, podendo ser diferentes dos valores considerados, o que não altera, em nada, os resultados obtidos. Não foram realizadas análises a respeito da influência da quiralidade do tubo no processo de transição semicondutor-metal em que se baseia esse Capítulo.

Uma vez indexado o nanotubo, com espectroscopia Raman, torna-se necessário um trabalho de localização do mesmo na superfície da amostra. Com o quadrante determinado, é feita uma conversão de unidades do sistema ótico do espectrômetro Raman, para o sistema ótico do Microscópio de Força Atômica.

O próximo passo é encontrar esses nanotubos indexados utilizando a sonda de AFM e definir sua morfologia. Uma varredura é feita na região correspondente à posição determinada na espectroscopia. Para não haver dúvidas a respeito de que o nanotubo, cuja imagem é feita no AFM, é o mesmo que emitiu o sinal medido no Raman, a sonda varre uma região até cinco vezes maior que aquela correspondente ao diâmetro do laser Raman. Nessa área podem ser encontrados vários tubos ou apenas um. No último caso esse tubo é, sem dúvidas, aquele que foi medido no Raman. Contudo, quando vários tubos estão na

região em questão, precisa ser feita a medida do seu diâmetro. Comparamos o diâmetro do nanotubo com a aquele previsto pela medida do RBM, pois [5]:

$$\omega_{RBM} = \frac{248}{d}. \quad (\text{III.1})$$

Assim, é possível identificar o nanotubo indexado e localizá-lo, para o posterior procedimento de injeção e detecção de carga, utilizando as técnicas de AFM e EFM.

III-2.2. Processo de Injeção de Carga

No trabalho de localização e injeção de carga no nanotubo, foi empregado um *Nanoscope IV MultiMode SPM*, da *Veeco Instruments* operando nos modos Contato e Contato Intermitente. Conforme descrito no capítulo anterior, 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 $\sim 0\%$), utilizando alavancas de silício, *Mickromasch*, cobertas com Au-Cr com $k \sim 1\text{N/m}$ [7] e ω_0 entre 25 e 50 kHz.

A injeção de carga foi realizada pelo método de Controle de Força, em uma dada região do nanotubo com a aplicação de uma tensão, V_{INJ} , por um tempo de contato sonda-nanotubo constante, $t_{\text{INJ}} = 1 \text{ s}$ [8-11]. (Este método foi descrito no Capítulo II). A posterior caracterização elétrica foi feita por EFM. Diferentemente dos estudos anteriores de injeção de carga em nanotubos, nenhuma tensão foi aplicada entre a ponta e a amostra durante a segunda varredura (imagem de EFM) [8-10]. Portanto, novamente, um sinal atrativo (escuro) é observado nas imagens de força elétrica após a carga.

A figura III-1 descreve, esquematicamente, o processo de carga do SWNT, com diâmetro d , em cima de uma camada de óxido de SiO_x sobre um substrato dopado, que utiliza o Controle da Força sonda-nanotubo, F .

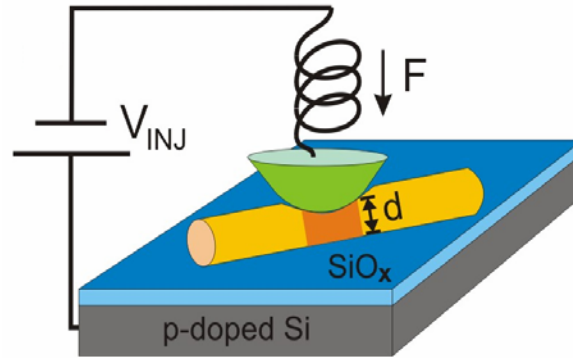


Figura III-1. Esquema representando um experimento de injeção de carga em um nanotubo (em amarelo), de diâmetro d , sob uma camada de óxido (em azul). A sonda (em verde), submetida a uma diferença de potencial, V_{INJ} , pressiona o nanotubo com uma força, F , durante o processo de carga.

Com este aparato experimental, ambos V_{INJ} e força sonda-nanotubo F , durante o processo de injeção, podem ser manipulados. À medida que F aumenta, o nanotubo sofre uma deformação que pode ser controlada pela força aplicada. Na segunda varredura (EFM), uma imagem é feita no modo não-contato de longo alcance, a 50nm de distância 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 que induzem uma carga de sinal oposto na sonda de EFM, durante a segunda passagem, levando a uma força atrativa de interação, a qual provoca o deslocamento da frequência de oscilação para valores menores [9]. A figura III-2 mostra uma imagem típica de um nanotubo cuja injeção de carga foi realizada por este método.

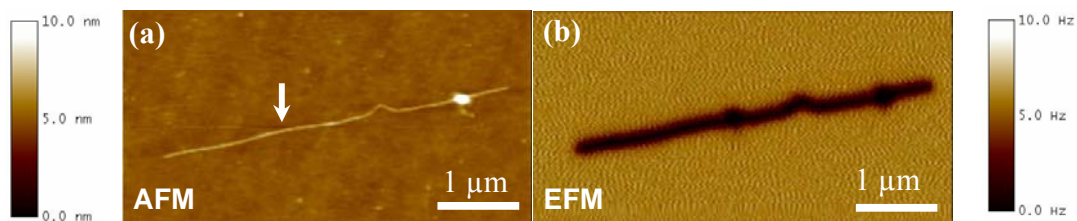


Figura III-2. (a) Imagem topográfica de AFM - *tapping* de um nanotubo metálico (12,6) em cima de uma camada de SiO_x . A seta indica o ponto onde foi realizada a injeção de carga utilizando o método de Controle de Força. (b) EFM do nanotubo após o processo de injeção de carga $V_{INJ}=6V$, $F/comprimento = 4,2 N/m$.

Podemos observar que nenhuma diferença essencial existe entre esta imagem e aquelas mostradas no Capítulo II, onde controlamos a amplitude de oscilação da alavanca, ao invés da força, no processo de carga. Isso já era esperado, pois independente do método de injeção utilizado, o que se faz é injetar elétrons/ buracos no nanotubo e medir o sinal atrativo detectado pela sonda durante a varredura de EFM. A diferença é que com o último

método temos uma curva de força (descrita no Capítulo I), a qual permite-nos determinar, com exatidão, a força à que o tubo está submetido durante a injeção de carga.

III-3. Estimativa da Quantidade de Carga Injetada no Nanotubo

A quantidade de carga em um nanotubo pode ser estimada das imagens de EFM através de um modelo simples considerando o campo elétrico de um fio unidimensional com densidade de carga λ ($= Q/L$, sendo L o comprimento do tubo). A figura III-3 representa esquematicamente o nanotubo.

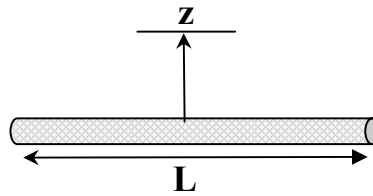


Figura III-3. Desenho esquemático para o cálculo da densidade de carga no nanotubo.

Da eletrostática clássica, segue que o campo elétrico, \vec{E} , a uma distância, z , de um fio, é dado por:

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

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo.

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

$$\vec{F} = q' \vec{E}. \quad (\text{III.3})$$

Como a carga do nanotubo (q_N) é uniformemente distribuída sobre seu comprimento, L :

$$\lambda = \frac{q_N}{L}. \quad (\text{III.4})$$

Podemos considerar a carga q' , induzida na sonda, como:

$$q' = \frac{L_{ef} q_N}{L}, \quad (\text{III.5})$$

onde L_{ef} é um comprimento de interação efetiva sonda-nanotubo. Em primeira aproximação pode ser estimado como o diâmetro da sonda ou a distância em que esta é levantada durante a varredura de EFM (o que for maior).

