

Gilberto Dantas Saraiva

*Espectroscopia Raman ressonante em
nanotubos de carbono funcionalizados*

Universidade Federal do Ceará

Fortaleza, Junho / 2008

S246e

Saraiva, Gilberto Dantas

Espectroscopia Raman ressonante em nanotubos de carbono
funcionalizados [manuscrito]/Gilberto Dantas Saraiva

146f.:il. color.; enc.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho

Área de concentração: Física da matéria condensada

Tese(Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008

1. SWNTs e DWNTs 2. Síntese e caracterização 3. Implantação iônica
4. Dopagem 5. Nanocabos de selênio-carbono.

I. Souza filho, Antônio Gomes de (Orient.)

II. Universidade Federal do Ceará - Doutorado em Física III. Título

C.D.D. 530

Gilberto Dantas Saraiva

*Espectroscopia Raman ressonante em
nanotubos de carbono funcionalizados*

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho

DOUTORADO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza – CE

Junho / 2008

Tese sob o título *Espectroscopia Raman ressonante em nanotubos de carbono funcionalizados*, defendida por Gilberto Dantas Saraiva e aprovada em 24 de Junho de 2008, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho
Departamento de Física - UFC
Orientador

Prof. Dr. Oscar Endrigo Dorneles Rodrigues
Centro Universitário Franciscano - UNIFRA

Prof. Dr. Francisco Guilherme Emmerich
Departamento de Física - UFES

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
Departamento de Física - UFC

Dedicatória

Ao meu Pai Manoel Pinheiro Saraiva pelos exemplos de coragem, ousadia e honestidade.

Agradecimentos

- À Deus, pela vida;
- Aos meus pais, Manoel Pinheiro Saraiva e Atanailde Dantas Saraiva, pelos exemplos de coragem, ousadia e honestidade;
- Ao Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho pela orientação, confiança, paciência, atenção e principalmente pela dedicação;
- Aos professores Oscar Rodrigues da UNIFRA-RS pelas amostras de nanotubos de carbono funcionalizadas com selênio;
- Aos professores M. Endo e Y. A. Kim da Universidade de Shiunshu no Japão pelas amostras purificadas de SWNTs e DWNTs e pelas medidas de TEM e XPS;
- Ao professor Eduardo Moreira da UNIPAMPA-RS pela preparação das amostras implantadas com Si⁺ e C⁺;
- Agradeço de forma especial ao Prof. Dr. Josué Mendes Filho pela oportunidade dada desde a iniciação científica, incentivo, estima e discussões relacionadas a este trabalho;
- Ao Dr Eduardo Bedê Barros pelas discussões, críticas e sugestões realizadas sobre o desenrolar da Tese e por está sempre a disposição para tirar minhas dúvidas;
- Ao Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire pelo auxílio na realização de experimentos de altas pressões em outros materiais e pelas discussões dada ao presente trabalho;
- Aos professores do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará pela contribuição na minha formação acadêmica;
- Aos demais professores do Laboratório de Espalhamento Raman: Dr. Ilde Guedes, Dr. Alejandro Pedro Ayala e Dr. Erivan Melo, pelas discussões, contribuição científica e apoio nas minhas dificuldades;
- Aos colegas do Laboratório de espalhamento Raman da UFC: Zé Alves, Francisco Ferreira, Arian, Éder Nascimento, Euzenil, Daniel Valim, Aldilene, Gardênia, Cleânio,

Adelmo, Ricardo Oliveira, Sara, Clenilton e todos os outros;

- Aos estudantes do Departamento de Química Rafaella e Johnny pela contribuição no processo de dispersão e funcionalização dos nanotubos de carbono;
- Aos funcionários do Departamento de Física, pela contribuição no funcionamento deste estabelecimento;
- Às instituições de fomento à pesquisa CNPq (Bolsa de Iniciação Científica), FUNCAP (Bolsa de Mestrado), CAPES (Bolsa de Mestrado e Doutorado) pelo auxílio financeiro durante a minha formação científica.

A vida é uma complexidade; viver é relativamente simples.

Erdnaxela

Resumo

Esta tese consiste no estudo do processo de síntese e funcionalização de nanotubos de carbono. A síntese dos nanotubos de carbono foi realizada usando a técnica de deposição química a partir da fase vapor (CVD). Foram sintetizados Nanotubos de parede simples (SWNTs) e múltiplas (MWNTs) . A diferença básica das metodologias usadas para preparar as amostras foram o uso de diferentes catalisadores expostos ao gás hidrogênio por diferentes intervalos de tempo. As amostras obtidas foram caracterizadas por espectroscopia Raman ressonante e análise térmica. Os resultados de análise térmica mostraram que as amostras sintetizadas apresentam uma excelente estabilidade térmica, quando comparada com algumas amostras disponíveis no mercado. Foram estudados três diferentes sistemas em relação ao processo de funcionalização de nanotubos de carbono. No primeiro sistema, investigamos o efeito da irradiação de íons de silício (Si^+) e carbono (C^+) nas propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos de parede dupla (DWNTs). A implantação foi realizada à temperatura ambiente com concentrações de íons que variam de 1 a $100 \times (10^{13} \text{ íons/cm}^2)$; e a espectroscopia Raman ressonante foi a principal técnica utilizada para estudar os efeitos da implantação. Os efeitos da implantação dos íons de Si^+ na estrutura dos nanotubos são mais fortes do que os íons de C^+ o que é atribuído ao maior raio iônico do Si^+ . A razão das intensidade das bandas D e G foi usada para investigar a concentração de íons para a qual o sistema perde a característica sp^2 , deixando o sistema muito desordenado e com grande concentrações de ligações sp^3 . Observamos que o aumento da dosagem de íons aumenta a intensidade da banda D e os modos radiais de respiração dos nanotubos semicondutores (tubo externo) e metálicos (tubo internos) desaparecem primeiramente do que os tubos internos. Para altas dosagens de implantação de íons de silício ou carbono observamos que os nanotubos são completamente deformados e os espectros Raman apresentam aspectos de grafite altamente desordenado. No segundo sistema estudado, investigamos os efeitos da dopagem da molécula de H_2SO_4 nos SWNTs e DWNTs com distribuição de diâmetros dos SWNTs similar aos tubos internos dos DWNTs. A comparação destes dois sistemas permitiu ter um maior conhecimento dos efeitos da molécula H_2SO_4 nos sistemas DWNTs como também estabelecer diferenças entre a dopagem por intercalação nos feixes de SWNTs e DWNTs. A dopagem com H_2SO_4 torna o perfil Breit-Wigner-Fano (BWF) dos nanotubos metálicos nos sistemas SWNTs menos acentuado e a frequência da banda G aumenta indicando que uma transferência de carga ocorre dos nanotubos para as moléculas de H_2SO_4 . O efeito nos DWNTs é o oposto ao que foi evidenciado para os SWNTs, mostrando que a interação entre os tubos internos e externos no sistema DWNTs parece afetar mais fortemente as transições eletrônicas dos tubos internos do que as transições dos tubos externos. No terceiro sistema estudado, caracterizamos de maneira detalhada um novo sistema híbrido baseado em nanotubos de carbono que consiste de um cabo coaxial com carbono no interior e uma casca de selênio como tubo exterior. Demonstramos que o composto Butil-Lítio promove a interação entre os nanotubos de carbono e a casca de selênio levando a formação destes nanocabos. O espectro Raman dos SWNTs da amostra resíduo e selênio-nanotubos sugere que os na-

nanocabos de selênio carbono interagem mais fortemente com os nanotubos semicondutores do que com os nanotubos metálicos. Estimamos que a química do selênio permitirá sintetizar nanocabos de selênio-carbono decorados com outros compostos funcionais tais como CdSe, ZnSe entre outros.

Abstract

In this Thesis we report a study of the synthesis and functionalization of carbon nanotubes. Regarding the synthesis, we produced carbon nanotubes samples using the chemical vapor deposition method. Both single-wall and multi-wall carbon nanotubes were produced. The basic difference between these two growth results was the catalyst employed. We also have changed the exposure time of catalyst particle to the hydrogen gas to find out the optimal parameters for growing the nanotubes. The obtained samples were characterized by resonance Raman spectroscopy and thermal analysis. The obtained samples show higher thermal stability compared with some commercially available samples. Regarding functionalization of the tubes we studied three different systems. Firstly, we investigated the effect of Si^+ and C^+ ions bombardment on the structural and electronic properties of highly pure double wall carbon nanotubes (DWNTs). The implantation was performed at room temperature with high fluencies of ions varying from 1 to 100×10^{13} ions/cm²) and the Raman spectroscopy was the main technique employed for studying the ion implantation-induced changes in the nanotubes. The effects of the Si^+ implantation is stronger than that of C^+ and this is attributed to the larger ionic radius of Si. The D to G band intensity ratio was used for probing the ion concentration for which the system loses its sp^2 character leading to a highly disordered system with a high concentration of sp^3 bonds. We observed that as the ion implantation dosage increases, the D-band intensity increases and the radial breathing modes (RBM) of the semiconducting (outer) and metallic (outer) tube disappear first, before from the inner tubes. At higher ion-implantation dosage, the carbon nanotubes are completely deformed and the Raman spectrum is typical of highly disordered graphite. Secondly, we investigated the effects of H_2SO_4 doping on DWNTs and SWNTs where the diameter of SWNTs are in the same range as the inner tube of the DWNTs. The comparison of these two systems allow to further improve the knowledge of doping effects on the constituents of DWNTs as well as to establish differences between the exohedral doping of SWNTs and DWNTs bundles. Upon doping with H_2SO_4 the Breit-Wigner-Fano lineshape of metallic tubes in the SWNTs samples decreases and the G band frequencies increase thus indicating that an electronic charge transfer is occurring from the nanotubes to the dopant molecule. The effect on the DWNTs is opposite to that of SWNTs thus evidencing that the inner and outer shell interaction seems to affect the inner tube electronic transitions more than those of the outer tubes. Thirdly, we report a detailed characterization of a novel carbon nanotube-based system that is a coaxial nanocable made of carbon as core and selenium as shell. Carbon nanotube bundles are wrapped up within a trigonal selenium shell. We have demonstrated that the Butyl-lithium compound plays an important role in promoting the interaction between the carbon nanotubes and the selenium shells and thus enables the preparation of these nanocable structures. The Raman spectra of the SWNTs in the residue and the Se-CNT nanocables suggests that this selenium-carbon interaction is stronger for semiconducting nanotubes than for metallic nanotubes. The chemistry of Selenium would allow the synthesis of carbon nanotubes decorated with other functional

Se-based structures, such as CdSe, ZnSe, among others.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Introdução	p. 23
1 Introdução aos nanotubos de carbono	p. 30
1.1 Propriedades estruturais	p. 30
1.2 Propriedades eletrônicas	p. 33
1.2.1 Estrutura eletrônica do grafeno e dos nanotubos de carbono (SWNT)	p. 34
1.3 Propriedades vibracionais	p. 38
1.3.1 Teoria de grupo para os nanotubos de carbono	p. 38
1.3.2 O modo RBM	p. 38
1.3.3 A banda D	p. 40
1.3.4 Banda G	p. 41
1.4 Métodos de síntese dos nanotubos de carbono	p. 42
1.4.1 Introdução	p. 42
1.4.2 Método de Descarga por arco	p. 43
1.4.3 Ablação a laser	p. 45
1.4.4 Deposição química a partir da fase vapor (CVD)	p. 46
1.4.5 Catalisadores	p. 47
1.5 Funcionalização e dopagem de Nanotubos	p. 48
1.5.1 Adsorção de átomos e moléculas em nanotubos de carbono . . .	p. 49

1.6	Caracterização de nanotubos dopados por espectroscopia Raman ressonante	p. 50
2	Técnicas experimentais	p. 52
2.1	Espalhamento Raman ressonante e não ressonante	p. 52
2.1.1	Medidas de espectroscopia Raman	p. 53
2.2	O método CVD	p. 54
2.2.1	Roteiro do experimento	p. 55
2.3	Espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X (XPS)	p. 55
2.3.1	Medidas de XPS	p. 57
2.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão	p. 57
2.4.1	O microscópio eletrônico de transmissão (MET)	p. 58
2.4.2	Medidas de TEM	p. 59
2.5	Implantação iônica	p. 59
2.6	Análise térmica por termogravimetria	p. 60
2.6.1	Medidas de termogravimetria	p. 60
3	Síntese e caracterização dos nanotubos de carbono	p. 61
3.1	Preparação de catalisadores para a síntese de nanotubos de carbono	p. 61
3.2	Caracterização dos nanotubos de carbono	p. 62
3.3	Nanotubos de paredes múltiplas	p. 72
3.4	Medidas de análise térmica	p. 74
4	Efeitos da implantação de íons de carbono e silício em DWNTs	p. 77
4.1	Introdução	p. 77
4.2	Experimental	p. 78
4.3	Resultados	p. 79
4.3.1	Implantação com Si ⁺	p. 83

4.3.1.1	Efeito da implantação de íons de silício Si^+ no RBM	p. 83
4.3.1.2	Efeito da implantação de íons de silício Si^+ nas Bandas D e G	p. 88
4.3.1.3	Segundo harmônico e combinações	p. 91
4.3.2	Implantação com C^+	p. 91
4.3.2.1	Efeito da implantação de íons de carbono C^+ no RBM	p. 91
4.3.2.2	Efeito da implantação de íons Carbono C^+ nas bandas D e G	p. 92
4.3.3	Comparação entre os efeitos de irradiação com Si e C	p. 94
5	Nanotubos de carbono de parede simples e dupla funcionalizados com H_2SO_4	p. 102
5.1	Introdução	p. 102
5.2	Procedimentos experimentais	p. 107
5.3	Resultados	p. 108
5.3.1	Nanotubos de carbono de paredes simples tratados com H_2SO_4	p. 108
5.3.1.1	Modos RBM	p. 108
5.3.1.2	Bandas G e G'	p. 109
5.3.1.3	Modos de segunda ordem	p. 114
5.4	Nanotubos de carbono de parede dupla tratados com H_2SO_4	p. 115
5.4.1	Modos de vibrações radiais	p. 115
5.4.2	A banda G	p. 116
5.4.3	Comparação do efeito da dopagem nos nanotubos de parede simples e dupla	p. 117
6	Estudo de nanocabos de selênio-carbono	p. 123
6.1	Introdução	p. 123
6.2	Síntese dos nanocabos de selênio-carbono	p. 124

6.3 Resultados	p. 129
7 Conclusões e perspectivas	p. 134
Referências	p. 137

Lista de Figuras

- 1 As formas alotrópicas mais conhecidas do carbono: (a) diamante com hibridização sp^3 ; (b) Grafite com hibridização sp^2 ; (c) fulerenos e (d) nanotubos de carbono. p. 24
- 2 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas segundo Iijima (2). (a) Cinco camadas, (b) duas camadas e (c) sete camadas. p. 25
- 3 Representação esquemática dos tipos de dopagens em feixes de DWNTs. (a) exoédrica, (b) endoédrica e (c) substitucional (20). p. 26
- 4 Diagrama esquemático ilustrando a definição do vetor quiral $\mathbf{C}_h \equiv (n, m) = (6, 2)$ e do vetor de translação \mathbf{T} em termos dos vetores de base \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 da rede hexagonal do grafeno. Os vetores \mathbf{T} e \mathbf{C}_h definem a célula unitária 1D do nanotubo. A área sombreada representa a célula unitária do nanotubo mapeada na rede do grafeno (31). p. 32
- 5 No painel da esquerda mostramos os três tipos de nanotubos classificados segundo a quiralidade. (a) $\theta = 30^\circ$ [“armchair” (5,5)], (b) $\theta = 0^\circ$ [“zigzag” (9,0)], e (c) $0^\circ < \theta < 30^\circ$ [quiral (10,5)] (32). No painel da direita temos imagens de microscopia de tunelamento com resolução atômica mostrando os nanotubos da mesma categoria (33). p. 33
- 6 Rede hexagonal do grafite. \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores da rede. As duas subredes são denominadas por A e B. Os círculos tracejados indicam os primeiros, segundos e terceiros vizinhos mais próximos em relação o átomo central (34). p. 35

- 7 (a) Relações de dispersão dos estados eletrônicos para o grafeno em toda primeira zona de Brillöuin. As linhas escuras sobre a superfície representam as linhas de corte que definem a zona de Brillöuin do nanotubo (4,2) mapeado no interior da primeira zona de Brillöuin do grafeno. Os pontos indicam valores de k onde ocorre a união das linhas de corte. (b) Estrutura de bandas para um nanotubo (4,2) obtida aplicando-se as linhas de corte na estrutura eletrônica do grafeno. (c) Densidade de estados eletrônicos para o nanotubo (4,2)(35). p. 37
- 8 (a) A célula unitária do grafeno (losango pontilhado) contendo os sítios A e B onde os átomos de carbono não equivalentes estão localizados. (b) Zona de Brillöuin (hexágono sombreado) do grafeno, onde \mathbf{a}_i e \mathbf{b}_i ($i=1,2$) são os vetores de base da rede direta e recíproca, respectivamente. Os pontos de alta simetria estão indicados como Γ, \mathbf{K} e M. (c) Linhas equidistantes representando as linhas de corte (cutting lines) para o nanotubo (4,2) (35). Essas linhas representam os estados k permitidos no nanotubo de carbono. p. 38
- 9 Deslocamentos atômicos, frequências e simetrias para alguns modos vibracionais do nanotubo (10,10). Na figura, estão mostrados os deslocamentos para somente um dos dois modos duplamente degenerados E_{1g} e E_{2g} (10). p. 39
- 10 Representação esquemática mostrando as vibrações atômicas para a) o modo radial RBM e b) banda G de um nanotubo de carbono (52). . . . p. 41
- 11 (a) Esquema básico do aparato experimental utilizado para síntese de nanotubos de carbono usando o método de descarga por arco. (b) Aparato experimental utilizado para síntese de nanotubos de carbono usando descarga por arco elétrico na Universidade de Montpellier (França) (57). p. 44
- 12 Nanotubos de carbono com uma única parede obtidos com a técnica de descarga por arco elétrico: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de um emaranhado de nanotubos de carbono com estrutura fibrilar. (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das estruturas fibrilares mostradas em (a). (c) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) de um feixe de SWNT que são organizados em uma rede triangular (57). . . . p. 45

13	Esquema do aparato experimental usado na técnica de ablação a Laser para a síntese de nanotubos de carbono usando um alvo de grafite e um coletor de cobre cônico resfriado com água. (62)	p. 46
14	Esquema do aparato experimental utilizado para síntese de nanotubos de carbono usando o método de deposição química a partir da fase vapor (adaptado da referência (56)).	p. 47
15	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos de carbono recobertos com Ti, Ni, Pd, Au, Al e Fe. Adaptado da referência (76).	p. 49
16	(a) Espectros Raman de nanotubos de carbono puro e interagindo com Ag. (b) Espectros Raman dos nanotubos não modificados e interagindo com CrO ₃ . Reproduzida da referência (74) com permissão da Elsevier.	p. 51
17	Esquema em diagrama de níveis dos efeitos Raman ressonante e não-ressonante.	p. 53
18	Espectrômetro Jobin Yvon T64000 utilizado nas medidas de espalhamento Raman.	p. 54
19	Esquema de montagem do aparato experimental da técnica de deposição química a partir da fase vapor (CVD).	p. 55
20	Visão geral do aparato experimental da técnica de deposição química a partir da fase vapor (CVD) usado em nosso trabalho.	p. 56
21	(a) Representação esquemática de um equipamento XPS .(b) Níveis de energia de um metal irradiado com fótons de energia $h\nu$	p. 57
22	Representação esquemática de um equipamento de implatação iônica.	p. 59
23	Espectros Raman das amostras A, B, C e D sintetizadas usando as condições experimentais listadas na Tabela 2. Os espectros foram excitados usando a linha de laser 647nm (1,92eV).	p. 64
24	(a) Espectros Raman na região de baixa frequência para (modos radiais de respiração) das amostras sintetizadas. (b) Valores calculados das energias das transições eletrônicas E_{ii} dos nanotubos de carbono semicondutores (S) (círculos abertos) e metálicos (M) (quadrados abertos) (46). Os pontos coloridos fechados representam os valores experimentais de RBM para os nanotubos de carbono produzidos (amostra C) e excitados com $E_{laser} = 1,92$ eV.	p. 65

25	Espectros Raman na região das bandas D e G para as amostras A, B, C e D sintetizadas usando as condições experimentais listadas na Tabela 2.	p. 67
26	(a) Dependência da razão I_D/I_G e (b) dependência da largura de linha da banda D (Γ_D) para as amostras da Tabela 2 excitados com energia de 1,92 eV. Os pontos sólidos indicam diferentes pontos medidos da mesma amostra.	p. 69
27	(a) Espectros Raman para as bandas IFM, M e iTOLA e (b) da banda G' dos nanotubos de carbono das amostras da Tabela 2.	p. 71
28	Espectros Raman para as amostras de MWNTs obtidos à temperatura ambiente. Os gráficos mostram as regiões do (a) RBM (b) das bandas G (c) e das bandas G'	p. 73
29	Análise termogravimétrica sob atmosfera de (N_2) das amostras A, B, C e D dos nanotubos de parede simples obtidos nas condições da Tabela 2.	p. 75
30	Análise termogravimétrica sob atmosfera de (N_2) das amostras B, C e D dos nanotubos de parede múltiplas obtidos nas condições da Tabela 2.	p. 76
31	(a) Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de alta resolução e de (b) Microscopia eletrônica por varredura (SEM) das amostras de DWNTs usadas para a implantação de carbono e silício. (103) .	p. 80
32	Espectro Raman para a amostra de DWNTs pura usando energia de excitação de 2,41 eV. (a) RBM, (b) Banda G e (c) banda G'	p. 81
33	(a) Espectros Raman dos DWNTs puros na região dos modos radiais de respiração. (b) Gráfico de Kataura mostrando a dependência das energias das transições eletrônicas E_{ii} em função da frequência do RBM.	p. 82
34	Espectros Raman dos modos radiais de respiração (RBM) para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de silício [1 a $100 \times (10^{13}$ íons Si/cm ²)] excitados com diferentes energias. (a) 2,54 eV e (b) 2,41 eV.	p. 84
35	Espectros Raman dos modos tangenciais (banda G) e da banda D para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de silício [1 a $100 \times (10^{13}$ íons Si/cm ²)] excitados com diferentes energias. (a) 2,54 eV e (b) 2,41 eV.	p. 85

36	Espectros Raman de segunda ordem (G', 2G e D+G) para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de silício [1 a $100 \times (10^{13} \text{ íons Si/cm}^2)$] excitados com diferentes energias. (a) 2,54 eV e (b) 2,41 eV.	p. 86
37	Valor da frequência da banda G para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de silício [1 a $100 \times (10^{13} \text{ íons Si/cm}^2)$] medidos com diferentes linhas de excitação.	p. 90
38	Espectros Raman dos modos radiais de respiração (RBM) para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de carbono [1 a $100 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$] excitados com diferentes linhas de laser. (a) 2,54 eV e (b) 2,41 eV.	p. 93
39	Espectros Raman dos modos tangenciais e da banda D para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de carbono [1 a $100 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$] excitados com diferentes linhas de laser. (a) 2,54 eV e (b) 2,41 eV.	p. 95
40	Posição do valor da frequência da banda G para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de carbono [1 a $100 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$] medidos com diferentes linha de excitação	p. 96
41	Espectros Raman da banda G' para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de carbono [1 a $100 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$] excitados com diferentes linha de laser. (a) 2,54 eV (b) 2,41 eV.	p. 97
42	Valor da frequência da banda G para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de carbono e silício [1 a $100 \times (10^{13} \text{ íons /cm}^2)$] excitados com diferentes linha de laser.	p. 98
43	(a) Comparação da variação da razão I_D/I_G e da (b) I_D/I_G normalizada por E_{laser}^4 para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de carbono e silício [1 a $100 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$] excitados com diferentes linha de laser.	p. 99
44	Comparação da variação da razão I_D/I_G normalizada por E_{laser}^4 para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de carbono e silício [1 a $10 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$] excitados com diferentes linha de laser.	p. 100

45	Tamanho característico L_a para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de carbono e silício [1 a $10 \times (10^{13} \text{ íons/cm}^2)$] excitados com diferentes linha de laser.	p. 100
46	Gráfico de Kataura mostrando a dependência das energias das transições eletrônicas em função da frequência do RBM (46).	p. 103
47	Espectros Raman dos modos radiais de respiração (RBM) para as amostras de SWNTs tratadas por diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico e excitados com energias de laser de (a) 2,41 eV e (b) 2,54 eV.	p. 104
48	Espectros Raman da banda G para as amostras de SWNTs tratadas por diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico e excitados com energias de laser de (a) 2,41 eV e (b) 2,54 eV.	p. 105
49	Espectros Raman da banda G' para as amostras de SWNTs tratadas por diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico e excitados com energias de laser de (a) 2,41 eV e (b) 2,54 eV.	p. 106
50	Espectros Raman dos modos radiais de respiração (RBM) para as amostras de DWNTs tratadas por diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico e excitados com energias de laser de (a) 2,41 eV e (b) 2,54 eV.	p. 110
51	Espectros Raman das bandas G para as amostras de DWNTs tratadas por diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico e excitados com energias de laser de (a) 2,41 eV e (b) 2,54 eV.	p. 111
52	Espectros Raman das bandas G' para as amostras de DWNTs tratadas por diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico e excitados com energias de laser de (a) 2,41 eV e (b) 2,54 eV.	p. 112
53	Espectros Raman dos modos radiais de respiração (RBM) para as amostras de SWNTs e DWNTs tratadas por 2 e 5 segundos de exposição ao ácido sulfúrico e excitadas com energia de laser de 2,41 eV.	p. 119
54	Espectros Raman das bandas G para as amostras de SWNTs e DWNTs tratadas por 2 e 5 segundos de exposição ao ácido sulfúrico e excitadas com energia de laser de 2,41 eV.	p. 120

55	Dependência da frequência da banda G de nanotubos de parede simples e dupla para as amostras pura e tratadas por diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico e excitadas com energias de laser de (a) de 2,54 eV e (b) 2,41 eV.	p. 121
56	Dependência da frequência da banda G' de nanotubos de parede simples e dupla para as amostras pura e tratadas por diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico e excitadas com energias de laser de (a) de 2,54 e (b) 2,41 eV.	p. 122
57	Ilustração esquemática dos nanocabos de selênio-carbono estudados neste trabalho.	p. 124
58	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos (a) nanocabos de selênio-carbono e das (b) nanopartículas ancoradas nos nanotubos (resíduo).	p. 125
59	Ilustração esquemática do processo de formação dos nanocabos de selênio-carbono.	p. 126
60	(a) Espectros Raman dos modos radiais de respiração para as amostras HiPCo, selênio-carbono e resíduo. (b) Gráfico de Kataura para uma energia de excitação de 2,41 eV . O círculo em azul destaca a família $2n + m = 32$ do pico em 188 cm^{-1} corresponde às contribuições dos nanotubos semicondutores.	p. 127
61	(a) Espectros Raman das bandas (D e G) para as amostras de nanotubos HiPCo(pura), selênio-carbono e resíduo. As medidas foram realizadas com uma energia de excitação de 2,41 eV. (b) Representação esquemática do processo de transferência de carga nos sistemas estudados em relação ao nível de Fermi, onde E_{fermi} é a energia de Fermi.	p. 128
62	Espectros de XPS dos orbitais (a) C1s e (b) Se3d5/2.	p. 130

Lista de Tabelas

1	Número e simetria dos modos Raman e infravermelho ativos para os diferentes tipos de nanotubos de carbono (36, 41).	p. 39
2	Parâmetros utilizados na síntese dos nanotubos de carbono.	p. 62
3	Valores experimentais obtidos com energia de excitação de 1,92 eV e teóricos dos modos radiais dos nanotubos de carbono crescidos nas condições listados na Tabela 2.	p. 66
4	Percentual de nanotubos de carbono, carbono amorfo e catalisadores para as amostras A, B, C e D sintetizadas usando as condições da Tabela 2. .	p. 75
5	Valores experimentais e teóricos dos modos radiais dos nanotubos de carbono de carbono de parede dupla (amostra pura) para diferentes energia de excitação.	p. 89
6	Valores experimentais para os modos radiais de respiração para os espectros Raman das Figuras 38 (a) e (b) irradiadas com densidades de 1 a $5 \times (10^{13}$ íons C/cm ²).	p. 92
7	Valores experimentais e teóricos dos modos radiais observados nos nanotubos de parede simples para diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico. $E_{laser} = 2,41$ eV.	p. 114
8	Valores experimentais e teóricos dos modos radiais observados nos nanotubos de parede simples para diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico. $E_{laser} = 2,54$ eV.	p. 114
9	Valores experimentais e teóricos dos modos radiais observados nos nanotubos de parede dupla para diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico. $E_{laser} = 2,54$ eV.	p. 119
10	Valores experimentais e teóricos dos modos radiais observados nos nanotubos de parede dupla para diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico. $E_{laser} = 2,41$ eV.	p. 120

Introdução

Em meados da década de 80 eram bem conhecidas duas estruturas cristalinas do carbono: o grafite e o diamante. O grafite apresenta uma estrutura em camadas onde cada átomo de carbono está ligado a três vizinhos formando uma rede de anéis hexagonais com hibridização sp^2 . O empilhamento destas redes planares formam uma estrutura tridimensional (Figura 1(a)) conhecida como grafite 3D. A interação entre as camadas é fraca (ligações do tipo π - π) e por isso a distância entre essas camadas é três vezes maior que a distância $C-C$ na rede hexagonal. A estrutura do diamante é formada pela ligação de átomos de carbono localizados nos vértices de um tetraedro formando uma rede tridimensional com hibridização sp^3 (Figura 1(b)).

A versatilidade do elemento carbono em formar diferentes ligações químicas leva à formação de inúmeras moléculas e sólidos com diferentes morfologias. Novos alótropos com diferentes geometrias e propriedades físicas e químicas foram descobertos nas décadas de 80 e 90. Em 1985, Kroto da Universidade de Sussex - Inglaterra em colaboração com Smalley e Curl da Universidade de Rice - USA revelaram ao mundo uma nova forma alotrópica do carbono; os fulerenos. O mais conhecido dos fulerenos é o C_{60} (Figura 1(c)) cuja estrutura assemelha-se a uma bola de futebol contendo 60 átomos de carbono dispostos em 20 anéis hexagonais e 12 anéis pentagonais (1). Em 1990, durante um simpósio no Departamento de Energia em Washington D.C, Smalley e Dresselhaus discutiram a possibilidade dos fulerenos apresentarem estruturas alongadas formando tubos. Neste mesmo ano, Dresselhaus discutiu as propriedades eletrônicas e estruturais desses fulerenos alongados que viriam a ser chamados de nanotubos de carbono (Figura 1(d)). Um ano depois, a quarta forma alotrópica do carbono foi descoberta pelo Cientista Japonês Sumio Iijima estudando fibras de carbono sintetizadas pela técnica de descarga em arco (2). Iijima observou imagens de microscopia eletrônica de transmissão de uma estrutura com morfologia tubular (nanotubos de múltiplas camadas) com diâmetros de dimensões nanométricas (Figura 2). Certamente, os nanotubos de carbono já tinham sido produzidos junto com as fibras de carbono nos anos 70 e 80 ou até mesmo antes como relata a literatura (3), e talvez não foram observados antes devido à falta de técnicas experimentais com resolução atômica. No entanto, é consenso na comunidade científica que a era moderna

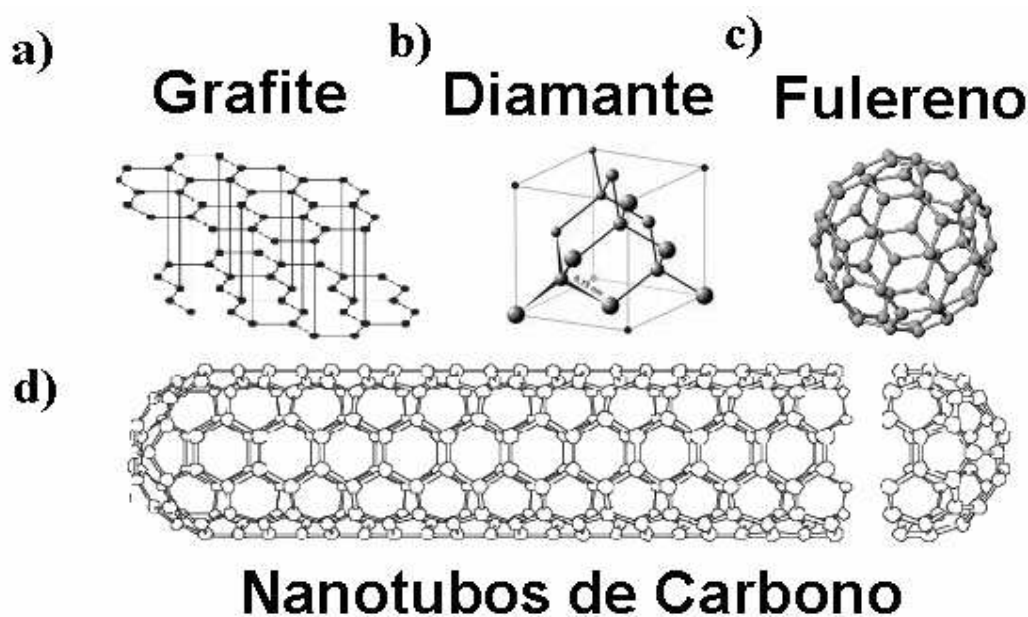


Figura 1: As formas alotrópicas mais conhecidas do carbono: (a) diamante com hibridização sp^3 ; (b) Grafite com hibridização sp^2 ; (c) fulerenos e (d) nanotubos de carbono.

do estudo dos nanotubos inicia após o trabalho de Iijima em 1991.

Em 1993, Iijima e Ichihashi (4) no Japão e Bethune e colaboradores (5) na IBM publicaram no mesmo número da revista *Nature* a descoberta dos nanotubos de carbono de única camada (“Single-Wall Carbon Nanotube”- SWNT). Em 1995, na Universidade de Rice, Smalley e colaboradores aprimoraram os métodos de preparação dos nanotubos de carbono (6) e sintetizaram feixes (“bundles”) de nanotubos alinhados e com uma distribuição de diâmetro estreita. A partir de então, as pesquisas se intensificaram permitindo a observação de uma série de fenômenos e propriedades físicas que já haviam sido previstos por teoria nos trabalhos pioneiros de Saito et al. (7), Mintmire et al. (8) e Hamada et al. (9). Como exemplo, podemos citar a comprovação experimental de que os nanotubos de carbono poderiam ser semicondutores ou metálicos dependendo da quiralidade (10).

Nanotubos de carbono são materiais nanoestruturados que apresentam propriedades especiais que dependem apenas do diâmetro e da quiralidade do tubo (11). Os nanotubos de carbono podem ser semicondutores ou metálicos, dependendo apenas do vetor quiral, ou seja, da maneira como os hexágonos são orientados em relação ao eixo principal do tubo. Essa é uma propriedade especial onde a estrutura atômica determina as propriedades eletrônicas. A unidimensionalidade dos nanotubos de carbono é responsável por algumas das características observadas somente nestes tipos de materiais. Podemos citar a quantização da condutância (12) e os efeitos de confinamento quântico que levam

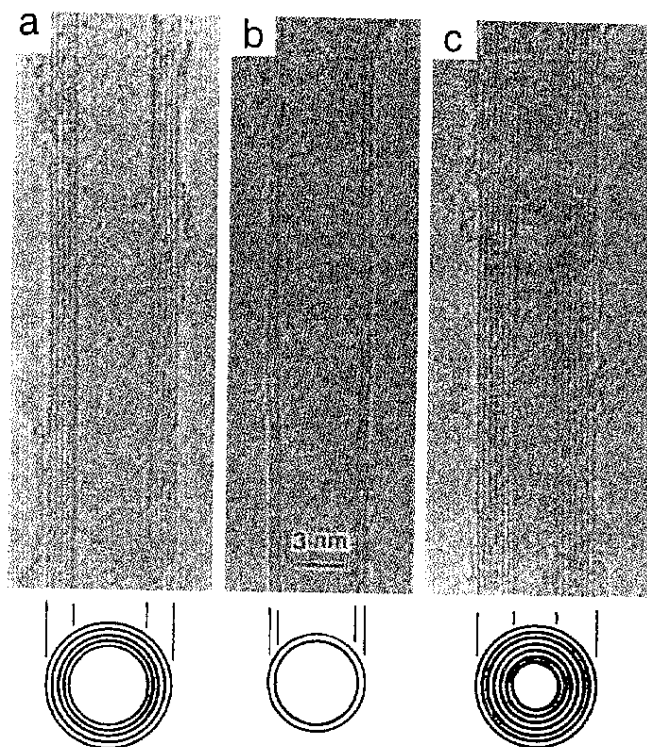


Figura 2: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas segundo Iijima (2). (a) Cinco camadas, (b) duas camadas e (c) sete camadas.

as singularidades de van Hove na densidade de estados eletrônicos (10), responsáveis por propriedades óticas peculiares tais como o forte efeito Raman ressonante.

Os nanotubos de carbono têm sido alvo de intensa investigação científica graças ao seu grande potencial de aplicações na nanotecnologia. Como exemplos de aplicações tecnológicas podemos citar: armazenamento de hidrogênio (13–15); uso em compósitos visando reforço estrutural; uso nas mais precisas pontas de microscópio de força atômica (16); aplicações no campo dos mostradores (“displays”) de emissão, tais como painéis planos, detonadores de elétrons em microscópios eletrônicos, amplificadores de microondas e em sensores(17, 18). No entanto, as perspectivas futuras vislumbradas pela comunidade científica no que diz respeito a aplicabilidade tecnológica e as implicações diretas e indiretas, afetada pelas tecnologias decorrentes dos nanotubos, só serão possíveis quando os desafios inerentes aos processos de síntese, purificação, efeitos de toxicidade, funcionalização e controle de quiralidade e diâmetro dos nanotubos de carbono forem superados.

Uma das razões pela qual os nanotubos de carbono ainda não são empregados de maneira comercial e intensa nos dias atuais é devido ao fato de que ainda não se consegue produzir nanotubos em larga escala de forma purificada e com preço acessível, apesar de grandes progressos terem sido realizados recentemente (19). No momento, os nanotubos

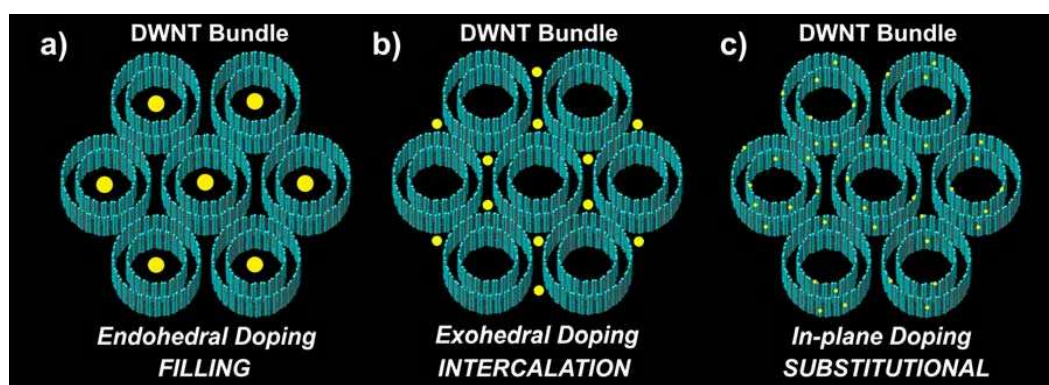


Figura 3: Representação esquemática dos tipos de dopagens em feixes de DWNTs. (a) exoédrica, (b) endoédrica e (c) substitucional (20).

são muito caros e não podem ser produzidos de forma seletiva (controle do diâmetro e quiralidade). Algumas técnicas são promissoras para a produção de nanotubos de carbono purificados e que possam ser economicamente viáveis para aplicações comerciais.

Um outro entrave nas aplicações decorre do fato de que os nanotubos de carbono são sistemas muito estáveis, sendo considerados quimicamente inertes devido às ligações covalentes de natureza sp^2 entre os átomos de carbono. Uma maneira de alterar a reatividade química dos nanotubos e controlar suas propriedades eletrônicas, vibracionais e óticas é através dos processos de dopagem. Nestes processos, átomos e moléculas em pequenas concentrações podem interagir covalentemente ou não covalentemente com a superfície dos nanotubos. Existem diferentes tipos de dopagens, que de uma maneira geral podem ser classificados em três categorias: exoédrica, endoédrica e substitucional, como ilustrado na Figura 3 (20).