Substituindo III.4 em III.2, obtemos:

$$\bar{E} = \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \frac{q_N}{zL}. \quad (\text{III.6})$$

De III.6 e III.5 em III.3 teremos uma expressão para a força sonda-nanotubo carregado, dada por:

$$\bar{F} = \frac{L_{ef} q_N^2}{2\pi\epsilon_0 L^2 z}, \quad (\text{III.7})$$

derivando a expressão acima em relação a z:

$$\bar{F}' = \frac{dF}{dz} = -\frac{L_{ef} q_N^2}{2\pi\epsilon_0 L^2 z^2}. \quad (\text{III.8})$$

Usando a expressão geral para o EFM (equação I.4), podemos obter a relação entre a quantidade de carga injetada, por unidade de comprimento de nanotubo, em função do sinal de frequência, $\Delta\omega$, medido a partir das imagens de EFM:

$$\Delta\omega = \frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} \Rightarrow \Delta\omega = \frac{\omega_0 L_{ef}}{4\pi\epsilon_0 L^2 z^2 k} q_N^2, \quad (\text{III.9})$$

logo

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

onde:

k= constante de mola da alavanca; L = comprimento do nanotubo; z = altura em que sonda é levantada para a segunda varredura (EFM); $\Delta\omega$ = deslocamento de frequência medido a partir da imagem de EFM; ω_0 = frequência natural de oscilação da alavanca; L_{ef} = comprimento efetivo de interação sonda-nanotubo.

O diâmetro da sonda (~50nm) é muito maior que o diâmetro do nanotubo (~2 nm), o que torna inconsistente tratar a totalidade do diâmetro da ponta como a região efetiva em contato com o nanotubo. Por isso, os cálculos foram realizados com base em um comprimento efetivo de interação sonda-nanotubo, que é a medida do diâmetro aparente do tubo, dado por imagens de AFM do mesmo. Na figura III-4 mostramos uma medida do comprimento efetivo de interação sonda – nanotubo a partir de uma imagem topográfica do tubo.

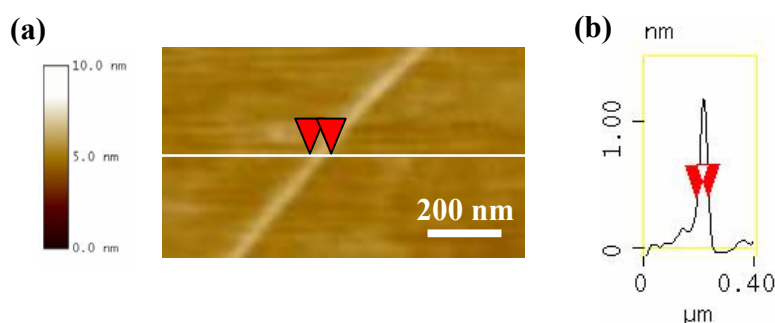


Figura III-4. Medida do comprimento efetivo de interação sonda-nanotubo. (a) Imagem de AFM mostrando a topografia do nanotubo e (b) perfil do tubo com a indicação de L_{ef} .

A partir desse modelo simples, que utiliza apenas conceitos fundamentais, foram feitos todos os cálculos de densidade de carga, em nanotubos de carbono, apresentados neste trabalho.

III-4. Transição Semicondutor - Metal via Deformação

Essa seção é dedicada ao estudo da transição semicondutor-metal em nanotubos de carbono de parede simples, induzida por uma compressão radial do mesmo, com uma sonda de AFM. Tal transição, prevista teoricamente foi, pela primeira vez, observada neste trabalho e resultados experimentais e teóricos serão analisados paralelamente.

Trabalhamos com nanotubos indexados por Espectroscopia Raman: dois semicondutores: (14,6) com diâmetro $d= 1,61$ nm e (18,4) com $d= 1,42$ nm e dois metálicos: (10,7) $d= 1,18$ nm e (12,6) com $d=1,24$ nm.

A identificação dos índices (n,m) é feita da seguinte maneira: primeiramente escolhemos uma determinada linha de laser com a qual serão feitos os espectros RBM dos nanotubos. A figura III-5 mostra o resultado obtido.

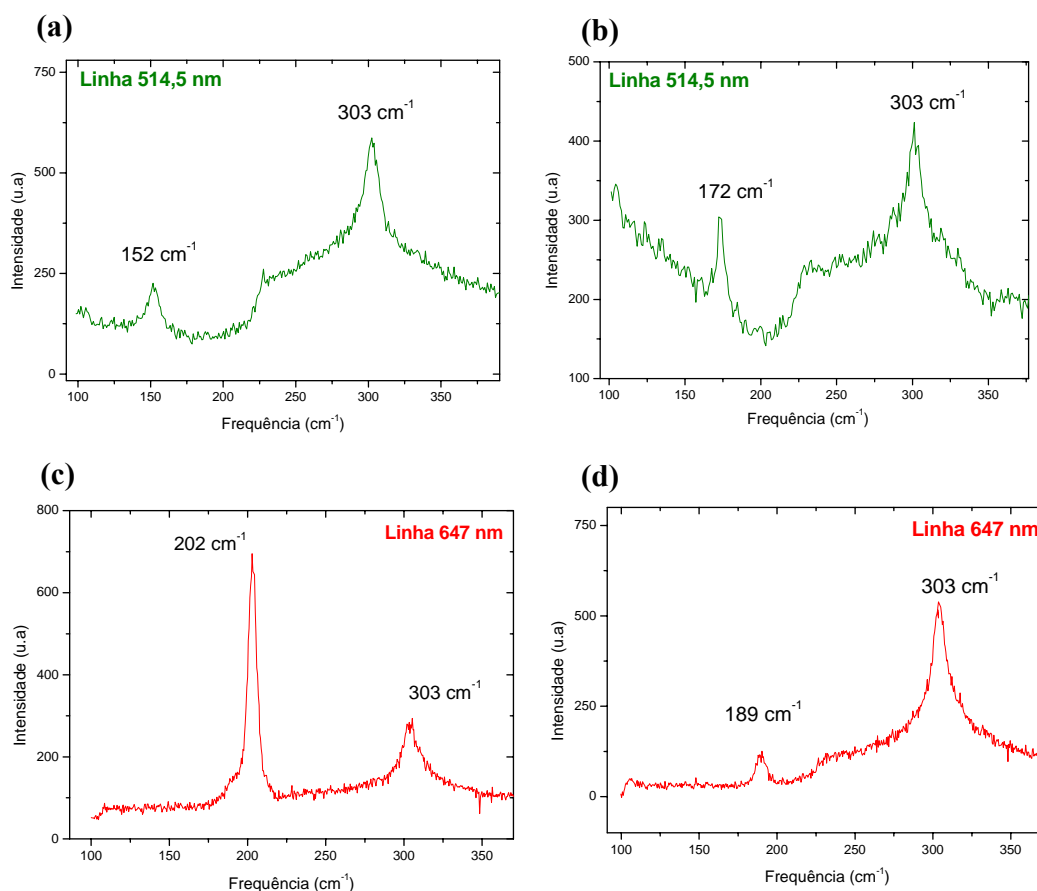


Figura III-5. Espectros do Modo de Respiração Radial de nanotubos semicondutores (a)-(b) e nanotubos metálicos (c)-(d). O pico à direita, em $\omega = 303 \text{ cm}^{-1}$, é característico do substrato de silício sobre o qual estão depositados os nanotubos e serve como calibração para a medida.

O próximo passo é a identificação dos índices (n,m) dos tubos. Isso é feito comparando a frequência medida experimentalmente com valores previstos pela teoria. Tal previsão é apresentada em um gráfico conhecido como *Kataura Plot* (veja a figura III-6) introduzido pela primeira vez por Kataura e colaboradores para a interpretação de espectros Raman Ressonantes [12]. Nesse gráfico, estão relacionados os nanotubos que são ressonantes com determinada linha de laser e seus respectivos diâmetros. Nele existem certos ramos nomeados com as letras M (identificando tubos metálicos) e S (semicondutores). Conforme destacado no gráfico (retângulos pretos), uma vez determinada a energia do laser utilizado nas medidas, existem janelas com algumas possibilidades de tubos ressonantes cuja frequência é próxima dos valores experimentais. Isso não compromete a determinação do nanotubo como metálico ou semicondutor (desde

que as possibilidades estejam num mesmo ramo indicado pelas letras S ou M), embora possa afetar os índices (n,m).

Vale salientar que o importante para esse trabalho é a distinção entre os tubos metálicos e semicondutores e que os índices constituem, apenas, uma nomenclatura. Além disso, esses índices podem ser afetados, experimentalmente, por interações com o substrato.

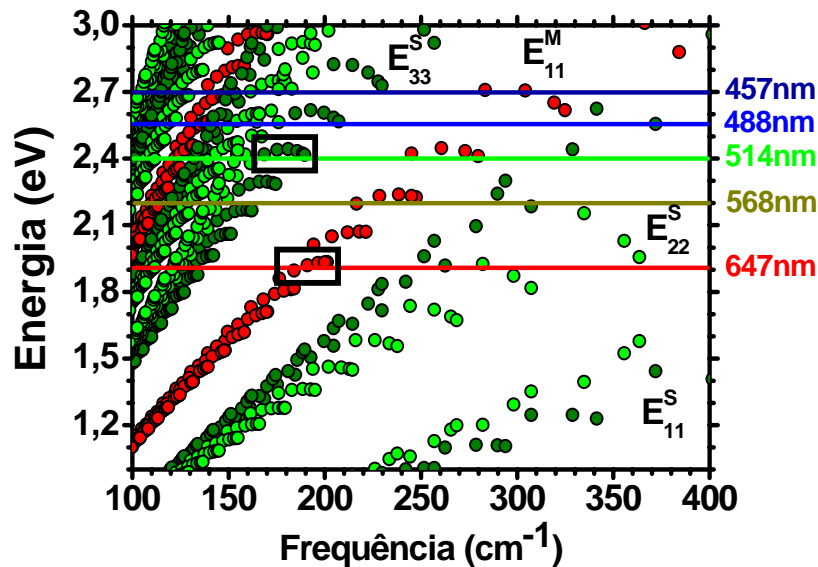


Figura III-6. Kataura Plot. Gráfico baseado em cálculos teóricos para análise de espectros de RBM de nanotubos de carbono. Cada ponto colorido corresponde a um possível nanotubo em ressonância com a linha de laser correspondente. Os retângulos identificam janelas de ressonância onde podem ser encontrados os nanotubos metálicos e semicondutores indexados experimentalmente.

Os resultados teóricos, calculados por primeiros princípios, foram realizados pelos professores M. S. Mazzone e H. Chacham, utilizando a Teoria do Funcional Densidade [13] dentro da Aproximação de Gradiente Generalizado [14] e implementado em código SIESTA [15]. As funções de onda foram expandidas na base DZP (*Double Zeta Polarization*), composta de orbitais pseudo-atômicos de alcance finito aumentado pelas funções de polarização. Foram empregados os pseudopotenciais Troullier-Martins [16] na forma fatorada Kleyman-Bylander [17] e todas as geometrias foram relaxadas até a componente máxima de força ser inferior a 0.02 eV/Å. Foi utilizado um nanotubo semicondutor (20,0) cujo diâmetro, não deformado (1,59 nm), é bastante similar ao diâmetro do semicondutor (18,4) (d~1,42 nm) indexado, experimentalmente, pela espectroscopia Raman.

É importante ressaltar que foi necessária a utilização deste tubo (20,0) porque a célula unitária de nanotubo (18,4), indexado, infelizmente, contém 824 átomos excedendo o limite computacional dos cálculos por primeiros princípios.

III-4.1. Deformação do Nanotubo *via* Controle de Força

Existem na literatura trabalhos dedicados ao estudo da elasticidade de MWNTs utilizando o AFM [18]. Os experimentos mostraram que, o aumento do raio torna os tubos mais macios, o que significa que a rigidez axial é controlada pela magnitude de seu raio interno. Assim, embora os tubos sejam extremamente rígidos no sentido do comprimento, eles cedem quando pressionados na direção radial. O mesmo é válido para SWNTs.

III-4.1.1. Diâmetro

A força compressiva por unidade de comprimento, exercida pela sonda de AFM no nanotubo, foi calculada através de um procedimento simples: inicialmente, empregando o método de Sader, fizemos uma estimativa da constante de mola da alavanca [7], que nos permitiu definir a força. Então, por uma imagem de AFM do nanotubo, medimos seu diâmetro aparente (largura a meia altura no perfil AFM do tubo) e obtemos a força exercida por unidade de comprimento.

Em termos teóricos, o nanotubo é tratado como duas placas paralelas, que sofrem um achatamento o que facilita a realização de cálculos posteriores. A figura III-7 mostra como é feita a medida teórica do diâmetro (ou medida da distância entre as placas) do nanotubo comprimido.

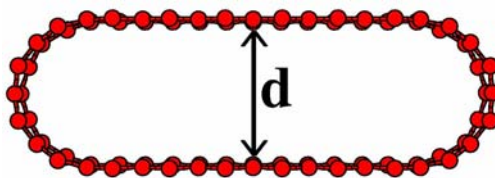


Figura III-7. A medida teórica do diâmetro de um nanotubo semiconductor (20,0) após o achatamento.

Durante a injeção de carga, à medida que a força, F , aumenta, o nanotubo é deformado e seu diâmetro (altura) diminui. Um estudo realizado por Mazzoni e colaboradores [2] demonstrou, utilizando cálculos por primeiros princípios, que a energia,

no processo de achatamento do tubo, pode ser considerada proporcional a $1/d$, onde d é o diâmetro do mesmo. Assim, a força por unidade de comprimento é proporcional a $1/d^2$ e a constante de proporcionalidade é obtida a partir da inclinação do gráfico, mostrado na figura III-8.

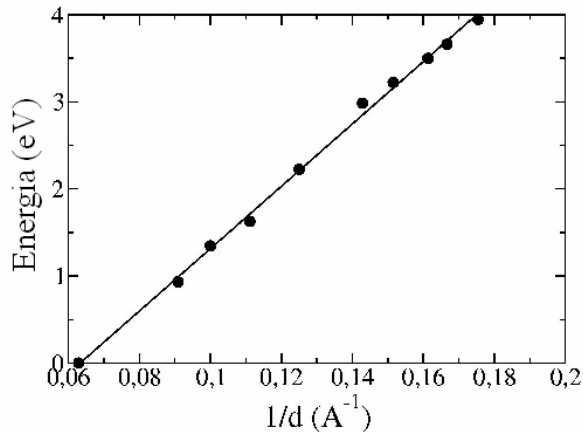


Figura III-8. Gráfico teórico mostrando a dependência da energia (proporcional à força) com a variação do diâmetro do nanotubo (20,0).

Baseado no resultado anterior, um estudo experimental a respeito da dependência do diâmetro do tubo com a força aplicada ao mesmo pela sonda, foi realizado. Foram testados vários nanotubos e todos apresentaram o mesmo comportamento: conforme previsto teoricamente, a força compressiva varia com o inverso do quadrado do diâmetro (d^{-2}), já que $\vec{F} = -\vec{\nabla}E$.

Os experimentos foram realizados no Modo AFM-Contato. A sonda varria, aproximadamente, a mesma região do tubo enquanto comprimia o mesmo. Estudamos a influência da força no processo de achatamento. A figura III-9 mostra o resultado obtido para quatro SWNTs.