A grande maioria dos trabalhos na literatura descreve os processos de dopagem em nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWNTs), sendo limitados os trabalhos direcionados aos estudos de dopagens em nanotubos de parede simples (SWNT) e principalmente de parede dupla (DWNT). Acredita-se que estes sistemas quando dopados possam revelar efeitos quânticos inesperados e que também seja possível controlar a estrutura eletrônica dessas nanoestruturas com baixas concentrações de dopantes. Existem inúmeros desafios que podem ser superados quando primeiramente for controlado o processo de dopagem nos diferentes tipos de nanotubos de carbono (SWNTs, DWNTs e MWNTs) e certamente serão essas formas que serão utilizadas nas aplicações.

Nanotubos de carbono com boa qualidade estrutural podem ser dopados por diferentes métodos e técnicas. Desta forma, a introdução de pequenas quantidades de dopantes permite uma compreensão mais detalhada da evolução do processo de dopagem

nesses sistemas (20). Dependendo do tipo de dopante podemos criar elétrons ou buracos próximos ao nível de Fermi dos nanotubos modificando as propriedades eletrônicas e de transporte. Estas mudanças nas propriedades são de suma importância para aplicações em nanotecnologia. Em uma série de estudos de espalhamento Raman (21), e em estudos de resistividade elétrica (22) foi descoberto que os nanotubos de parede simples são anfóteros, ou seja, estes materiais apresentam a habilidade de serem tanto doadores quanto receptores de elétrons quando em contato com o dopante. Lee et al. (22) encontraram que, à temperatura ambiente, a resistência diminui de várias ordens de grandeza para nanotubos de parede simples (em feixes) quando estes são dopados com potássio (doador de carga) em relação à amostra não dopada. Os nanotubos de carbono quando modificados podem ser utilizados em inúmeras aplicações na indústria eletrônica, como no uso em diversos tipos de sensores, pois dependendo do tipo de dopante estes tubos podem ser usados como condutores de tipo n ou p. Nanotubos de carbono (puros) podem ser utilizados como sensores de gases tais como NO_2 , O_2 e NH_3 , sendo que o rendimento é substancialmente melhorado quando utiliza-se MWNTs dopados com nitrogênio (20).

Um outro método utilizado para modificar as propriedades dos nanotubos de carbono é a irradiação ou implantação iônica (23). Os nanotubos de carbono apresentam instabilidade estrutural quando irradiados com fortes dosagens de elétrons, prótons ou íons mais pesados. Esta instabilidade estrutural frente aos feixes de diferentes íons, bem como elétrons e prótons produz nas paredes dos nanotubos defeitos e vacâncias. Esta combinação de defeitos e vacâncias pode levar a formação de junções (24, 25) e ramificações (26), bem como outros defeitos topológicos (dobramento ou quebra do tubo) e degradação. Defeitos topológicos podem aparecer em nanotubos de carbono durante o processo de crescimento, ou podem ser gerados por tratamentos químicos, ou ainda pelo método de irradiação. O controle desses defeitos é de suma importância para controlar as propriedades dos nanotubos de carbono. Por exemplo, defeitos criados nas paredes dos nanotubos influenciam as propriedades eletrônicas, estruturais (27, 28) e de transporte (29) de forma dramática, e ainda podem ser usados como pontos de ligação covalente entre os tubos e uma matriz onde esses estão dispersos levando a obtenção de compósitos de alta performance.

O nosso trabalho de Tese está inserido no contexto da síntese e de forma mais enfática na funcionalização dos nanotubos de carbono por diferentes métodos e espécies químicas. A dificuldade em obter amostras comerciais, devido ao fato de que os países desenvolvidos não exportam nanotubos para o Brasil, nos levou a desenvolver a metodologia de preparação dos nanotubos no nosso grupo de pesquisa. Este objetivo foi alcançado, e

colocará o grupo numa posição de independência em relação ao acesso às amostras, e viabilizando o estudo de funcionalização que exige uma relativa abundância de amostras. A segunda parte do nosso trabalho concentrou-se em estudar diferentes tipos de funcionalização em nanotubos de carbono. Estudamos nanotubos modificados através de irradiação com íons C^+ e Si^+ . Estudamos também um tipo de funcionalização não covalente envolvendo a molécula de H_2SO_4 , visando entender o efeito da intercalação dessa molécula nas propriedades de nanotubos de parede simples e dupla. Finalmente, estudamos um sistema híbrido composto de nanocabos co-axiais tendo o nanotubo de carbono como cabo interno e selênio como cabo externo. A principal técnica utilizada na tese foi a espectroscopia Raman ressonante que permite acessar via espectro vibracional as propriedades eletrônicas dos tubos modificados, bem como a interação com os dopantes.

A Tese está organizada da seguinte forma:

No Capítulo 1 discutimos as propriedades eletrônicas, mecânicas e algumas aplicações dos nanotubos de carbono. Descrevemos a estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono SWNTs a partir do grafeno, bem como a dependência das propriedades eletrônicas em relação ao diâmetro e quiralidade. Apresentamos também os princípios básicos dos processos de crescimento, preparação e caracterização de nanotubos de carbono.

No Capítulo 2 apresentamos os princípios básicos das técnicas e a montagem dos aparatos experimentais utilizados na preparação e caracterização dos nanotubos de carbono estudado neste trabalho.

No Capítulo 3 discutimos os principais resultados relacionados com a síntese e caracterização de nanotubos de carbono de parede simples e múltiplas obtidos em nosso trabalho.

No Capítulo 4 apresentamos os resultados relativos aos efeitos da implantação de íons de carbono (C^+) e silício (Si^+) em nanotubos de carbono de parede dupla. Os efeitos da implantação iônica nas propriedades estruturais e eletrônicas dependem fortemente da natureza do íon usado no bombardeamento e os tubos internos e externos dos DWNTs são diferentemente afetados.

No Capítulo 5 estudamos o efeito da dopagem em nanotubos de carbono de parede simples e dupla utilizando o ácido sulfúrico como molécula intercalante. Utilizando espectroscopia Raman ressonante observamos os efeitos de transferência de carga dos nanotubos de carbono para a molécula de H_2SO_4 e estabelecemos as diferenças entre o processo de dopagem nos nanotubos do tipo SWNTs e DWNTs. Os SWNTs estudados neste trabalho

apresentam distribuição de diâmetros similares aos dos nanotubos internos dos DWNTs.

No Capítulo 6 caracterizamos um novo sistema híbrido (nanocabo de selênio-carbono) consistindo de cabos coaxiais feitos de nanotubos de carbono (parte interna) envolvidos por uma casca de selênio. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia Raman ressonante e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). A análise dos espectros Raman mostraram que o processo utilizado para “cobrir” os nanotubos com selênio favorece os nanotubos de carbono semicondutores.

No Capítulo 7 concluímos a redação do nosso trabalho listando as principais contribuições da tese para o campo de pesquisa em funcionalização de nanotubos de carbono e as perspectivas geradas para futuras investigações.

1 *Introdução aos nanotubos de carbono*

Neste Capítulo, apresentamos as propriedades eletrônicas, vibracionais e algumas aplicações dos nanotubos de carbono. Descrevemos a estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono de parede simples (SWNTs) a partir do grafeno bem como a dependência das propriedades eletrônicas em relação ao diâmetro e à quiralidade dos tubos. Apresentamos os princípios básicos das principais técnicas de síntese dos nanotubos de carbono.

1.1 Propriedades estruturais

Conceitualmente um nanotubo de carbono de parede simples pode ser construído enrolando uma folha de grafite (grafeno) na forma de um cilindro (10, 30). A maneira pela qual uma camada de grafeno é enrolada determina a estrutura atômica do nanotubo de carbono e suas propriedades físicas. Para entender a estrutura dos nanotubos de carbono e suas implicações nas propriedades físicas vamos primeiramente definir a célula unitária e a primeira zona de Brillouin do grafeno. A estrutura do grafeno consiste de uma rede hexagonal bi-dimensional (2D) cuja célula unitária contém dois átomos de carbono (A e B) cristalograficamente não equivalentes como ilustrado na Figura- 1.1. Esta célula é definida pelos vetores de base \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . Em coordenadas cartesianas estes vetores são descritos por

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}}\right)a \text{ e } \mathbf{a}_2 = \left(\frac{1}{2}, \frac{-1}{2\sqrt{3}}\right)a. \quad (1.1)$$

Os vetores de base possuem o mesmo módulo, ou seja, $|\mathbf{a}_1|=|\mathbf{a}_2|=a=\sqrt{3}a_{C-C}$, onde ($a_{C-C} \sim 1,42 \text{ \AA}$) é a distância entre os átomos de carbono e seus três vizinhos mais próximos.

A especificação da estrutura atômica de um nanotubo de carbono é definida pelo vetor quiral

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m), \quad (1.2)$$

onde n e m são números inteiros.

A partir do vetor quiral \mathbf{C}_h podemos determinar o diâmetro e o ângulo quiral dos nanotubos de carbono desprezando os efeitos de curvatura. Podemos escrever o diâmetro d_t como sendo

$$d_t = |\mathbf{C}_h|/\pi = \sqrt{3}a_{C-C}(n^2 + mn + m^2)^{1/2}/\pi. \quad (1.3)$$

O ângulo quiral θ é definido como o ângulo formado entre o vetor \mathbf{C}_h e o vetor \mathbf{a}_1 (Figura- 1.1), ou seja,

$$\theta = \tan^{-1}[\sqrt{3}m/(m + 2n)] \quad (1.4)$$

ou

$$\theta = \arccos \frac{\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1}{|\mathbf{C}_h| \cdot |\mathbf{a}_1|} = \arccos \frac{(m + 2n)}{2\sqrt{(n^2 + mn + m^2)^{1/2}}}. \quad (1.5)$$

Podemos classificar os nanotubos de carbono em “armchair” (n, n) para θ igual a 30° (Figura 5(a)), “zigzag” $(n, 0)$ para θ igual a 0° (Figura 5(b)) e quando os valores de θ estão entre $0^\circ < \theta < 30^\circ$ o nanotubo é chamado de quiral (Figura 5(c)).

Na Figura 1.1 mostramos a célula unitária de um nanotubo de parede simples $\mathbf{C}_h \equiv (6, 2)$ projetada no plano do grafite. Para definir a célula unitária deste nanotubo, usamos o vetor quiral \mathbf{C}_h , que é definido na direção em que a folha de grafite deve ser enrolada para formar o nanotubo (ao longo da circunferência) e o vetor translacional \mathbf{T} paralelo à direção do eixo do tubo e perpendicular ao vetor quiral, unindo o átomo da origem até o primeiro átomo cristalograficamente idêntico a ele, como ilustrado na Figura 1.1.

O vetor de translação pode ser definido como

$$\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 \quad (1.6)$$

sendo, t_1 e t_2 relacionados com os índices (n, m) por

$$\begin{aligned} t_1 &= (2m + n)/d_R \\ t_2 &= -(2m + n)/d_R. \end{aligned} \quad (1.7)$$

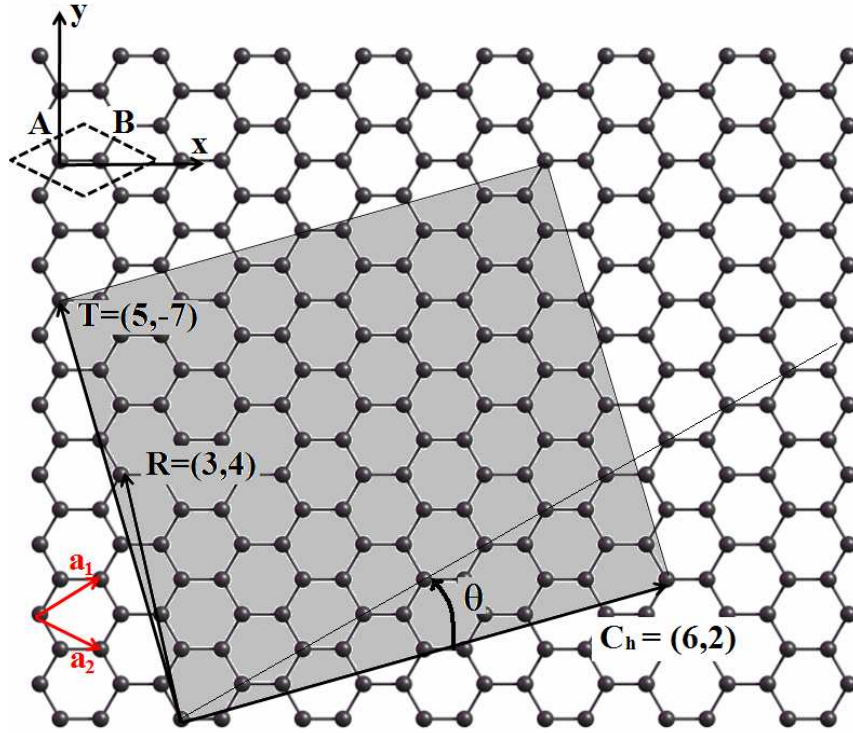


Figura 4: Diagrama esquemático ilustrando a definição do vetor quiral $\mathbf{C}_h \equiv (n, m) = (6, 2)$ e do vetor de translação \mathbf{T} em termos dos vetores de base \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 da rede hexagonal do grafeno. Os vetores \mathbf{T} e \mathbf{C}_h definem a célula unitária 1D do nanotubo. A área sombreada representa a célula unitária do nanotubo mapeada na rede do grafeno (31).

A magnitude do vetor de translação $T = |\mathbf{T}|$ é

$$|\mathbf{T}| = \sqrt{3}|\mathbf{C}_h|/d_R \quad (1.8)$$

com d_R dado por

$$d_R = \begin{cases} d & \text{se } n - m \text{ não é um múltiplo de } 3d, \\ 3d & \text{se } n - m \text{ é um múltiplo de } 3d. \end{cases} \quad (1.9)$$

Na Equação 1.9, d é o maior divisor comum dos dois inteiros n e m . O número de hexágonos (N) na célula unitária do nanotubo pode ser obtido tomando a razão entre a área da célula projetada no plano de grafeno antes de ser enrolada, que é dada por $|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|$, e a área de cada hexágono $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$. Logo

$$N = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2(m^2 + nm + n^2)}{d_R} = \frac{2C_h^2}{a^2 d_R} \quad (1.10)$$

onde, d_R é dado pela equação-1.9.

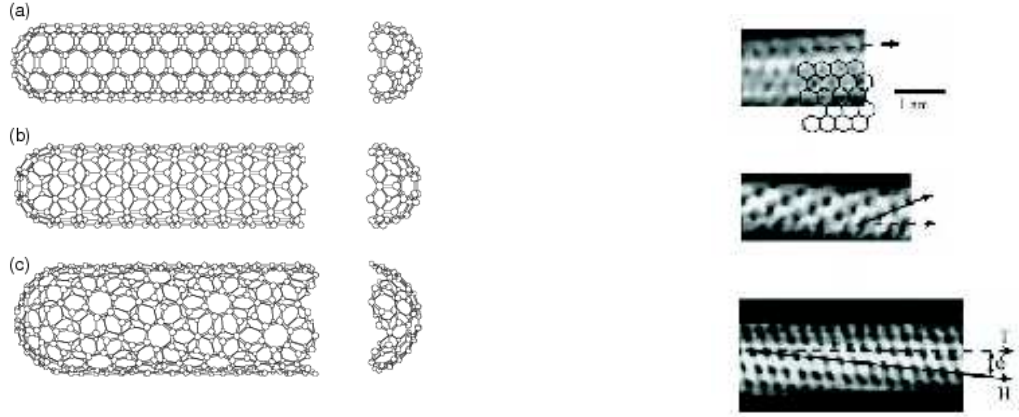


Figura 5: No painel da esquerda mostramos os três tipos de nanotubos classificados segundo a quiralidade. (a) $\theta = 30^\circ$ [“armchair” (5,5)], (b) $\theta = 0^\circ$ [“zigzag” (9,0)], e (c) $0^\circ < \theta < 30^\circ$ [quiral (10,5)] (32). No painel da direita temos imagens de microscopia de tunelamento com resolução atômica mostrando os nanotubos da mesma categoria (33).

A rede recíproca de um nanotubo de carbono é definida por um vetor de base discreto ao longo da circunferência (\mathbf{K}_1) e por um vetor de base contínuo ao longo do eixo do nanotubo (\mathbf{K}_2). Estes vetores obedecem a relação $\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$, onde \mathbf{R}_i são os vetores da rede no espaço real e \mathbf{K}_j são os vetores da rede no espaço recíproco. Pelas relações de ortogonalidade, temos:

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 &= 2\pi, & \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_1 &= 0, \\ \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_2 &= 0, & \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 &= 2\pi. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Das Equações- (1.11) segue que \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 podem ser escritos como:

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\mathbf{b}_1 + t_1\mathbf{b}_2), \quad \mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}(m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2), \quad (1.12)$$

onde, \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 são os vetores unitários da rede recíproca, escritos em coordenadas cartesianas (x, y) como

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, 1 \right) \frac{2\pi}{a}, \quad \mathbf{b}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, -1 \right) \frac{2\pi}{a}. \quad (1.13)$$

1.2 Propriedades eletrônicas

As propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono são fortemente dependentes da quiralidade e do diâmetro do tubo. Dependendo dos valores de n e m , um nanotubo de

carbono pode ser metálico ou semicondutor. Para uma compreensão quantitativa destas propriedades, descreveremos primeiro a estrutura eletrônica do grafeno calculada usando o método “tight-binding”. Essa abordagem é oportuna porque, em princípio, as propriedades dos nanotubos de carbono podem ser obtidas, com uma boa aproximação, usando a estrutura eletrônica do grafeno com restrições devido às condições de confinamento ao longo da circunferência.

1.2.1 Estrutura eletrônica do grafeno e dos nanotubos de carbono (SWNT)

Uma camada de grafite é um sistema bidimensional com rede hexagonal e interação muito forte entre os átomos de carbono ($a_{C-C} \simeq 1,42\text{Å}$). Para cada átomo de carbono existem quatro elétrons de valência; 2 no orbital $2s$ e 2 no orbital $2p$. Quando estes átomos se agrupam para formar a rede hexagonal do grafeno as funções de onda dos diferentes átomos se sobrepõem (hibridação sp^2). No entanto, as interações dos elétrons $\sigma - \pi$ serão ignoradas, apesar de que quando se trata de nanotubos de carbono com diâmetros menores que 1nm, estas interações se tornam importantes devido aos efeitos de curvatura e devem ser levadas em consideração para se obter uma descrição detalhada do sistema.

Em primeira aproximação é considerado apenas os elétrons π do grafite e as interações entre os primeiros vizinhos. No modelo “tight-binding” podemos escrever as funções de onda para os elétrons que satisfazem ao teorema de Bloch como

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}), (j = A, B), \quad (1.14)$$

onde $\varphi_j(\vec{r} - \vec{R})$ é definida como a autofunção do sítio j , e \vec{R} é o vetor que define a posição do átomo na rede do grafeno. Podemos escrever a autofunção dos elétrons π do grafite como uma combinação linear das funções de Bloch:

$$\psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'=1}^2 C_{j,j'} \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}), \quad (1.15)$$

e os autovalores em função de \vec{k} são dados pela expressão

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle}{\langle \psi_j | \psi_j \rangle} \quad (1.16)$$

onde

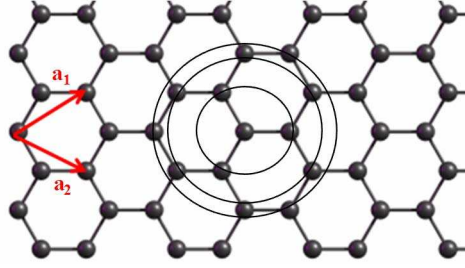


Figura 6: Rede hexagonal do grafite. \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores da rede. As duas subredes são denominadas por A e B. Os círculos tracejados indicam os primeiros, segundos e terceiros vizinhos mais próximos em relação o átomo central (34).

$$H_{j,j'}(\vec{k}) = \langle \psi_j | H | \psi_{j'} \rangle \quad e \quad S_{j,j'} = \langle \psi_j | \psi_{j'} \rangle. \quad (1.17)$$

As relações de dispersão dos estados eletrônicos (estrutura de bandas) do grafeno são calculadas resolvendo um problema de autovalores para o Hamiltoniano $H(2 \times 2)$, ou seja, $\text{Det}(H - ES) = 0$ e uma matriz de superposição $S(2 \times 2)$, associada aos dois átomos de carbono não equivalentes na célula unitária. O elemento de matriz dos operadores H e S são dados por

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & -\gamma_0 f(k) \\ -\gamma_0 f(k)^* & \epsilon_{2p} \end{pmatrix} \quad e \quad \mathcal{S} = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k)^* & 1 \end{pmatrix}, \quad (1.18)$$

onde, ϵ_{2p} é uma constante relacionada à energia dos elétrons no nível $2p$, e γ_0 é a integral de transferência, que é um parâmetro do modelo que deve ser ajustado com base nos resultados experimentais.

Podemos encontrar os elementos de matriz dos operadores H e S considerando

$$H_{AA} = \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle = H_{BB} = \langle \Phi_B | H | \Phi_B \rangle = \epsilon_{2p} \quad (1.19)$$

e

$$H_{AB} = \gamma_0 f(k). \quad (1.20)$$

O valor de $f(k)$ mostrado na equação 1.18 é dado por

$$f(k) = e^{ik_x a / \sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a / 2\sqrt{3}} \cos \frac{k_y a}{2}. \quad (1.21)$$

Resolvendo a equação secular $\det(\mathcal{H} - ES) = 0$, temos

$$E_{g2D}^{\pm}(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm \gamma_0 w(\vec{k})}{1 \mp sw(\vec{k})}, \quad (1.22)$$

onde a função $w(\vec{k})$ é dada por

$$w(\vec{k}) = \sqrt{|f(\vec{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}. \quad (1.23)$$

No limite $s = 0$ e $\epsilon_{2p} = 0$, as relações de dispersão $E^{\pm}(k_x, k_y)$ para os elétrons no grafeno são simétricas e dadas por

$$E^{\pm}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2} \right\}^{1/2}, \quad (1.24)$$

onde $a = 1,42\sqrt{3} \text{ \AA}$. Os sinais $+$ e $-$ representam a banda de condução (π^*) e a banda de valência (π), respectivamente. As bandas eletrônicas σ (não discutidas neste trabalho) são responsáveis pelas fortes ligações covalentes que se encontram na rede hexagonal do grafeno, enquanto que as bandas π são responsáveis pela fraca interação de van der Waals entre as folhas de grafeno para o grafite 3D. Em contraste com as bandas σ , as bandas π estão perto do nível de Fermi e os elétrons π podem ser opticamente excitados da banda de valência para a banda de condução. A Figura 7 mostra a dispersão dos estados eletrônicos para as bandas π e π^* do grafite (2D) na primeira zona de Brillouin obtida usando o método descrito anteriormente (10). As transições óticas acontecem perto dos vértices (pontos K) da zona de Brillouin. Nesses pontos K a banda de valência e condução se tocam formando um sistema com o gap nulo (ver Figura 7-(a)). A dispersão de energia ao redor do ponto K é linear em k sendo responsável pelas propriedades únicas em materiais como grafeno e nanotubos de carbono.

Em uma primeira aproximação a estrutura eletrônica de um nanotubo de carbono pode ser obtida a partir da relação de dispersão do grafeno, mas no caso de SWNTs, ocorrem efeitos de confinamento quântico (dimensão reduzida ao longo da circunferência) dos estados eletrônicos (1D) que devem ser levados em conta. A estrutura de bandas dos nanotubos pode ser obtida facilmente (como mostrado na Figura 7-(a, b)), sobrepondo as linhas de corte 1D nas superfícies de energia eletrônicas constantes 2D. A estrutura eletrônica da Figura 7 (a) e (b) é relativa ao SWNT (4, 2) que é escolhido aqui para propósitos ilustrativos, já que para nanotubos de carbono com diâmetros pequenos como o do (4,2) devemos levar em conta o efeito da curvatura da camada de grafeno. É interessante também analisar os fenômenos considerando a densidade de estados eletrônicos

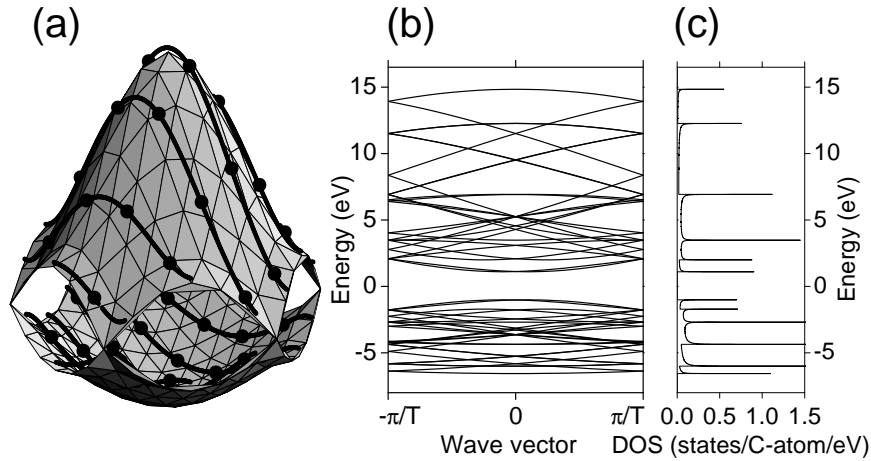


Figura 7: (a) Relações de dispersão dos estados eletrônicos para o grafeno em toda primeira zona de Brillöuin. As linhas escuras sobre a superfície representam as linhas de corte que definem a zona de Brillöuin do nanotubo (4,2) mapeado no interior da primeira zona de Brillöuin do grafeno. Os pontos indicam valores de k onde ocorre a união das linhas de corte. (b) Estrutura de bandas para um nanotubo (4,2) obtida aplicando-se as linhas de corte na estrutura eletrônica do grafeno. (c) Densidade de estados eletrônicos para o nanotubo (4,2)(35).

como mostrado na Fig. 7-(c). Neste âmbito, nota-se que a absorção ou emissão ótica em nanotubos de carbono estão principalmente relacionadas com os estados eletrônicos nas singularidades de van Hove (vHSs). A vHS mais perto do nível de Fermi se originam de linhas de cortes que passam nas proximidades do ponto K na zona de Brillöuin 2D do grafeno.

Os nanotubos podem ser classificados em três classes diferentes, de acordo o resto da divisão de $2n+m$ por 3. Matematicamente temos $\text{MOD}(2n + m, 3) = 0, 1, \text{ ou } 2$ (36). MOD1 e MOD2 representam dois tipos de nanotubos semicondutores e as linhas de corte não cruzam o ponto K. Para MOD0, uma linha de corte cruza o ponto K e os SWNTs são classificados como “metálicos” . Entretanto, devido ao efeito de curvatura, somente os nanotubos armchair ($n=m$) SWNTs são verdadeiramente metálicos, enquanto que os outros MOD0 ($n \neq m$) são metálicos à temperatura ambiente, mas apresentam um pequeno gap (~ 10 meV) tornando-os semi-metálicos em baixas temperaturas (35).

A direção das linhas de corte da rede hexagonal 2D da zona de Brillouin depende da direção do eixo do nanotubo em relação aos vetores unitários \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 da camada de grafeno. Assim a direção das linhas de corte depende do ângulo quiral do nanotubo. Dessa forma surge uma dependência das energias das singularidades de van Hove com a quiralidade e o diâmetro. Essa propriedade é fundamental para a interpretação dos resultados obtidos com as espectroscopias óticas (absorção, emissão e espalhamento Raman ressonante) na

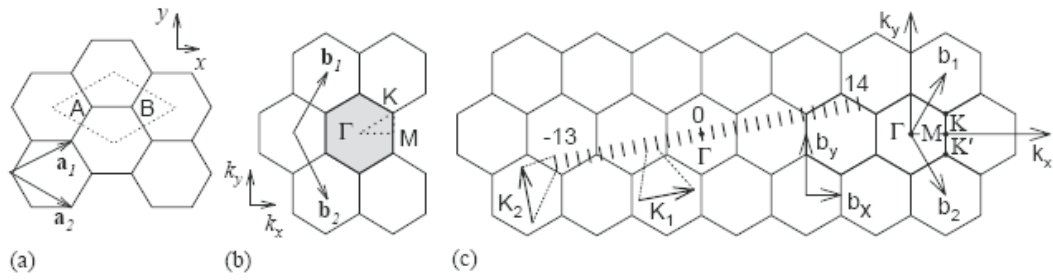


Figura 8: (a) A célula unitária do grafeno (losango pontilhado) contendo os sítios A e B onde os átomos de carbono não equivalentes estão localizados. (b) Zona de Brillouin (hexágono sombreado) do grafeno, onde \mathbf{a}_i e \mathbf{b}_i ($i=1,2$) são os vetores de base da rede direta e recíproca, respectivamente. Os pontos de alta simetria estão indicados como Γ, \mathbf{K} e M . (c) Linhas equidistantes representando as linhas de corte (cutting lines) para o nanotubo (4,2) (35). Essas linhas representam os estados k permitidos no nanotubo de carbono.

identificação estrutural de cada nanotubo.

1.3 Propriedades vibracionais

1.3.1 Teoria de grupo para os nanotubos de carbono

Podemos descrever as propriedades de fônons nos nanotubos de carbono utilizando as suas propriedades de simetria. Estas propriedades têm sido um assunto de intensa discussão na literatura. A primeira abordagem considerou apenas o grupo pontual da célula unitária dos nanotubos de carbono, já que muitas das propriedades físicas dos sólidos dependem da relação de dispersão próximo do vetor $k = 0$, e a simetria da célula unitária tem, em geral, dado informações suficientes para interpretação das propriedades físicas. Desta forma não se levou inicialmente em consideração o grupo espacial da rede cristalina (10). Contudo essa primeira descrição não estava completa, e muitos trabalhos foram realizados visando uma descrição mais rigorosa das propriedades de simetria dos nanotubos de carbono (37–40). O trabalho de Barros et al. (36, 41) revisou as propriedades de simetria dos nanotubos de carbono bem como as regras de seleção para as diferentes propriedades óticas. Na tabela 1 mostramos a distribuição de modos vibracionais para os diferentes nanotubos.

1.3.2 O modo RBM

O modo de respiração radial (RBM) é uma vibração especial no estudo dos nanotubos de carbono e por esta razão merece destaque na descrição de suas propriedades (Figura 9).

Tabela 1: Número e simetria dos modos Raman e infravermelho ativos para os diferentes tipos de nanotubos de carbono (36, 41).

Estrutura do nanotubo	Modos Raman ativos	Modos IR ativos
“armchair”	$2A_{1g} + 2E_{1g} + 4E_{2g}$	$3E_{1u}$
“zigzag”	$2A_{1g} + 3E_{1g} + 3E_{2g}$	$A_{2u} + 2E_{1u}$
“quiral”	$3A_1 + 5E_1 + 6E_2$	$A_2 + 5E_1$

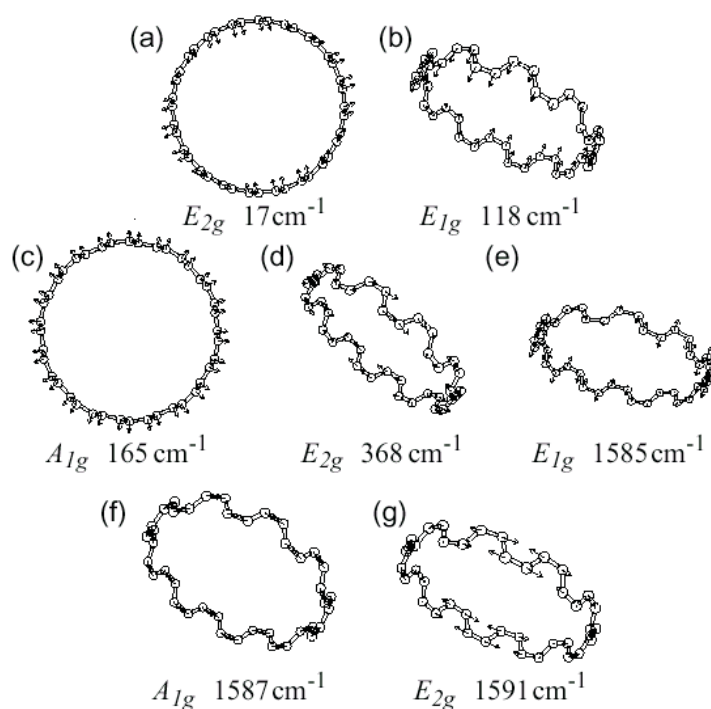


Figura 9: Deslocamentos atômicos, frequências e simetrias para alguns modos vibracionais do nanotubo (10,10). Na figura, estão mostrados os deslocamentos para somente um dos dois modos duplamente degenerados E_{1g} e E_{2g} (10).

Vejam algumas características desse modo:

I) O modo RBM é conhecido por apresentar uma “quase” independência com a quiralidade dos nanotubos, como mostram os resultados teóricos usando tanto modelos de constante de força (42) como cálculos de “ab initio” (43) e uma série de resultados experimentais em nanotubos isolados.

II) Apresenta uma lei de potência para um nanotubo isolado no intervalo de $0,6 \text{ nm} \leq d_t \leq 1,4 \text{ nm}$ dada por

$$\omega_{\text{RBM}}(d_t) = \frac{C}{d_t}, \quad (1.25)$$

III) O valor da constante C na Eq. 1.25 obtido experimentalmente para nanotubos isolados sobre substrato de silício, difere do valor obtido usando cálculos (44). Este valor é de $224 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$ para os modelos de constante de força (10, 42, 45) e de $239 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$ usando métodos “ab initio” (43). Recentemente, essa equação foi modificada incluindo a dependência com a quiralidade como discutida por Jorio et al. (46).

IV) A lei de escala na Eq. 1.25 é uma propriedade única dos nanotubos de carbono, que quando combinada com o processo Raman ressonante, permite usar a espectroscopia Raman como uma técnica de caracterização estrutural.

1.3.3 A banda D

Uma característica interessante, que permaneceu sem explicação precisa por mais de 20 anos no espectro Raman do grafite, foi o problema da dispersão da frequência da banda D com a energia de excitação do laser (E_{laser}). A banda D nos materiais carbonosos com hibridação sp^2 foi observada pela primeira vez no grafite há mais de 30 anos (47). A origem desta banda é associada com os fônons próximos ao contorno da zona de Brillouin (ponto K com $q \neq 0$). Tuinstra e Koenig mostraram que a banda D é induzida por defeitos que levam à perda da simetria cristalina, ativando este modo no espalhamento Raman de primeira ordem através do relaxamento das regras de conservação de “momentum” (47). O comportamento dispersivo da banda D ($\omega_D(E_{\text{laser}})$) pode ser explicada por um processo de dupla ressonância (processo seletivo entre o vetor de onda do elétron k e dos fônons q) através da relação $q \simeq 2k$ que envolve o fóton incidente, espalhado, e também um espalhamento intra-banda, intermediado por um defeito na estrutura cristalina, envolvendo dois estados eletrônicos reais (48).

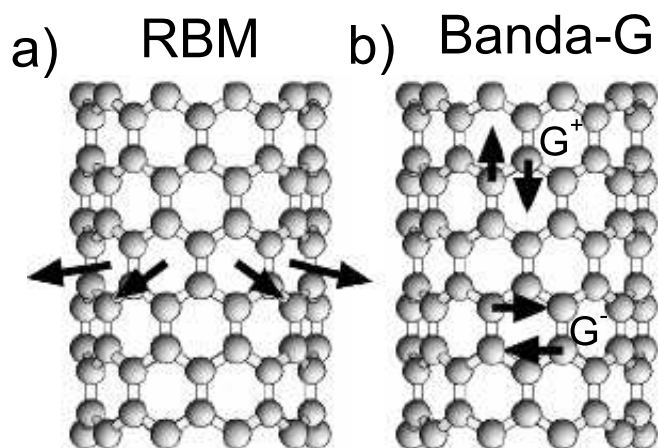


Figura 10: Representação esquemática mostrando as vibrações atômicas para a) o modo radial RBM e b) banda G de um nanotubo de carbono (52).

1.3.4 Banda G

O perfil (largura de linha e intensidade) da banda G apresenta valores de frequência que diferem em função do diâmetro e também do caráter metálico e semicondutor do nanotubo. Desta forma podemos usar estes modos para a caracterização do diâmetro, embora a informação fornecida é menos precisa que aquela obtida usando o RBM. O modo tangencial é Raman ativo e no grafite é observado em aproximadamente 1582 cm^{-1} e em SWNTs o pico principal possui frequência em torno 1590 cm^{-1} e outros picos são observados devido ao dobramento dos fônons para o interior da zona de Brillouin.

Resultados experimentais mostraram que o perfil da banda G para nanotubos semicondutores SWNT em feixes é constituído basicamente por quatro (às vezes são observados cinco) componentes Lorentzianas (49), enquanto que para os nanotubos metálicos existem duas componentes bem definidas, que em geral são ajustados por alguns autores com duas Lorentzianas e por outros com uma Lorentziana para o modo de mais alta frequência e uma com perfil BWF (Breit-Wigner-Fano) para a componente de mais baixa frequência. Ambas as componentes apresentam predominantemente a simetria A_{1g} (50, 51).

A teoria de grupos prevê que a banda G é formada por seis modos. Porém, em uma análise mais simplificada pode ser levado em consideração apenas dois modos intensos que basicamente originam da simetria A_1 ou A_{1g} devido à quebra da simetria devido à vibração tangencial à superfície do tubo. Esses modos são chamados de G^+ , para deslocamentos atômicos ao longo do eixo de tubo, e G^- , para modos com deslocamento atômico

ao longo da direção da circunferência (veja figura 10-(b)) no caso de nanotubos semicondutores. Devido à anomalia de Kohn, a banda G^+ e G^- dos nanotubos metálicos possuem comportamento inverso dos nanotubos semicondutores (53). Os perfis da banda G para os nanotubos de carbono, em geral apresentam uma separação entre as componentes mais intensas (G^+ e G^-). A separação entre esas componentes é um efeito combinado devido ao dobramento de zona e a curvatura do nanotubo. Jorio et al. mostraram que o modo de mais alta frequência G^+ não depende do diâmetro do nanotubo, enquanto que o modo de mais baixa frequência G^- apresenta uma dependência com o diâmetro, ou seja, sua frequência aumenta quando o diâmetro aumenta. Desta forma este modo tende a zero quando $1/d_t \rightarrow 0$, ou seja, recuperando a banda G no grafeno que é composta de um único pico. (54, 55).

1.4 Métodos de síntese dos nanotubos de carbono

1.4.1 Introdução

Neste seção, discutiremos alguns dos principais métodos de crescimento e técnicas de caracterização dos nanotubos de carbono. Os métodos de descarga por arco e ablação a Laser envolvem a condensação dos átomos de carbono gerado pela evaporação de fontes de carbono sólido. A temperatura envolvida nestes métodos é próxima ao ponto de fusão do grafite (3000-4000°C). Os métodos de deposição química a partir da fase vapor são bastante promissores para a produção de nanotubos de carbono em feixes e alinhados, com alta qualidade e uma possível extensão para larga escala. O segredo do controle do crescimento por deposição química a partir da fase vapor é a escolha do substrato e dos catalisadores, que podem ser dos mais variados tipos. Dependendo do tipo de catalisador e da forma de como este foi preparado, é possível crescer nanotubos alinhados ou arquiteturas complexas que venham a servir como dispositivos integrados. De uma maneira geral, dependendo do processo químico a ser realizado, pode-se obter tanto nanotubos de carbono de uma única parede (SWNT) quanto nanotubos de múltiplas paredes (MWNT) utilizando quaisquer dos métodos citados anteriormente. As técnicas mais utilizadas para a caracterização dos nanotubos de carbono geralmente são as microscopias eletrônicas (TEM, SEM e AFM), a espectroscopia Raman ressonante e, recentemente fotoluminescência (para os nanotubos isolados ou dispersos).

Vários modelos têm sido propostos para explicar o processo de crescimento dos nanotubos de carbono. A dinâmica de crescimento varia de acordo com o método de síntese

e por essa razão foram sugeridos diferentes modelos para cada tipo de metodologia em um intervalo de uma dada variável termodinâmica na qual é realizado o experimento. No momento ainda não existe um modelo unificado que possa explicar os diferentes processos pelos quais os nanotubos de carbono são formados.

1.4.2 Método de Descarga por arco

O método de descarga por arco é uma das técnicas mais utilizadas na obtenção dos nanotubos de carbono. Este método foi inicialmente usado para produzir os fulerenos C_{60} como também na obtenção dos primeiros nanotubos de carbono por Iijima (2). Esta técnica produz uma mistura de componentes e requer um método de purificação para a separação dos nanotubos de carbono presentes na fuligem dos resíduos de metais catalisadores presentes no produto final da reação (56). Na descrição do método de descarga por arco, temos como aparato experimental uma câmara contendo gás inerte (hélio, argônio) em baixa pressão, dois tarugos de grafite (6-10mm de diâmetro) que são separados por uma distância muito pequena (aproximadamente 1mm) e entre os quais pode ser gerada uma descarga elétrica para obtenção de um plasma (57). O controle do plasma pode ser obtido deslocando-se o eletrodo (ânodo) de maneira constante para que a distância entre este e o cátodo não se altere, mantendo-se dessa forma o arco entre os eletrodos. A Figura- 11-(a) nos dá uma idéia de como são produzidos os nanotubos de carbono através deste método. A Figura- 11-b mostra um reator real usado para a produção de nanotubos.