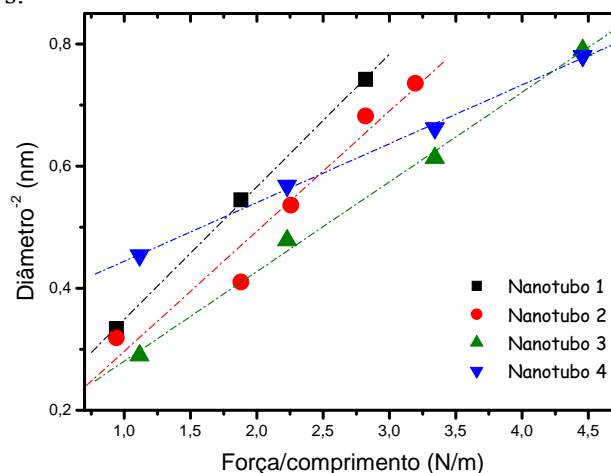


Figura III-9. Gráfico experimental mostrando a variação do diâmetro do nanotubo com a força.

Os dados experimentais estão em plena concordância com a teoria. Não foi possível imagens dos nanotubos em forças compressivas maiores que 4,5 N/m, porque o permanente contato sonda-nanotubo faz com que este seja arrastado por aquela.

III-4.1.2. Estrutura de Bandas

Um cálculo da evolução do *gap* de energia com a distância entre as placas (*d*) revela uma particularidade, pois, inicialmente o *gap* aumenta um pouco para depois cair de uma vez. O *gap* se fecha devido à hibridização sigma-pi que ocorre por efeito de curvatura. Essa hibridização faz com que uma banda desça da faixa de condução, fechando o *gap*. Para tubos pequenos ($(n,0)$ $n < 9$), essa banda está inicialmente mais baixa em energia na faixa de condução. Quando o achatamento aumenta, ela vai descendo e o *gap* se fecha. A curva de fechamento é suave. No entanto, para tubos de diâmetros maiores, como no nosso caso, essa banda está inicialmente mais alta em energia. Para valores pequenos de achatamento, o efeito dela não é sentido. O *gap* aumenta por um outro efeito (distância dos valores *k* permitidos em relação ao ponto K de Fermi, por exemplo). Depois, o fato de essa banda ir caindo em energia predomina, e o *gap* fecha-se rapidamente, como mostra o gráfico da figura III-10.

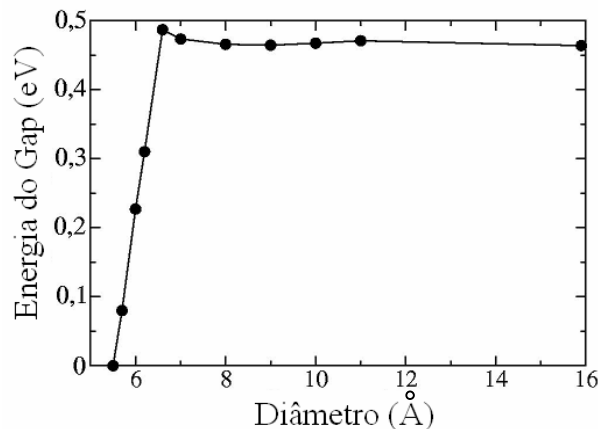


Figura III-10. Gráfico teórico mostrando a evolução do *gap* em função do diâmetro do tubo (20,0).

O achatamento do nanotubo está inteiramente relacionado à compressão de sua estrutura de bandas, que provoca a transição semicondutor-metal. À medida que a força aumenta, o diâmetro do nanotubo diminui, o *gap* de energia vai sendo reduzido até que ocorre um colapso e o tubo se torne metálico. As bandas de valência e condução se

interceptam e, a partir de então, o aumento da força só faz com que haja uma maior superposição dessas bandas de energia, aumentando o caráter metálico do tubo. A figura III-11 mostra uma simulação realizada com um nanotubo (20,0) similar ao nanotubo real (18,4) com o qual trabalhamos.

Vale ressaltar que, a deformação do nanotubo com a sonda de AFM é uma alteração local e temporária do mesmo. Ao realizar o experimento de variação de força durante a injeção de carga no nanotubo, a ponta aperta apenas uma região correspondente ao comprimento efetivo de interação, discutido no início dessa seção. Uma vez que esta força é removida, o tubo volta, de acordo com a teoria, ao seu estado original: não deformado e semicondutor.

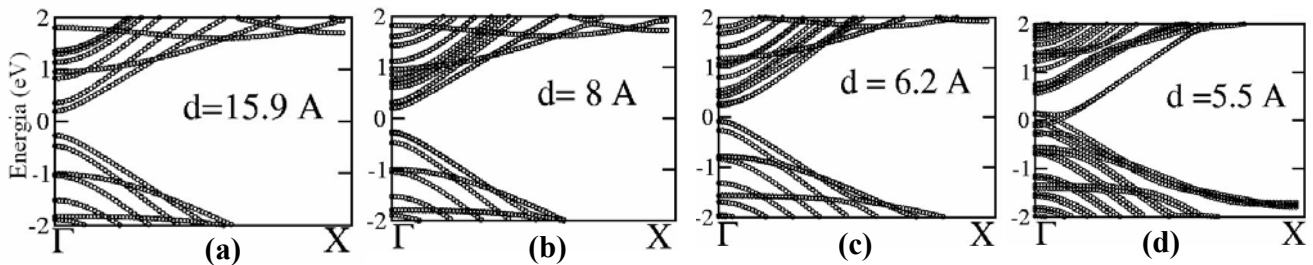


Figura III-11. Evolução da estrutura de bandas para níveis de achatamentos distintos: (a) o tubo não achatado, (b-c) achatamentos intermediários e (d) achatamento com $d=0,55$ nm, quando ele já é um metal.

Podemos observar claramente o que foi discutido anteriormente: à medida que F aumenta, o SWNT é deformado e seu diâmetro (altura) diminui. Isso provoca uma superposição das bandas de energia. Quando um SWNT semicondutor é comprimido por uma força acima de certo limiar, F , ele atinge um diâmetro crítico (neste caso, $d_{\text{crítico}}=0,55$ nm) garantindo a superposição necessária à ocorrência da transição semicondutor-metal. Para $d=0,55$ nm, onde ocorre a transição do nanotubo (20,0), essa estimativa de força por unidade de comprimento fica em torno de 4,5 N/m.

III-4.2. Determinação da Tensão Utilizada no Experimento de Transição

Entendido teórica e experimentalmente o mecanismo de deformação do nanotubo semicondutor, é necessária uma análise da tensão aplicada na sonda durante a injeção de carga para verificação do efeito citado. Em virtude da diferença de energia dos *gaps*,

nanotubos metálicos e semicondutores devem responder de formas diferentes, quando submetidos à mesma tensão. Em tubos metálicos, a transferência de elétrons da sonda para o nanotubo é feita rapidamente, pois nenhuma barreira de energia deve ser vencida: o *gap* é nulo. Já em nanotubos semicondutores é necessário que esses portadores tenham energia suficiente para vencer a barreira constituída pelo *gap*, não nulo dessa vez.

Precisamos de uma diferença de potencial que não seja tão baixa a ponto de impossibilitar a medida do sinal elétrico nas imagens de EFM, nem tão alta a ponto de não permitir a distinção do caráter de condução dos tubos. Foi necessário descobrir, para os pares de nanotubos indexados pelo Raman (metal-semicondutor) com diâmetros similares, a tensão em que houvesse a maior discrepância, na injeção de carga, produzida pela diferença, na condutividade, dos nanotubos. Neste experimento, enquanto variamos a diferença de potencial sonda-nanotubo, o tempo de contato entre eles foi mantido fixo ($t_{INJ}=1s$) e a força compressiva, F , mantida em um valor mínimo, necessário para conservar um bom contato elétrico entre eles, de modo a não causar nenhuma deformação significativa no nanotubo. Uma curva $I(V)$, mostrada na figura III-12, utilizando a mesma sonda, sob as mesmas condições do experimento, em contato com um filme metálico de molibdênio, evidencia a natureza ôhmica do contato elétrico ponta-amostra, durante o processo de injeção de carga. Em baixas tensões observamos uma resistência de $\sim 10M\Omega$ que é, simplesmente, a resistência do circuito de medida utilizado.