As investigações recentes têm mostrado que é possível produzir nanotubos de carbono usando o método de descarga por arco em líquidos tais como o nitrogênio (58). Aplicando-se uma corrente de 50 a 100 A e uma voltagem de aproximadamente 20V cria-se uma descarga de alta temperatura entre os dois eletrodos, fazendo com que um dos eletrodos de grafite seja sublimado, ocorrendo uma deposição do ânodo para o cátodo (59).

A síntese de nanotubos de carbono com uma única parede (SWNT) necessita que o ânodo seja dopado com metais catalisadores, tais como Fe, Co, Ni, Y ou Mo. Muitos elementos e misturas de elementos têm sido testados por vários autores (57). A Figura-12(a) mostra um emaranhado de carbono amorfo, juntamente com nanopartículas esféricas e metálicas, algumas folhas de grafite e uma alta densidade de nanotubos de carbono com parede única. Eles podem ser isolados ou organizados em feixes (Figura-12(b)) consistindo em alguns tubos agregados em uma rede triangular Figura-12(c). A quantidade e a qualidade dos nanotubos obtidos dependem de vários parâmetros tais como: concentração de metais catalisadores, pressão do gás, tipo de gás, etc. Em geral para estes tipos de

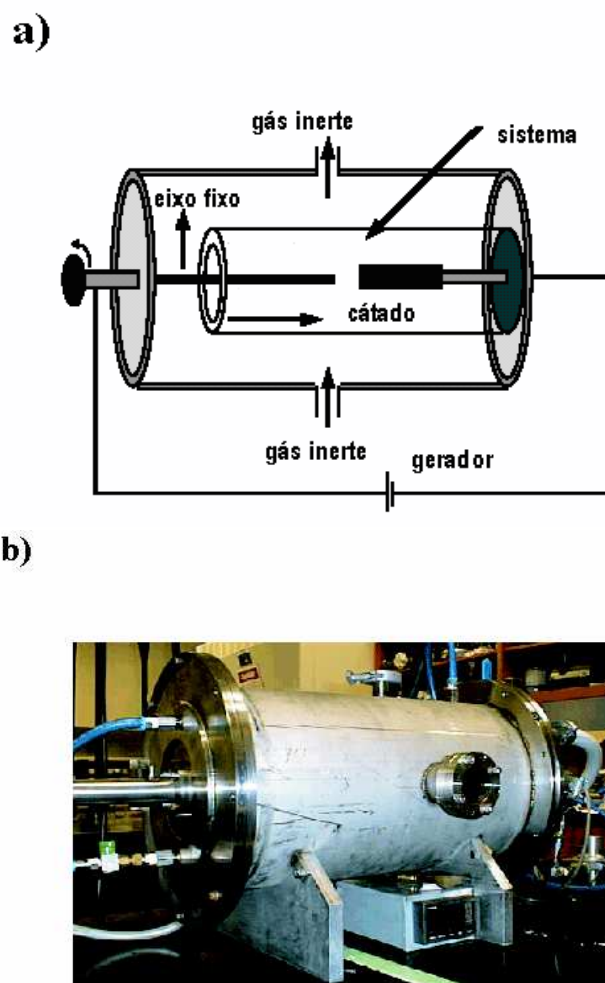


Figura 11: (a) Esquema básico do aparato experimental utilizado para síntese de nanotubos de carbono usando o método de descarga por arco. (b) Aparato experimental utilizado para síntese de nanotubos de carbono usando descarga por arco elétrico na Universidade de Montpellier (França) (57).

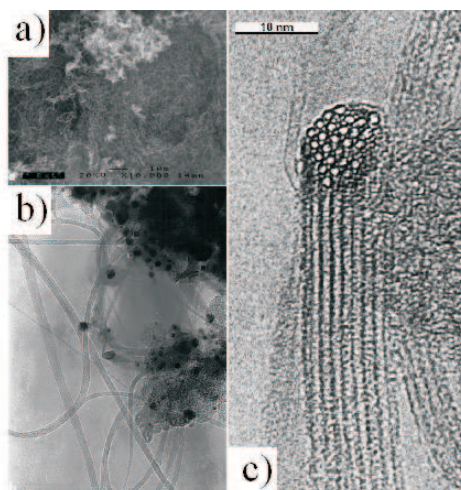


Figura 12: Nanotubos de carbono com uma única parede obtidos com a técnica de descarga por arco elétrico: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de um emaranhado de nanotubos de carbono com estrutura fibrilar. (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das estruturas fibrilares mostradas em (a). (c) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) de um feixe de SWNT que são organizados em uma rede triangular (57).

processos, o diâmetro dos nanotubos obtidos está no intervalo de 1,2 a 1,4 nm.

1.4.3 Ablação a laser

Uma segunda técnica muito útil e poderosa para produzir nanotubos de carbono é o método de ablação a laser. Uma amostra de grafite é vaporizado através de radiação laser em uma atmosfera inerte. O carbono é vaporizado da superfície de um disco sólido de grafite em um fluxo de hélio (ou argônio) de alta densidade usando um laser pulsado focalizado no alvo (60, 61). O alvo de grafite é colocado no meio de um tubo de quartzo longo montado em um forno com temperatura controlada (Figura-13). Depois que o tubo é lacrado e evacuado, a temperatura do forno é aumentada até 1200°C. O tubo está então preenchido com um fluxo de gás inerte e um laser é focalizado sobre o alvo de grafite por meio de uma lente. Uma varredura com o laser sobre toda superfície do alvo de grafite é realizada para manter a superfície de vaporização sempre lisa e uniforme. As espécies de carbono geradas no forno na região de alta temperatura são arrastadas pelo fluxo de gás inerte e depositadas em um coletor de cobre cônico onde são resfriadas com água.

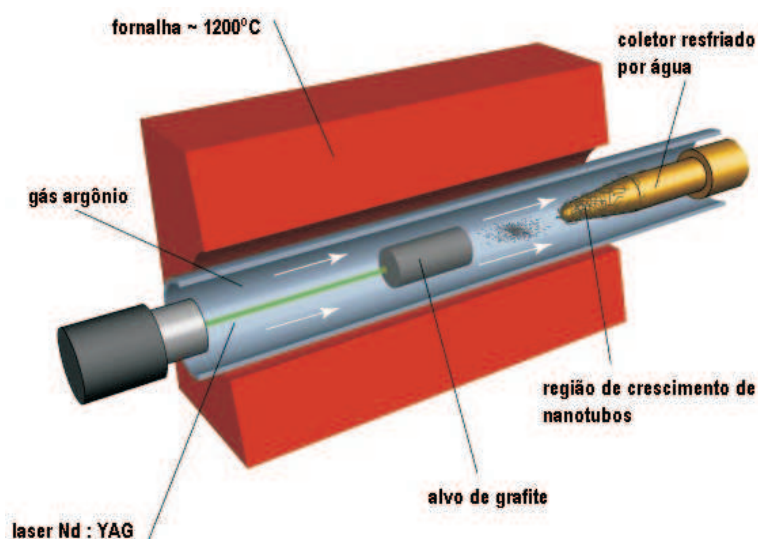


Figura 13: Esquema do aparato experimental usado na técnica de ablação a Laser para a síntese de nanotubos de carbono usando um alvo de grafite e um coletor de cobre cônico resfriado com água. (62)

1.4.4 Deposição química a partir da fase vapor (CVD)

Ao longo das duas últimas décadas, uma variedade de “arquiteturas organizadas” de nanotubos de carbono têm sido fabricada usando o método de deposição química a partir da fase vapor (63–66). Existem grandes dificuldades experimentais na construção dessas arquiteturas para que estas venham a ter uma forma geométrica definida, densidade e certas dimensões para específicas aplicações tecnológicas. O método de deposição química a partir da fase vapor apresenta uma versatilidade de rotas nas quais os principais parâmetros podem ser controlados. Para os nanotubos de carbono produzidos por essa técnica os resultados experimentais mostram que as arquiteturas (microestruturas) apresentam uma dependência muito forte com os parâmetros do experimento, tais como: pressão, temperatura, forma e diâmetro das partículas catalisadoras, etc. Por essa razão a técnica CVD vem a ser um método com uma vasta aplicação na obtenção dos nanotubos de carbono. De uma maneira geral o método CVD pode ser descrito da seguinte forma: um gás ou mistura de gases provenientes de um reservatório é liberado por um controlador de fluxo fazendo com que estes gases cheguem até um forno aquecido a uma dada temperatura. O processo envolve a decomposição química do vapor que geralmente contém um hidrocarboneto (os mais usados são metano e etileno). Usando-se diferentes catalisadores tais como $\text{Fe}(\text{CO})_5$, metalocenos, etc, e escolhendo o tamanho do grão do catalisador podemos obter o produto final desejado, ou seja, um tipo de nanotubo (de parede simples, dupla e múltiplas paredes) que se quer produzir. A Figura-14 ilustra de forma detalhada o processo descrito acima.

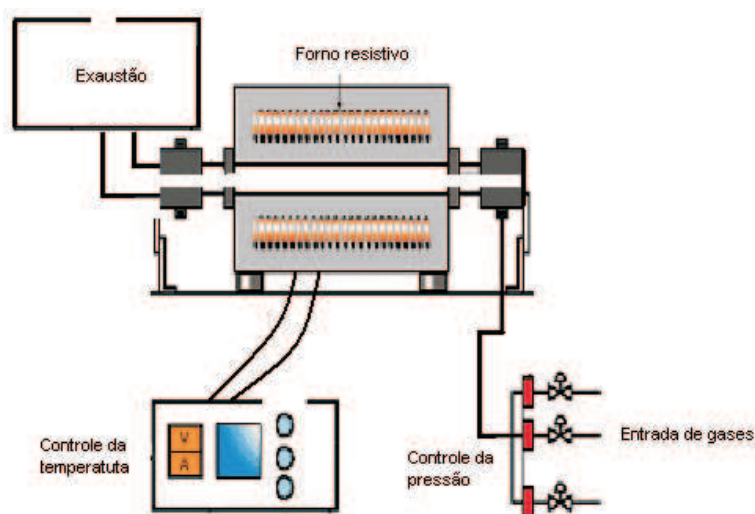


Figura 14: Esquema do aparato experimental utilizado para síntese de nanotubos de carbono usando o método de deposição química a partir da fase vapor (adaptado da referência (56)).

1.4.5 Catalisadores

Em geral, para que se tenha um bom rendimento no processo de síntese dos nanotubos de carbono, é preciso otimizar alguns parâmetros como por exemplo, a concentração ideal dos reagentes químicos que formam os catalisadores, gases precursores, pressão e temperatura. Dependendo do tipo de nanotubo que se quer obter (SWNT ou MWNT) podemos utilizar catalisadores que são reduzidos (atmosfera redutora de H_2) a um pó fino, cujo tamanho de grão pode variar de alguns nanômetros a dezenas de nanômetros. Este tipo de catalisador é bastante utilizado no processo de síntese de nanotubos de carbono pelo método CVD.

Outros catalisadores como no caso dos organometálicos (ferroceno, Ni-ftalocianina, etc.) funcionam tanto como catalisador durante o processo de formação dos nanotubos de carbono quanto como fontes de carbono em processos de CVD, ou seja, ao mesmo tempo em que alimentam a reação química com os átomos de carbono, estes compostos também se decompõem liberando os átomos dos metais dos quais são formados, para a formação das nanopartículas envolvidas no processo de catálise (67).

Um parâmetro muito importante na síntese dos nanotubos de carbono é o controle da temperatura envolvida nesse processo, pois dependendo do valor da temperatura os átomos de carbono são adsorvidos pelos catalisadores quando estes se encontram sob a forma de nanopartículas metálicas. A partir de uma dada temperatura estas partículas ficam saturadas fazendo com que o carbono se precipite para formar os nanotubos de

carbono(68).

Vale salientar que estudos sobre o tipo de catalisador empregado no processo de crescimento dos nanotubos de carbono são importantes do ponto de vista da compreensão das reações microscópicas que ocorrem durante seu preparo, como também do ponto de vista de aplicações em novos sistemas ou processos catalíticos.

1.5 Funcionalização e dopagem de Nanotubos

Os processos de modificação estrutural em nanotubos de carbono têm sido estudados de maneira intensa nestas duas últimas décadas. Estes materiais quando modificados por funcionalização (dopagem), irradiação com feixes de elétrons ou íons e deformação mecânicas passam a apresentar propriedades interessantíssimas e com grande potencial de aplicação na nanotecnologia. Como exemplo de potencial aplicação, podemos mencionar o caso onde nanotubos de carbono quando dispersos e covalentemente ligados em matrizes poliméricas conferem às matrizes excelentes propriedades mecânicas, levando ao desenvolvimento de nanocompósitos de alta performance.

No entanto, é um fato experimental que os nanotubos de carbono são materiais que apresentam uma alta estabilidade química. Desta forma faz-se necessário o uso de rotas específicas para o ancoramento de certas espécies químicas (átomos, íons e moléculas) nas paredes destes sistemas objetivando torná-los mais reativos. Em virtude desta alta estabilidade, o processo de interação das espécies químicas muitas vezes resulta em um processo de interação não covalente, e por esta razão muitos trabalhos relatados na literatura são direcionados ao estudo dos nanotubos de carbono abrangendo diferentes áreas. Muitos trabalhos buscam a incorporação dos nanotubos de carbono em matrizes poliméricas (69–73). Outros estão direcionados aos estudos de adsorção física (ligação não covalente) (74, 75) e adsorção química (ligação covalente) (76). A descoberta da capilaridade dos nanotubos de carbono (tubos de pontas abertas) tem levado muitos pesquisadores a explorar o uso dos nanotubos como molde para preparar novos materiais nanoestruturados (77, 78).

Na busca pelas modificações estruturais e no entendimento da estabilidade química dos nanotubos de carbono, muitos pesquisadores têm estudado estes sistemas (tubos de parede simples e múltiplas) sobre fortes dosagens de irradiação de elétrons, prótons e íons. Essas modificações estruturais, provocadas pela irradiação, têm induzido o aparecimento de novos fenômenos físicos, tais como mudanças estruturais, eletrônicas, introdução de defeitos e outras modificações estruturais tais como dobramento ou quebra do tubo e

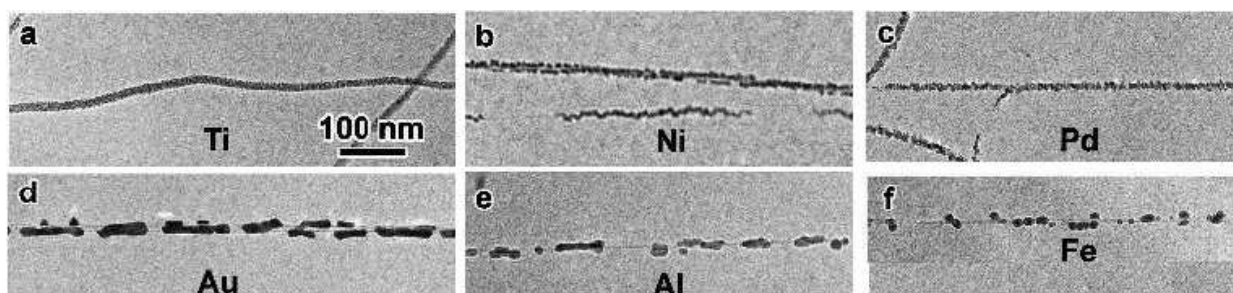


Figura 15: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos de carbono recobertos com Ti, Ni, Pd, Au, Al e Fe. Adaptado da referência (76).

degradação (27).

De uma maneira geral, as interações das espécies químicas com os nanotubos de carbono podem ser covalente ou não covalente e o processo de dopagem pode ser classificado em três categorias: exoédrica, endoédrica e substitucional, como mostra a Figura 3 (20).

1.5.1 Adsorção de átomos e moléculas em nanotubos de carbono

Experimentalmente, os primeiros estudos de funcionalização de nanotubos de carbono iniciaram-se com os estudos de dopagem com flúor em SWNT (79, 80). Zhang e colaboradores (76) realizaram experimentos de adsorção em nanotubos de carbono com os metais de transição do tipo Ti, Ni, Pd, Au, Al e Fe. A Figura 15 mostra imagens destes metais de transição, que tendem a se depositar na superfície de nanotubos de paredes simples. Os nanotubos, quando recobertos com estes metais podem ser usados para ancorar diferentes tipos de átomos ou moléculas, visando uma determinada aplicação. Estudos recentes mostraram que nanotubos funcionalizados por adsorção apresentam a possibilidade de serem utilizados como armazenadores de combustível ou também como removedores de moléculas tais como: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono CO_2 e sulfeto de enxofre SO_2 (81).

No entanto, o processo de interação dos nanotubos de carbono depende muito da reatividade das espécies químicas. Por exemplo, nanotubos de carbono interagem muito fracamente com átomos de Ag, se comportando como aceitadores de carga na presença deste metal. Já na presença de moléculas de CrO_3 e FeCl_3 os nanotubos comportam-se como um sistema doador (74, 75).

1.6 Caracterização de nanotubos dopados por espectroscopia Raman ressonante

As interações entre os nanotubos de carbono e as espécies dopantes, podem, em muitos dos casos, ocasionarem um processo de transferência de carga entre os nanotubos e os dopantes. O sentido desta transferência de carga está relacionado com o tipo de espécie química como discutido anteriormente. As espécies inorgânicas tais como os metais alcalinos são considerados doadores enquanto que os halogênios são receptores. A transferência de carga é um processo que em geral afeta diversos modos do espectro Raman dos nanotubos de carbono. Por exemplo, para a banda G, verifica-se um aumento acentuado na sua assimetria e uma diminuição na frequência dos modos vibracionais. Uma outra característica importante é o perfil da banda G (assimetria e largura) que é chamado de “Breit-Wigner-Fano” (BWF), atribuído à interação das excitações dos elétrons livres dos nanotubos metálicos com os seus fônons. Este comportamento pode ser observado no sistema SWNT/Ag onde nanotubos semicondutores passam a exibir espectro Raman típico de nanotubos metálicos (20, 82).

Qualitativamente as mudanças induzidas no espectro Raman ressonante estão associadas com a intensidade, deslocamento nos números de onda e com o perfil dos picos (83). A Figura 16-(a) mostra, um exemplo dos espectros Raman de nanotubos de carbono não modificados e interagindo com Ag. A prata (Ag) comporta-se como um sistema doador de carga (deslocamento da banda G para a região de mais baixa frequência), e na Figura 16-(b) os espectros Raman dos nanotubos não modificados e interagindo com CrO₃, que comporta-se como um sistema receptor de elétrons (deslocamento da banda G para a região de mais alta frequência). Vale salientar que as mudanças observadas nos modos em função da dopagem dependem fortemente da concentração de dopantes. Em baixas concentrações prevalece a aproximação não adiabática que confere um comportamento peculiar da frequência dos modos, dependendo se o nanotubo ganha ou doa elétrons (84). Em altas concentrações de dopantes prevalecem os efeitos da transferência de carga sobre as constantes de força.

Desta forma, o espectro Raman ressonante em nanotubos de carbono dopados possui informações importantes para a compreensão dos diferentes fenômenos que ocorrem no processo de transferência de carga, dependendo do comportamento da frequência e largura de linha dos modos. (20, 82)

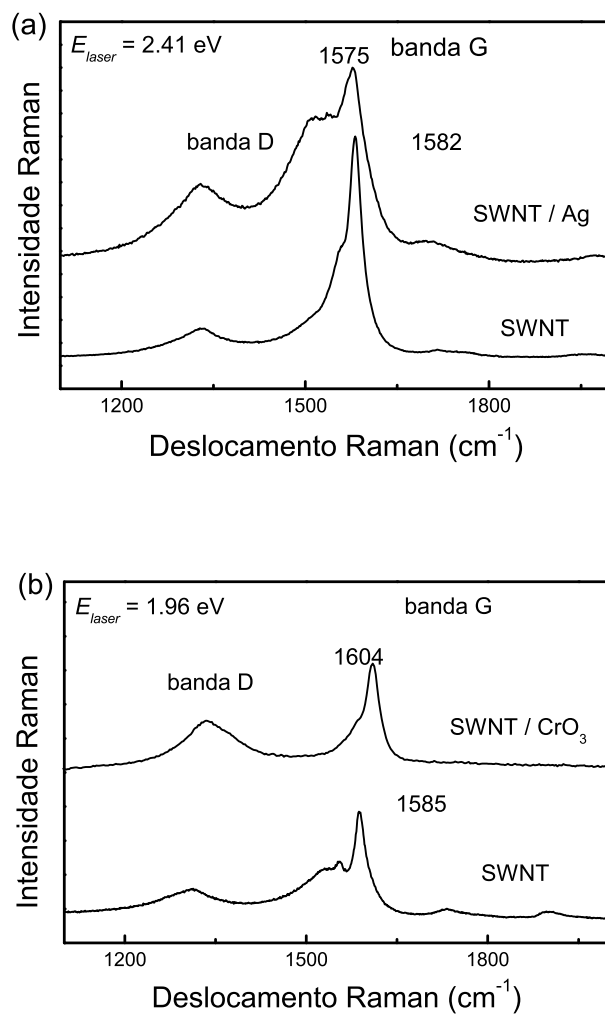


Figura 16: (a) Espectros Raman de nanotubos de carbono puro e interagindo com Ag.

(b) Espectros Raman dos nanotubos não modificados e interagindo com CrO_3 .

Reproduzida da referência (74) com permissão da Elsevier.

2 *Técnicas experimentais*

Neste capítulo descreveremos os princípios básicos e os detalhes das principais técnicas experimentais utilizadas neste trabalho.

2.1 Espalhamento Raman ressonante e não ressonante

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização não invasiva e não destrutiva, sendo utilizada na caracterização estrutural dos nanotubos de carbono em condições de forte ressonância. Por essa razão ela se tornou uma das técnicas mais importantes na caracterização destes sistemas.

O espalhamento Raman não ressonante se dá quando um elétron da camada de valência absorve o fóton da radiação incidente, com frequência ω_i , e é levado a um estado virtual com energia igual à soma das energias inicial do elétron e do fóton incidente. Ao decair, o elétron emite uma radiação de frequência ω_f . Se o elétron decair para o estado inicial a frequência da radiação espalhada é igual a da radiação incidente e o espalhamento é dito elástico ou Rayleigh. Caso o elétron decaia para um estado diferente do estado inicial as regras de conservação da energia e do momento exigem a criação ou aniquilação de um fônon da rede. Decaindo para um estado com energia maior que a do estado inicial, um fônon com energia igual à diferença entre as energias dos estados final e inicial é criado, e o espalhamento é dito Stokes. Decaindo para um estado com energia menor que a do estado inicial, um fônon deve ser aniquilado para compensar a diferença de energia entre os estados final e inicial. Este processo é chamado de anti-Stokes. Vale salientar que, em geral, a energia do fônon (criado ou aniquilado) é bem menor que a energia do fóton (incidente ou espalhado) e assim o vetor de onda do fônon tem módulo aproximadamente igual a zero. Desta forma apenas os fônons cujo módulo do vetor de onda é aproximadamente igual a zero (próximos ao centro da zona de Brillouin) são eficientemente criados ou aniquilados no espalhamento de primeira ordem.

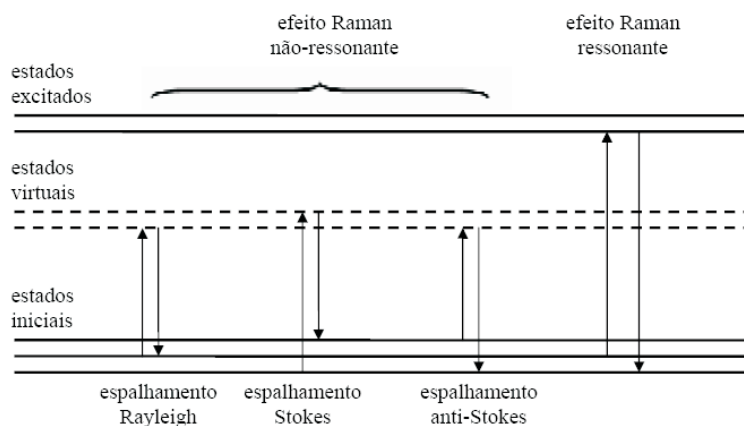


Figura 17: Esquema em diagrama de níveis dos efeitos Raman ressonante e não-ressonante.

O espalhamento Raman ressonante ocorre quando o estado para o qual o elétron é excitado após absorver o fóton incidente também é um estado eletrônico real do sistema. Isto aumenta a seção de choque do espalhamento causando um ganho considerável de intensidade dos modos Raman. A Figura 17 apresenta um esquema dos espalhamentos elástico ou Rayleigh, Stokes e anti-Stokes em condições ressonantes e não ressonantes.

No entanto quando falamos em Espectroscopia Raman no estudo dos nanotubos de carbono estamos nos referindo a Espectroscopia Raman em condições ressonantes. Os elétrons e fônons são fortemente acoplados neste tipo de material devido às suas peculiaridades principalmente o confinamento quântico devido a unidimensionalidade estrutural que gera singularidades de van Hove na densidades de estados eletrônicos. O forte efeito ressonante com essas singularidades aumentam o sinal Raman de forma tão intensa que é possível medir o espectro Raman de apenas um nanotubo de carbono. A espectroscopia Raman quando aplicada à caracterização de nanotubos de carbono desempenha um papel fundamental na determinação estrutural, ou seja, dos índices (n, m) , já que a geometria de um nanotubo (quiralidade e diâmetro) depende apenas destes índices.

2.1.1 Medidas de espectroscopia Raman

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas em um sistema micro-Raman usando a geometria de retro-espalhamento. Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro Jobin Yvon T64000, equipado com uma CCD ("Charge Coupled Device") resfriada a N_2 líquido, como mostrado na Figura 18. As fendas do espectrômetro foram configuradas para se obter uma resolução espectral em torno de 1 cm^{-1} . As linhas 488,0 nm (2,54 eV) e 514 nm (2,41 eV) de um laser de Argônio (INNOVA 70) foram utili-

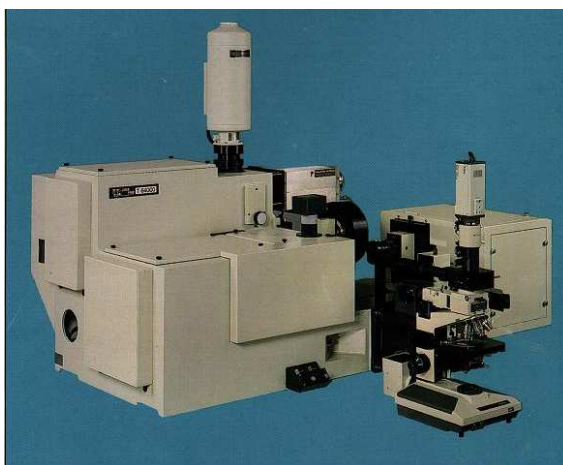


Figura 18: Espectrômetro Jobin Yvon T64000 utilizado nas medidas de espalhamento Raman.

zadas para a excitação dos espectros. Um microscópio Olympus equipado com uma lente de distância focal $f = 20,5 \text{ mm}$ e abertura numérica $NA = 0,35$ foi utilizada para focalizar o laser na superfície da amostra. A densidade de potência incidente na amostra foi de $0,3 \text{ mW/cm}^2$. O diâmetro do feixe que atinge a superfície da amostra é calculado pela fórmula (85)

$$D = \frac{1,22\lambda}{NA}, \quad (2.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz usada no experimento. O diâmetro do feixe na amostra é de $1,8 \mu\text{m}$.

2.2 O método CVD

A Figura- 19 representa o aparato experimental usado na síntese dos nanotubos de carbono produzidos neste trabalho. O sistema é constituído por um forno resistivo móvel montado em trilhos de alumínio envolvendo um tubo de quartzo. Em uma das extremidades o tubo de quartzo é acoplado a um sistema de rotâmetros que é usado para controlar o fluxo de gases, enquanto na outra extremidade, um sistema de exaustão está conectado para expelir os gases resultantes do processo de síntese dos nanotubos de carbono. Uma das extremidades do sistema possui uma abertura por onde o substrato é inserido em seu interior para ser aquecido até a temperatura escolhida para o processo de síntese. O controle da temperatura é realizado por meio de um controlador de temperatura comercial.

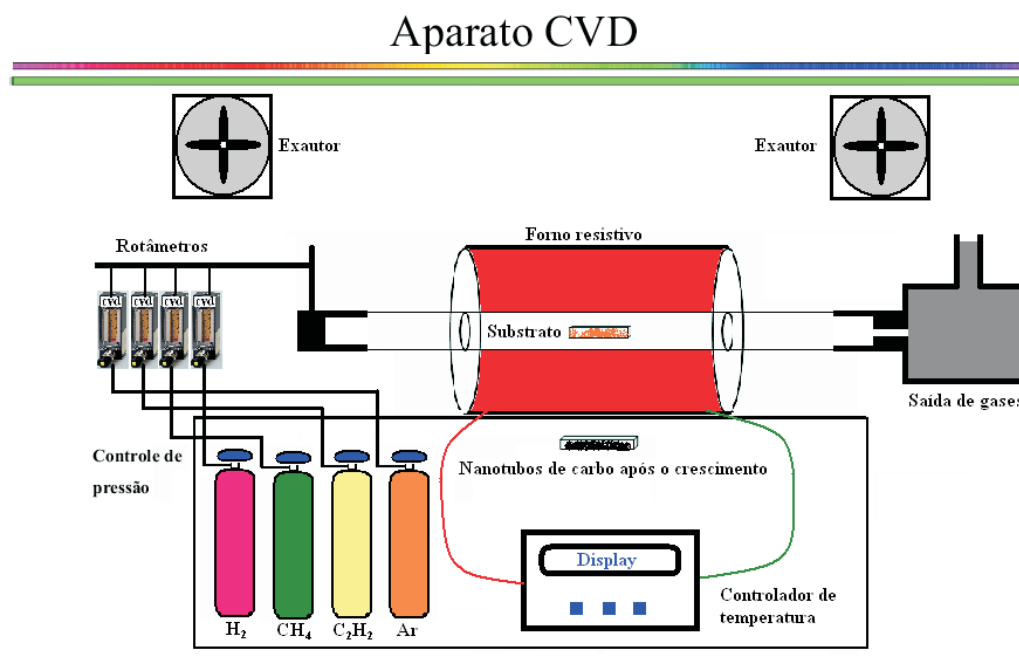


Figura 19: Esquema de montagem do aparato experimental da técnica de deposição química a partir da fase vapor (CVD).

2.2.1 Roteiro do experimento

Inicialmente introduzimos uma certa quantidade de catalisador em um cilindro de quartzo em uma região de baixa temperatura (aproximadamente 100°C). Em seguida aquecemos o sistema até uma temperatura de 900°C em atmosfera inerte (argônio) e deslocamos o sistema móvel para a região dos catalisadores. Em seguida o tamanho das partículas catalisadoras é reduzido através da passagem de um fluxo controlado de hidrogênio (atmosfera redutora) durante um certo intervalo de tempo. Esta etapa do experimento é chamada de pré-aquecimento dos catalisadores. Depois que os catalisadores foram expostos ao gás hidrogênio, liberamos o gás metano durante um certo intervalo de tempo (tempo de crescimento) para alimentar a reação química durante o processo de síntese dos nanotubos de carbono. Finalmente, o forno é removido para sua posição inicial para que a amostra seja resfriada em uma atmosfera de argônio.

2.3 Espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X (XPS) fornece dados sobre a composição atômica da superfície dos materiais bem como o estado químico e o número de coordenação dos átomos localizados próximos à superfície da amostra. De uma maneira geral o sistema



Figura 20: Visão geral do aparato experimental da técnica de deposição química a partir da fase vapor (CVD) usado em nosso trabalho.

de XPS é composto de uma câmara de ultra-alto vácuo, uma fonte de raios-X, uma fonte de íons, um espectrômetro e um detector de elétrons e um computador para aquisição e tratamento de dados ver Figura 21-a.

Esta técnica tem o efeito fotoelétrico como princípio básico de funcionamento. Fótons provenientes de uma fonte de Raios-X com energia $h\nu$ incidem sobre uma amostra que são absorvidos pelos elétrons dos átomos da superfície da amostra. Inicialmente estes elétrons se encontram em um estado com energia inicial E_L sendo em seguida excitados pelos fótons para um estado E_c que é relaxado pela emissão de um fotoelétron (ionização do átomo) proveniente das camadas eletrônicas mais internas do átomo. A energia proveniente da radiação determina a camada eletrônica a partir da qual os elétrons começam a ser expelidos. Portanto, as informações a respeito dos átomos que constituem a amostra, dependem da energia da radiação utilizada, ou seja, para que se possa arrancar elétrons das camadas mais internas, devemos incidir uma radiação mais energética para alcançar os elétrons que estão mais fortemente ligados.

A Figura 21-b ilustra os níveis de energia para um processo de emissão de fotoelétrons. A energia cinética E_c do fotoelétron é expressa pela lei de Einstein para o efeito fotoelétrico, ou seja, $h\nu = E_c + E_L + \phi$ onde E_L é a energia de ligação do fotoelétron em

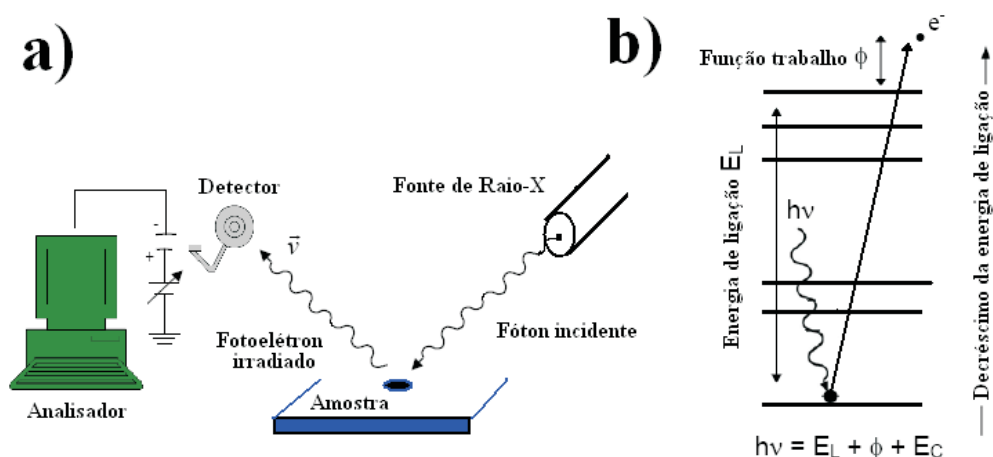


Figura 21: (a) Representação esquemática de um equipamento XPS. (b) Níveis de energia de um metal irradiado com fótons de energia $h\nu$.

relação ao nível de Fermi e ϕ é a função-trabalho da amostra (86).

Como se pode ver no gráfico de níveis de energia da Figura 21-b, a energia de ligação é aquela necessária para se retirar um elétron que esteja ocupando um determinado orbital atômico de seu respectivo átomo, deixando-o livre dentro do sólido. A função trabalho, por sua vez, é a energia que se deve dar a esse elétron para que ele possa sair do sólido, ficando realmente livre. Finalmente, quando a energia absorvida pelo elétron é maior que a soma dessas duas últimas, o restante é transformado em energia de movimento do elétron livre, ou seja, energia cinética E_C .

2.3.1 Medidas de XPS

As medidas de XPS foram realizadas na Universidade de Shiunshu no grupo do Prof. M. Endo, no Japão. Foi usado um espectrômetro MultiLab 2000 usando a linha de raios-X $K\alpha$ do Mg como fonte (1253,6 eV).

2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica de caracterização estrutural em nível atômico obtendo tanto imagens (morfologia) quanto a difração dos elétrons (estrutura). No que diz respeito aos nanotubos de carbono, estudos recentes baseados na análise do padrão de difração de elétrons, utilizando microscopia eletrônica de alta resolução, permitiram a identificação de forma precisa dos índices (n, m) , ou seja, a determinação do ângulo quiral e o diâmetro do nanotubo (36, 87).

2.4.1 O microscópio eletrônico de transmissão (MET)

O funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão está baseado em dois princípios básicos: i) O princípio de Louis de Broglie que estabelece as propriedades ondulatórias dos elétrons através da relação $\lambda = \frac{h}{p}$, onde h é a constante de Planck e p é o momento; ii) o princípio do inglês Bush que em 1926 demonstrou que um campo magnético, adequadamente distribuído no espaço, poderia ser usado como lente de aumento para um feixe de elétrons. A técnica de microscopia eletrônica de transmissão apresenta o mesmo princípio de funcionamento de um microscópio óptico, onde os fótons de luz passam a serem substituídos por elétrons que apresentam menor comprimento de onda, e conseqüentemente as imagens podem ser feitas com resolução atômica. O comprimento de onda de um elétron é variável, ou seja, depende da sua velocidade. Desta forma podemos conseguir comprimentos de ondas cada vez menores usando altas energias de aceleração, chegando a um limite de resolução de até $0,0002 \mu\text{m}$ (87). O comprimento de onda do elétron é dado pela seguinte equação

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU(1 + \frac{eU}{2m_0c^2})}} \quad (2.2)$$

onde, h é a constante de Planck, m_0 é a massa de repouso do elétron, U é a diferença de potencial que acelera os elétrons e c é a velocidade da luz. Desta forma, o comprimento de onda de um elétron pode ser controlado pela diferença de potencial que o impulsionará até incidir com a amostra a ser estudada. No entanto, este comprimento deve ter a mesma ordem de grandeza da amostra investigada. Por exemplo, para estudarmos materiais orgânicos naturais, devemos utilizar microscópio eletrônico operando na faixa de 60 a 80 keV. No caso de uma diferença de potencial $U=200$ keV o comprimento de onda do elétron é de aproximadamente $0,025\text{\AA}$.

Em resumo podemos dizer que um microscópio eletrônico de transmissão é constituído por um feixe de elétrons e um conjunto de lentes magnéticas que controlam o feixe, encerrados em uma coluna em condições de vácuo com uma pressão de cerca de 10^{-5} mm Hg. A função deste tubo é impedir que os elétrons cheguem à amostra sem que sejam absorvidos pelo ar. O uso de lentes magnéticas tem como função principal a focalização do feixe de elétrons sobre a amostra. Ao incidir na amostra, o feixe de elétrons interage com a mesma e as informações obtidas com a interação do material são carregadas no feixe transmitido permitindo obter imagens do material estudado com resolução atômica.

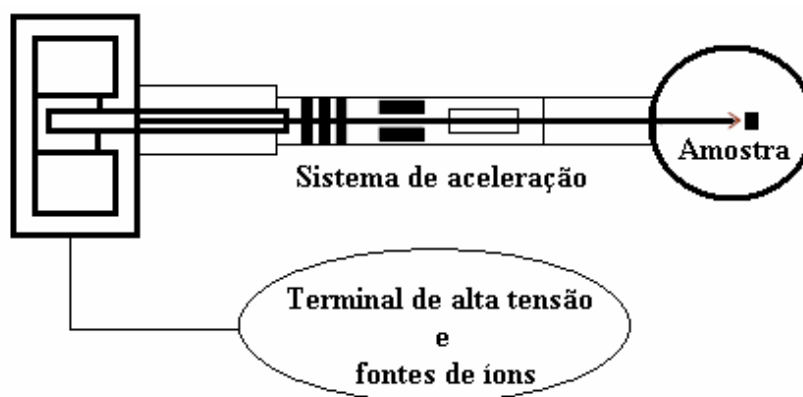


Figura 22: Representação esquemática de um equipamento de implantação iônica.

2.4.2 Medidas de TEM

As medidas de TEM foram realizadas na Universidade de Shiunshu no grupo do Prof. M. Endo, no Japão. O equipamento utilizado foi um JEOL JEM-2010 FEF operando em 300 kV.

2.5 Implantação iônica

A implantação iônica corresponde a um processo de irradiação usando feixes de átomos ou moléculas ionizados e acelerados em um campo elétrico para serem implantados num material alvo. Essencialmente, o implantador iônico é constituído por uma fonte de íons, um sistema de aceleração com feixe focalizado, um sistema de varredura (responsável pela distribuição uniforme do implante no alvo), uma fonte de alta tensão e um sistema de vácuo. O processo de irradiação das amostras é realizado na câmara de bombardeamento em ultra-alto vácuo, para evitar dispersão do feixe, devido às colisões com as moléculas da atmosfera. A Figura 22 representa um esquema de um aparato experimental de um implantador iônico. Quando íons ou moléculas colidem com o alvo a transferência de energia dos íons para o sólido provoca modificações estruturais alterando as propriedades mecânicas, elétricas, óticas, estruturais, entre outras (88, 89). A energia empregada no processo de bombardeamento iônico (Carbono e Silício) de nosso trabalho foi da ordem de 100 keV.

2.6 Análise térmica por termogravimetria

A análise térmica é conceituada como um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura. Em um sistema de termoanálise, a amostra é colocada em um ambiente no qual é possível observar, direta ou indiretamente uma modificação em função da temperatura e do tempo. Dentre as técnicas de termoanálises a técnica de termogravimetria (TG) baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. Os resultados das curvas de variação de massa versus temperatura apresentam informações sobre a estabilidade térmica e composição de alguns compósitos intermediários que pode ter sido formado e ainda a composição do resíduo (90).

A estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processo térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais (90). Em nosso trabalho utilizamos a técnica de termogravimetria para a estabilidade térmica dos nanotubos de carbono e também para calcular o percentual de carbono amorfo, catalisadores e nanotubos de carbono nas amostras sintetizadas.

2.6.1 Medidas de termogravimetria

Foram realizados experimentos em um equipamento SHIMATZU-TGA-50. As análises das amostras de nanotubos de parede simples e múltiplas foram feitas em atmosfera de nitrogênio, a taxa de 10°C/min na faixa de 25 a 900°C.

3 Síntese e caracterização dos nanotubos de carbono

Descreveremos neste capítulo a síntese de nanotubos de carbono de parede simples (SWNT) e paredes múltiplas (MWNT) utilizando o método CVD. Os sistemas obtidos foram caracterizados por análise térmica e espectroscopia Raman ressonante.

3.1 Preparação de catalisadores para a síntese de nanotubos de carbono

Os catalisadores na forma de pó são preparados objetivando produzir amostras de nanotubos de carbono em feixes. Em nosso trabalho estes catalisadores foram usados para sintetizar nanotubos de carbono do tipo SWNT e MWNT.

Catalisador à base de ferro

Reagentes

- Óxido de magnésio (MgO) (Industrializado por VETEC QUÍMICA FINA LTDA com teor de pureza acima de 99%)
- Óxido de molibdênio (MoO₃) (Industrializado por VETEC QUÍMICA FINA LTDA com teor de pureza acima de 99%)
- Cloreto de ferro III (FeCl₃) (Industrializado por VETEC QUÍMICA FINA LTDA com teor de pureza acima de 99%)

Os reagentes foram pesados na proporção de 10MgO : 1 FeCl₃ :1 MoO₃. Em seguida adicionamos as massas dos reagentes em um “béquer” contendo água destilada e agitamos a solução por uma hora até que a mesma ficasse homogênea. Deixamos a solução precipitar e depois retiramos a água por decantação. O precipitado é levado para a estufa para a completa secagem do pó. Em seguida o precipitado é masserado no almofariz e levado

Tabela 2: Parâmetros utilizados na síntese dos nanotubos de carbono.

Amostras	T e P	Tempo de exposição ao H ₂	Fluxo(litros/minuto)			Ar	Tempo de exposição ao CH ₄
			H ₂	CH ₄			
A	900°C, 5kgf	3,0 min	0,4	0,1	0,6	22 min	
B	900°C, 5kgf	5,5 min	0,4	0,1	0,6	19,5 min	
C	900°C, 5kgf	8,5 min	0,4	0,1	0,6	16,5 min	
D	900°C, 5kgf	12,0 min	0,4	0,1	0,6	13 min	

para a calcinação em um forno tipo mufla a 500°C durante 60 minutos. O pó calcinado é masserado no almofariz até adquirir uma textura ideal para ser utilizado como catalizador.

Catalisadores à base de Níquel

Neste trabalho produzimos os catalisadores à base de Níquel nas mesmas proporções químicas do catalisador à base de ferro discutido anteriormente, exceto que o cloreto de ferro III (FeCl₃) foi substituído pelo nitrato de níquel Ni(NO₃)₂. Este catalisador foi utilizado na síntese de nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

3.2 Caracterização dos nanotubos de carbono

As amostras produzidas neste trabalho foram obtidas pelo método CVD sob as mesmas condições de temperatura, pressão e fluxo de gás argônio, variando apenas o tempo que os catalisadores ficaram expostos inicialmente ao gás hidrogênio (tempo de redução dos catalisadores) e o tempo exposto ao fluxo do gás metano utilizado como fonte precursora de carbono (Ver Tabela 2). Em todos os experimentos foram mantidos constantes a temperatura (900°C) e a pressão dos gases (5 kgf/cm²). Utilizamos um fluxo de 0,1, 0,4 e 0,6 litros/minuto para os gases metano, hidrogênio e argônio, respectivamente.

O processo de resfriamento das amostras de nanotubos de carbono foi feito mantendo-se constante o fluxo de argônio durante um tempo de 10 minutos para todas as amostras. Durante os 5 primeiros minutos, deslocamos gradativamente a parte resistiva do forno (local onde foram formados os nanotubos) para a região lateral do tubo de quartzo.

Os espectros Raman dos nanotubos de carbono sintetizados em nosso trabalho estão mostrados na Figura- 23. Estes espectros apresentam modos vibracionais e regiões com aspectos diferentes em relação às suas intensidades, largura de linha bem como o aparecimento de novos modos, como pode ser visto nos espectros (b) e (c) da Figura- 23. Para compreender a evolução dos espectros da Figura- 23, devemos recorrer aos parâmetros usa-

dos na síntese dos nanotubos de carbono. A principal diferença na síntese dos nanotubos de carbono de nosso trabalho é que o tempo de exposição dos catalisadores ao hidrogênio e o tempo exposto ao fluxo do gás metano é diferente, ou seja, os espectros A,B,C e D da Figura- 23 correspondem, respectivamente, às amostras A,B,C e D sintetizadas de acordo com as condições listadas na Tabela 2. A exposição dos catalisadores ao gás hidrogênio produz uma redução (auteração do número de oxidação) dos metais catalisadores (91), levando a um menor o tamanho das partículas catalisadoras chegando à formação de nanopartículas metálicas (92). Desta forma podemos dizer que o tipo de nanopartícula obtida no processo de redução é um parâmetro determinante no tipo de nanotubo que se quer obter, e por essa razão os espectros Raman da Figura 23 apresentam-se diferenciados.

Podemos observar que as intensidades de todos os modos dos espectros Raman passam por um máximo (B e C) para as amostras sintetizadas com um fluxo de H₂ (0,4 l/minuto) durante 5,5 e 8,5 minutos. Os espectros Raman (B) e (C) da Figura- 23 apresentam todos os modos típicos de um feixe de nanotubos de carbono de parede simples tais como o modo radial de respiração (RBM), D, G, M, iTOLA, IFM e a banda G'.

Analisando os espectros Raman da Figura 53-(a) foi possível identificar os nanotubos de carbono envolvidos no processo Raman ressonante para a energia de laser 1,92 eV. De uma maneira geral os nanotubos de carbono foram identificados para essa excitação como quirais e apresentando uma distribuição de diâmetros entre 0,82 a 2,1 nm como pode ser visto na Tabela-3.

Os valores teóricos para as frequências dos modos radiais, energia de transição eletrônica, índices (n,m) , diâmetro e quiralidade estão listados na Tabela- 3 e foram retirados do gráfico de Kataura (46) (Figura- 53-b). Os valores experimentais e teóricos para as frequências dos modos radiais da amostra C da Tabela- 3 estão representados por pontos sólidos de acordo com a legenda da Figura- 53-(b) e estes estão em bom acordo com os valores previstos pela teoria.

Observando as intensidades dos espectros Raman da Figura 53-(a) notamos que cada espectro apresenta um máximo de intensidade para diferentes valores de frequências, indicando que cada amostra da Tabela 3 apresenta nanotubos de carbono que, em geral, possuem diferentes distribuições de diâmetros.

A banda *D* ou banda de desordem é um modo que teoricamente deveria ser ausente no espectro Raman de primeira ordem dos materiais carbonosos (sp²). No entanto, esta banda é ativada no processo de espalhamento Raman de primeira ordem em materiais carbonosos com hibridação sp² devido à presença de defeitos (hetero-átomos, vacâncias,

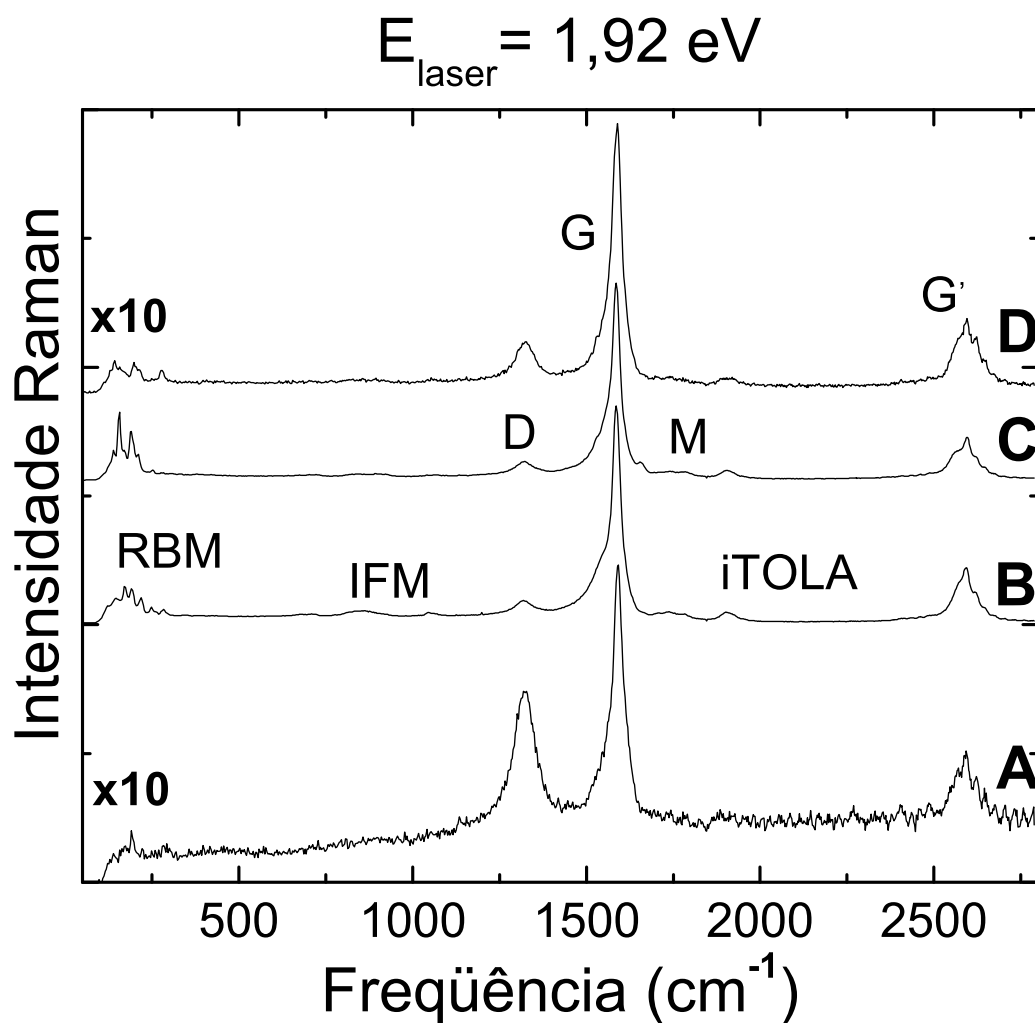


Figura 23: Espectros Raman das amostras A, B, C e D sintetizadas usando as condições experimentais listadas na Tabela 2. Os espectros foram excitados usando a linha de laser 647nm (1,92eV).

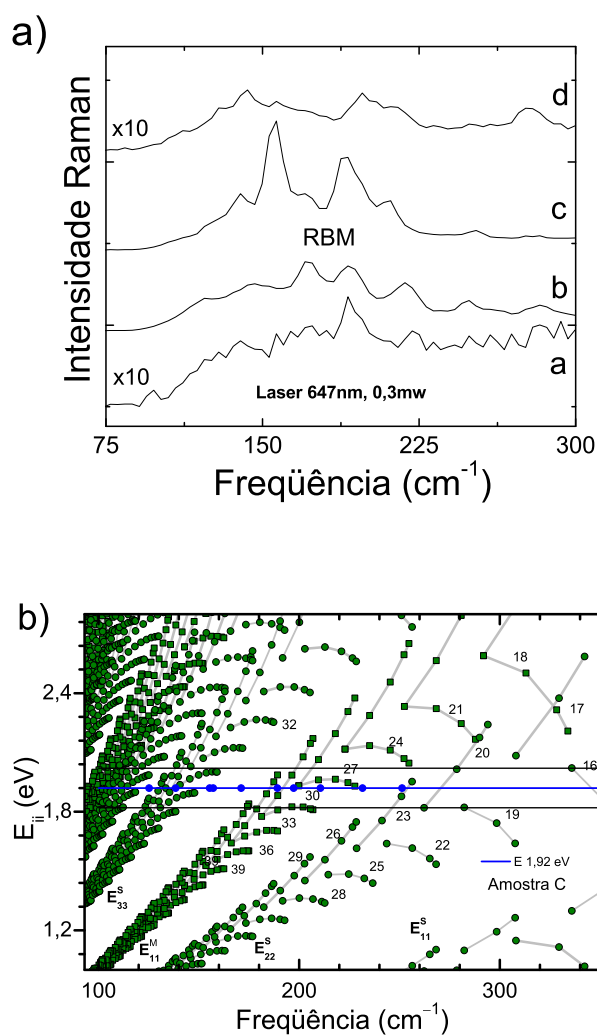


Figura 24: (a) Espectros Raman na região de baixa frequência para (modos radiais de respiração) das amostras sintetizadas. (b) Valores calculados das energias das transições eletrônicas E_{ii} dos nanotubos de carbono semicondutores (S) (círculos abertos) e metálicos (M) (quadrados abertos) (46). Os pontos coloridos fechados representam os valores experimentais de RBM para os nanotubos de carbono produzidos (amostra C) e excitados com $E_{laser} = 1,92$ eV.

Tabela 3: Valores experimentais obtidos com energia de excitação de 1,92 eV e teóricos dos modos radiais dos nanotubos de carbono crescidos nas condições listados na

Tabela 2.								
Amostra A								
Experimental	Teórico							
Freq (cm^{-1})	Freq cm^{-1}	E_{ii} (eV)	n	m	d	θ	2n+m	E_{ii}
194	196	1,98	12	6	1,24	0,33	30	E_{11}^M
212	209	1,96	10	7	1,15	0,42	27	E_{11}^M
221	223	2,11	8	8	1,08	0,52	24	E_{11}^M
Amostra B								
120	120	1,96	20	9	2,0	0,30	49	E_{44}^S
146	147	1,89	19	3	1,61	0,12	41	E_{33}^S
172	175	1,84	18	0	1,40	0	36	E_{11}^M
192	189	1,88	11	8	1,29	0,43	30	E_{11}^M
218	218	1,96	11	5	1,10	0,31	27	E_{11}^M
248	250	1,87	10	3	0,92	0,22	23	E_{22}^S
260	262	1,82	7	6	0,88	0,48	20	E_{22}^S
283	282	1,82	7	5	0,81	0,43	19	E_{22}^S
Amostra C								
125	125	1,98	24	1	1,91	0,03	49	E_{44}^S
138	138	1,80	21	2	1,72	0,07	44	E_{33}^S
156	156	2,0	17	4	1,51	0,18	38	E_{33}^S
171	175	1,84	18	0	1,40	0	36	E_{11}^M
189	189	1,88	11	8	1,29	0,43	30	E_{11}^M
197	196	1,98	12	6	1,24	0,33	30	E_{11}^M
210	209	1,96	10	7	1,15	0,42	27	E_{11}^M
231	228	1,93	13	1	1,06	0,06	27	E_{11}^M
251	251	1,88	10	3	0,92	0,22	23	E_{22}^S
Amostra D								
130	130	1,90	20	6	1,84	0,22	46	E_{33}^S
142	142	1,88	17	7	1,70	0,28	41	E_{33}^S
158	158	2,00	18	2	1,50	0,09	38	E_{33}^S
171	175	1,84	18	0	1,40	0	36	E_{11}^M
198	196	1,98	12	6	1,24	0,33	30	E_{11}^M
213	209	1,96	10	7	1,16	0,42	27	E_{11}^M
278	278	2,01	8	4	0,82	0,33	20	E_{22}^S

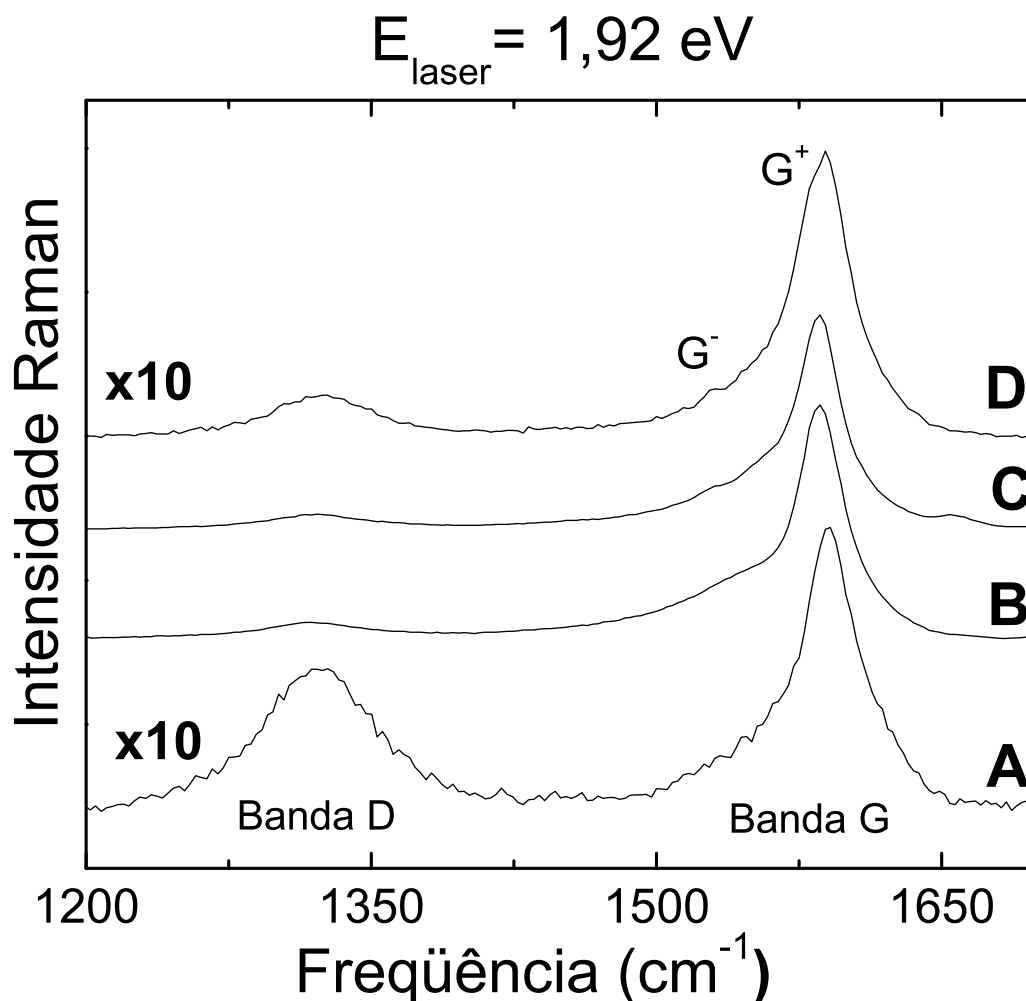


Figura 25: Espectros Raman na região das bandas D e G para as amostras A, B, C e D sintetizadas usando as condições experimentais listadas na Tabela 2.

bordas da amostra, etc) que levam à perda da simetria translacional da rede (54). Como já foi discutido no Capítulo 1 a banda *D* do espectro Raman apresenta um caráter fortemente dispersivo em função da energia de excitação, ou seja, a frequência ω_D varia de acordo com a energia de excitação E_{laser} segundo a equação $\omega_D = 1210 + 53E_{\text{laser}}$ (52, 93), sendo ω em cm^{-1} e E_{laser} em eV.

Do ponto de vista da espectroscopia Raman, a análise da banda D nos revela algumas características importantes dos nanotubos de carbono. A primeira delas é em relação à presença de defeitos que pode ser compreendida pela observação de sua largura de linha e intensidade, ou seja, os nanotubos de carbono de parede única em feixes e isolados apresentam uma banda D relativamente estreita, enquanto que a observação de um pico mais

largo pode ser compreendido como uma contribuição proveniente de carbono amorfo. Quanto à intensidade, geralmente faz-se uma comparação com a banda G. Desta forma quando a banda D é muito intensa em relação à banda G, entendemos que isto se deve à presença de desordem na amostra estudada (94). A segunda característica é em relação à frequência deste modo quando comparada com outros materiais de hibridação sp^2 . Os nanotubos de carbono apresentam uma dependência da frequência ω_D com o diâmetro do nanotubo seguindo em média uma relação do tipo $\omega_D = \omega_D^0 - 16.5/d_t$, onde ω_D^0 depende da energia de laser (52, 93).

Os espectros da Figura- 25 mostram que à medida que aumentamos o tempo de exposição do substrato ao gás hidrogênio e o tempo exposto ao fluxo do gás metano, a banda D apresenta uma pequena variação de frequência para a mesma energia de excitação 1,92 eV. Primeiramente esta banda diminui de frequência de 1322 cm^{-1} para 1318 cm^{-1} (espectros A e B da figura- 25) respectivamente, e em seguida aumenta para 1320 cm^{-1} e 1323 cm^{-1} (espectros C e D da Figura- 25). Este aumento de frequência (frequência média) pode ser compreendido como um aumento do diâmetro médio dos nanotubos de carbono ressonante, pois estamos tratando apenas de uma energia de excitação para diferentes amostras (48, 93).

A observação de uma intensa banda D em comparação com a banda G em materiais carbonosos indica a presença de fases altamente desordenadas (94). Analisando os espectros da Figura- 23 e a razão I_D/I_G mostrada na Figura- 26-(a), podemos concluir que a amostra A é altamente desordenada.

A largura de linha da banda D para as diferentes amostras sintetizadas neste trabalho pode ser observada na Figura 26-(b). A Figura mostra que para diferentes tempos de exposição ao gás hidrogênio e o tempo de duração do experimento, ou seja, para diferentes nanotubos obtidos no crescimento, é possível chegar a um mínimo de largura de linha no intervalo de tempo aproximadamente em 10 minutos. A variação da largura de linha da Figura 26-(b) pode ser compreendida tendo em vista o tempo de exposição dos catalisadores ao gás hidrogênio e o tempo exposto ao fluxo do gás metano que produz nanopartículas com diâmetros diferentes, ou seja, o diâmetro médio formado pelas nanopartículas dependem do tempo de exposição ao gás hidrogênio e dessa forma diferentes nanotubos de carbono são formados assumindo que o diâmetro das nanopartículas definem o diâmetro do nanotubo. É interessante observar que, de acordo com a Figura 26, os nanotubos que apresentam uma melhor qualidade estrutural e com uma menor quantidade de carbono amorfo foram obtidos para o tempo entre 6 e 8 minutos. Por outro lado

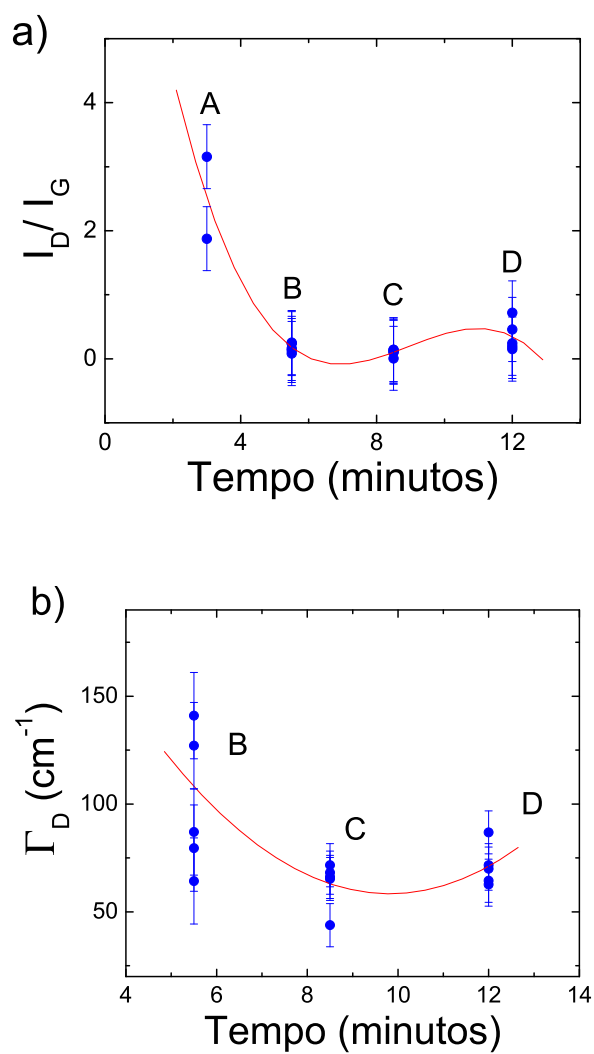


Figura 26: (a) Dependência da razão I_D/I_G e (b) dependência da largura de linha da banda D (Γ_D) para as amostras da Tabela 2 excitados com energia de 1,92 eV. Os pontos sólidos indicam diferentes pontos medidos da mesma amostra.

se quiséssemos um nanotubo com maiores quantidades de defeitos nas paredes do tubo (amostra D Figura 25) teríamos uma amostra com um pouco mais de carbono amorfo como mostra a Figura 26-(b). Vale salientar que esse resultado é uma consequência de uma medida de espectroscopia Raman ressonante utilizando apenas uma energia de laser (1,92 eV) e que o sinal Raman dos nanotubos de carbono é muito mais forte do que do carbono amorfo e poucos tubos ressonantes podem resultar em um espectro com uma grande intensidade, mesmo sendo o percentual em massa muito pequeno. Este resultado será discutido mais adiante em comparação com os resultados de medidas térmicas.

O espectro Raman na região de alta frequência (aproximadamente 1600 cm^{-1}) fornece informações importantes sobre o tipo de nanotubo de carbono quanto à sua estrutura (SWNT, DWNT e MWNT) e quanto ao seu comportamento eletrônico (metálico e semicondutor). Dependendo do tipo de tubo ressonante, o perfil da banda G apresenta-se diferenciado (largura de linha e intensidade) e com valores de frequência diferentes.

Analizando os espectros da Figura 25, caracterizamos os nossos nanotubos como sendo nanotubos de carbono de uma única parede. Desta forma, podemos dizer que os nanotubos de carbono produzidos em nosso experimento, seguindo uma rota de pré-aquecimento dos catalisadores, ou seja, expondo inicialmente os catalisadores a diferentes tempos ao gás hidrogênio para as condições de crescimento da Tabela- 2, produz predominantemente nanotubos de carbono de parede simples. Os espectros Raman B e C da Figura 25 mostram que suas intensidades são aproximadamente dez vezes a intensidade dos espectros Raman A e D. Este fato pode ser explicado devido às diferentes distribuições de diâmetros para cada amostra do processo e à qualidade estrutural dos nanotubos.

Os modos com frequências localizadas entre o RBM e a banda D na Figura- 27 são conhecidos como modos de frequência intermediária (IFM) do inglês “Intermediate frequency modes”. No grafite a região de frequência onde é observado os IFM é composta de um ramo óptico associado a um modo vibracional cujos deslocamentos atômicos ocorrem para fora do plano (out-of-plane) e sua frequência em $q=0$ é 860 cm^{-1} . Na relação de dispersão de fônons do grafite este modo é denominado (oTO) (Transversal ótico) (10). Os modos IFM resultam da combinação do modo oTO com o modo transversal acústico TA que são ativados pela presença de defeitos. A frequência do ramo óptico (O) apresenta uma pequena dispersão (diminuindo a frequência à medida que q aumenta), enquanto o ramo acústico (A) apresenta uma forte dispersão (aumento de frequência à medida que q aumenta) relacionado com a velocidade do som no grafite 2D (10).

Uma outra região que também apresenta modos dispersivos e que tem origem no

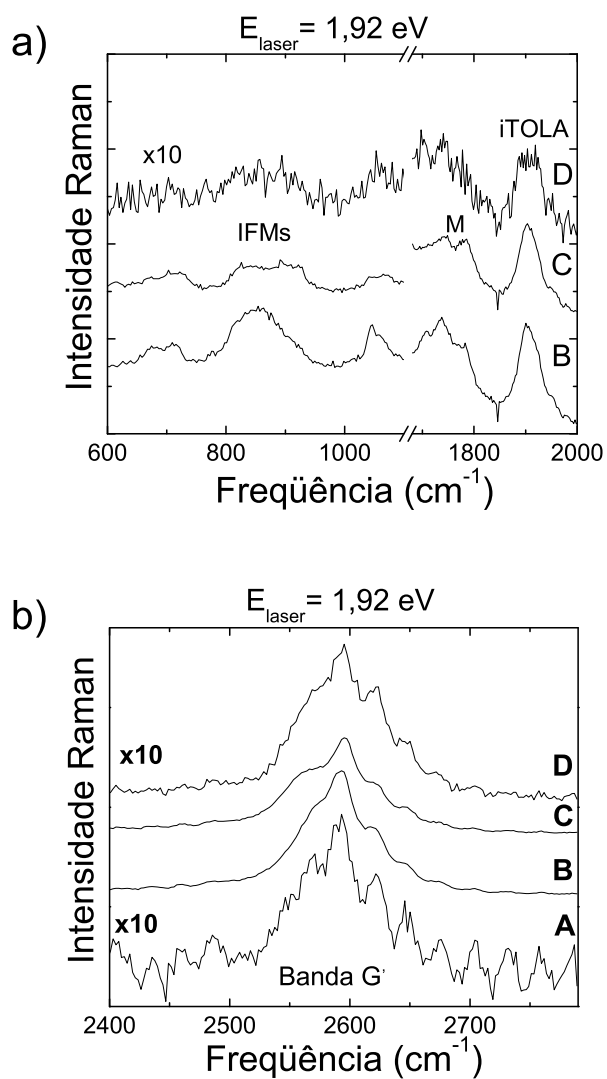


Figura 27: (a) Espectros Raman para as bandas IFM, M e iTOLA e (b) da banda G' dos nanotubos de carbono das amostras da Tabela 2.

processo de dupla ressonância é a região espectral localizada logo acima da banda G. A banda M da Figura- 27-(a) é dividida em dois modos denominados de M^+ e M^- . Estas bandas são formadas pelos sobretons dos ramos “out-of-plane” (oTO) que é IR ativo no grafite com frequência 867 cm^{-1} . O modo M^+ não apresenta caráter dispersivo, pois sua origem está relacionada com o processo de espalhamento Raman intra-vale onde $q=0$ e o modo M^- com o processo inter-vale onde $q=2k$ (q é o vetor de onda do fônon e k é o vetor de onda do elétron). As amostras sintetizadas e caracterizadas em nosso trabalho foram classificadas como SWNT e observa-se que estes modos estão separados por uma diferença de frequência de aproximadamente 20 cm^{-1} . Esta diferença de frequência que aparece nos SWNT pode ser explicada devido ao efeito de curvatura do nanotubo e a dependência com o diâmetro (35, 95). Já o modo de alta frequência iTOLA (iTO+LA) (Figura- 27-(a)) é um modo que apresenta uma grande dispersão, variando sua frequência de 1864 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} quando E_{laser} varia (96). Este modo envolve uma combinação dos fônons transversal óptico (iTO) e longitudinal acústico (LA). O fônon longitudinal acústico (LA) é responsável pela alta dispersão deste modo que foi observado experimentalmente por Brar et. al. (96).

A banda G' da Figura- 27-(b) da amostra de nanotubos em feixe apresenta uma estrutura multipicos que é atribuída à larga distribuição de diâmetros da amostra observada na região do RBM.

3.3 Nanotubos de paredes múltiplas

Neste trabalho também sintetizamos nanotubos de carbono com múltiplas camadas obtidas pelo método CVD em condições similares aos nanotubos de parede simples exceto o tempo que os catalisadores ficaram expostos inicialmente ao hidrogênio que foi de 0,4 l/minuto e o tempo ficaram expostos a um fluxo de 0,1 l/minuto do gás metano, utilizado como fonte precursora. Para todos os experimentos foram mantidos constantes a temperatura (900°C) e a pressão dos gases (5 kgf/cm^2). Utilizamos um fluxo de 0,1, 0,4 e 0,6 l/minuto para os gases metano, hidrogênio e argônio, respectivamente. Para o gás hidrogênio utilizamos uma vazão de 0,4 l/minuto desde o tempo de pré-aquecimento até o final do experimento. Uma outra diferença importante é que na síntese dos SWNT utilizamos catalisadores a base de ferro e na síntese dos MWNT utilizamos catalisadores à base de níquel.

A Figura 28 mostra as três principais regiões dos espectros Raman dos nanotubos

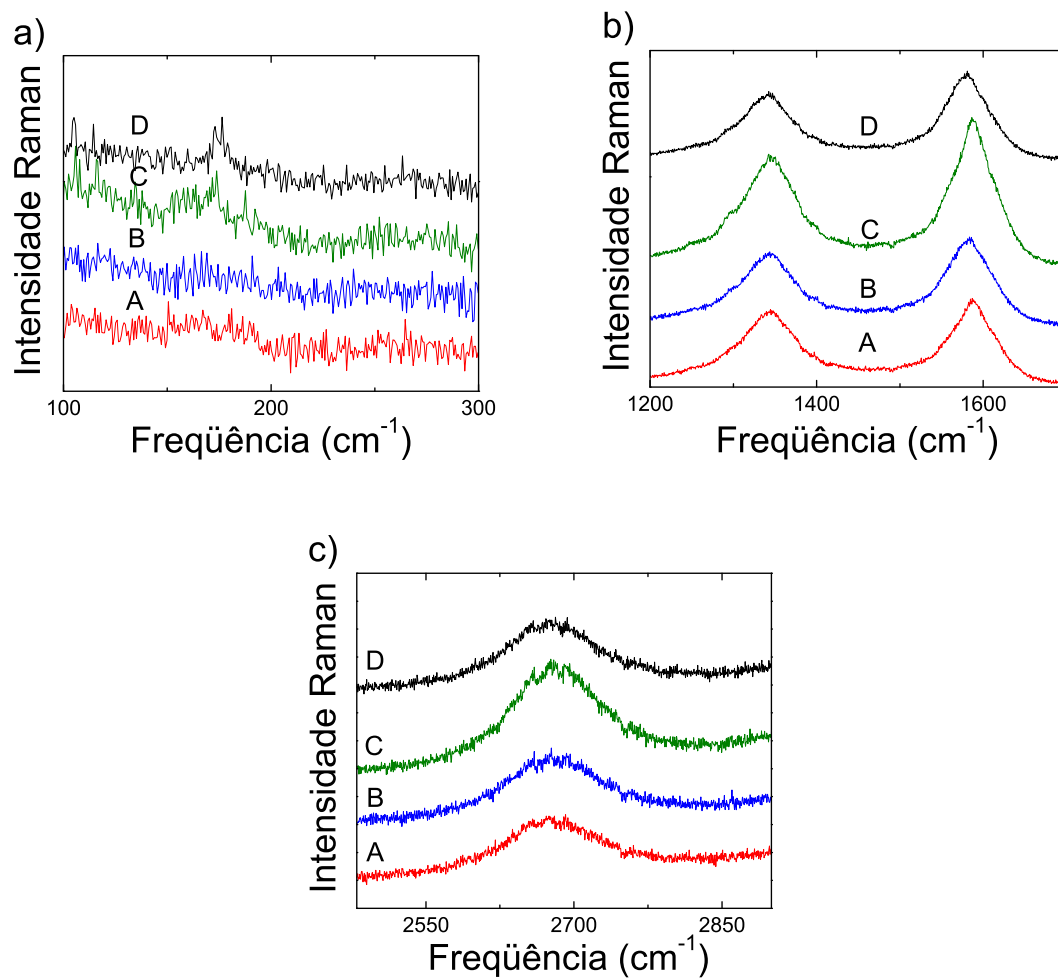


Figura 28: Espectros Raman para as amostras de MWNTs obtidos à temperatura ambiente. Os gráficos mostram as regiões do (a) RBM (b) das bandas G (c) e das bandas G'.

de múltiplas camadas sintetizadas em nosso trabalho. Na região de baixas frequências, onde são localizados os modos radiais de respiração (RBM), observamos nos espectros das amostras C e D modos com valores de frequências 172 e 175 cm^{-1} , respectivamente, cuja intensidade é muito baixa. Tal fato pode ser compreendido pela exposição dos catalisadores ao hidrogênio provocando a redução no tamanho das nanopátículas (92). Desta forma podemos dizer que o tipo de nanopartícula obtido no processo de redução é um parâmetro determinante no tipo de nanotubo que se quer obter, e por essa razão os espectros Raman da Figura 23 apresentam um aspecto diferenciado mesmo para nanotubos de carbono de múltiplas camadas, sendo que os modos RBM podem ser originados de alguns SWNT formados (Figura-b 28).

3.4 Medidas de análise térmica

Buscando avaliar a qualidade estrutural e o grau de pureza das amostras de nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas obtidas em nosso trabalho discutiremos os resultados de análise termogravimétrica das amostras A, B, C e D descrito na Seção anterior. Um dos aspectos interessantes que se pode concluir pela análise dos termogramas mostrados na Figura 29 diz respeito à estabilidade térmica sob atmosfera de (N_2) das amostras obtidas nas nossas sínteses. Para todas as amostras da Tabela 2, podemos observar na Figura 29 que estas apresentam maior estabilidade térmica (até 600°C) do que a amostra comercial da empresa Carbolex Company (350°C). Este aumento na estabilidade térmica é muito importante tendo em vista as aplicações das amostras. Tendo o conhecimento do comportamento térmico das amostra de nanotubos, é possível eliminar o carbono amorfo em uma atmosfera oxidante em torno de 500°C sem que os nanotubos de carbono experimentem o processo de decomposição térmica. A amostra C para SWNTs (Figura 29) apresentou um rendimento aproximado de 33,52% após o crescimento. Após um tratamento com ácido foi removido boa parte do carbono amorfo e catalisadores deixando a amostra com 84% (em massa) de nanotubos de carbono. No entanto, a estabilidade térmica da amostra diminuiu de 600°C para 490°C possivelmente devido à presença de defeitos e grupos funcionais tais como COOH e OH introduzidos nas paredes dos tubos pelo tratamento com ácido (97). Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas também apresentam uma boa estabilidade térmica (550°C), mas durante o processo de crescimento estes nanotubos apresentaram percentual de carbono amorfo, maior do que dos SWNTs. Para se ter uma idéia do rendimento do crescimento dos nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas obtidos em nosso trabalho, apresentamos um resumo referente

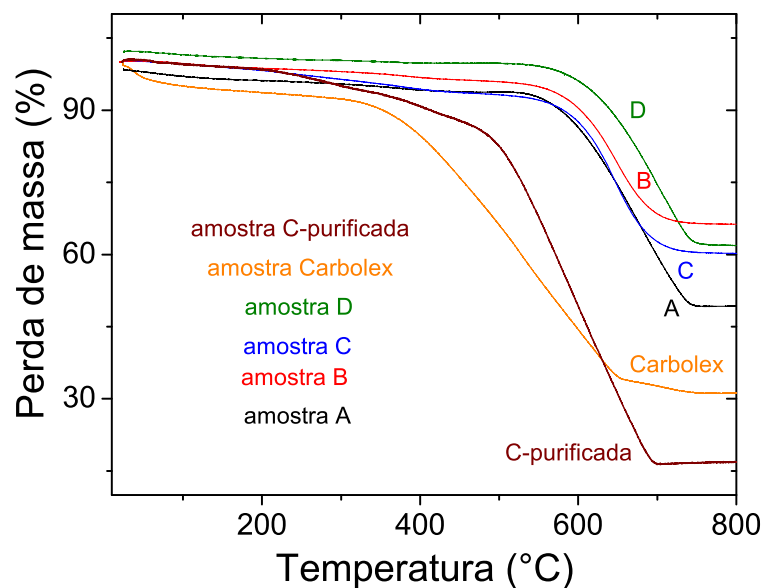


Figura 29: Análise termogravimétrica sob atmosfera de N_2 das amostras A, B, C e D dos nanotubos de parede simples obtidos nas condições da Tabela 2.

ao percentual de carbono amorfo, nanotubo de carbono e catalisadores na Tabela 4 tendo como base a análise termogravimétrica.

Tabela 4: Percentual de nanotubos de carbono, carbono amorfo e catalisadores para as amostras A, B, C e D sintetizadas usando as condições da Tabela 2.