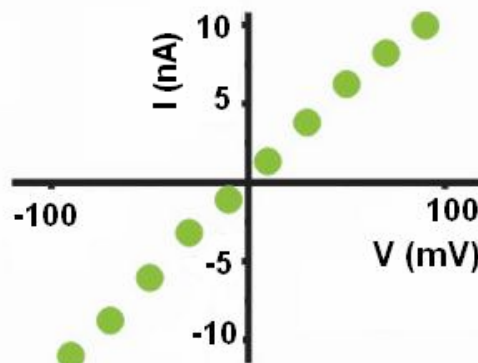


Figura III-12. Curva $I(V)$ mostrando a natureza ôhmica do contato elétrico ponta-amostra (M_0), sob as mesmas condições utilizadas para realização do experimento de densidade de carga em função da tensão de injeção.

A tensão de injeção é aplicada na sonda relativamente ao substrato aterrado (p-Si). A força por unidade de comprimento foi mantida entre 0,2 N/m e 0,4 N/m. A figura III-13

mostra o resultado encontrado: comparamos a densidade de carga (proporcional a $\Delta\omega^{1/2}$), nos nanotubos metálico (10,7) e semicondutor (14,6), em função da tensão aplicada durante a injeção. Experimentos similares foram feitos para outros SWNTs metálicos e semicondutores com diferentes quiralidades, durante este trabalho, e todos produziram resultados com características semelhantes: a densidade de carga é assimétrica em relação à tensão de injeção (existe um limiar sempre maior para tensões negativas na sonda) e, para uma dada tensão, a densidade linear de carga é, também, menor no nanotubo semicondutor. Neste último, existe uma tensão mínima de $\pm 2V$, necessária para a detecção do sinal por EFM. Essa observação é um efeito intrínseco [19-20] que não está relacionado a problemas com o contato elétrico conforme mostrado na figura III-12. Note, na figura III.13, um comportamento estritamente diferente entre os dois tubos em $V_{INJ} = -3V$: enquanto nenhuma carga é injetada/detectada no tubo semicondutor, o nanotubo metálico mostra uma substancial densidade de carga. Portanto essa condição de tensão representa uma condição ideal para um segundo experimento a ser realizado: o experimento de transição semicondutor-metal propriamente dito.

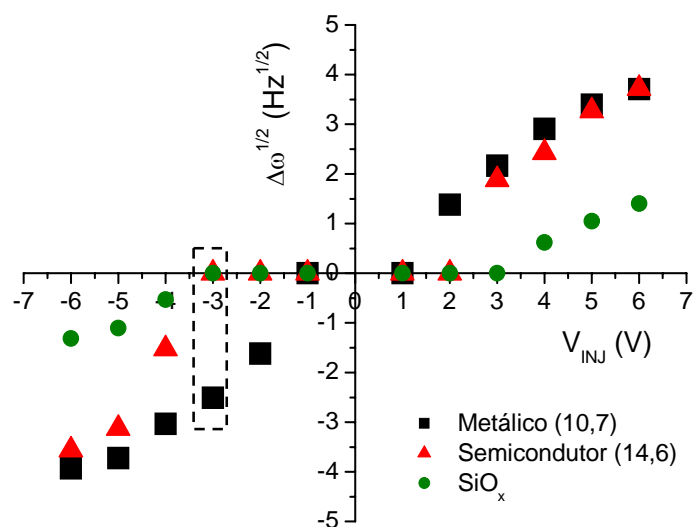


Figura III-13. Densidade de carga em SWNT (proporcional a $(\Delta\omega)^{1/2}$) como função da tensão aplicada na sonda durante a injeção de carga para um nanotubo semicondutor (triângulos vermelhos) e para um nanotubo metálico (quadrados pretos) e uma comparação com a densidade de carga injetada no óxido (círculos verdes). A região pontilhada corresponde à tensão ideal procurada.

Salientamos que foi necessária a realização das medidas de injeção de carga na superfície do óxido, para que pudéssemos garantir que a carga era injetada nos nanotubos e não apenas no óxido à sua volta. De acordo com a literatura [21-22] e, conforme descrito

no Capítulo II, a hidrofobicidade do óxido pode influenciar, de forma decisiva, nos processos de carga e descarga, pois facilita, ou não, a dissipação dos elétrons. O experimento comprovou que, sob as mesmas condições de força, umidade e tensão, a quantidade de carga injetada no óxido é menor que a carga transferida aos nanotubos pela sonda, independente de serem metálicos ou semicondutores.

Analisando atentamente a curva da figura III-13, podemos verificar outro efeito importante: enquanto para os tubos metálicos existe uma simetria em relação à tensão de injeção, V_{INJ} , para os semicondutores a curva é assimétrica. A seguir, apresentaremos um modelo capaz de explicar tal observação.

III-4.2.1 Modelo Fenomenológico da Curva: V_{INJ} versus λ

Para um sistema com n condutores, cada um em um potencial, V_i , e com carga, Q_i , ($i=1, 2, \dots, n$) a energia potencial eletrostática pode ser expressa em termos dos potenciais e das capacitâncias (coeficiente geométrico). Para uma dada configuração de condutores, o potencial do n -ésimo condutor pode ser escrito como [23]:

$$V_i = \sum_{j=1}^n P_{ij} Q_j, \quad (\text{III.11})$$

com $i = 1, 2, \dots, n$ e $P_{ij} = 1/C_{ij}$ e depende da geometria dos condutores.

As n equações podem ser invertidas, levando à carga do i -ésimo condutor em termos dos potenciais:

$$Q_i = \sum_{j=1}^n C_{ij} V_j, \quad (\text{III.12})$$

com $i = 1, 2, \dots, n$ e C_{ij} = capacitância.

As características qualitativas da figura III.13 podem ser explicadas por um modelo fenomenológico, onde o sistema experimental é descrito por esses três condutores: a ponta de AFM em um potencial fixo V_{INJ} , o substrato dopado p-Si, mantido em um potencial fixo nulo e o nanotubo em um potencial não-fixo, V_{NT} , o qual é função da carga injetada Q_{NT} . Com base em III.11:

$$V_{INJ} = \frac{Q_S}{C_{11}} + \frac{Q_{NT}}{C_{12}} = P_{11} Q_S + P_{12} Q_{NT} \quad (\text{III.13})$$

e

$$V_{NT} = \frac{Q_S}{C_{21}} + \frac{Q_{NT}}{C_{22}} = P_{21}Q_S + P_{22}Q_{NT}. \quad (\text{III.14})$$

sendo: C_{11} = capacitância sonda-substrato; C_{12} = C_{21} capacitância sonda-nanotubo; C_{22} = capacitância nanotubo-substrato.

Reescrevendo o sistema em termos das cargas teremos;

$$Q_S = -\frac{P_{12}}{P_{22}P_{11} - P_{12}P_{21}}V_{NT} + V_{INJ} \left(\frac{P_{22}}{P_{11}P_{22} - P_{12}P_{21}} \right) \quad (\text{III.15})$$

e

$$Q_{NT} = \frac{P_{11}}{P_{11}P_{22} - P_{12}P_{21}}V_{NT} - \frac{P_{21}}{P_{11}P_{22} - P_{12}P_{21}}V_{INJ}. \quad (\text{III.16})$$

Definindo:

$$\Delta V = V_{INJ} - V_{NT}, \quad (\text{III.17})$$

podemos resolver para Q_{NT} e rearranjando os termos, obtemos a expressão III.18 abaixo:

$$Q_{NT} = (C_{22} - C_{21})V_{INJ} - C_{22}\Delta V \quad (\text{III.18})$$

ou

$$Q_{NT} = \frac{C_{22}}{\beta}V_{INJ} - C_{22}\Delta V, \quad (\text{III.19})$$

onde $\beta = \frac{C_{22}}{C_{22} - C_{21}}$ é um número positivo e função das capacitâncias efetivas C_{21} e C_{22}

[23].