Amostras	SWNTs			MWNTs		
	% C-a	% de SWNTs	% cat	% C-a	% MWNTs	% cat
A	4,5	46,32	49,18			
B	3,67	29,97	66,36	34,30	60,65	5,05
C	5,8	33,52	60,68	6,50	48,30	45,20
D	2,4	35,71	61,89	13,56	46,32	40,12
C Purificada	1,05	82,93	16,02			
D Purificada				38,68	61,28	0,04

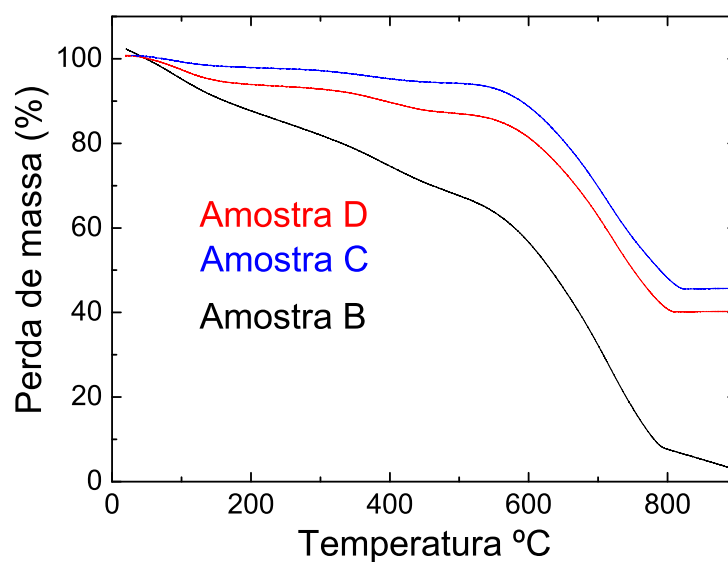


Figura 30: Análise termogravimétrica sob atmosfera de (N_2) das amostras B, C e D dos nanotubos de parede múltiplas obtidos nas condições da Tabela 2.

4 *Efeitos da implantação de íons de carbono e silício em DWNTs*

Neste capítulo apresentamos os resultados relativos ao estudo dos efeitos da implantação de íons de carbono (C^+) e silício (Si^+) em nanotubos de carbono de parede dupla. As amostras de nanotubos utilizadas são de excelente qualidade estrutural e apresentam alto grau de pureza (99%) o que facilita a análise dos efeitos estruturais provocados pelo processo implantação. A implantação iônica foi realizada à temperatura ambiente com concentrações de íons de carbono e silício variando de 1 a $100 \times (10^{13} \text{ íons/cm}^2)$. A espectroscopia Raman ressonante foi a técnica utilizada para estudar as mudanças estruturais e eletrônicas ocorridas nos nanotubos de carbono implantados.

4.1 Introdução

Os nanotubos de carbono de parede simples e de paredes múltiplas (SWNT e MWNT, respectivamente) apresentam instabilidade estrutural quando irradiados com fortes dosagem de elétrons. O processo de implantação de elétrons, prótons e íons mais pesados é muito importante para estudar de forma controlada a instabilidade estrutural destes nanomateriais frente à irradiação. Dependendo da densidade de irradiação (seja elétrons ou íons) são observados diferentes tipos de efeitos, tais como: introdução de defeitos, vacâncias, ligações transversais conectando diferentes tubos, coalescência dos tubos, modificações morfológicas (dobramento ou quebra do tubo) e degradação (27, 28).

Os nanotubos de carbono de parede dupla são as formas mais simples dos nanotubos de múltiplas paredes possuindo apenas dois nanotubos de parede simples dispostos coaxialmente e interagindo via forças de van der Waals. Estes sistemas apresentam uma propriedade interessante: as paredes internas são relativamente isoladas do meio externo e tendem a preservar suas propriedades intrínsecas quando dopados, principalmente se o tubo externo for metálico (98). As diferentes formas de funcionalizações dos nanotubos

de carbono podem ser covalentes ou não covalentes, induzindo modificações eletrônicas e estruturais, quando comparados com as amostras não dopadas (99). Quando funcionalizados é possível modificar as propriedades estruturais e eletrônicas destes sistemas. Esta modificação pode ser feita por adsorção, reação química ou preenchendo o interior dos nanotubos.

A dopagem substitucional usando o silício Si em nanotubos de carbono tem sido investigada do ponto de vista teórico (100). Este tipo de dopagem substitucional é de grande interesse, pois estes tipos de sistemas apresentam propriedades eletrônicas e estruturais únicas e os sítios ocupados pelo silício apresentam uma grande reatividade, permitindo promover a ligação dos nanotubos com diferentes átomos e moléculas (101). Neste trabalho utilizamos íons de silício na tentativa de incorporar o Si na rede do tubo, bem como avaliar os efeitos estruturais induzidos pela irradiação. Observamos que até o presente momento não encontramos nenhum trabalho experimental desta natureza, embora existam na literatura resultados experimentais de Si incorporado em fullerenos (102). Para efeito de comparação usamos também irradiação com íons de carbono, visando avaliar os efeitos estruturais causados nos nanotubos por esses diferentes íons.

4.2 Experimental

A síntese dos nanotubos de carbono de parede dupla (DWNTs) foi realizada no grupo do Prof. Morinobu Endo da Faculdade de Engenharia da Universidade de Shinshu no Japão. Os DWNTs foram produzidos pelo método catalítico de deposição química a partir da fase vapor também conhecido como CCVD. Neste tipo de síntese, utiliza-se um catalisador à base de Mo/Al₂O₃ na extremidade final do forno e um catalisador de crescimento dos nanotubos à base de Fe/MgO colocado no meio do forno de crescimento (103). Uma mistura de gás metano com argônio Ar (CH₄+Ar) na proporção de 1:1 foi utilizada como precursor para o crescimento dos nanotubos de carbono em um reator. O tempo de crescimento foi de 10 minutos e a temperatura foi de 875 °C. Para obter uma amostra de boa qualidade estrutural (ordenada) de DWNT foi realizado um tratamento composto de dois processos de purificação nos produtos sintetizados. Em particular, foi realizado um tratamento com ácido clorídrico com concentração de 18% a 100°C durante 10 horas para remover o MgO e as partículas catalisadoras, seguido por um processo de oxidação a 500 °C por 30 minutos. Em seguida, foi preparada uma solução dispersa que contém DWNTs na proporção de 15 mg em 100ml de etanol e ultrasonicado por 30 minutos sem uso de surfactante. A suspensão estável de DWNTs foi filtrada em um filtro de Polytetrafluoro-

rethylene PTFE ($1\mu\text{m}$) e em seguida secado durante 24 horas em um sistema de vácuo. Finalmente, foi obtido um filme de cor preta que chamamos de “bucky paper” de DWNT. A Figura 31 mostra imagens de microscopia eletrônica da amostra “bucky paper” utilizada nesse trabalho. A caracterização magnética da amostra indica um comportamento diamagnético, confirmando a ausência de partículas catalisadoras metálicas dispersas nos feixes dos nanotubos (103). As imagens de TEM mostram que essas amostras são de excelente qualidade estrutural, contendo 99% de DWNTs e 1% de nanotubos de carbono de paredes simples (SWNTs) mais partículas catalisadoras. As amostras foram também investigadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e suas imagens não revelaram a presença de qualquer partícula de metal ou carbono amorfo. As imagens foram feitas em grandes regiões mostrando a uniformidade da qualidade extrutural observada no TEM. A distribuição de diâmetros é centrada em aproximadamente $d_t = 0,86 \pm 0,25$ nm para os nanotubos internos e em $d_t = 1,56 \pm 0,31$ nm para os nanotubos externos. Essa distribuição de diâmetros foi determinada usando imagens de TEM e confirmadas por espectroscopia Raman ressonante. Medidas de espalhamento Raman mostram que não podemos observar a banda de desordem (banda D) no espectro Raman (ver Figura 32), indicando que a amostra apresenta uma excelente qualidade estrutural.

4.3 Resultados

Uma característica importante da técnica de espectroscopia Raman ressonante no estudo de nanotubos de carbono é que, utilizando uma determinada energia de excitação, é possível selecionar os nanotubos ressonantes, e dependendo da distribuição de diâmetros da amostra, os nanotubos semicondutores ou metálicos podem ser observados separadamente (11, 44). No caso dos nanotubos de carbono de parede dupla usado neste trabalho, é possível identificar diferentes configurações (caráter semicondutor ou metálico dos tubos externos e internos) e analisar o efeito da dopagem em cada uma dessas configurações. Podemos selecionar as seguintes configurações: i) nanotubo externo semicondutor e o nanotubo interno metálico; ii) ambos os tubos semicondutores; iii) ambos os tubos metálicos e, iv) o nanotubo externo metálico e o nanotubo interno semicondutor.

Antes de discutirmos os efeitos da irradiação com íons nas propriedades estruturais e vibracionais dos nanotubos de parede dupla, descreveremos os modos radiais de respiração (Figura 33) das amostras puras usando duas energias de excitação, objetivando indentificar as famílias $2n + m = \text{cte}$ dos nanotubos ressonantes. Na Figura 33-b, mostramos o gráfico de Kataura, que representa as energias das transições eletrônicas E_{ii} versus a frequência

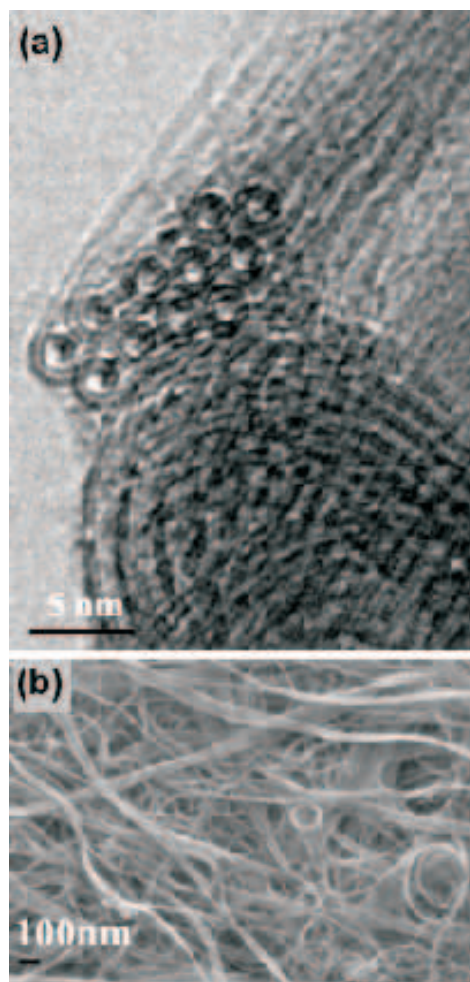


Figura 31: (a) Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de alta resolução e de (b) Microscopia eletrônica por varredura (SEM) das amostras de DWNTs usadas para a implantação de carbono e silício. (103)

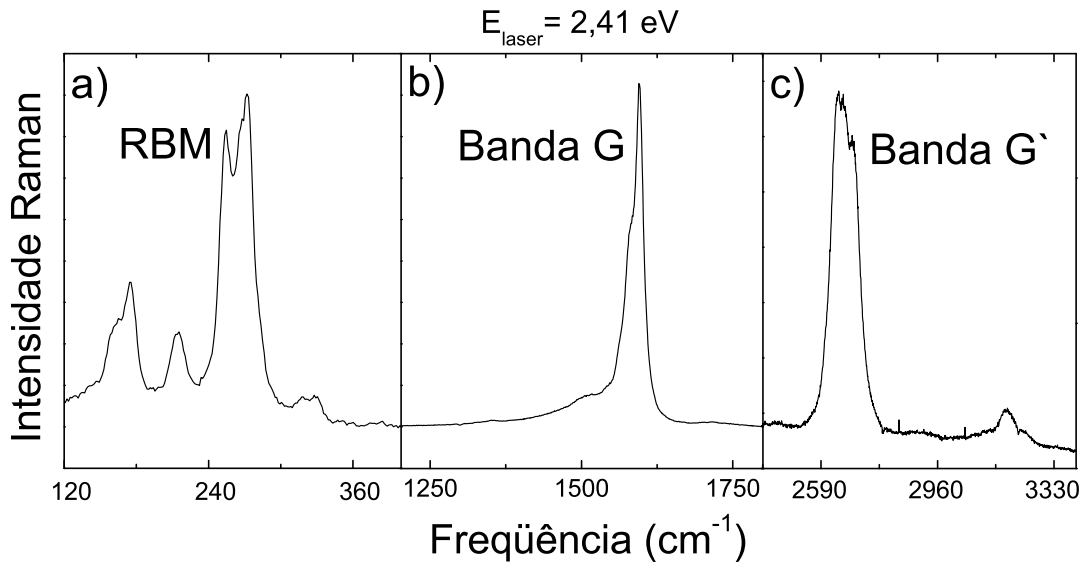


Figura 32: Espectro Raman para a amostra de DWNTs pura usando energia de excitação de 2,41 eV. (a) RBM, (b) Banda G e (c) banda G'

do modo radial de respiração, cuja frequência está relacionada com o diâmetro dos tubos. Este mapa foi calculado usando o modelo de “Tight Binding” estendido, incluindo a correção de efeitos de muitos corpos (46, 104, 105). Usando este mapa podemos identificar as possíveis configurações (externo)/(interno) quanto ao caráter semicondutor ou metálico dos nanotubos ressonantes da amostra de DWNTs, para uma dada energia de excitação.

Analisando o gráfico de Kataura (Figura 33-b), observamos que para $E_{laser} = 2,54 \text{ eV}$ os nanotubos de caráter metálico (internos) apresentam valores de frequências localizados em 307, 289 e 268 cm⁻¹ e os semicondutores (internos) em 229 e 207 cm⁻¹. A determinação dos índices (n, m) está associada com os valores de frequências dos modos radiais de respiração dos espectros Raman da Figura 33-a, cujos valores estão listados na Tabela 5. A ressonância dos fótons com energia de 2,54 eV ocorre com as energias das transições eletrônicas E_{11}^M para os nanotubos metálicos e E_{33}^S para os nanotubos semicondutores. Os modos de respiração localizados em 183, 168 e 145 cm⁻¹ estão associados com os tubos externos semicondutores e quando excitados com $E_{laser} = 2,54 \text{ eV}$ correspondem às transições eletrônicas E_{33}^S e E_{44}^S . Identificamos o modo localizado em 268 cm⁻¹ como sendo um dos nanotubos metálicos da família $2n+m=21$. Para esta mesma energia de excitação, temos ainda os modos 289 e 307 cm⁻¹ que pertencem à família $2n+m=18$. Os dois modos localizados em 229 cm⁻¹ (família $2n+m=26$) e 207 cm⁻¹ (família $2n+m=29$) são tubos semicondutores externos. A Figura 33-a mostra que a banda larga localizada

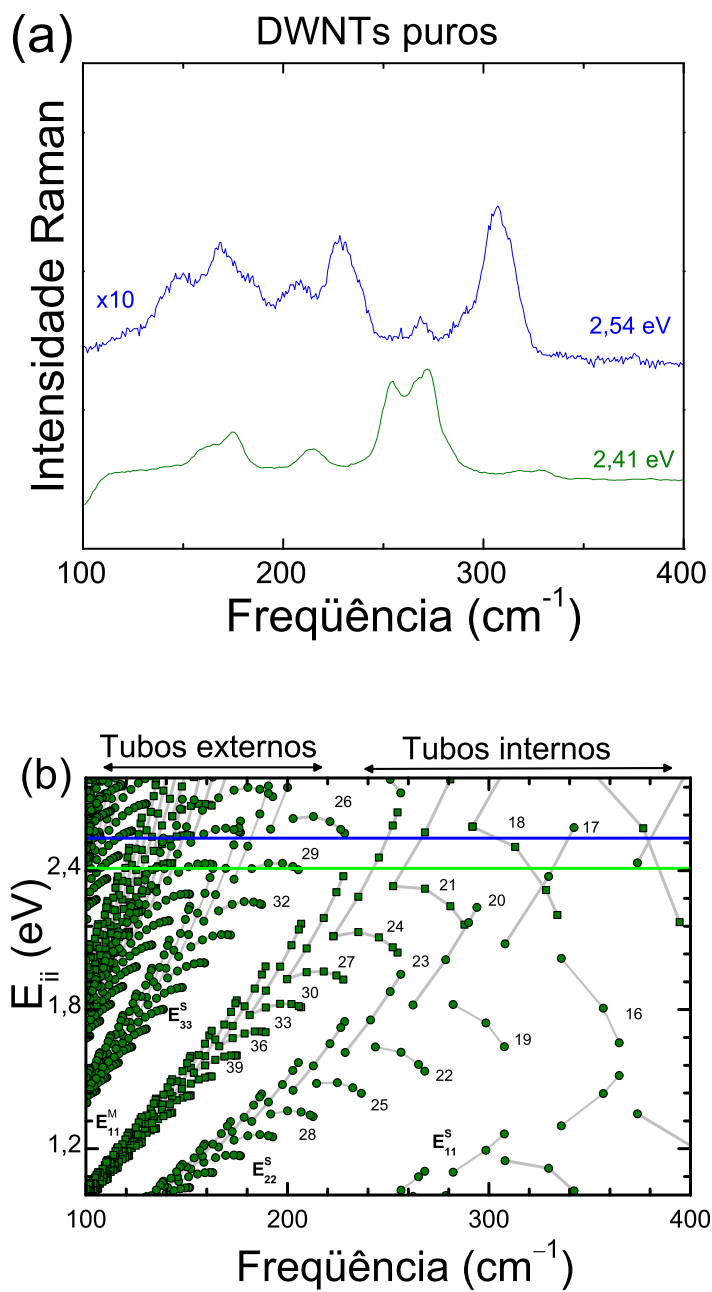


Figura 33: (a) Espectros Raman dos DWNTs puros na região dos modos radiais de respiração. (b) Gráfico de Kataura mostrando a dependência das energias das transições eletrônicas E_{ii} em função da frequência do RBM.

em 145 cm^{-1} ($E_{laser} = 2,54 \text{ eV}$) é originada da família $2n+m=42$ em ressonância com a energia de transição E_{44}^S . Já os modos localizados em 168 e 183 cm^{-1} estão associados com as famílias $42/34$ e 29 , respectivamente, cuja ressonância ocorre com E_{33}^S .

Quando excitados com $E_{laser} = 2,41 \text{ eV}$ o espectro Raman é caracterizado pela presença de RBM com frequências em $318, 273, 265$ e 254 cm^{-1} que estão associados com os nanotubos metálicos internos. Os nanotubos semicondutores (internos) são associados com ω_{RBM} observadas em 214 e 329 cm^{-1} e pertencem às famílias $2n + m = 17$ e $2n + m = 26$, respectivamente. A ressonância nos nanotubos metálicos (internos) corresponde às transições E_{11}^M e para os semicondutores (internos) às transições E_{22}^S e E_{33}^S . Os nanotubos externos têm valores de frequências observados em 175 e 163 cm^{-1} , cuja ressonância ocorre com a energia das transições eletrônicas E_{33}^S . Uma banda intensa localizada em 265 cm^{-1} representa os nanotubos metálicos (internos) pertencentes à família $2n + m = 21$ cuja ressonância ocorre com a transição eletrônica E_{11}^M associada ao ramo de mais baixa energia devido ao efeito da distorção trigonal. Esta banda é identificada como tendo contribuições de dois principais nanotubos, listados na ordem decrescente de diâmetros ou na ordem crescente das frequências do RBM, como sendo os tubos com índices $(7,7)$ e $(8,5)$. Quando ajustamos esta banda usando três Lorentzianas, a análise mostra que estes picos correspondem, respectivamente, aos modos RBM com os seguintes valores de frequências: 254 e 265 cm^{-1} . O tubo externo com valor de frequência em 175 cm^{-1} pertence à família $2n + m = 34$.

4.3.1 Implantação com Si^+

4.3.1.1 Efeito da implantação de íons de silício Si^+ no RBM

Nas Figuras 34 (a) e (b) mostramos, respectivamente, os espectros Raman da região dos modos radiais de respiração (RBM) da amostra pura e implantada com diferentes densidades de íons de silício usando como excitação $2,54$ e $2,41 \text{ eV}$. Para a distribuição de diâmetros das nossas amostras, o uso das energias de laser $2,54$ e $2,41 \text{ eV}$ possibilita investigar as seguintes configurações de tubo externo/interno: semicondutor/metálico, semicondutor/semicondutor, respectivamente. Desta forma podemos investigar os efeitos da implantação de íons de silício em cada configuração, que como veremos adiante estão relacionados com as seguintes mudanças: i) diminuição nas intensidades dos modos Raman, exceto pelo aumento relativo da banda D; ii) deslocamento das frequências; iii) criação de defeitos nas paredes dos tubos.

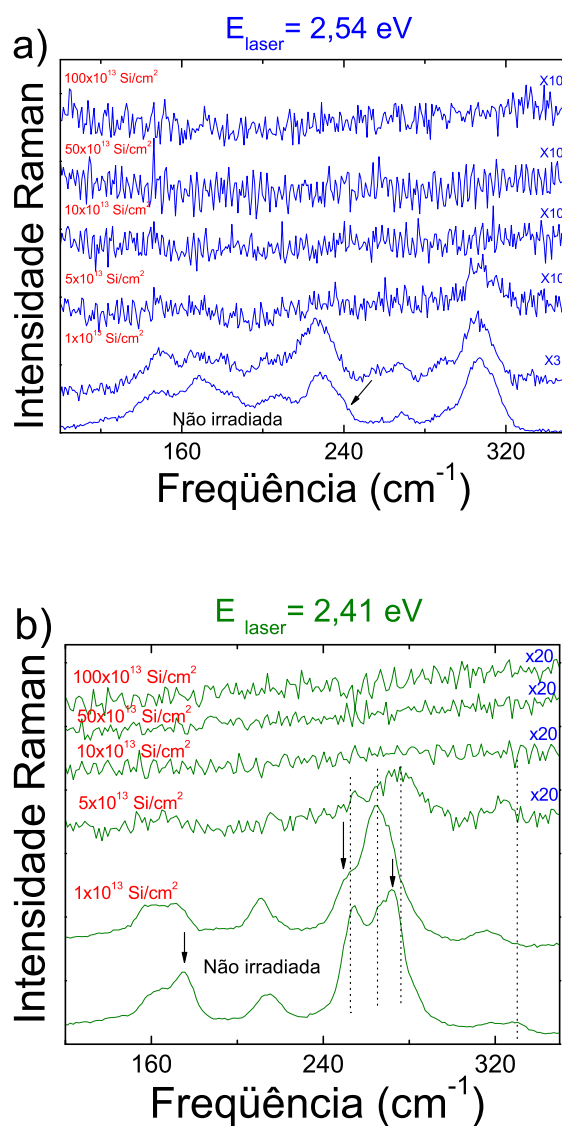


Figura 34: Espectros Raman dos modos radiais de respiração (RBM) para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de silício [1 a $100 \times (10^{13}$ íons Si/cm^2)] excitados com diferentes energias. (a) $2,54 \text{ eV}$ e (b) $2,41 \text{ eV}$.

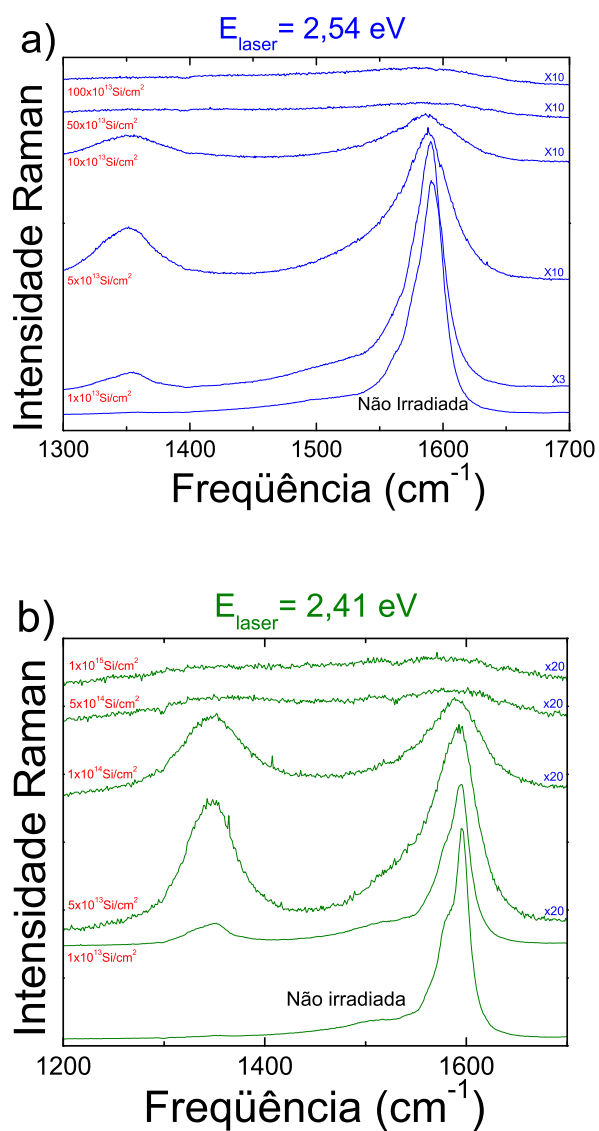


Figura 35: Espectros Raman dos modos tangenciais (banda G) e da banda D para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de silício [1 a $100 \times (10^{13} \text{ íons Si/cm}^2)$] excitados com diferentes energias. (a) 2,54 eV e (b) 2,41 eV.

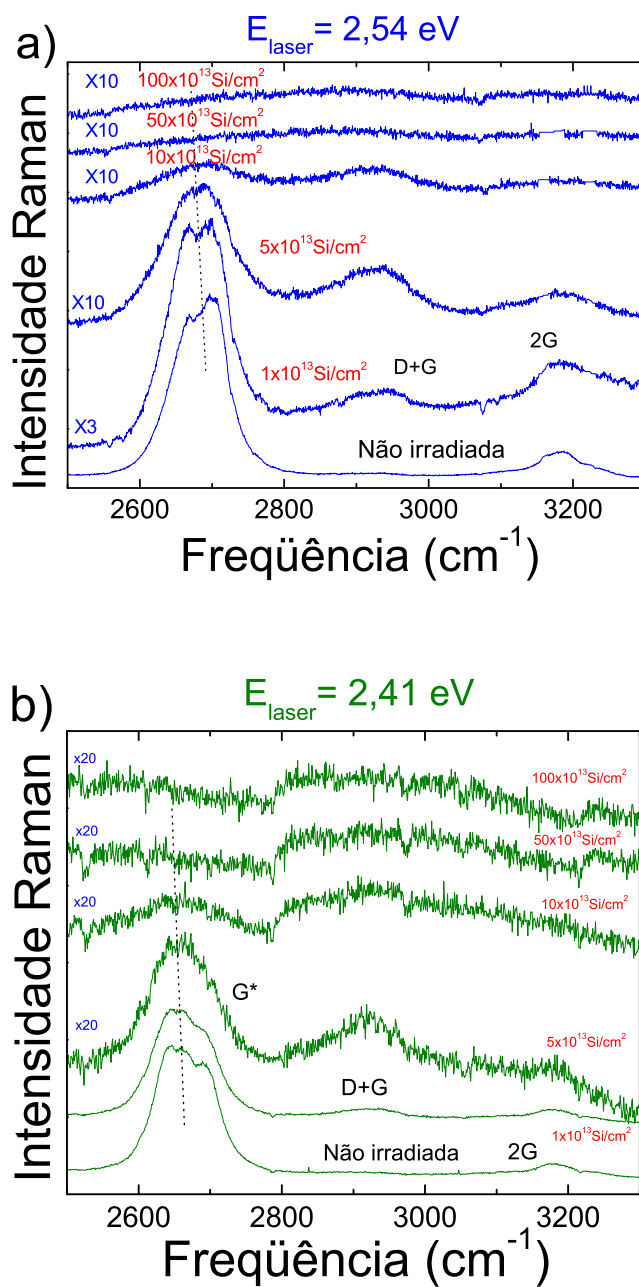


Figura 36: Espectros Raman de segunda ordem (G' , 2G e D+G) para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de silício [1 a $100 \times (10^{13}$ íons Si/cm^2)] excitados com diferentes energias. (a) $2,54 \text{ eV}$ e (b) $2,41 \text{ eV}$.

De uma maneira geral, observarmos nos espectros medidos em diferentes linhas de laser que o efeito da implantação de íons de silício nas amostras de DWNTs é caracterizado por uma diminuição gradativa na intensidade dos modos Raman em todas as regiões do espectro à medida que aumentamos a densidade de íons (Figuras 34 a 35).

A Figura 34 mostra que para a densidade de feixe de íons de $1 \times (10^{13} \text{ íons Si/ cm}^2)$ os espectros Raman apresentaram uma diminuição em suas intensidades. Esta perda de intensidade é um comportamento predominante quando as amostras são excitadas com energia de laser de 2,54 eV. Analisando os espectros Raman da amostra que foi implantada com uma densidade de $5 \times 10^{13} \text{ íons Si/ cm}^2$ observamos mudanças drásticas neste espectro que estão associadas com a frequência dos nanotubos externos de caráter semicondutor para a configuração semicondutor/metálico externo/interno. Para esta densidade de íons de silício o modo radial de respiração dos tubos externos semicondutores desaparece completamente, e apenas os modos dos nanotubos internos, apesar da baixa densidade, de caráter metálico são parcialmente preservados (Figura 34 a e b).

Recentemente Pregler et al. (28) mostraram via simulação usando dinâmica molecular que os processos de irradiação produzem defeitos e destruição que acontecem localmente nos nanotubos de carbono tais como ligações transversais conectando os nanotubos de parede tripla. Segundo esses autores (28) o processo de destruição, ligações transversais e entre outros defeitos dependem exclusivamente da quiralidade dos tubos, ou seja, nanotubos quirais são mais afetados frente ao feixe de íons do que os nanotubos “armchair”. Neste trabalho não procuramos verificar a previsão dos trabalhos de Pregler, pois os sistemas estudados por Pregler et al. são sistemas constituídos por tubos de tripla parede, todos com a mesma quiralidade e implantados com íons de flureto de carbono CF_3 , enquanto que os nossos sistemas são de paredes duplas com diferentes quiralidades para os tubos externos e internos e implantados com íons de silício. O mecanismo envolvido no processo de criação de defeitos via implantação iônica depende da espécie química utilizada.

Para uma densidade de implantação de $10 \times (10^{13} \text{ íons Si/ cm}^2)$ todos os modos RBM desaparecem (Figura 34). As paredes dos tubos estão muito defeituosas, o que está de acordo com o aumento de intensidade da banda D (Figura 35) que será discutido na próxima seção.

Para a energia de excitação de 2,54 eV (Figura 34-a) e uma irradiação de $1 \times (10^{13} \text{ íons Si/ cm}^2)$ podemos observar que todos os modos têm uma diminuição em sua frequência, variando de -1 a -3 cm^{-1} . Os modos localizados em torno de 168 e 183 cm^{-1} provenientes

de tubos semicondutores deslocam-se para 166 e 180 cm^{-1} , respectivamente, e apresentam uma menor intensidade relativa, quando comparado com outros modos. Já os modos em 229 e 268 cm^{-1} sofrem um deslocamento de -3 cm^{-1} e aumentam a largura de linha após a irradiação. Uma outra mudança observada no espectro RBM da Figura 34-a é o desaparecimento de um ombro em torno de 238 cm^{-1} (indicado por uma seta), deixando o modo com valor de frequência em 226 cm^{-1} com uma forma mais simétrica após a irradiação. Quando a intensidade de irradiação muda para $5 \times (10^{13} \text{ íons Si/ cm}^2)$ podemos observar (Figura 34-a) que apenas o modo em 307 cm^{-1} proveniente de um nanotubo metálico continua em ressonância. Este modo corresponde a nanotubos internos que não foram afetados drasticamente durante o processo de irradiação devido ao fato de estarem protegidos pela parede externa.

Mudanças similares foram observadas para a energia de excitação de 2,41 eV (Figura 34-b) quando irradiados com uma intensidade de $1 \times (10^{13} \text{ íons Si/ cm}^2)$. Os tubos especificados com setas nesta figura, e com frequências em 175 cm^{-1} (semicondutor), 254 e 273 cm^{-1} (metálicos) apresentam uma menor intensidade relativa, e deslocam-se para 173, 251 e 270 cm^{-1} , respectivamente. O modo localizado em 329 cm^{-1} (por onde passa uma linha vertical tracejada) desaparece para esta densidade de irradiação. Os demais modos também apresentam um deslocamento de frequência. Para uma intensidade de $5 \times (10^{13} \text{ íons Si/ cm}^2)$ podemos observar que apenas os tubos com valores de frequência em 261, 276 e 323 cm^{-1} estão em ressonância. Estes modos são originados de nanotubos metálicos internos.

De uma maneira geral podemos observar que praticamente todos os modos deslocam-se para a região de baixa frequência independente da energia de excitação. Este deslocamento de frequência pode ser compreendido como um amolecimento das constantes elásticas dos nanotubos de carbono devido ao efeito da implantação. Esse amolecimento é usualmente associado à uma transferência de carga do íon para o nanotubo mas nesse caso pode também estar associado à reconstrução da superfície do tubo devido às vacâncias criadas pelo feixe de íons, enfraquecendo as constantes de forças entre os átomos quando a estrutura torna-se desordenada.

4.3.1.2 Efeito da implantação de íons de silício Si^+ nas Bandas D e G

A Figura 35 mostra os espectros Raman da amostra pura de nanotubos de carbono de parede dupla e das amostras implantadas com íons de silício. À medida que aumentamos a intensidade da irradiação de íons de silício podemos observar que a banda D aumenta sua

Tabela 5: Valores experimentais e teóricos dos modos radiais dos nanotubos de carbono de carbono de parede dupla (amostra pura) para diferentes energia de excitação.

$E_{laser}=2,54$ eV								
Experimental	Teórico							
Freq-Exp cm^{-1}	Freq-Kat cm^{-1}	E_{Kat} eV	n	m	d	θ	2n+m	E_{ii}
145	150	2,55	19	4	1,66	0,16	42	E_{44}^S
168	169	2,58	14	6	1,39	0,29	34	E_{33}^S
183	182	2,40	10	9	1,28	0,49	29	E_{33}^S
207	205	2,40	14	1	1,13	0,06	29	E_{33}^S
229	228	2,56	13	0	1,02	0	26	E_{33}^S
268	268	2,56	8	5	0,88	0,39	21	E_{11}^M
289	292	2,58	6	6	0,81	0,52	18	E_{11}^M
307	313	2,50	7	4	0,75	0,36	18	E_{11}^M
$2,41$ eV								
158	158	2,55	12	10	1,49	0,47	34	E_{33}^S
166	164	2,29	13	8	1,43	0,38	34	E_{33}^S
175	176	2,56	17	0	1,33	0	34	E_{33}^S
175	175	2,56	16	2	1,33	0,10	34	E_{33}^S
214	212	2,63	10	6	1,09	0,38	26	E_{33}^S
254	252	2,33	7	7	0,94	0,52	21	E_{11}^M
265	268	2,32	8	5	0,88	0,39	21	E_{11}^M
273	268	2,56	8	5	0,88	0,39	21	E_{11}^M
318	313	2,5	7	4	0,75	0,36	18	E_{11}^M
329	329	2,37	7	3	0,69	0,29	17	E_{22}^S

intensidade quando comparada com a banda G, ou seja, I_D/I_G aumenta. Este aumento relativo de intensidade acontece de forma diferente para diferentes energias de excitação. Para as energias de laser utilizadas, a banda D não está presente em nenhum dos espectros Raman para a amostra pura. As Figuras 35 e 36 mostram que para uma densidade de íons de $1 \times (10^{13} \text{ íons Si/ cm}^2)$ a banda D surge nos espectros Raman, mostrando que desordem estrutural foi introduzida nas paredes dos nanotubos de carbono. Quando a densidade aumenta de $1 \times (10^{13} \text{ íons Si/ cm}^2)$ para $5 \times (10^{13} \text{ íons Si/ cm}^2)$, a intensidade dos espectros Raman são drasticamente reduzidas por um fator que varia entre 10 e 40, dependendo da energia de laser. Já a banda G, obtida com energias de laser 2,41 e 2,54 eV tem um aumento significativo em sua assimetria para a região de menor frequência, típico do que é chamado de perfil Breit-Wigner-Fano, tendo origem nos nanotubos metálicos por causa do acoplamento dos elétrons com os fônons. De fato, se observarmos os espectros Raman da Figura 34 para as amostras irradiadas com uma densidade de $5 \times (10^{13} \text{ íons Si/ cm}^2)$ podemos observar que apenas os tubos menores de caráter metálico estão em ressonância como discutido anteriormente justificando, o aumento relativo da BWF.

Por outro lado, podemos observar que embora os modos radiais não estejam presentes nos espectros Raman da amostra implantada com uma densidade de $10 \times (10^{13} \text{ íons Si/ cm}^2)$, a banda G ainda é característica de nanotubos de carbono altamente desordenados,

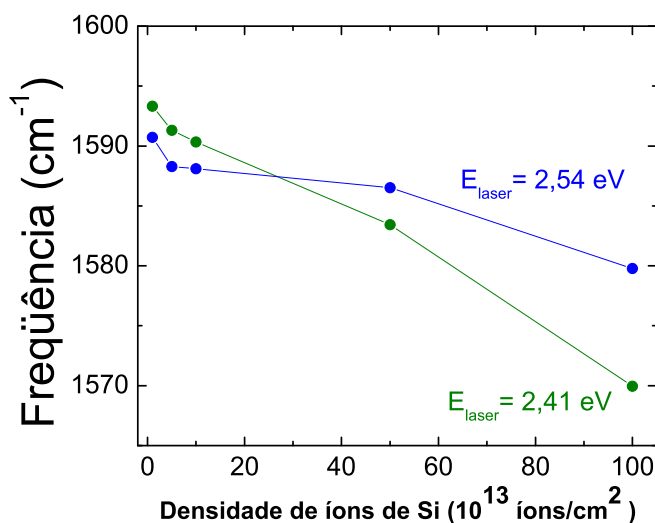


Figura 37: Valor da frequência da banda G para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de silício [1 a $100 \times (10^{13}$ íons Si/ cm²)] medidos com diferentes linhas de excitação.

como mostra os espectros Raman da Figura 35. A banda G tem sua frequência afetada por um deslocamento de -4 cm⁻¹ (diminuição do valor da frequência) quando implantada com densidade de íons de silício de 1 até $10 \times (10^{13}$ íons Si/ cm²) (ver Figura 35-a e 35-b). Este resultado pode ser compreendido usando o modelo sugerido por Ferrari e Robertson (94), onde os defeitos são progressivamente introduzidos dentro das paredes dos nanotubos de carbono, provocando um amolecimento dos modos particularmente a banda G para a região de baixa frequência.

Finalmente, podemos observar que as bandas D e G passam a ser mais largas indicando um alto grau de desordem do sistema quando esses são irradiados com densidades de $50 \times (10^{13}$ íons Si/ cm²) a $100 (10^{13}$ íons Si/ cm²). As amostras estão completamente desordenadas e nenhum espectro Raman com um sinal de boa qualidade pode ser obtido. Para altas intensidades de implantação de íons de silício estas amostras são completamente desordenadas e o sistema formado deve conter ligações sp^2 e sp^3 , mostrando um espectro típico de carbono amorfo.

As frequências da banda G diminuem à medida que a densidade de íons implantada nas amostras aumenta, mas apresenta ligeiras diferenças dependendo da energia de laser. Este resultado pode estar associado às variações das condições de ressonância devido aos diferentes tubos excitados com cada linha de laser.

4.3.1.3 Segundo harmônico e combinações

As Figuras 36 mostram o espectro Raman dos segundos harmônicos dos modos D e G e sua combinação D+G para as amostras implantadas com íons de silício com densidade de 1 a $100 \times (10^{13} \text{ íons Si/ cm}^2)$. A combinação D+G não está presente no espectro da amostra pura devido à boa qualidade estrutural da amostra. No entanto este modo aparece para as densidades de 1 a $5 \times (10^{13} \text{ íons Si/ cm}^2)$. A intensidade relativa deste modo aumenta quando as amostras são radiadas com uma densidade de $5 \times (10^{13} \text{ íons Si/ cm}^2)$ pois a banda D apresenta uma maior intensidade para esta dose de irradiação. A banda G' nos nanotubos de carbono puro apresenta uma estrutura com 4 picos, mas à medida que a densidade de íons aumenta ela perde intensidade, transformando-se em uma banda larga. Este resultado é consistente com a observação de que os modos radiais de respiração desaparecem quando aumentamos a densidade de íons na implantação. A combinação do modo D + G está localizada em 2945 cm^{-1} para intensidades de 1 e $5 \times (10^{13} \text{ íons Si/ cm}^2)$ mas desaparece para altas doses de implantações de íons de silício (Figura 36).

4.3.2 Implantação com C⁺

4.3.2.1 Efeito da implantação de íons de carbono C⁺ no RBM

Discutiremos nesta seção, os principais efeitos da implantação de íons de carbono C⁺ na região do RBM para as mesmas energias de excitação usadas nas amostras implantadas com íons de Si⁺. A Figura 38 e a tabela 6 mostram a evolução dos efeitos desta implantação nos modos radiais de respiração. Para densidades de 1 a $10 \times (10^{13} \text{ íons C/ cm}^2)$ os modos RBM têm suas freqüências afetadas (Tabela 6) seguido de uma diminuição progressiva de intensidade (Figura 38) à medida que a densidade de íons aumenta. Para a energia de excitação 2,54 eV, podemos observar que os modos radiais em 158, 166, 207 e 175 cm^{-1} deslocam-se para a região de alta freqüência e tem suas intensidades relativas reduzidas. Os demais modos localizados em 229, 268, 289 e 307 cm^{-1} não sofrem deslocamento significativo oscilando suas freqüências de +1 ou -1, ou seja, dentro do erro experimental. Já os espectros excitados com energia de 2,41 eV apresentam modos em 175 (semicondutor), 273 (metálico) e 329 cm^{-1} (semicondutor), representados por uma seta na Figura 38-b, que não estão mais em ressonância quando irradiados com íons de carbono. Os modos em 158, 214, 254, e 318 cm^{-1} deslocam-se para a região de baixa freqüência, enquanto que os modos em 166 e 265 cm^{-1} deslocam-se apenas de 2 cm^{-1}

Tabela 6: Valores experimentais para os modos radiais de respiração para os espectros Raman das Figuras 38 (a) e (b) irradiadas com densidades de 1 a $5 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$.

$E_{laser}=2,54 \text{ eV}$				
Frequências				
Não irradiada	$1 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$	$5 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$	$10 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$	
145	149	152	157	
168	169	170	169	
183	186	185	188	
207	208	207	211	
229	230	231	229	
268	267	266	265	
289	287	287	285	
307	306	307	307	
$E_{laser}=2,41 \text{ eV}$				
Frequências				
Nao irradiada	$1 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$	$5 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$	$10 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$	
158	153	156	153	
166	168	167	168	
175				
214	207	207	205	
254	247	254	249	
265	264	267	267	
273				
318	312	312	314	
329				

para a região de mais alta frequência.

4.3.2.2 Efeito da implantação de íons Carbono C^+ nas bandas D e G

Os espectros Raman para as bandas D e G da amostra pura e implantada com íons de carbono C^+ em nanotubos de carbono de parede dupla estão mostrado na Figura 39. Qualitativamente os efeitos são os mesmos observados para as amostras irradiadas com íons de silício, exceto que as mudanças acontecem de forma mais lenta. Para uma densidade de íons de 1 a $100 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$ a banda D aparece nos espectros Raman mostrando que desordem estrutural foi introduzida nos nanotubos de carbono pela irradiação. A banda G apresenta um aumento significativo no perfil BWF. Os efeitos da implantação de íons de carbono para densidades de $1 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$ a $100 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$ mostram que as intensidades dos espectros Raman são reduzidas por um fator que varia entre 2 e 10 dependendo da linha de laser, como se pode ver nas Figuras 38, 39 e 41. Podemos observar que as bandas D e G passam a ser muito largas a partir da densidade de $50 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$ a $100 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$ indicando um alto grau de desordem do sistema. Já o aumento de intensidade da banda D comparada com a intensidade da banda G caracteriza a presença de carbono amorfo produzido pela implantação dos íons de

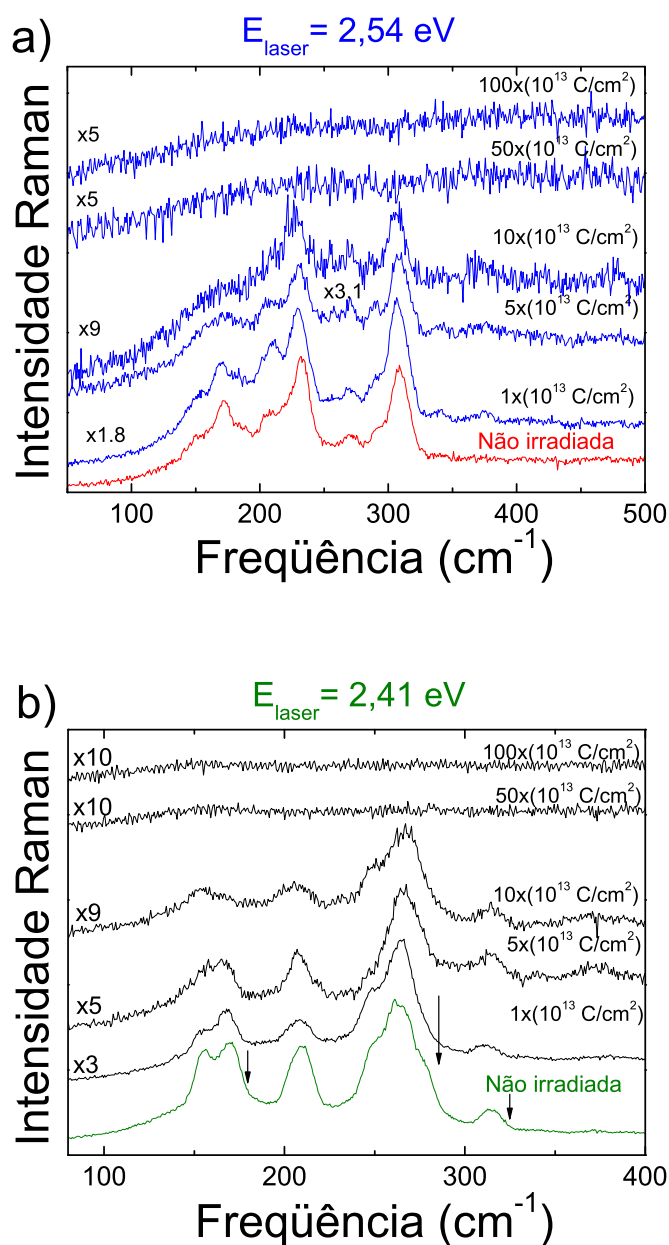


Figura 38: Espectros Raman dos modos radiais de respiração (RBM) para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de carbono [1 a $100 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$] excitados com diferentes linhas de laser. (a) 2,54 eV e (b) 2,41 eV.

carbono (94). Os espectros Raman deste experimento mostram que não podemos observar os modos radiais das amostras implantadas com uma densidade de 50 a $100 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$, e se observa que a banda G apresenta característica de nanotubos de carbono altamente desordenados. Discutiremos mais a diante a comparação dos efeitos produzidos pelos íons de silício e carbono.

A Figura 41 mostra o espectro Raman do segundo harmônico da banda D para as amostras implantadas com íons de carbono com densidade de 1 a $100 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$. Podemos observar que a largura de linha desta banda tende a ficar mais larga, a medida que aumentamos a intensidade da irradiação de íons até $10 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$. Este efeito mostra que tanto os tubos internos e externos tem suas paredes afetadas pela a irradiação, aumentando a intensidade relativa das banda D e conseqüentemente da banda G'. Para uma intensidade de 50 e $100 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$ os modos Raman não estão mais em ressonância com as energias de excitação.

4.3.3 Comparação entre os efeitos de irradiação com Si e C

Os efeitos qualitativos da implantação de íons de carbono e silício em nanotubos de carbono são semelhantes, no entanto apresentam algumas diferenças quantitativas. De maneira geral o processo de implantação de íons induz a criação de defeitos e o amolecimento das constantes elásticas das paredes dos tubos. Este processo acontece independentemente da natureza do íon implantado e produz uma diminuição das frequências para a maioria dos modos sendo mais evidente na banda G. Outro efeito que é característico do processo de implantação de íons é a redução da intensidade dos modos Raman que acontece em toda região do espectro e pode ser entendida como relacionando à gradual perda da estrutura cristalina do sistema.

Na Figura 42 mostramos como a frequência da banda G^+ evolui em função da densidade de íons de carbono. Podemos observar que a mesma diminui saturando em 1586 cm^{-1} que é a frequência típica de Carbono desordenado. No caso do silício a banda G continua diminuindo de frequência levando o sistema a ter outras características provavelmente associado com alguma fase diferente tais como carbetos.

A razão I_D/I_G tem sido usada para calcular o tamanho do cristalito L_a nas amostras de carbono com hibridação sp^2 . O trabalho que iniciou essa área de pesquisa é devido a Tuinstra e Koenig (47). Knigh and White (106) propuseram uma equação empírica que relaciona a razão I_D/I_G com o tamanho do cristalito L_a . Em 1984, Mernagh e colaboradores mostraram que I_D/I_G é fortemente dependente da energia de excitação dos

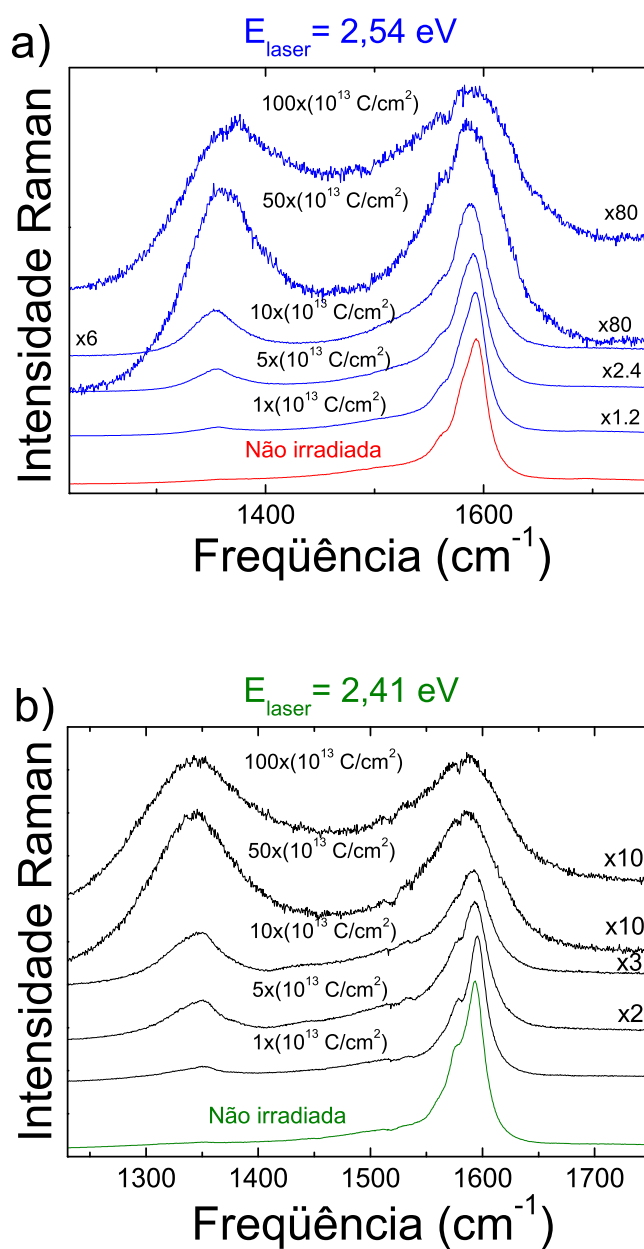


Figura 39: Espectros Raman dos modos tangenciais e da banda D para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de carbono [1 a $100 \times (10^{13}$ íons C/cm²)] excitados com diferentes linhas de laser. (a) 2,54 eV e (b) 2,41 eV.

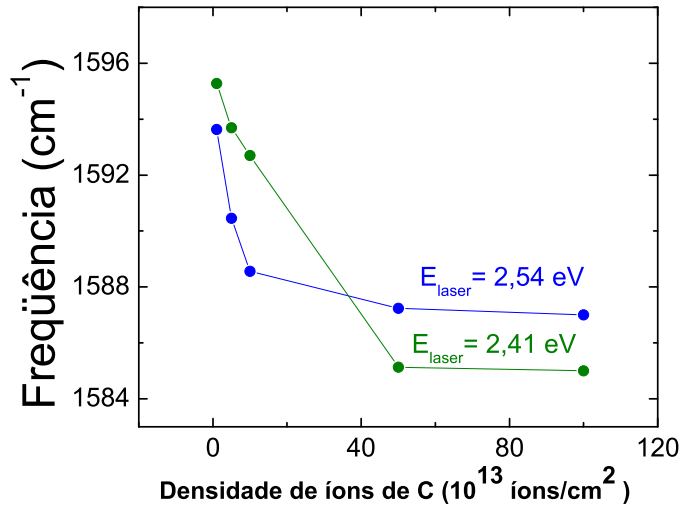


Figura 40: Posição do valor da frequência da banda G para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de carbono [1 a $100 \times (10^{13}$ íons C/cm²)] medidos com diferentes linha de excitação

espectros e a fórmula obtida por Knight só é válida para os espectros Raman excitados com $E_{laser}=2,41$ eV. A generalização de uma equação que permita determinar o tamanho do cristalito para qualquer linha de Laser foi proposta por Cançado et al., (107) e sua equação é dada por

$$L_a(nm) = \frac{560}{E_{laser}^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}, \quad (4.1)$$

onde I_D e I_G representam as áreas integradas das bandas D e G, respectivamente. Na Figura 44 mostramos $(I_D/I_G)E_{laser}^4$ para as amostras implantadas com íons de silício e carbono, respectivamente, em função da densidade de íons. Após a normalização com E_{laser}^4 as curvas colapsam apenas para as densidades de 1 a $10 \times (10^{13}$ íons /cm²). Devemos entender L_a no caso dos nanotubos de carbono como sendo uma distância característica entre os defeitos formados pela irradiação com o feixe de íons. Considerando o intervalo onde as curvas (I_D/I_G) colapsam quando normalizadas com E_{laser}^4 podemos usar a equação proposta por Cançado et al. para determinar o tamanho característico L_a nos nanotubos de carbono irradiados. Os valores de L_a dependem do íon usado no bombardeamento, como pode ser observado na Figura 45. Para uma mesma densidade de irradiação o tamanho L_a é muito menor para os nanotubos de carbono irradiados com íons de silício do que com íons de carbono. Este resultado pode ser entendido em termos do processo de reconstrução estrutural dos defeitos que é maior quando o íon é carbono. As vacâncias

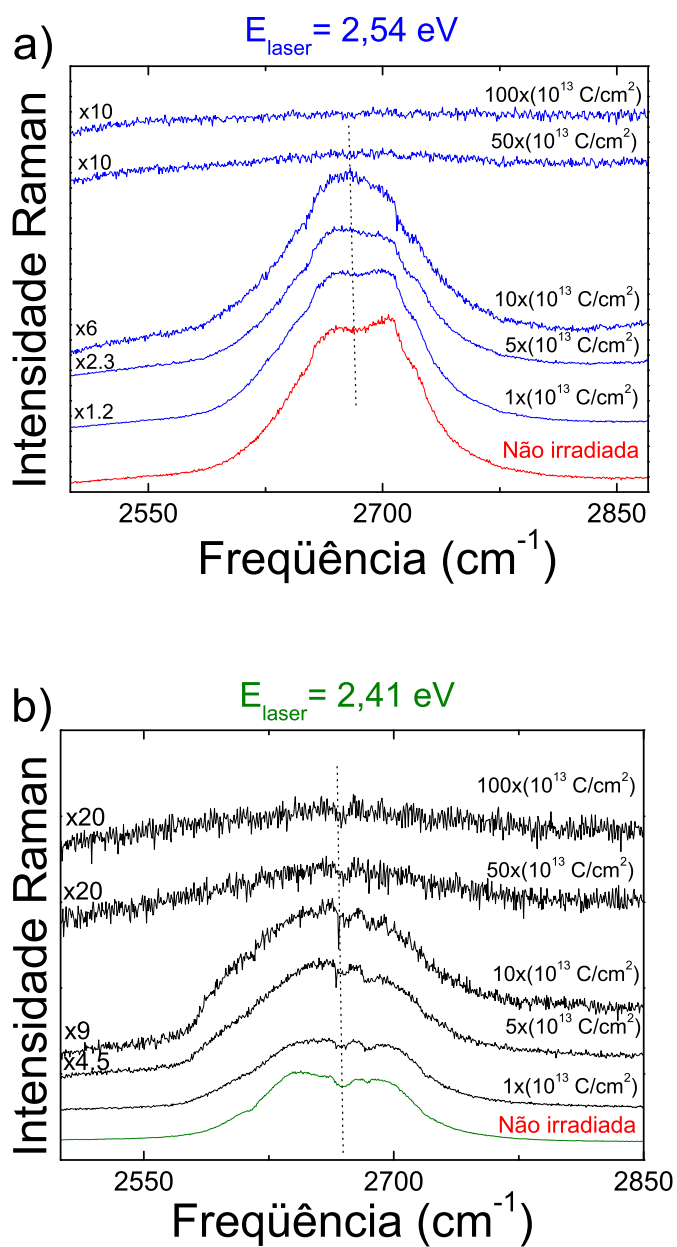


Figura 41: Espectros Raman da banda G' para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de carbono [1 a $100 \times (10^{13} \text{ íons C/cm}^2)$] excitados com diferentes linha de laser. (a) 2,54 eV (b) 2,41 eV.

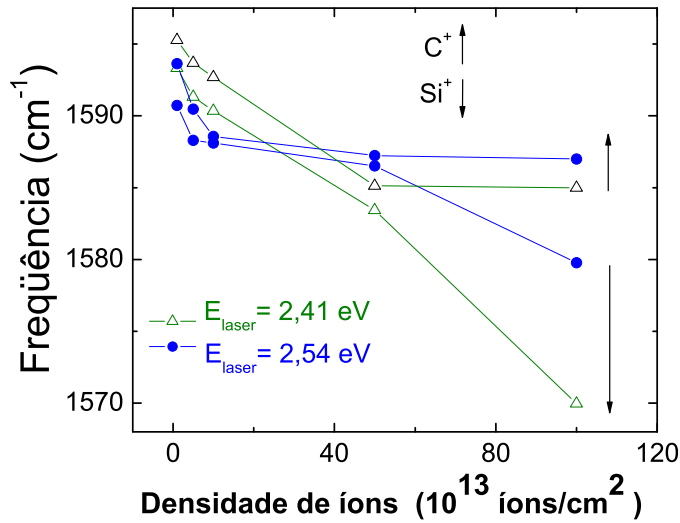


Figura 42: Valor da frequência da banda G para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de carbono e silício [1 a $100 \times (10^{13} \text{ íons /cm}^2)$] excitados com diferentes linha de laser.

criadas pelo bombardeio com íons de carbono podem se reestruturar com maior facilidade do que no caso do Si^+ por que se trata do mesmo tipo de átomo. É bem conhecido na literatura que os nanotubos de carbono possuem um efeito muito forte de “auto-reconstrução” dos defeitos criados na superfície em consequência do bombardeio com elétrons ou íons (23). Portanto é esperado que um hetero-átomo tal como o silício tenha mais dificuldade de incorporar-se à superfície do tubo e reconstruir a superfície danificada do que um íon de carbono. Os resultados de espectroscopia Raman são consistentes com essa propriedade dos nanotubos.

O tamanho mínimo do cristalino L_a determinado a partir da razão I_D/I_G é de 20 nm que foi o valor mínimo usado para determinar a equação empírica 4.1 proposta por Cançado e colaboradores (107). Para densidades maiores que $40 \times (10^{13} \text{ íons /cm}^2)$ a razão I_D/I_G não obedece a equação proposta por Cançado et al., apresentando um desvio que pode ser atribuído ao fato de que à medida que a densidade de defeitos fica muito alta e conseqüentemente o tamanho L_a muito pequeno, o sistema perde a característica de carbono sp^2 se tornando “clusters” de carbono com uma grande quantidade de carbono sp^3 aproximando-se de sistemas do tipo DLC (diamond like carbon). Essa interpretação é consistente com o deslocamento para mais baixa frequência da banda G para as amostras irradiadas com Si e C.

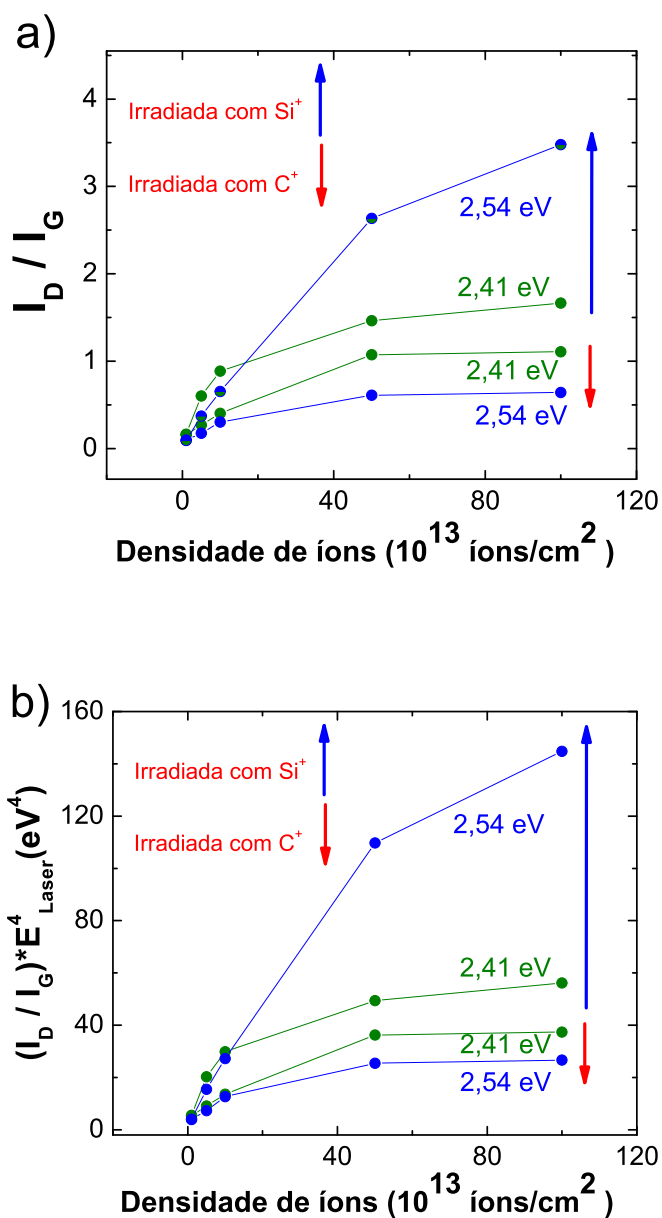


Figura 43: (a) Comparação da variação da razão I_D/I_G e da (b) I_D/I_G normalizada por E_{laser}^4 para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de carbono e silício [1 a $100 \times (10^{13}$ íons C/cm²)] excitados com diferentes linha de laser.

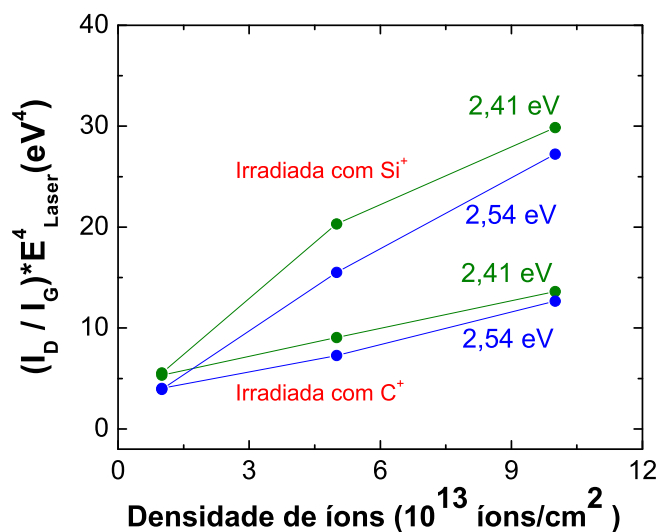


Figura 44: Comparação da variação da razão I_D/I_G normalizada por E_{laser}^4 para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de carbono e silício [1 a $10 \times (10^{13}$ íons C/cm²)] excitados com diferentes linha de laser.

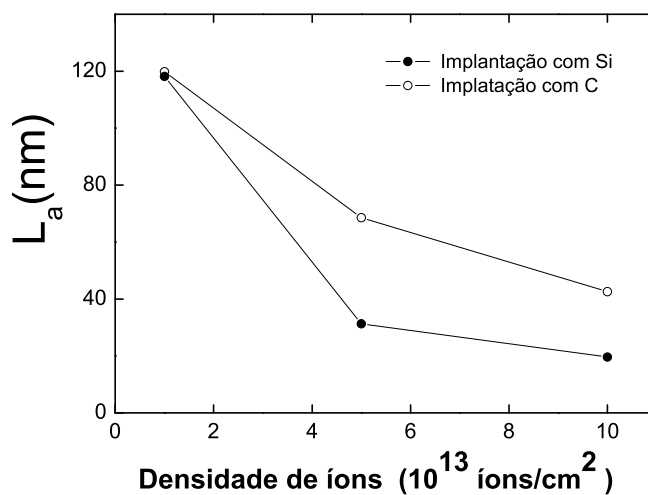


Figura 45: Tamanho característico L_a para as amostras de DWNTs implantadas com diferentes densidades de íons de carbono e silício [1 a $10 \times (10^{13}$ íons /cm²)] excitados com diferentes linha de laser.

Como já foi discutido anteriormente, o efeito da implantação de íons de silício em nanotubos de carbono acontece de uma maneira mais acentuada do que a irradiação com íons de carbono, ou seja, produz maiores quantidades de defeitos nas paredes dos nanotubos de carbono. Na Figura 36 (a) e (b) observamos que à medida que a intensidade da irradiação aumenta o centro da banda G' diminui ligeiramente a frequência. Este fato está de acordo com a Figura 34, onde para uma irradiação de $5 \times (10^{13} \text{ íons /cm}^2)$ apenas os RBM correspondentes aos tubos internos estão em ressonância. Os tubos de menores diâmetros apresentam banda G' com frequência menor (93, 108). Quando a implantação é feita com íons de carbono podemos observar que a banda G' se torna mais larga à medida que aumentamos a intensidade da irradiação. Este fato pode ser compreendido como um efeito da desordem proveniente dos tubos internos e externos, já que para a implantação com íons de carbono podemos observar na Figura 38 que todos os modos RBM se encontram presentes.

5 Nanotubos de carbono de parede simples e dupla funcionalizados com H_2SO_4

Neste capítulo apresentamos um estudo comparativo do efeito da dopagem com H_2SO_4 entre nanotubos de carbono de parede simples e de parede dupla. Os nanotubos de parede simples foram escolhidos com uma distribuição de diâmetros igual a dos nanotubos internos dos tubos de parede dupla.

5.1 Introdução

O processo de funcionalização ou dopagem dos nanotubos de carbono tem sido bastante estudado desde a sua descoberta. Diferentes tipos de dopagem têm sido empregadas usando diferentes processos químicos, objetivando controlar as propriedades eletrônicas, óticas e vibracionais dos nanotubos de carbono. Foi mostrado que a dopagem nos nanotubos de carbono induzem modificações eletrônicas e estruturais (99). Estas modificações têm um papel decisivo a depender da necessidade de aplicação tecnológica destes materiais, e tem sido muito importante para o uso em sensores ou em nanodispositivos mecânicos e eletrônicos. No entanto para que estes sistemas sejam eficientes em tais aplicações, faz-se necessário o uso de nanotubos de carbono com alto grau de pureza e com uma boa qualidade estrutural para que o processo de dopagem e seus efeitos sejam controlados.

Uma das grandes dificuldades experimentais na síntese dos nanotubos de carbono é que as amostras obtidas geralmente possuem agregados de nanopartículas metálicas provenientes dos catalisadores. Um outro produto indesejável na produção de nanotubos de carbono é o carbono amorfo, mas este pode ser removido via tratamento térmico com o compromisso de não decompor os nanotubos de carbono. Quando se trata de nanotubos de parede dupla, a presença de nanotubos de paredes simples, passa a ser vista como um dos contaminantes. Assim, para que as amostras de nanotubos de parede dupla

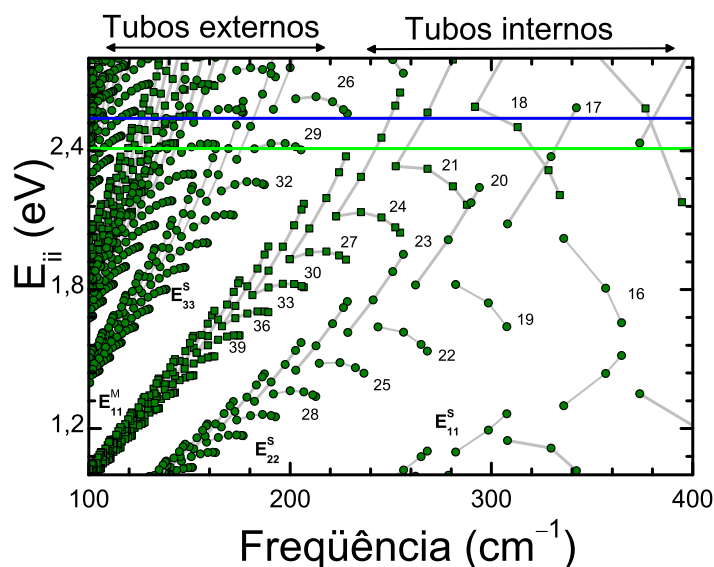


Figura 46: Gráfico de Kataura mostrando a dependência das energias das transições eletrônicas em função da frequência do RBM (46).

estejam aptas para aplicação é necessário fazer uso de processos de purificação que possibilitem também a remoção dos nanotubos de parede simples. O problema é que durante o processo de purificação que geralmente é feito usando o tratamento com ácidos tais como HNO_3 , H_2SO_4 e HCl , os nanotubos de carbono são afetados (estrutural e eletronicamente) por estas moléculas intercalantes (36). Desta forma, é de suma importância estudar estes nanotubos quando tratados por estes ácidos de forma controlada. Barros et al. (97) estudaram nanotubos de carbono de parede simples tratados com ácido nítrico (HNO_3) e mostraram que ocorre uma transferência de carga do tubo para os grupos funcionais (Carboxila $-\text{COOH}$) que são comumente encontrados ligados nos defeitos estruturais dos nanotubos ou nas regiões das pontas do nanotubo, tendo em vista que essas regiões são as áreas com maior reatividade química. Para dar suporte ao argumento de transferência de carga interpretados usando os dados de espectroscopia Raman ressonante, cálculos de estrutura eletrônica usando métodos “ab initio” foram realizados para um nanotubo semicondutor (8,0) (97).

Um estudo preliminar dos nanotubos de carbono de parede simples (SWNT) como contaminante das amostras de nanotubos de carbono de parede dupla foi realizado pela primeira vez por Kim et al. (109), onde mostraram que nanotubos de parede simples e dupla são afetados diferentemente em relação à sua interação com as moléculas intercalantes de H_2SO_4 . O trabalho da referência (109) analisou somente uma linha de laser, com nano-

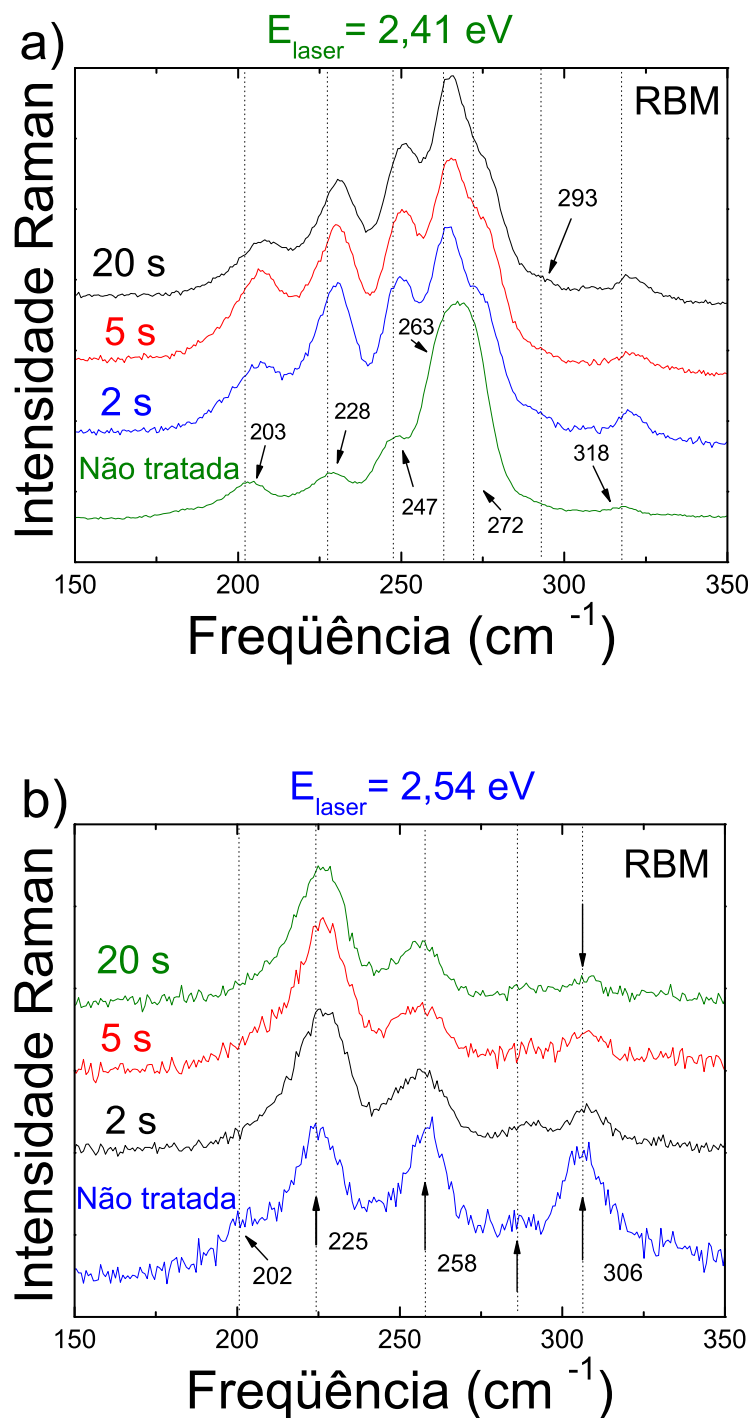


Figura 47: Espectros Raman dos modos radiais de respiração (RBM) para as amostras de SWNTs tratadas por diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico e excitados com energias de laser de (a) 2,41 eV e (b) 2,54 eV.

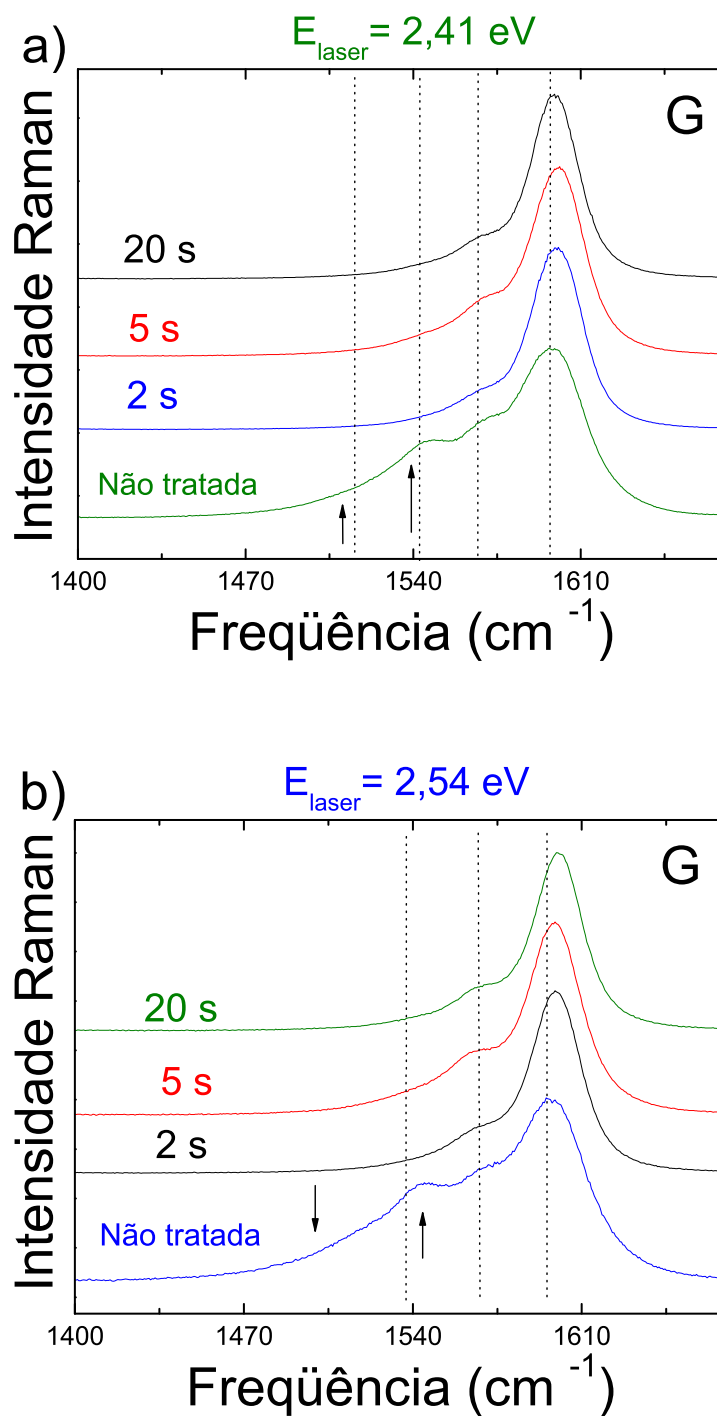


Figura 48: Espectros Raman da banda G para as amostras de SWNTs tratadas por diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico e excitados com energias de laser de (a) 2,41 eV e (b) 2,54 eV.

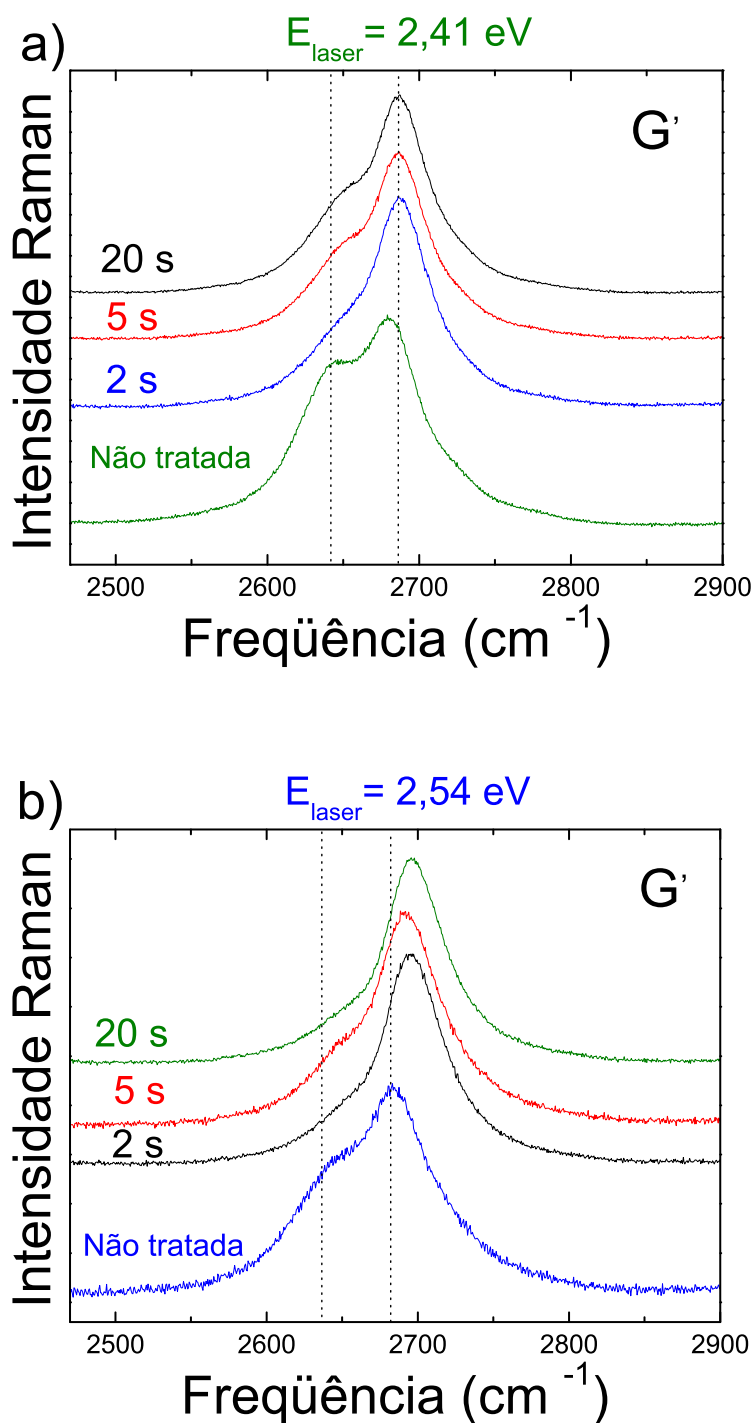


Figura 49: Espectros Raman da banda G' para as amostras de SWNTs tratadas por diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico e excitados com energias de laser de (a) 2,41 eV e (b) 2,54 eV.

tubos específicos em ressonância, ou seja, os nanotubos (SWNTs) eram semicondutores e apresentavam diâmetros similares aos diâmetros dos tubos externos (semicondutores) dos nanotubos de parede duplas. No trabalho de Kim et al. não foi comparado os efeitos do tratamento com ácido sulfúrico nos tubos internos da amostra DWNT com uma amostra de SWNT com a mesma distribuição de diâmetros (109). Barros et al. (108) em um trabalho mais detalhado em amostras de SWNTs com distribuição de diâmetros similar aos tubos externos dos DWNTs verificaram a validade do método utilizado por Kim et al. quando outros nanotubos, incluindo os metálicos, estavam em ressonância com a energia do laser. Em ambos os trabalhos a espectroscopia Raman ressonante foi usada para fazer uma caracterização qualitativa das amostras, e as mudanças nos espectros Raman devido aos efeitos de transferência de carga forneceu informações relevantes sobre o conteúdo da amostra e sobre as modificações das suas propriedades eletrônicas introduzidas pelo tratamento (108, 109). No entanto, Barros et al. não compararam os efeitos do tratamento com ácido sulfúrico nos tubos de uma amostra de SWNT com a mesma distribuição de diâmetros semelhante ao diâmetro dos tubos internos dos DWNTs. Em vista disto, o presente trabalho tem como objetivo complementar os trabalhos de Kim et al. e Barros et al. onde faremos uma comparação dos efeitos provocados pela dopagem com ácido sulfúrico em nanotubos de parede simples com a mesma distribuição de diâmetros dos tubos internos de uma amostra de DWNT.