Supondo, agora, que carga presente no nanotubo seja maior que zero, isto é, $Q_{NT} > 0$ então:

$$(C_{22} - C_{21})V_{INJ} > C_{22}\Delta V \Rightarrow V_{INJ} > \beta \Delta V. \quad (\text{III.20})$$

Neste modelo, aumentado $|V_{INJ}|$ de zero, Q_{NT} permanece nula se $V_{INJ} - V_{NT} < \Delta V$ onde ΔV é a barreira para injeção de elétrons (buracos) quando $V_{INJ} < 0$ ($V_{INJ} > 0$) e é característica da interface ponta-nanotubo [19, 24]. Para grandes valores de $|V_{INJ}|$ o nanotubo é carregado com Q_{NT} seguindo a relação $V_{INJ} - V_{NT} = \Delta V$. Podemos resumir as explicações acima em:

$$Q_{NT} = \begin{cases} 0 & \text{se } |V_{INJ}| < \beta |\Delta V| \\ (C_{22}/\beta) V_{INJ} - C_{22}\Delta V & \text{se } |V_{INJ}| > \beta |\Delta V| \end{cases} \quad (\text{III.21}).$$

Este é, aproximadamente, o comportamento mostrado na figura III-13, o qual também mostra que $|\Delta V|$ é pequeno e tem simetria elétron-buraco para tubos metálicos, enquanto para semicondutores $|\Delta V|$ é maior e não simétrico. Quando V_{INJ} é mantido em um valor fixo, a equação III-21 mostra que Q_{NT} varia linearmente com ΔV e possui uma inclinação negativa dada por: $-C_{22}$. Deste modo, assumindo que ΔV é aproximadamente independente da compressão para nanotubos metálicos e diminui com a compressão para nanotubos semicondutores, a figura III-13 pode ser entendida. Essas observações sugerem que, para um SWNT semicondutor e, no caso de uma tensão positiva, a barreira de energia $e\Delta V$ tem uma componente dada pela barreira Schottky de energia ponta/nanotubo, E_{SB} . No caso de uma tensão negativa $e\Delta V$ tem uma componente dada por $E_G - E_{SB}$, onde E_G é a energia do *gap* do nanotubo. Portanto, para nanotubos semicondutores, $|\Delta V|$ é menor para tensões positivas do que para tensões negativas, resultado da natureza Schottky dos contatos elétricos e do fato de que nas interfaces Au/ SWNT, E_{SB} ser menor que $E_G - E_{SB}$ [19-20, 24].

III-4.3. O Experimento de Transição

O experimento de transição semicondutor-metal em SWNTs é constituído por duas etapas:

Etapa 1 – selecionar, utilizando espectroscopia Raman, pares de nanotubos metálicos e semicondutores, com diâmetros similares. Realizar a medida da densidade de carga em função da tensão de injeção, sob força e tempo fixos. Neste experimento o tempo de contato sonda-nanotubo e a força compressiva devem ser mantidos em um valor mínimo que não cause uma deformação significativa do tubo, mas que seja suficiente para manter um bom contato elétrico entre eles [24]. Com base nessa medida, encontra-se a tensão ideal, em que há maior diferença entre as densidades de carga dos tubos em análise.

Etapa 2 - Mantendo a tensão, mencionada anteriormente, e o tempo de contato sonda-nanotubo fixos, monitorar a densidade de carga em função da força compressiva que a sonda exerce no nanotubo durante o processo de injeção de carga.

Na figura III-13, vimos que a tensão de injeção ideal, para realização da etapa 2, descrita acima, é $V_{INJ} = -3V$. Portanto, mantendo o tempo de contato sonda-nanotubo, $t_{INJ} = 1s$, umidade $\sim 0\%$ e $V_{INJ} = -3V$ constantes, a densidade de carga em cada tubo foi analisada

como função da força compressiva durante a injeção de carga. Novamente o experimento foi realizado em tubos metálicos e semicondutores com diferentes quiralidades e resultados similares foram obtidos.

Na figura III-14, o nanotubo metálico (12,6) (quadrados pretos) apresenta uma fraca dependência da densidade de carga injetada com a força, contudo, o nanotubo semicondutor (18,4) com diâmetro similar (triângulos vermelhos) revela uma forte dependência com a força. Para forças pequenas (~ 2 N/m) nenhuma carga é detectada no nanotubo. Quando a força compressiva aumenta de 3N/m a 7N/m, um interessante efeito é observado: a carga injetada no tubo semicondutor aumenta rapidamente. Acima de 8 N/m, observa-se uma saturação da injeção de carga e densidades similares, para uma dada força, são observadas em ambos os tubos: metálico e semicondutor. Portanto, esses resultados sugerem a transição semicondutor-metal provocada por uma deformação radial do nanotubo.

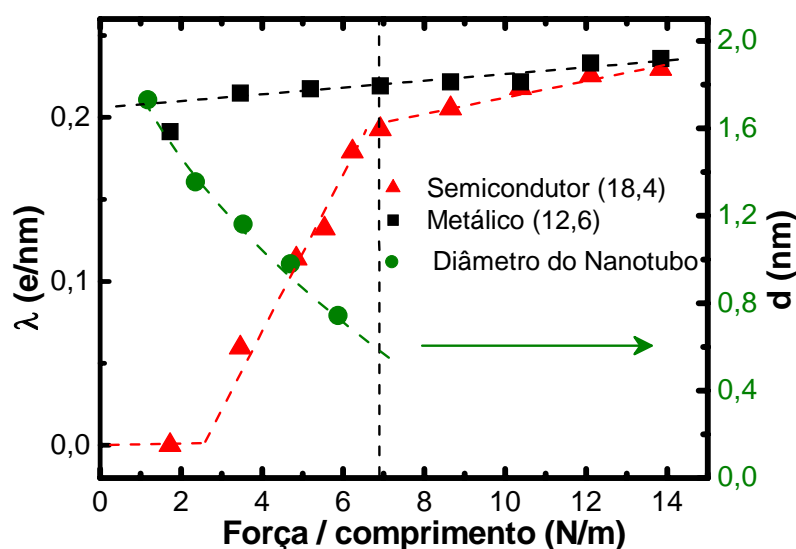


Figura III-14. O Experimento de Transição. Densidade de carga nos nanotubos semicondutor (18,4) e no metálico (12,6), e diâmetro aparente, em função da força de compressão por unidade de comprimento nos mesmos. As linhas pontilhadas representam guias.

A evolução do diâmetro aparente (altura) do nanotubo semicondutor (18,4) com a força aplicada, também mostrado no gráfico em questão (círculos verdes) foi feita no modo contato com uma varredura aproximadamente da mesma região. Conforme descrito na seção III.4.1.1, ela mostra uma redução do diâmetro quando o tubo é comprimido pela sonda, argumento em que se baseia o efeito de transição. Não foi possível realizar medidas com forças superiores a 6 N/m porque, novamente, o nanotubo é arrastado pela sonda.

Baseado nos argumentos dos parágrafos anteriores, os resultados experimentais mostram que o gap de um nanotubo semicondutor reduz, sob o aumento da compressão, com forças superiores a 7 N/m, correspondente a um diâmetro de aproximadamente 0,6 nm (menor que o diâmetro inicial de 1,6 nm). Para forças maiores aplicadas, o gap é nulo ou pára de mudar com a compressão. Isto é semelhante ao comportamento de fechamento do gap sob a deformação radial prevista teoricamente [2-4]. Deste modo, a fim de comparar os resultados com os estudos teóricos, foram realizados cálculos por primeiros princípios para um nanotubo (20,0), já mencionado anteriormente, similar ao tubo (18,4). Sua seção reta foi progressivamente achatada seguindo o modelo descrito na referência 2 deste capítulo, levando à estrutura como aquela mostrada na figura III-7, e claramente indicou que a transição semicondutor–metal deveria ocorrer para $d = 0,55$ nm, em excelente concordância com o resultado experimental da figura III-14.