5.2 Procedimentos experimentais

Os nanotubos de parede simples do tipo HiPCo foram produzidos pela Iijin Company Korea. Os nanotubos de parede dupla foram produzidos no grupo do Prof. Morinobu Endo da Faculdade de Engenharia, Universidade de Shinshu no Japão. Os DWNTs foram produzidos pelo método catalítico de deposição química a partir da fase vapor também conhecido como CCVD. Os detalhes do crescimento bem como as imagens de microscopia eletrônica de transmissão e de varredura destas amostras podem ser vistos no Capítulo 4.

A preparação das amostras de nanotubos dopados com H_2SO_4 foi realizada mergulhando os nanotubos (na forma de “bucky paper”) em um recipiente contendo ácido sulfúrico (puro) por um tempo de 2, 5 e 20 segundos. Em seguida as amostras foram colocadas sobre papel filtro para absorver o ácido em excesso. As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas à temperatura ambiente usando potência de laser extremamente baixa para não provocar a evaporação do H_2SO_4 intercalando nas amostras.

5.3 Resultados

5.3.1 Nanotubos de carbono de paredes simples tratados com H_2SO_4

Nesta seção analisamos as amostras de nanotubos de parede simples que foram dopadas com ácido sulfúrico durante um intervalo de 2, 5 e 20 segundos e cujo espectro Raman ressonante foi obtido com energias de excitação de 2,41 e 2,54 eV. As intensidades dos modos para todas as regiões do espectro Raman foram normalizados em relação a amostra não tratada com ácido sulfúrico.

5.3.1.1 Modos RBM

A Figura 46 mostra as energias das transições eletrônicas E_{ii} versus o diâmetro dos nanotubos. Usando este mapa (Kataura “plot”), identificamos os principais parâmetros estruturais (índices (n, m) e conseqüentemente diâmetro e quiralidade) a partir dos modos radiais de respiração bem como as principais mudanças em suas freqüências após o tratamento com ácido sulfúrico, para as amostras SWNTs e DWNTs, como mostram as Tabelas 7 e 8.

Os espectros Raman dos modos radiais de respiração da amostra pura de HiPCO obtidos para uma energia de excitação de 2,41 eV podem ser vistos na Figura 47-a enquanto que os principais parâmetros estruturais (diâmetro, quiralidade, índices (n, m)), bem como as principais mudanças em suas freqüências após o tratamento com ácido encontram-se na Tabela 7. Os espectros na região do RBM da amostra pura e dos nanotubos de carbono tratados com ácido sulfúrico (Figura 47-a), indicam que a interação dos nanotubos com a molécula de ácido sulfúrico, produz mudanças nas energias de transições dos nanotubos, pois apesar dos modos RBM sofrerem pequenos deslocamentos de freqüência, a intensidade relativa dos modos se modifica, fazendo com que os modos dos nanotubos da família $2n + m = 18$ estejam em melhores condições de ressonância. Na Figura 47-a, podemos observar que os modos localizados em 203 e 228 cm^{-1} são relativos aos nanotubos semicondutores e o modo em 247 cm^{-1} ao nanotubo metálico. Estes modos apresentam um aumento relativo em suas intensidades que pode ser compreendido como o efeito de uma interação dos nanotubos com o ácido sulfúrico provocando mudanças nas energias das transições, o que faz com que estes nanotubos encontrem melhores condições de ressonância com os fótons de excitação.

Os picos em 203 e 293 cm^{-1} correspondem às contribuições dos nanotubos semicondu-

tores das família $2n+m=29$ e 20 , respectivamente, estão em ressonância com as transições eletrônicas E_{33}^S e E_{22}^S , respectivamente. O restante dos picos (RBM) tem origem nos nanotubos metálicos das famílias $2n+m=21$, 24 e 27 com exceção do pico em 307 cm^{-1} que é relatado na literatura como sendo o tubo metálico $(7,4)$ ou semicondutor $(6,5)$ (36, 108). Uma determinação similar tem sido discutida na literatura para nanotubos internos do sistema DWNTs com aproximadamente a mesma região de frequência dos modos RBM e medidos com uma energia de excitação de $2,33\text{ eV}$ (108). Podemos observar na Figura 47-a, que os tubos em torno de 270 cm^{-1} , relativo aos tubos metálicos, apresentam as maiores contribuições para a intensidade do espectro. Desta forma, podemos dizer que estes tubos estão em boas condições de ressonância com o laser. Esta banda apresenta contribuições dos tubos $247(7,7)$, $263(8,5)$, $272(8,5)$ e $276(9,3)\text{ cm}^{-1}$ estando todos em ressonância com a transição eletrônica E_{11}^M .

A Figura 47-b mostra os espectros Raman obtidos com energia de excitação de $2,54\text{ eV}$. Semelhante ao observado para a excitação de $2,41\text{ eV}$, podemos observar variações nas intensidades relativas dos modos RBM. O modo localizado em 225 cm^{-1} tem contribuição de nanotubos semicondutores da família $2n+m=26$ tendo índices $(9,8)$ e apresenta um ganho relativo em sua intensidade. A redução na intensidade dos modos de mais alta frequência (menores diâmetros) pode estar relacionada tanto com a destruição dos tubos menores, devido ao tratamento com o ácido sulfúrico, quanto aos efeitos da dopagem nas energias de transições dos nanotubos através do processo de transferência de carga dos nanotubos de carbono para a molécula de ácido sulfúrico que comporta-se como aceitadora.

De uma maneira geral, a principal contribuição nas intensidades Raman é proveniente dos tubos em ressonância com as transições eletrônicas E_{33}^S e E_{11}^M . O deslocamento de frequência de $+1$ a $+2\text{ cm}^{-1}$ é observado para os modos radiais de respiração quando tratados com ácido sulfúrico, exceto para o tubo identificado como metálico com ω_{RBM} localizado em 258 cm^{-1} que desloca-se para 257 cm^{-1} como pode ser visualizado na Tabela 8. Este deslocamento para valores de mais alta frequência sugere que há uma transferência de carga dos nanotubos de carbono para a molécula de ácido sulfúrico que será evidente na análise das bandas G e G' descritas na próxima seção.

5.3.1.2 Bandas G e G'

Analisaremos agora os espectros Raman das vibrações tangenciais e de segunda ordem mostrados nas Figuras 48-a e b para os nanotubos de parede simples das amostras puras

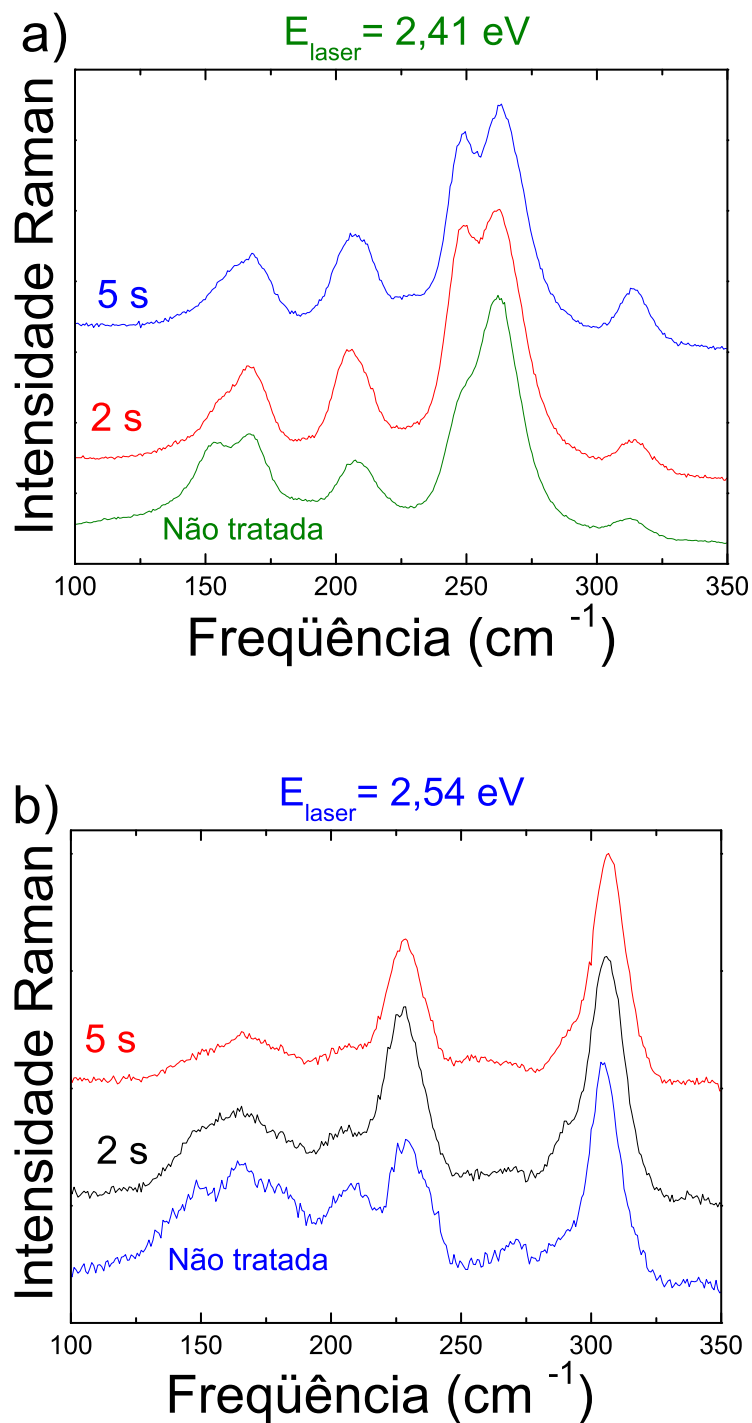


Figura 50: Espectros Raman dos modos radiais de respiração (RBM) para as amostras de DWNTs tratadas por diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico e excitados com energias de laser de (a) 2,41 eV e (b) 2,54 eV.

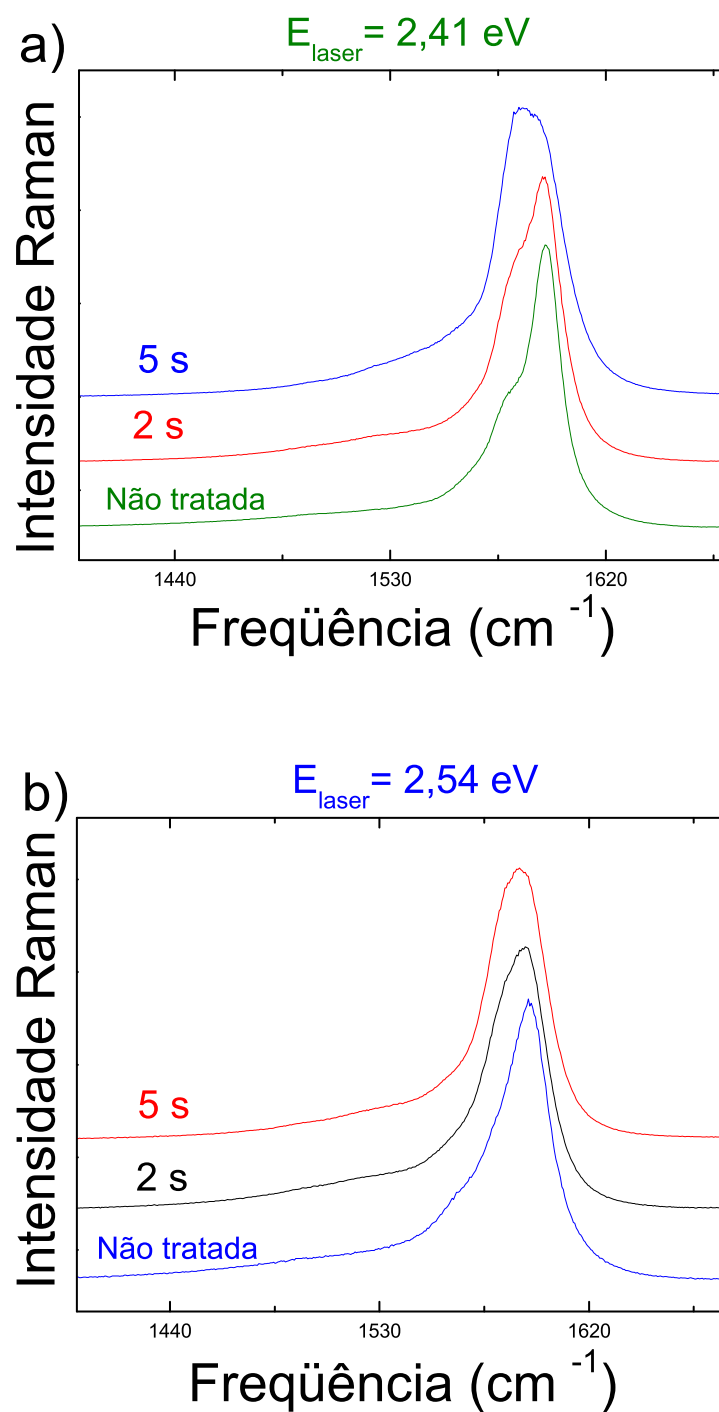


Figura 51: Espectros Raman das bandas G para as amostras de DWNTs tratadas por diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico e excitados com energias de laser de (a) 2,41 eV e (b) 2,54 eV.

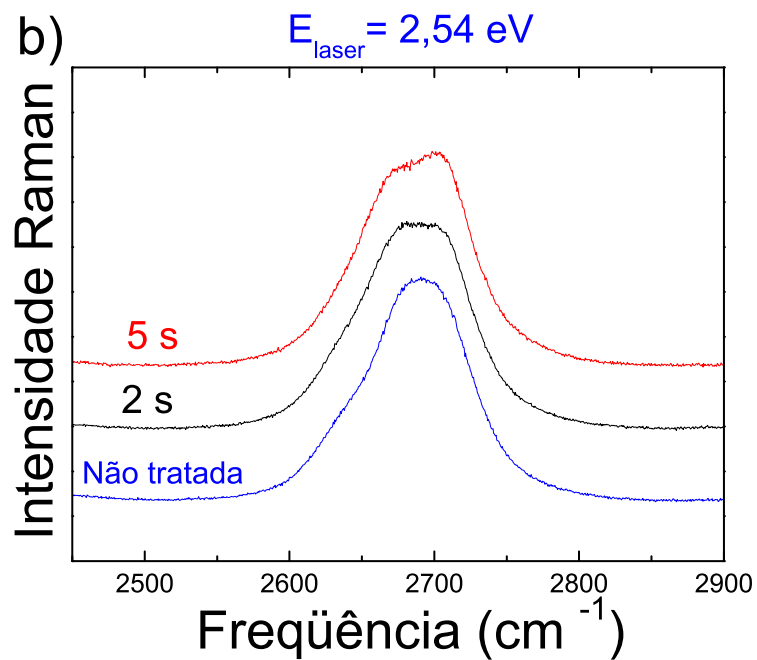
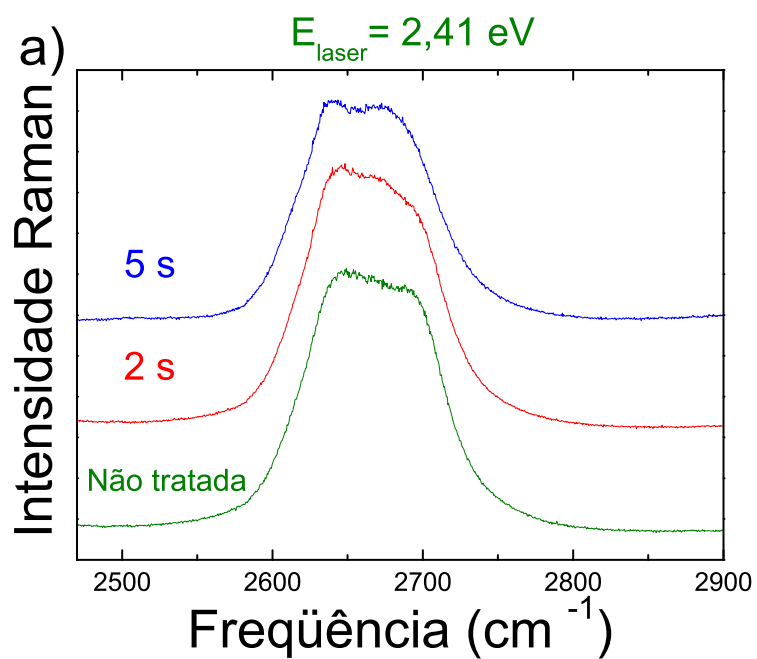


Figura 52: Espectros Raman das bandas G' para as amostras de DWNTs tratadas por diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico e excitados com energias de laser de (a) 2,41 eV e (b) 2,54 eV.

e tratadas quimicamente com ácido sulfúrico. Observa-se que para energias de excitação de 2,41 e 2,54 eV temos um deslocamento de freqüências tanto para os modos tangenciais como para o segundo harmônico (banda G'). De uma maneira geral o deslocamento das bandas para a região de mais alta freqüência acontece para todos os tempos de exposição dos nanotubos ao ácido sulfúrico.

Para uma excitação de 2,41 eV, as amostras que ficaram 5 e 20 segundos de exposição direta ao ácido sulfúrico apresentaram um maior deslocamento de freqüência. Já para a linha 2,54 eV, a amostra que ficou maior tempo de exposição ao ácido sulfúrico, no caso 20 segundos, apresentou um maior deslocamento de freqüência. Isto significa que existe um tempo mínimo para que a amostra (medida na linha 2,41 eV) sature o regime de transferência de carga dos nanotubos de carbono para a molécula de ácido sulfúrico H_2SO_4 .

A banda G da amostra pura (Figura 48-a) para uma energia de excitação de 2,41 eV foi ajustada com quatro picos localizados em torno de 1520, 1544, 1573 e 1599 cm^{-1} . Após o tratamento com ácido sulfúrico os picos ficaram localizados em torno de 1567(1569)[1568.5], 1592(1592)[1594.5] e 1602(1602.5)[1602.5] cm^{-1} , respectivamente, após a exposição ao ácido durante 2,(5) e [20] segundos. A Banda G da amostra pura (Figura 48-b), para uma energia de excitação de 2,54 eV, apresenta um perfil similar ao da Figura 48-a e que por esta razão foi ajustada de forma semelhante, obtendo as freqüências de 1519 1544 1571.5 e 1598.5 cm^{-1} . Após o tratamento com ácido sulfúrico, os picos ficaram localizados em torno de 1566(1564)[1566], 1591(1591)[1592] e 1600.5(1600.5)[1602] cm^{-1} , após a exposição ao ácido durante 2,(5) e [20] segundos. Devido ao efeito da transferência de carga dos nanotubos para as moléculas de ácido sulfúrico, os picos localizados em torno de 1520 e 1544 cm^{-1} , para as duas energias de excitação, foram suprimidos. Isso se dá devido ao efeito do processo de transferência de carga entre os nanotubos de carbono e a molécula de ácido sulfúrico, que provoca uma diminuição na energia de Fermi se afastando do ponto K. Isso faz com que o perfil BWF dos nanotubos metálicos em ressonância desapareça. De fato, como já discutimos anteriormente, os tubos metálicos são fortemente afetados pelo tratamento com o ácido sulfúrico. Os efeitos da dopagem nas freqüências da banda G dos SWNTs serão discutidos detalhadamente na Seção 6.4.3 onde serão comparadas com as freqüências da banda G dos DWNTs.

Tabela 7: Valores experimentais e teóricos dos modos radiais observados nos nanotubos de parede simples para diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico. $E_{laser} = 2,41$ eV.

Amostra pura (2s),[5s],[(20s)](2,41 eV)								
Experimental	Teórico							
F-Exp (cm^{-1})	F-Kat (cm^{-1})	E_{Kat} (eV)	n	m	d	θ	2n+m	E_{ii}
203,(205),[206],[207]	205	2,40	14	1	1,13	0,06	29	E_{33}^S
228,(229),[230],[230]	228	2,37	13	1	1,06	0,06	27	E_{11}^M
247, (), [], [(0)]	245	2,45	10	4	0,98	0,28	24	E_{11}^M
,(249),[250],[250]	252	2,33	7	7	0,95	0,52	21	E_{11}^M
263,(264),[265],[265]	268	2,32	8	5	0,89	0,39	21	E_{11}^M
272, (), [], [(0)]	268	2,32	8	5	0,89	0,39	21	E_{11}^M
,(276),[276],[276]	281	2,24	9	3	0,84	0,24	21	E_{11}^M
,(293),[292],[295]	294	2,24	10	0	0,78	0	20	E_{22}^S
,(), [], [(307)]	313	2,50	7	4	0,75	0,37	18	E_{11}^M
318,(320),[321],[321]	313	2,50	7	4	0,76	0,37	18	E_{11}^M

Tabela 8: Valores experimentais e teóricos dos modos radiais observados nos nanotubos de parede simples para diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico. $E_{laser} = 2,54$ eV.

Amostra pura (2s),[5s],[(20s)] (2,54 eV)								
Experimental	Teórico							
F-Exp (cm^{-1})	F-Kat (cm^{-1})	E_{Kat} (eV)	n	m	d	θ	2n+m	E_{ii}
202, (), [], [(0)]	203	2,60	9	8	1,15	0,49	26	E_{33}^S
225,(226),[226],[225]	226	2,57	12	2	1,02	0,13	26	E_{33}^S
258,(257),[257],[257]	254	2,65	12	0	0,93	0	24	E_{11}^M
285,(290),[289],[288]	292	2,58	6	6	0,81	0,52	18	E_{11}^M
306,(308),[307],[308]	313	2,58	7	4	0,75	0,37	18	E_{11}^M
332, (), [], [(0)]	329	2,37	7	3	0,69	0,30	17	E_{22}^S

5.3.1.3 Modos de segunda ordem

Os espectros Raman para os modos de segunda ordem (banda G') mostrado nas Figuras 49-a e b têm contribuições de tubos semicondutores e metálicos, e apresenta um deslocamento para a região de mais alta frequência, bem como uma redução na intensidade do pico de menor frequência, após o tratamento com ácido sulfúrico. O efeito do deslocamento das bandas para região de mais alta frequência está relacionado ao efeito da transferência de carga dos nanotubos para as moléculas de H_2SO_4 . Já a redução de intensidade pode estar relacionada tanto com destruição dos tubos de menor diâmetro, como com os efeitos do tratamento nas energias das transições eletrônicas dos CNTs. Por outro lado, os tubos semicondutores encontram-se em uma melhor condição de ressonância quando comparado com os tubos metálicos, contribuindo para a intensidade deste segundo pico.

5.4 Nanotubos de carbono de parede dupla tratados com H_2SO_4

5.4.1 Modos de vibrações radiais

No capítulo 5 encontra-se uma descrição detalhada de todos os modos Raman para os nanotubos de carbono de parede dupla (amostra pura) para as duas energias de excitação utilizadas neste trabalho. A Tabela 10 mostra-nos os valores de frequências dos modos radiais de respiração para as amostras pura e tratada com ácido sulfúrico por 2 e 5 segundos. Assim como nos nanotubos de parede simples, os nanotubos de parede dupla apresentam modos radiais que se deslocam em sua grande maioria para a região de mais alta frequência, exceto para os tubos identificados como semicondutores e localizados em 208 e 378 cm^{-1} para energia de excitação de 2,41 eV, e 181 e 230 cm^{-1} para energia de excitação de 2,54 eV, que se deslocam de -1 cm^{-1} para a região de mais baixas frequências. Os principais parâmetros estruturais (diâmetro, quiralidade, índices (n,m), energia das transições eletrônicas) bem como as principais mudanças em suas frequências após o tratamento com ácido encontra-se na Tabela, 10.

A Figura 50-b mostra que o efeito do tratamento na intensidade é mais acentuado para os tubos externos semicondutores localizados em 148 cm^{-1} , correspondendo à transição eletrônica E_{44}^S e aos tubos 180, 165 cm^{-1} correspondentes à transição eletrônica E_{33}^S . A Figura 50-a mostra que as mudanças de intensidade mais acentuadas correspondem aos nanotubos externos com valores de frequências observados em 153 cm^{-1} , família 37 em ressonância com a energia das transições eletrônicas E_{44}^S e os modos em 273, 265, 254 cm^{-1} metálicos (internos) pertencentes à família ($2n + m = 21$). De fato os nanotubos externos estão em contato direto com a molécula dopante de ácido sulfúrico, podendo interagir mais fortemente com a mesma. No entanto as mudanças nos modos radiais sugerem que os nanotubos de carbono de parede dupla são menos susceptíveis ao processo de transferência de carga, que pode estar associado com as energias de transição eletrônica, ou com uma dada sensibilidade para os diferentes tipos de tubos. Os tubos internos da amostra DWNT medidos com uma energia de excitação de 2,54 eV, ou seja, tubos predominantemente semicondutores, não sofrem nenhuma redução em sua intensidade. Já para uma energia de 2,41 eV, observamos um pequeno aumento relacionado com os tubos metálicos internos. Este comportamento pode ser explicado por uma maior sensibilidade do espectro Raman de diferentes tipos de tubos para uma dada transferência de carga, ou a uma transferência de carga diferenciada dependendo da configuração metálico/semicondutor

para as os tubos internos ou externos (36, 97).

5.4.2 A banda G

Nas Figuras 51-a e b mostramos os espectros Raman para a banda G obtidos para a amostra pura e tratada quimicamente com ácido sulfúrico por 2 e 5 segundos, para as energias de excitação de 2,41 e 2,54 eV. Tanto para a amostra pura, como para a amostra tratada com ácido sulfúrico, o espectro Raman desta banda foi ajustado com quatro contribuições, já conhecida na literatura (108). Duas delas correspondendo aos picos G^+ e G^- dos nanotubos externos e as outras duas correspondendo aos picos G^+ e G^- dos nanotubos internos (108). Podemos observar que o perfil destas bandas antes e depois do tratamento com ácido sulfúrico é característico de nanotubos semicondutores, pois apesar das mudanças ocorridas no espectro Raman da banda G após o tratamento com ácido sulfúrico, esta banda ainda apresenta um perfil típico de tubos semicondutores. Já a banda G^- da amostra pura e tratada apresenta uma pequena contribuição em sua intensidade. Esta pequena contribuição está associada com os nanotubos metálicos internos da amostra DWNT. Por outro lado, observando os modos RBM das Figuras 50-a e b, para as energias de excitação de 2,41 e 2,54 eV, podemos dizer que existe uma forte contribuição de nanotubos metálicos internos da amostra DWNT. Porém esta contribuição não se faz dominante no espectro Raman da banda G^- da amostra pura ou tratada com ácido sulfúrico, o que significa que os nanotubos metálicos internos podem ter sido afetados de forma significativa durante o processo de purificação (110), adquirindo este perfil semicondutor. O fato de não se observar um perfil metálico dominante no espectro Raman, indica que o nível de Fermi dos nanotubos internos está deslocado do ponto K. De fato, esta hipótese foi prevista no trabalho de Zólyomi et al., onde um processo de transferência de carga acontece entre os tubos internos e externos da amostra DWNT (111). O motivo pelo qual se observa o perfil semicondutor na banda G e não um perfil metálico como mostra os modos RBM, é devido ao fato da banda G ser mais susceptível ao processo de transferência de carga e seu perfil depende fortemente da posição do nível de Fermi em relação ao ponto K.

Após o tratamento com ácido sulfúrico, o perfil semicondutor ainda é preservado. No entanto, tem-se um leve deslocamento das bandas G^+ e G^- , correspondente aos tubos externos para a região de mais baixa frequência. Já as bandas G^+ e G^- , correspondentes aos tubos internos, se deslocam em sentidos opostos, sendo que a banda G^+ também se desloca para a região de mais baixa frequência. Também podemos observar um aumento

de intensidade em um dos picos desta banda (pico referente ao pico G^+ dos nanotubos internos) (108). Este aumento de intensidade pode ser compreendido como uma melhor condição de ressonância da banda G^+ dos tubos metálicos internos.

5.4.3 Comparação do efeito da dopagem nos nanotubos de parede simples e dupla

Os espectros das amostras puras e dopadas de SWNT e DWNT apresentam grande semelhança quando comparamos a região dos modos de respiração radiais que correspondem aos modos dos nanotubos internos dos DWNTs (Figura 53). Apenas os picos localizados em 228 e 258 cm^{-1} , para as excitações 2,41 e 2,54 eV, não estão presentes no espectro dos DWNTs.

Examinando o gráfico de Kataura identificamos que os picos localizados em 228 e 258 cm^{-1} são relativos aos nanotubos metálicos das famílias 24 e 21, respectivamente. Esses nanotubos estão em ressonância com as energias de excitação através do ramo de maior energia dos tubos metálicos (E_{11M}^H) cujos elementos de matriz são menores do que para as ressonâncias com os ramos de baixa energia (E_{11M}^L) (112). O fato desses picos aparecerem com forte intensidade no espectro Raman dos SWNTs indica uma quebra de simetria através da interação com os tubos vizinhos, aumentando a intensidade de sua resposta Raman. No caso dos DWNTs a parede externa protege os nanotubos internos diminuindo os efeitos de quebra de simetria mencionado para os SWNTs.

Na Figura 53 comparamos os efeitos do tratamento para SWNTs e DWNTs excitados com 2,41 eV. O tratamento com ácido afeta os tubos com menor diâmetro de forma muito mais efetiva que para os DWNTs. Isso pode ser atribuído tanto à destruição dos tubos ou às mudanças nas energias das transições eletrônicas. Como a largura de linha não apresenta mudanças significativas frente à dopagem, atribuímos a diminuição de intensidade principalmente às mudanças nas energias das transições eletrônicas. O tubo semicondutor observado em 320 cm^{-1} não é afetado pela dopagem para ambos os sistemas SWNTs e DWNTs. Isso se deve ao fato de que esse tubo apresenta um “gap” de energia largo e então está sendo fracamente afetados pela transferência de carga. Os picos dos nanotubos internos do DWNTs não são fortemente afetados pelo tratamento, indicando uma “blindagem” devido aos tubos externos. Para a energia de excitação 2,54 eV as mesmas conclusões são válidas.

A Figura 54 compara as bandas G para as amostra SWNT e DWNTs pura e dopadas, usando uma energia de excitação de 2,41 eV. A banda G^- (marcado com uma seta

) dos nanotubos SWNTs puros é bem assimétrica e essa assimetria é associada com o forte acoplamento elétron-fônon em nanotubos de carbono metálicos através do processo geralmente chamado de anomalia de Kohn, que diminui a frequência do modo LO dos nanotubos. A presença desse pico indica que o nível de Fermi está próximo do ponto K . Após a dopagem com H_2SO_4 esse pico diminui drasticamente indicando que o nível de Fermi está mudando, ou seja, carga está sendo transferida dos nanotubos para as moléculas de ácido. Para os DWNTs o perfil assimétrico é bem menos intenso e o processo de dopagem aumenta a assimetria do pico indicando que o nível de Fermi está se deslocando de volta às proximidades do ponto K . Esse resultado aponta que a dopagem está compensando o deslocamento do nível de Fermi ocorrido devido à interação entre as diferentes camadas dos DWNTs, que faz com que todos os DWNTs apresentem o nível de Fermi populado. Uma outra explicação seria uma melhor condição de ressonância dos tubos metálicos mas o comportamento do RBM não é consistente com essa interação.

É importante mencionar que as larguras de linha da banda G para os SWNTs é maior que para os DWNTs. Esse resultado pode estar relacionado com o efeito antena, que suprime as contribuições dos modos E_1 e E_2 quando os nanotubos estão alinhados. Esse alinhamento é esperado ser mais presente no caso dos DWNTs por causa da camada externa. Apesar da distribuição de quiralidade e diâmetros serem similares para os SWNTs e para os tubos internos do DWNTs, não é fácil comparar os dois sistemas diretamente por que o processo de dopagem desloca os picos dos tubos externos e internos de forma diferente. Isso é claramente observado no aumento da largura de linha da banda G dos DWNTs quando esses são dopados. Na Figura 55 mostramos o comportamento das frequências e uma tentativa de identificar as contribuições dos modos internos e externo dos DWNTs.

A Figura 56 mostra uma boa concordância dos picos das bandas G' entre os nanotubos de parede simples e dupla. Os picos de menores frequências caracterizam os SWNT (de diâmetros menores) e DWNT (internos) com distribuição de diâmetros similares. Já os picos de maior frequências caracterizam os tubos SWNT (de diâmetros maiores) e DWNT (externos) (108). Este resultado está em pleno acordo, com a comparação das distribuições de diâmetros estudadas neste capítulo, onde os SWNT apresentam uma distribuição similar à distribuição dos DWNT internos, como já discutido anteriormente.

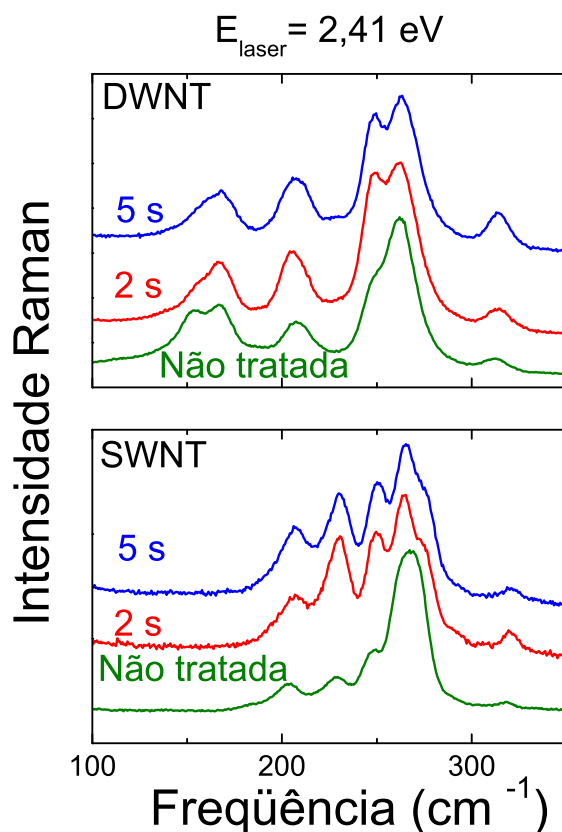


Figura 53: Espectros Raman dos modos radiais de respiração (RBM) para as amostras de SWNTs e DWNTs tratadas por 2 e 5 segundos de exposição ao ácido sulfúrico e excitadas com energia de laser de 2,41 eV.

Tabela 9: Valores experimentais e teóricos dos modos radiais observados nos nanotubos de parede dupla para diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico. $E_{laser} = 2,54$ eV.

Amostra pura, (2s) e [5s] (2,54 eV)								
Experimental	Teórico							
F-Exp (cm^{-1})	F-Kat (cm^{-1})	E_{Kat} (eV)	n	m	d	θ	2n+m	E_{ii}
148,(148),[149]	150	2,55	19	4	1,67	0,16	42	E_{44}^S
165,(164),[166]	169	2,58	14	6	1,39	0,3	34	E_{33}^S
180,(181),[179]	182	2,4	10	9	1,29	0,49	29	E_{33}^S
207,(203),[203]	205	2,4	14	1	1,14	0,06	29	E_{33}^S
230,(228),[228]	228	2,56	13	0	1,02	26	26	E_{33}^S
270, (), []	268	2,56	8	5	0,89	0,39	21	E_{11}^M
287,(290),[290]	292	2,58	6	6	0,81	0,52	18	E_{11}^M
305,(306),[307]	313	2,5	7	4	0,75	0,37	18	E_{11}^M
341,(341), []	342	2,58	8	1	0,67	0,1	17	E_{22}^S

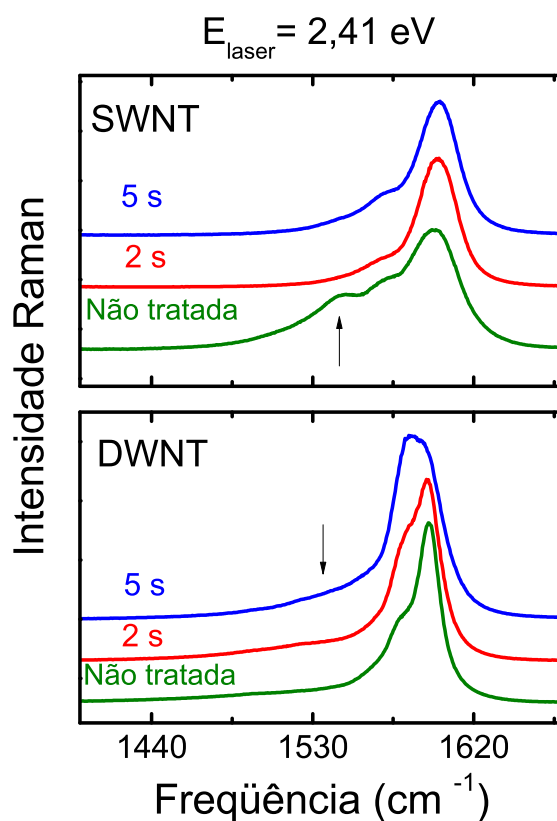


Figura 54: Espectros Raman das bandas G para as amostras de SWNTs e DWNTs tratadas por 2 e 5 segundos de exposição ao ácido sulfúrico e excitadas com energia de laser de 2,41 eV.

Tabela 10: Valores experimentais e teóricos dos modos radiais observados nos nanotubos de parede dupla para diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico. $E_{laser} = 2,41$ eV.