A aparente discrepância entre o resultado teórico (4,4 N/m) e experimental (de 3,5 N/m a 6,9 N/m) para a força por unidade de comprimento que promove a transição, pode ser entendida em termos do efeito de um alargamento do tubo devido à rugosidade do substrato. Irregularidades de ordem sub-nanoméricas, características da superfície do óxido de silício, podem causar uma distribuição não uniforme da força de compressão exercida pela sonda ao longo do nanotubo em contato com ela. Assim sendo, algumas regiões do tubo (em cima dessas irregularidades) serão suficientes para induzir a transição em forças compressivas menores ou maiores caso o tubo esteja em uma região mais baixa. Como resultado deste efeito do substrato, há um alargamento da transição.

Vale ressaltar que essa transição é completamente reversível: uma vez que a força compressiva cessa, o nanotubo retorna ao seu caráter original: semicondutor.

III-4.4. Medida de Transição em outros Nanotubos

Conforme mencionado nas seções anteriores as medidas de transição semicondutor-metal foram realizadas em outros nanotubos indexados experimentalmente e, embora não tenham sido feitos os cálculos teóricos, foram observados efeitos similares:

- **Etapa 1:** assimetria elétron-buraco e maior barreira de injeção para tubos semicondutores em comparação com tubos metálicos;

- **Etapa 2:** quantidade de carga injetada fracamente dependente da força compressiva em nanotubos metálicos e, fortemente dependente da mesma, em tubos semicondutores. A figura III.15 mostra os espectros Raman de um nanotubo metálico (a) e um semicondutor (b). O procedimento de localização dos índices (n, m) foi repetido utilizando o gráfico da figura III-6.

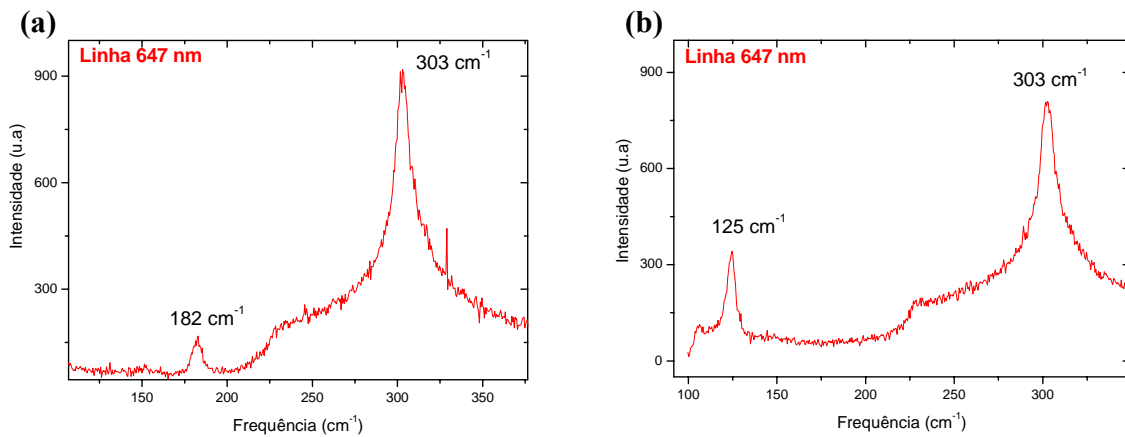


Figura III-15. (a) Espectros Raman de um nanotubo metálico (15,3) e (b) de um semicondutor (22,6). Ambos os espectros foram feitos com a linha 647 nm.

Uma vez localizados, os nanotubos são submetidos ao processo de injeção de carga, onde variamos a tensão de injeção em função da densidade de carga (figura III.16(a)). Com isso, é possível definir a tensão ideal para realização do segundo experimento e observação da transição semicondutor-metal sob o aumento de forças compressivas (figura III.16(b)). Novamente observamos que à medida que a força compressiva de injeção aumenta, há um aumento na densidade de carga do tubo semicondutor que tende àquela detectada no tubo metálico; sendo que esta praticamente não muda com a variação da força durante a injeção.

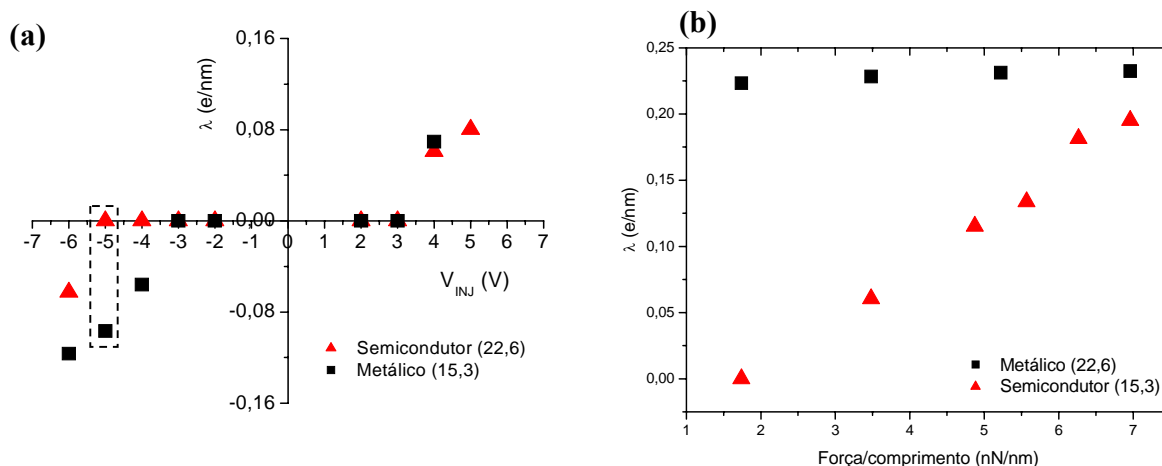


Figura III-16. Experimento de Transição. (a) Etapa 1: determinação da tensão de injeção ideal ($V_{INJ} = -5V$). (b) O experimento de transição: observação da densidade de carga em termos da força compressiva durante a injeção.

III-5. Conclusões do Capítulo III

Neste capítulo, tratamos da observação experimental da transição semicondutor–metal em nanotubos de carbono *single-wall*, prevista teoricamente há cerca de oito anos. Nota-se que essa transição é completamente reversível, o que nos leva a afirmar que é possível criar junções semicondutor–metal reversíveis ao longo de toda a extensão do tubo. Este resultado abre diversas possibilidades para criação de dispositivos elétricos e mudanças das propriedades de transporte ao longo do SWNT por aplicação de um “*force gate*” [24-27].

Finalmente como um sub-produto deste trabalho, foi desenvolvido um método (monitorar a distribuição de carga em função da tensão de injeção e da força compressiva) que possibilita a determinação o caráter metálico/semicondutor de qualquer SWNT. Em outras palavras, não é necessário um processo tedioso de litografia, que deixaria resíduos inconvenientes na amostra e possibilitaria o estudo de uns poucos tubos, acompanhado de eletrodos conectados para caracterização elétrica do SWNT por curvas $I(V)$, por exemplo. Também não temos a limitação existente na técnica Raman, de ser necessário que alguns, entre os muitos, tubos sobre a amostra, entrem em ressonância e/ou estejam orientados com a polarização de uma determinada linha de laser. A presente metodologia pode ser aplicada para diferenciar qualquer nanotubo sob uma superfície específica.

Mostramos como as propriedades eletrônicas de um nanotubo podem ser discriminadas e modificadas via Microscopia de Força Elétrica (EFM). Transições metal–semicondutor são induzidas por deformações radiais de tubos semicondutores provocadas pela sonda de AFM acima de certo limiar de força. Os dados experimentais indicam que diferentes quantidades de carga são injetadas em nanotubos metálicos e semicondutores: enquanto estes apresentam forte dependência com a força ponta-nanotubo durante a injeção, aqueles são praticamente independentes da mesma. Tal observação foi quantificada por cálculos *ab initio*, os quais indicaram a transição em um valor coerente com o encontrado experimentalmente.

III-6. Referências do Capítulo III

- [1] – Jorio, A., Dresselhaus, M. S. & Dresselhaus, G. - *Topics in Applied Physics*, Vol. **111**, Springer, Berlin (2007)), e ainda, Saito, R., Dresselhaus, M. S. & Dresselhaus, G, London (1998).
- [2] – Mazzoni, M. S. C & Chacham, H. *Applied Physics Letters*, **76**, 1561 (2000).
- [3] – Park, C.-J., Kim, Y.-H. & Chang, K. J. *Physical Review B*, **60**, 10656 (1999).
- [4] – Shan, B., Lakatos, G. W., Peng, S. & Cho, K. *Applied Physics Letters*, **87**, 173109 (2005).
- [5] – Jorio, A. R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Physical Review Letters*, **86**, 061118 (2001).
- [6] – Paulo T. Araujo, Stephen K. Doorn, Svetlana Kilina, Sergei Tretiak, Erik Einarsson, Shigeo Maruyama, Helio Chacham, Marcos A. Pimenta e Ado Jorio. *Physical Review Letters*, **98**, 067401 (2007).
- [7] – Sader, J. E., Chon, J. W. M. & Mulvaney, P. *Review of Scientific Instruments*, **70**, 3967 (1999).
- [8] - Paillet, M., Poncharal, P. & Zahab, A. *Physical Review Letters*, **94**, 186801 (2005).
- [9] – Zdrojek, M. T. Mélin, C. Boyaval, D. Stiévenard, B. Jouault, M. Wozniak, A. Huczko, W. Gebicki and L. Adamowicz, *Applied Physics Letters*, **86**, 213114 (2005).
- [10] – Zdrojek, M. T. Mélin, H. Diesinger e D. Stiévenard, W. Gebicki e L. Adamowicz., *Journal of Applied Physics*, **100**, 114326 (2006).

- [11] – Bonnell, D. A. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy* (Wiley-VCH, New York, 2001).
- [12]- H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba, *Sythetic Metals* 103 (1999), 2555.
- [13] - Kohn, W. & Sham, L. J. *Physical Review*, **140**, A1133 (1965).
- [14] - Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M., *Physical Review Letters*, **77**, 3865 (1996).
- [15] - Soler, J. M., *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**, 2745 (2002).
- [16] - Troullier, N. & Martins, J. L. *Physics Review B*, **43**, 1993 (1991).
- [17] - Kleinman, L. & Bylander, D.M. *Physical Review Letters*, **48**, 1425 (1982).
- [18] - Elisa Riedo, I. Palaci, S. Fedrigo, H. Brune, C. Klinkr, M. Chen, *Physical Review Letters*, **94**, 175502 (2005).
- [19] – Baldacchini, C. & Cannistrato, S. *Applied Physics Letters*, **91**, 122103 (2007).
- [20] – Yaish, Y. *et al.* *Physical Review Letters*, **92**, 046401 (2004).
- [21] - M. Zdrojek, T. Melin, H. Diesinger, D. Stievenard, W. Gebicki & L. Adamowicz. - Comment. *Physical Review Letters*, **96**, 039703 (2006).
- [22] - Paillet, Poncharal & Zahab - Reply *Physical Review Letters*, **96**, 039704 (2006).
- [23] -Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics* (John Wiley & Sons, New York, 1975).
- [24] – Chiu, P. & Roth, S. *Applied Physics Letters*, **91**, 102109 (2007).
- [25] – Gomez-Navarro, C., Pablo, P. J. & Gómez-Herrero, J., *Advanced Materials*, **16**, 549 (2004).
- [26] – ,T. W. Thomas W. Tomblor, Chongwu Zhou, Leo Alexseyev, Jing Kong, Hongjie Dai, Lei Liu, C. S. Jayanthi, Meijie Tang e Shi-Yu Wu, *Nature* **405**, 769 (2000).
- [27] – Gómez-Navarro, C., Saenz, J. J. & Gomez-Herrero, J., *Physical Review Letters*, **96**, 076803 (2006).

Conclusões Finais e Perspectivas

Discutimos no escopo deste trabalho que é possível injetar carga em nanotubos de carbono utilizando as técnicas experimentais de AFM/EFM. Isso é feito aplicando-se uma diferença de potencial na sonda de AFM com respeito à amostra. Tal sonda deve ser condutora e macia, o que facilita o controle de força e as medidas elétricas. A quantidade de carga injetada é dependente do tempo de contato sonda-nanotubo, tensão aplicada e força exercida pela ponta sobre o tubo durante o processo de injeção. Esses parâmetros são proporcionais ao número de elétrons/buracos injetados. Vale ressaltar que há uma saturação desse número, pois o sistema pode ser modelado por um capacitor e como tal possui um limite para o armazenamento de cargas. Outro fator bastante importante neste processo é a qualidade do óxido sob o qual o nanotubo é crescido, um parâmetro diretamente influenciado pela umidade relativa do ar que pode variar de ~0% (para óxidos de má qualidade) à umidade ambiente ~50% (para óxidos de boa qualidade).

Em um estudo conjunto com Espectroscopia Raman, técnica estabelecida para identificação do caráter metálico ou semicondutor de nanotubos isolados, realizamos a primeira demonstração experimental da transição semicondutor-metal que ocorre nesses materiais. Tal transição é provocada por uma compressão radial do tubo e foi prevista, teoricamente, há alguns anos. Nanotubos metálicos e semicondutores respondem de forma diferente, quando submetidos às mesmas condições, durante o processo de injeção de carga. Alguns modelos foram propostos com o intuito de quantificar, as medidas realizadas e compará-las com resultados obtidos a partir de cálculos por primeiros princípios. Essa análise revelou uma excelente concordância entre teoria e experimento. Vimos que o efeito da força é completamente reversível, não alterando de forma definitiva o nanotubo. Resultado, esse, que abre algumas possibilidades para criação de dispositivos elétricos e mudanças dinâmicas das propriedades de transporte ao longo de SWNTs.

Além disso, um subproduto dessa comprovação revela o desenvolvimento de uma metodologia nova (medida do deslocamento de frequência da sonda de AFM, provocada pela injeção de cargas em um nanotubo) capaz de diferenciar o caráter metálico ou semicondutor de qualquer nanotubo sobre uma determinada amostra.

Novas vertentes de estudo serão alvos das próximas análises: a influência da funcionalização dos SWNTs no processo de carga e descarga dos mesmos, a criação de

defeitos estruturais nos tubos produzidos por este processo ou pela inserção espontânea de moléculas em sua estrutura comprimida radialmente, ambos investigados com espectroscopia Raman e, até mesmo, medidas Raman de nanotubos ainda carregados, verificando a influência dessa “dopagem temporária” nos espectros.

Esses trabalhos já estão em andamento e alguns resultados preliminares serão mencionados a seguir.

- Nanotubos de Carbono Funcionalizados

Foram realizados testes de injeção de carga em nanotubos funcionalizados com amônia, alanina e carboxila. Verificamos, através das medidas, a existência de um sinal elétrico fraco, após a injeção, um indício de que a quantidade de carga injetada no nanotubo foi muito pequena, ou que o processo de descarga do mesmo é muito rápido. A princípio, a funcionalização impede ou reduz, consideravelmente, a quantidade de carga injetada no nanotubo. Estes estudos serão retomados para uma melhor compreensão da influência da funcionalização nos processos de carga e descarga de SWNTs.

- Criação de defeitos estruturais no nanotubo induzidos pelo processo de injeção de carga.

Outro resultado preliminar trata da criação de defeitos em um nanotubo, induzidos por sucessivos experimentos de injeção de carga. Os espectros Raman, antes e depois dos testes, revelaram que houve um considerável aumento da intensidade da banda relacionada à presença de defeitos - banda D, ao passo que nenhuma alteração ocorreu na banda G. Vale ressaltar que o nanotubo não estava carregado, durante a obtenção dos espectros, conforme medidas de EFM. Pretendemos, ainda, analisar os papéis exercidos pela força e tensão neste processo de criação de defeitos.