Amostra pura, (2s) e [5s] (2,41 eV)									
Experimental	Teórico								
F-Exp(cm^{-1})	F-Kat (cm^{-1})	E_{Kat} (eV)	n	m	d	θ	2n+m	E_{ii}	
153,(158),[158]	155	2,43	15	7	1,52	0,31	37	E_{44}^S	
168,(169),[169]	169	2,4	14	6	1,39	0,3	34	E_{33}^S	
208,(206),[207]	205	2,4	14	1	1,14	0,06	29	E_{33}^S	
248,(248),[248]	245	2,45	10	4	0,98	0,28	24	E_{11}^M	
258,(261),[262]	268	2,32	8	5	0,89	0,39	21	E_{11}^M	
265,(263),[269]	268	2,32	8	5	0,89	0,39	21	E_{11}^M	
313,(315),[314]	313	2,5	7	4	0,75	0,37	18	E_{11}^M	
378,(375),[375]	374	2,43	5	4	0,61	0,46	14	E_{33}^S	

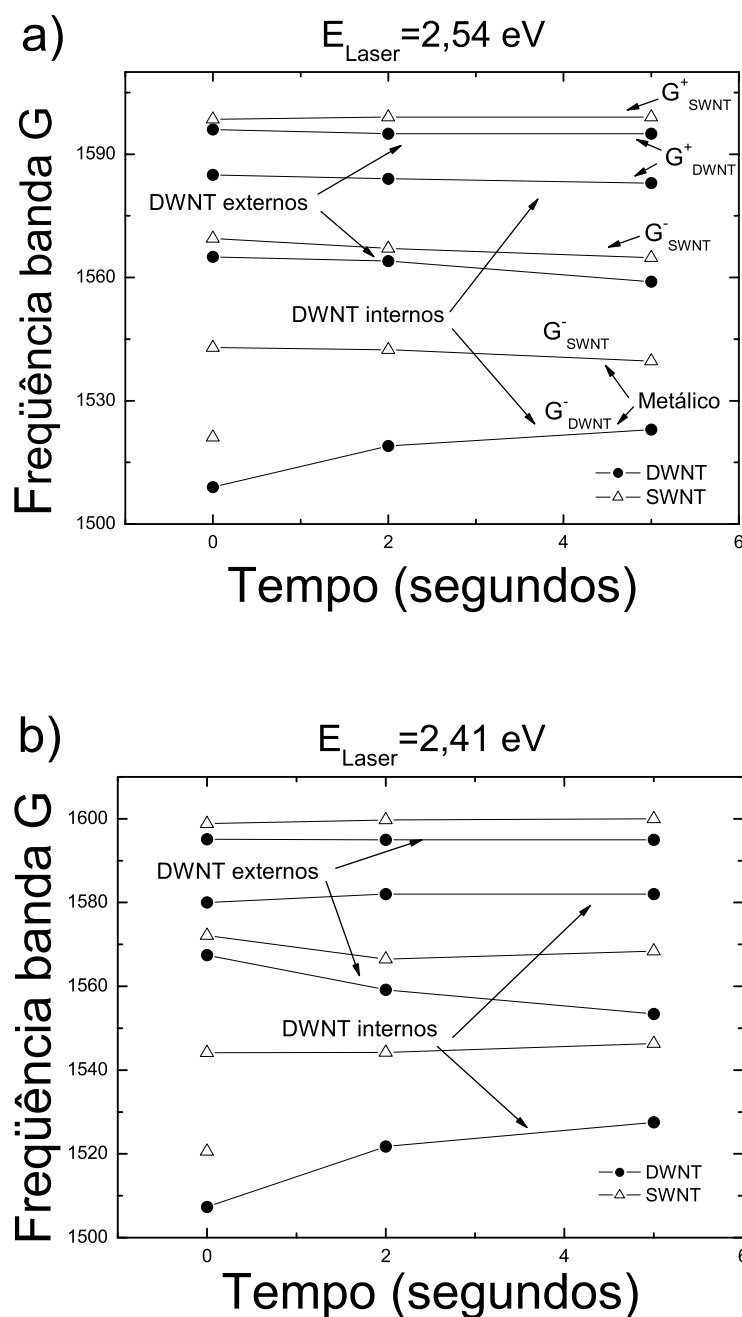


Figura 55: Dependência da frequência da banda G de nanotubos de parede simples e dupla para as amostras pura e tratadas por diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico e excitadas com energias de laser de (a) de 2,54 eV e (b) 2,41 eV.

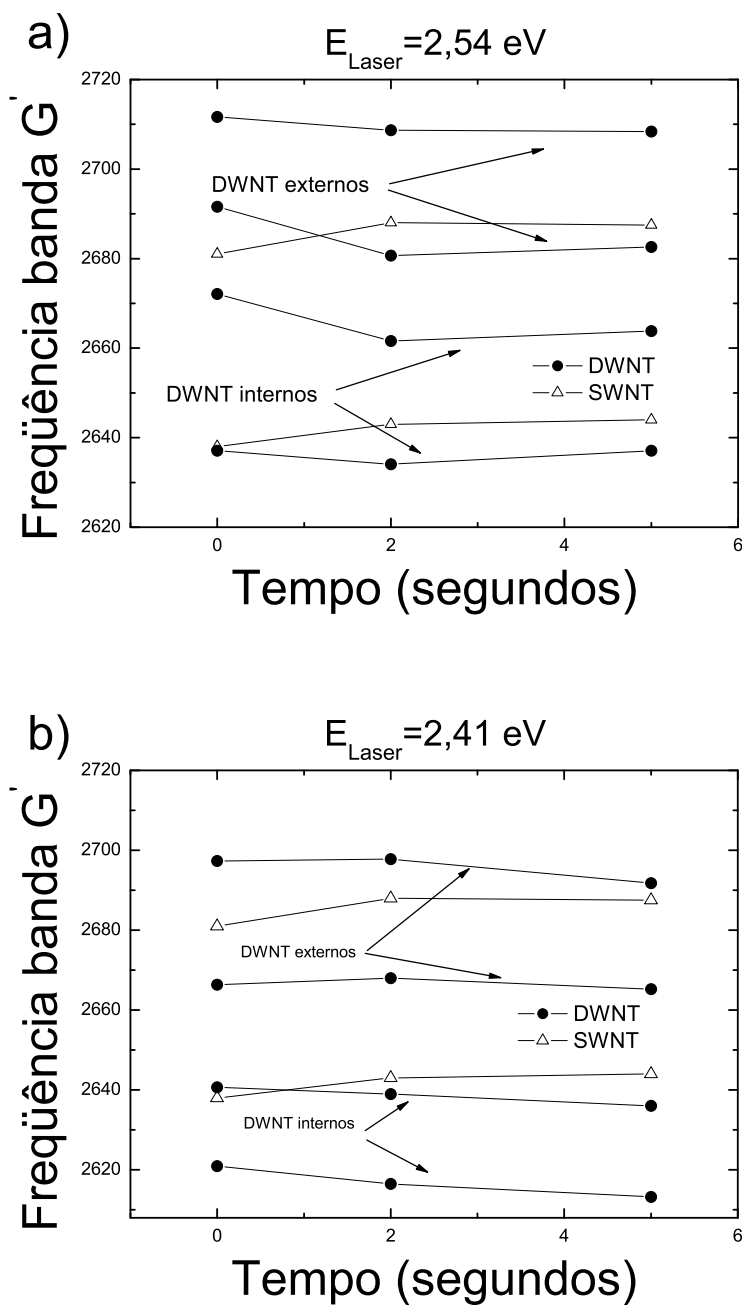


Figura 56: Dependência da frequência da banda G' de nanotubos de parede simples e dupla para as amostras pura e tratadas por diferentes tempos de exposição ao ácido sulfúrico e excitadas com energias de laser de (a) de 2,54 e (b) 2,41 eV.

6 Estudo de nanocabos de selênio-carbono

Neste capítulo discutiremos as propriedades vibracionais e estruturais de um novo sistema híbrido do tipo “core-shell” (nanocabos de selênio-carbono) consistindo de cabos coaxiais de nanotubos de carbono envolvidos por uma casca de selênio na forma trigonal. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia Raman ressonante e espectroscopia de fotoelétrons excitados de raios-X. Este novo sistema tem potencial para ser usado em dispositivos que combinem as propriedades fotônicas dos nanofios de selênio com as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono.

6.1 Introdução

Sistemas unidimensionais tais como nanofios, nanobastões e nanotubos são considerados blocos de construção (“building blocks”) para a nanotecnologia (113–115) e ultimamente estão sendo intensamente estudados. A unidimensionalidade destes sistemas faz com que estes materiais apresentem fortes efeitos de confinamento quântico bem como novos fenômenos e propriedades físicas restritos apenas a esses tipos de sistemas. As propriedades óticas e eletrônicas desses materiais são fortemente dependentes do tamanho e da morfologia e estas podem ser modificadas e controladas usando nanoarquiteturas híbridas tais como cabos co-axiais feitos de diferentes materiais (116).

Neste capítulo, discutimos um novo sistema híbrido constituído de carbono (nanotubo) com uma casca cilíndrica de selênio como mostrado na Figura 57. O selênio é bem conhecido por apresentar uma variedade de propriedades químicas e semicondutoras com diversas aplicações já estabelecidas em dispositivos eletrônicos (117). Nanofios de selênio e nanotubos de carbono são dois materiais estratégicos para aplicações em nanotecnologia. Nanofios de selênio têm sido sugerido como materiais importantes para aplicações no

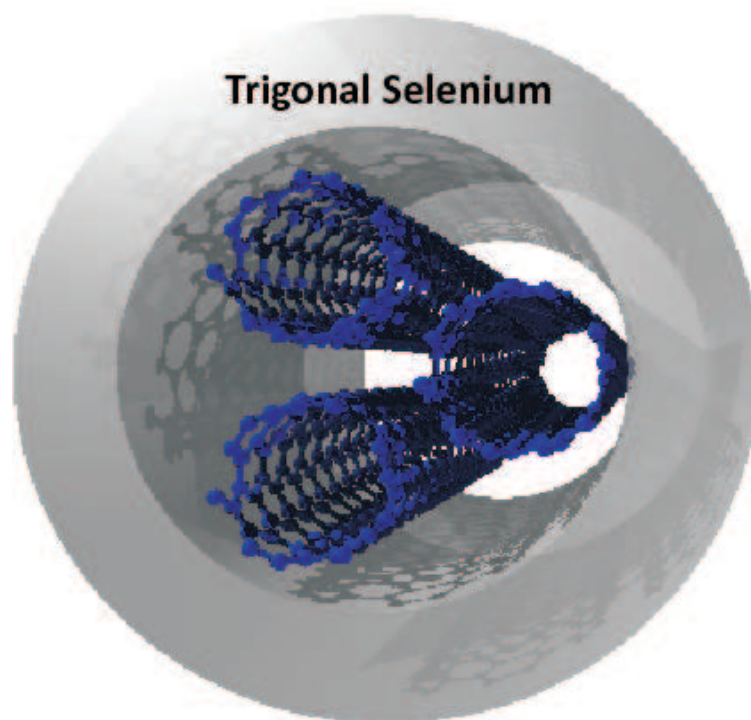


Figura 57: Ilustração esquemática dos nanocabos de selênio-carbono estudados neste trabalho.

campo da fotônica devido estes apresentarem uma elevada fotocondutividade (118–120). Por outro lado, os nanotubos de carbono apresentam propriedades eletrônicas e óticas peculiares. Por esta razão este novo sistema híbrido tem potencial para ser usado em dispositivos com interface entre materiais com propriedades eletrônicas e fotônicas. Além disso, é possível explorar a reatividade química do selênio frente a inúmeras espécies que podem ser potencialmente modificadas para sintetizar outros materiais funcionais, tais como Ag_2Se , ZnSe e Cd_2Se (121). Portanto, os nanocabos de selênio carbono podem ser usados como uma plataforma para preparar nanotubos de carbono decorados com pontos quânticos semicondutores.

6.2 Síntese dos nanocabos de selênio-carbono

A síntese desses sistemas foi realizada no grupo do Prof. Oscar E. D. Rodrigues na UNIFRA em Santa Maria no Rio Grande do Sul. A preparação dos nanocabos de selênio-carbono usam processos reacionais envolvendo o composto Butil-Lítio (Bu-Li). Este composto têm como função gerar uma carga negativa na parede do tubo adicionando um grupo butil ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) (ver ilustração na Figura 59). Este carbono com a

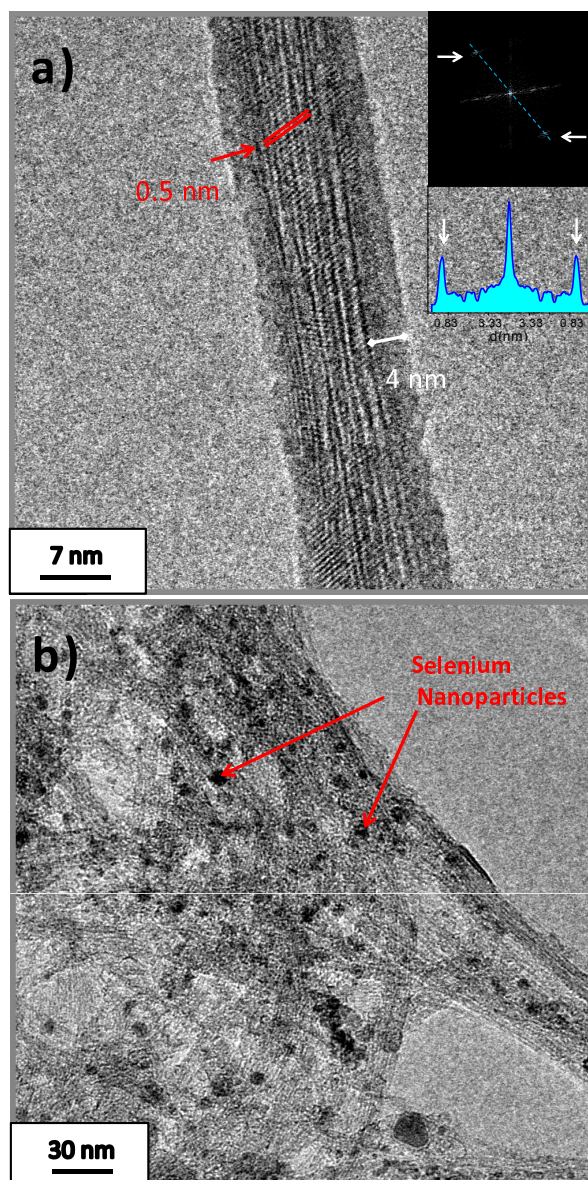


Figura 58: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos (a) nanocabos de selênio-carbono e das (b) nanopartículas ancoradas nos nanotubos (resíduo).

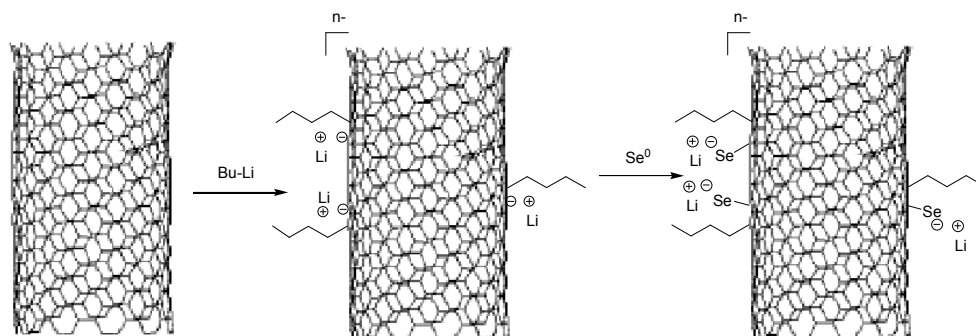


Figura 59: Ilustração esquemática do processo de formação dos nanocabos de selênio-carbono.

carga negativa é que irá atacar o selênio posteriormente, formando a ligação química Se-C (nanotubo)-Selênio. No passo seguinte, temos a formação das ligações Se-Se, através da oxidação do selênio ligado ao nanotubo (Figura 59).

Os nanotubos de carbono utilizados na preparação dos nanocabos de selênio são feixes de nanotubos do tipo HiPCo (122). Nanotubos de carbono do tipo HiPCo têm sido intensamente estudado, e suas propriedades, tais como a distribuição de diâmetro e as energias das transições eletrônicas, são bem conhecidas (123). Considerando que os átomos de carbono e de selênio têm a mesma eletronegatividade (2,25 na escala de Pauling), eles não devem interagir muito fortemente entre si. Por esta razão, para promover a interação entre os feixes de nanotubos de carbono e o elemento selênio, os nanotubos (HiPCo) de alta pureza foram dispersos (20 mg- 1,6 mmol de carbono em “pellets”) em THF (Tetrahydrofuran - 10mL) em dois frascos sob uma atmosfera de argônio. O sistema foi sonificado por 30 minutos e depois que o n-Butil Lítio foi acrescentado na solução (1,6 Mol em hexan -1,6 mmol; 1 mL). O processo de sonicação continuou por mais duas horas. Depois, selênio elementar (0,126g; 1,6 mmol) foi acrescentado na mistura e sonificado novamente por mais 3 horas. Em seguida, removeu-se a atmosfera de argônio e o oxigênio foi borbulhado dentro do sistema sem a presença de luz. O produto final foi filtrado em uma membrana de teflon e secado em vácuo. Parte da amostra HiPCo não pôde ser dispersada durante o proceso e permaneceu dentro do balão na forma de bolinhas (grãos), com a mesma textura da amostra original. Este material, chamado de resíduo, é composto de nanotubos HiPCO que não foram completamente convertidos em nanocabos de selênio carbono, como discutiremos a seguir.

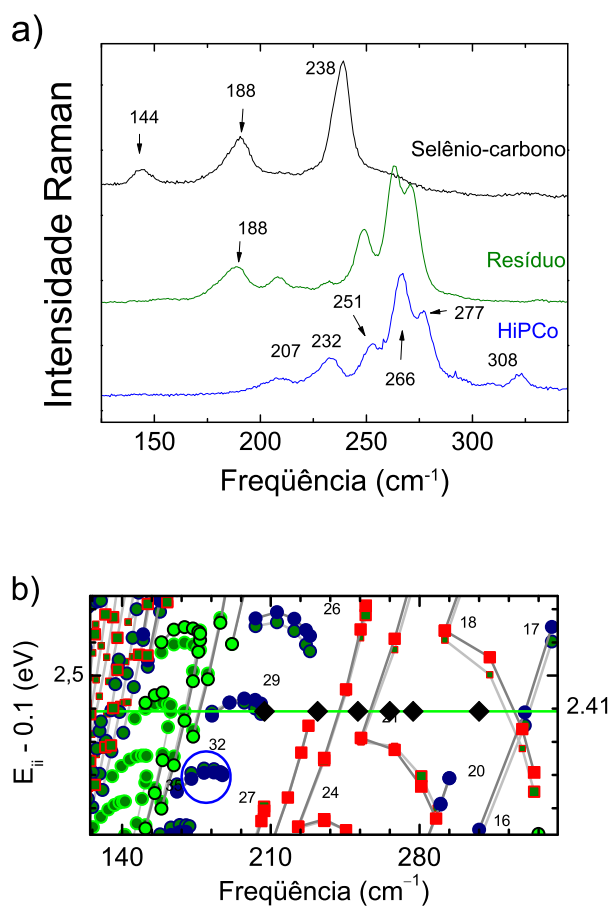


Figura 60: (a) Espectros Raman dos modos radiais de respiração para as amostras HiPCo, selênio-carbono e resíduo. (b) Gráfico de Kataura para uma energia de excitação de 2,41 eV . O círculo em azul destaca a família $2n + m = 32$ do pico em 188 cm^{-1} corresponde às contribuições dos nanotubos semicondutores.

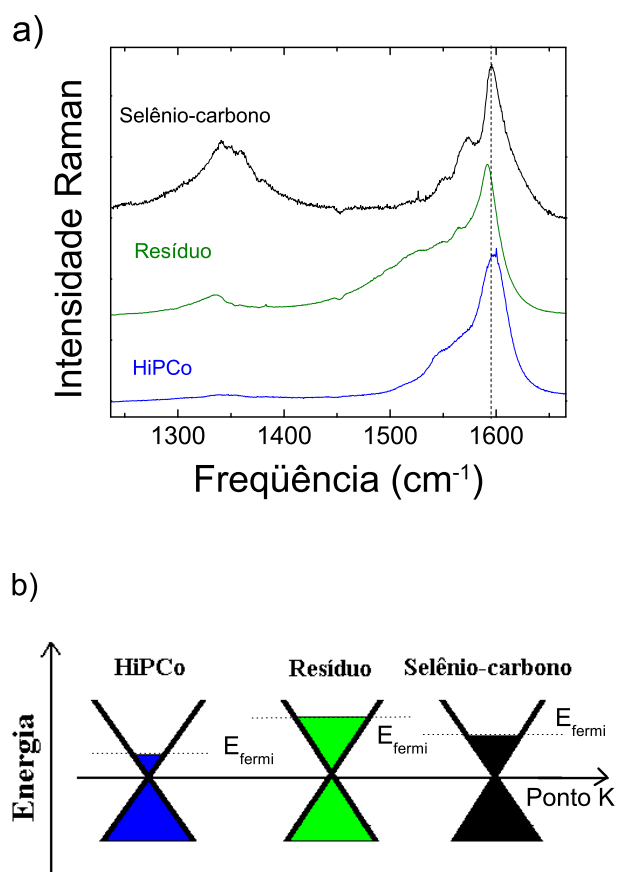


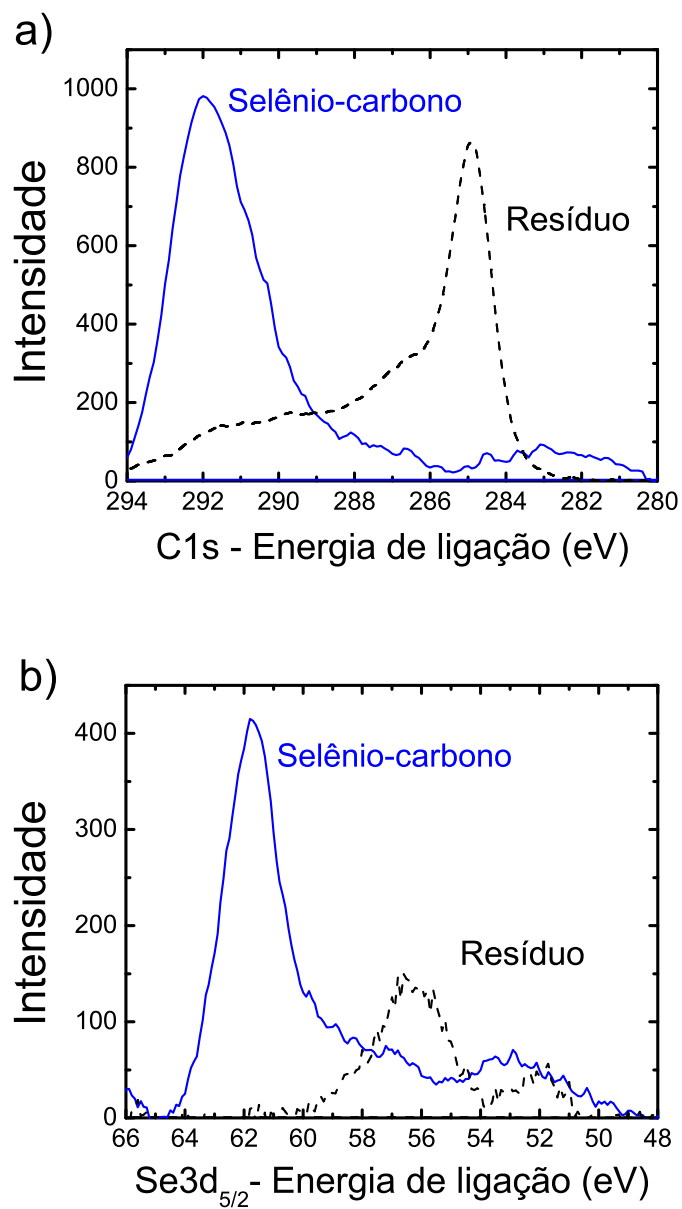
Figura 61: (a) Espectros Raman das bandas (D e G) para as amostras de nanotubos HiPCo(pura), selênio-carbono e resíduo. As medidas foram realizadas com uma energia de excitação de 2,41 eV. (b) Representação esquemática do processo de transferência de carga nos sistemas estudados em relação ao nível de Fermi, onde E_{fermi} é a energia de Fermi.

6.3 Resultados

O tratamento químico dos nanotubos de carbono com lítio orgânico é conhecido por criar cargas (negativas) nas paredes dos nanotubos de carbono (124). Estas espécies de cargas (aniônicas) são capazes de reagir com o selênio elementar em uma atmosfera inerte, podendo promover a redução de selênio em ânions de selenolatos. Os íons de selenolatos são oxidados de forma a promover as ligações entre os átomos de selênio, levando a formação das ligações Se-Se, criando as nanoestruturas (nanofio de Se) ao redor dos tubos. Neste caso os nanotubos de carbono funcionam como template para a formação dos nanocabos de selênio-carbono.

O crescimento dos nanocabos de selênio-carbono são confirmados pelas imagens dos nanotubos em feixes usando microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HR-TEM). A Figura 58 mostra imagens de nanotubos de carbono em feixes cobertos por uma camada de selênio cristalino. A presença da estrutura cristalina de selênio pode ser vista nas imagens de HRTEM pelos espaçamentos entre as franjas que apresentam a mesma distância (Linhas vermelhas em destaque na Figura 58). As distâncias entre as franjas são de aproximadamente 0,5 nm e correspondem exatamente à direção [001] do selênio na estrutura trigonal (119). Uma outra confirmação da cristalinidade da estrutura trigonal do selênio pode ser observada na Figura 58 (parte superior) que mostra a Transformada Rápida de Fourier (FFT) destas imagens e o perfil da intensidade ao longo da direção perpendicular às franjas. As setas em branco destacam a periodicidade das franjas. A intensidade e largura destes picos sugerem que a estrutura cristalina de selênio com estrutura trigonal cobre os nanotubos de carbono em feixes com um comprimento da ordem de 60nm. Imagens similares (não mostradas aqui) foram obtidas em toda a amostra revelando a regularidade do sistema obtido. As imagens de TEM da Figura 58-b das amostras de resíduo mostram que nenhuma estrutura cristalina de selênio foi encontrada cobrindo os nanotubos de carbono. Podemos observar uma pequena quantidade de nanopartículas de selênio ancoradas nos nanotubos de carbono. Este resultado é consistente com a textura da amostra resíduo que é similar da amostra de nanotubos HiPCo.

Para confirmar a síntese dos nanocabos de selênio carbono, como também para compreender o processo de interação entre os feixes de nanotubos de carbono e a casca de selênio, utilizamos também as técnicas de espectroscopia Raman ressonante e a espectroscopia de fotoelétrons excitados de raios-X nas amostras resíduo e de nanocabo (selênio-nanotubo).

Figura 62: Espectros de XPS dos orbitais (a) C1s e (b) Se3d_{5/2}.

Os espectros Raman dos modos radiais de respiração da amostra HiPCo (linha azul), da amostra resíduo (linha verde) e da amostra de selênio-nanotubo (linha preta) foram obtidos usando uma excitação de 2,41 eV e estão mostrados na Figura 60-a. Para a amostra de selênio-carbono apenas 3 picos foram observados nesta região de frequência. Os picos localizados em 144 e 238 cm^{-1} correspondem aos picos Raman da casca de selênio corroborando os resultados obtidos por TEM (118, 125). O pico em 188 cm^{-1} corresponde às contribuições dos nanotubos semicondutores da família $2n + m = 29$. Para a amostra pura de HiPCo (linha azul), a maioria dos picos (RBM) é relativa aos nanotubos metálicos da família $2n + m = 21$ e 24, com exceção do pico em 308 cm^{-1} que é relatado na literatura como um tubo metálico (7,4) ou semicondutor (6,5). Uma determinação similar foi previamente discutida na literatura para nanotubos de paredes internas dos sistemas DWNTs com aproximadamente o mesmo intervalo de frequência dos modos RBM e medidos com uma energia de excitação de 2,33 eV (108). A diferença entre os espectros do RBM da amostra pura de HiPCo e dos nanotubos de carbono encapsulados por uma casca cilíndrica de selênio, indica que a interação dos nanotubos com o selênio causa um aumento de aproximadamente 100 meV nas energias das transições eletrônicas dos SWNTs. Este aumento faz com que os nanotubos de carbono das famílias 21 e 24 não estejam mais em ressonância, enquanto que os nanotubos da família 29 entram em ressonância. Este resultado está de acordo com a interpretação do modo em 308 cm^{-1} , originado dos nanotubos (6,5) para os quais a energia de transição E_{22}^S está próxima da energia de transição E_{11}^M para os nanotubos das famílias 21 e 24, que ficam fora de ressonância quando as energias são afetadas por um aumento de 100 meV causado pelo Bu-Li e pelo tratamento com o selênio.

O espectro Raman da amostra resíduo (linha verde) mostra aspectos dos modos de respiração (RBM) que estão também presentes tanto na amostra original HiPCo (picos entre 200 e 300 cm^{-1}) como na amostra do selênio-carbono (pico em 188 cm^{-1}). Os picos entre 200 e 300 cm^{-1} no espectro Raman da amostra resíduo são afetados por uma diminuição em suas frequência de 3 cm^{-1} quando comparado com a amostra original, sugerindo uma transferência de carga (negativa) devido ao tratamento com o Bu-Li. Esta interação pode ter causado uma diminuição nas frequências dos modos RBM sem afetar de forma significativa as energias das transições eletrônicas dos nanotubos metálicos. Por outro lado, o pico em 308 cm^{-1} que foi observado na amostra original, não aparece na amostra resíduo, indicando que os nanotubos com pequenos diâmetros são afetados pelo tratamento do Bu-Li. Da mesma forma, o pico localizado em 188 cm^{-1} , que é observado também na amostra de selênio-carbono indica que as energias das transições eletrônicas

de alguns nanotubos foram modificadas pelo tratamento e que os nanotubos da família 32 entram em ressonância. A presença destes picos sugere que a amostra de resíduo é altamente não uniforme, contendo tanto nanotubos que foram afetados pelo tratamento do Bu-Li, como também nanotubos que foram afetados pela presença do selênio. Este resultado está de acordo com as imagens de TEM da amostra resíduo (veja Figura- 58(b)), onde uma pequena quantidade de nanopartículas de selênio pode ser observada. Nós atribuímos que o pico em 188 cm^{-1} tem origem na interação dos nanotubos em feixes com as nanopartículas de selênio, enquanto que os picos entre 200 e 300 cm^{-1} correspondem aos feixes de nanotubos livres do selênio, sendo afetado apenas pelo tratamento do Bu-Li. Esse resultado sugere que os nanotubos semicondutores são bastante afetados pela presença de partículas de selênio.

O espectro Raman da banda G da amostra original dos nanotubos HiPCo, selênio-carbono nanocabos e da amostra resíduo estão mostrados na Figura 61-a. Podemos observar que a frequência da banda G^+ (pico de maior intensidade) aparece em 1597 cm^{-1} na amostra original e é afetada por um abaixamento de frequência para 1592 cm^{-1} na amostra resíduo. Este deslocamento para o vermelho implica que a carga (negativa) está sendo transferida dos átomos de lítio (do Bu-Li) para os feixes de nanotubos de carbono. No caso de nanocabos selênio-carbono, a banda G^+ aumenta de frequência para 1595 cm^{-1} , quando comparada com a amostra pura de HiPCo, sugerindo que parte da carga (negativa) que foi transferida para os nanotubos de carbono é redirecionada para os átomos de selênio. Este resultado indica que o Lítio está agindo como um escudo, intermediando a interação entre os nanotubos de carbono e a casca de selênio. Para evidenciar este comportamento, uma linha vertical tracejada foi incluída na Figura 61-a na frequência da banda G das amostras de selênio-carbono. Nota-se que o pico de maior intensidade da banda G da amostra resíduo aparece abaixo desta linha. Outra observação importante na interpretação destes resultados é o fato de que na amostra resíduo, a banda G apresenta uma cauda mais alongada para a região de mais baixa frequência do espectro Raman, que é característica dos nanotubos metálicos. O aumento desta cauda na amostra resíduo comparado com a amostra original pode estar associado com a transferência de carga dos átomos de Li para os nanotubos de carbono e o subsequente “quenching” desta cauda metálica nos nanocabos de selênio-carbono pode ser compreendido pelo redirecionamento das cargas para as cascas de selênio ou pelo fato de que os nanotubos semicondutores interagem mais fortemente com o selênio. A Figura 61-b mostra uma representação esquemática do processo de transferência de carga em relação ao nível de Fermi para as amostras estudadas.

A banda D, que está sempre ausente ou com intensidade muito pequena no espectro Raman da amostra original é muito fraca na amostra resíduo e tem um aumento significativo em sua intensidade na amostra selênio-carbono. No entanto, as imagens de HRTEM (veja figura 58a) da amostra selênio-carbono mostra que as paredes dos nanotubos de carbono não foram afetadas de forma dramática pelas reações utilizadas. A intensidade relativa da banda D (razão I_D/I_G é de aproximadamente 0,8) pode estar associada com a presença de carbono amorfo em torno dos nanocabos de selênio-carbono. Para validar esta interpretação, realizamos medidas de XPS das amostras de nanocabos de selênio-carbono. A técnica de XPS investiga as propriedades da superfície de materiais, e desta forma a contribuição de materiais carbonáceos com o lado externo da casca de selênio trigonal pode ser observada. Os espectros de XPS das Figuras 62(a e b) mostram as energias de ligação dos orbitais C1s, Se $d_{5/2}$, respectivamente. A ausência de um pico próximo de 285 eV para o orbital C1s (que é característica da ligação C=C) indica que o espectro (C1s) é originado da oxidação de carbono amorfo cobrindo a superfície dos nanocabos de selênio-carbono. Podemos observar na Figura 62(b) que o pico da energia de ligação para o orbital Se $3d_{5/2}$ mostrado acima em aproximadamente 61 eV é característica de óxido de selênio. Este resultado indica também que existe uma camada de óxido de selênio cobrindo os nanocabos de selênio-carbono juntamente com carbono amorfo. A alta intensidade Raman da banda D tem contribuições de carbono amorfo que cobre os nanocabos, o que é consistente com as medidas de XPS.

7 *Conclusões e perspectivas*

Neste trabalho estudamos o processo de síntese e caracterização de nanotubos de carbono puros e funcionalizados por diferentes metodologias e espécies químicas.

Utilizamos o método de deposição química a partir da fase vapor (CVD) para a síntese dos nanotubos de carbono de parede simples e múltiplas. A primeira contribuição é de caráter institucional, onde implantamos a infraestrutura básica para o crescimento de nanotubos de carbono no grupo de pesquisa. Mostramos que durante o processo de crescimento os nanotubos de carbono de parede simples têm uma distribuição de diâmetros fortemente afetada pelo tempo de exposição dos catalisadores ao gás hidrogênio e pelo tempo de duração do experimento. As medidas de análise térmica mostraram que os nanotubos sintetizados apresentam estabilidade térmica superior a de alguns nanotubos disponíveis no mercado.

Estudamos os efeitos da implantação de íons de carbono (C^+) e de silício (Si^+) em nanotubos de carbono de parede dupla, variando a densidade de íons de 1 a $100 \times (10^{13} \text{ ions/cm}^2)$. Os modos radiais de respiração (RBM) para os nanotubos de carbono externos, tanto de caráter semicondutor quanto metálico, tendem a desaparecer primeiro do que os nanotubos internos. Os nanotubos internos estão protegidos pelos nanotubos externos e portanto sofrem menos danos em suas paredes frente ao feixe de íons, facilitando o processo de reconstrução dos defeitos formados pelo bombardeio. Os espectros Raman para as banda D e G mostraram que a implantação de íons de silício (Si^+) induzem uma maior criação de defeitos nas paredes dos tubos quando comparada com a implantação com íons de carbono (C^+). Esse resultado é relacionado com o tamanho do raio iônico que é maior para o Si^+ . O deslocamento da posição da banda G também acontece de forma diferente, embora ambos se desloquem para a região de mais baixa frequência. Este deslocamento é interpretado como sendo devido ao enfraquecimento das constantes de força, advindo dos efeitos da implantação. Para altas dosagens de implantação de íons de silício ou carbono os nanotubos de carbono são completamente deformados e os espectros Raman apresentam aspecto de grafite altamente desordenado. A razão I_D/I_G é

usada para monitorar a concentração de íons na qual ocorre a mudança do sistema com hibridação sp^2 para o sistema com características de sistema com hibridação sp^3 .

Investigamos também os efeitos da dopagem com ácido sulfúrico em função do tempo de exposição nas amostras de nanotubos de parede simples e duplas usando duas energias de excitação para os espectros Raman ressonantes. Os nanotubos de carbono de parede simples comportam-se como doadores de carga na presença da molécula de ácido sulfúrico, provocando deslocamento da banda G para a região de mais alta frequência. A mudança no perfil BWF da banda G é consistente com o deslocamento dos nível de Fermi do ponto K , diminuído os efeitos da anomalia de Kohn. Já os nanotubos de parede dupla apresentaram um comportamento oposto em relação ao deslocamento de frequência. Este deslocamento foi associado a uma redistribuição de carga do tubo na parede interna devido à interação entre os tubos interno e externo.

Descrevemos também o processo de síntese de um novo sistema híbrido, os nanocabos de selênio-carbono, e caracterizamos de forma detalhada pelas técnicas de TEM, XPS e Espectroscopia Raman ressonante. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que este sistema é constituído de nanotubos de carbono (em pequenos feixes) envolvidos por uma casca cilíndrica de selênio cristalizado na estrutura trigonal. Este tipo de sistema híbrido é interessante porque podemos observar o espectro Raman dos nanotubos de carbono e também da casca de Se que recobre os tubos permitindo obter informações de ambos os sistemas em uma mesma medida. Os nanotubos de carbono tiveram as energias das transições aumentadas de 100 meV de forma que os nanotubos semicondutores passaram a ser ressonantes no espectro. Esse resultado e a supressão do sinal Raman dos tubos metálicos nos leva a concluir que o Se tem preferência para recobrir os tubos semicondutores. Os picos na região do RBM da amostra resíduo são afetados por uma diminuição em suas frequência de 3 cm^{-1} quando comparado com a amostra original, sugerindo uma transferência de carga (negativa) devido ao tratamento com o Bu-Li. Este resultado pode ser melhor compreendido pelo deslocamento da banda G, que é de 7 cm^{-1} e apresenta um perfil de nanotubos metálicos.

O nosso trabalho abre algumas perspectivas para futuras investigações. Quanto ao processo de implantação de íons de silício, temos como propósito a realização de um experimento onde os nanotubos de carbono estejam inicialmente carregados (negativamente) visando a promoção de uma ligação de C-Si e assim estudarmos esse tipo de funcionalização covalente e seus efeitos nas propriedades estruturais e eletrônicas destes sistemas.

Um outro ponto a ser investigado é processo de dopagem com H_2SO_4 em nanotubos

de carbono de dupla parede tendo como camadas externa apenas nanotubos semicondutores ou nanotubos metálicos. Esse estudo possibilitará um aprofundamento maior do entendimento do processo de transferência de carga entre os tubos internos e externos do sistema DWNTs.

Para os nanocabos de selênio e carbono duas linhas principais estão abertas e poderão fornecer resultados relevantes para a área de pesquisa em nanotubos funcionalizados. Uma linha consiste em explorar a química do selênio, que permitirá a síntese de nanotubos de carbono decorados com outros sistemas funcionais tais como Cd_2Se , ZnSe , entre outros, visando obter outras estruturas tendo como base os nanotubos de carbono decorados com pontos quânticos. Uma segunda linha de pesquisa está direcionada para a obtenção de nanocabos de selênio carbono tendo como núcleo apenas um único nanotubo de carbono envolvido por uma casca de selênio. Tais nanocabos podem ser importantes sistemas para possíveis aplicações em dispositivos com interface entre fotônica e eletrônica.

Referências

- 1 KROTO, H. W. et al. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318, p. 162, 1985.
- 2 S.IIJIMA. Helical microtubes of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, p. 56–58, 1991.
- 3 MONTHIOUX, M.; KUZNETSOV, V. L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, v. 44, p. 1621, 2006.
- 4 IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter. *Nature(London)*, v. 363, p. 603, 1993.
- 5 BETHUNE, S. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature(London)*, v. 363, p. 605, 1993.
- 6 THESS, A. et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, v. 273, p. 483, 1996.
- 7 SAITO, R. et al. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Appl. Phys. Lett.*, v. 60, p. 2201–2206, 1992.
- 8 MINTMIRE, J. W.; DUNLAP, B. I.; WHITE, C. T. Are fullerene tubules metallic? *Phys. Rev. Lett.*, v. 68, p. 631–634, 1992.
- 9 HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.*, v. 68, p. 1579–1581, 1992.
- 10 SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Physical properties of carbon nanotubes. *Imperial college press, London*, 1998.
- 11 DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. *Academic Press New Work*, p. 1, 1996.
- 12 FRANK, S. et al. Carbon nanotube quantum resistors. *Science*, v. 280, p. 1744, 1998.
- 13 DILLON, A. C. et al. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, v. 386, p. 377, 1997.
- 14 CHEN, P. et al. High H_2 uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures. *Science*, v. 285, p. 91, 1999.
- 15 LIU, C. et al. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. *Science*, v. 286, p. 1127, 1999.
- 16 HAFNER, J. H.; CHEUNG, C. L.; LIEBER, C. M. Growth of nanotubes for probe microscopy tips. *Nature*, v. 398, p. 761, 1999.

- 17 RINZLER, A. G. et al. Unraveling nanotubes: Field emission from an atomic wire. *Science*, v. 269, p. 1550, 1995.
- 18 SAITO, Y.; AL. et. Field emission patterns from single-walled carbon nanotubes. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 36, p. L1340, 1997.
- 19 HATA, K. et al. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes. *Science*, v. 306, n. 5700, p. 1362–1364, 2004.
- 20 TERRONES, M. et al. Doped carbon nanotubes: Synthesis, characterization and applications. in carbon nanotubes: New topics in the synthesis, structure, properties and applications. *Eds. Springer Verlag: Berlin*, 2007.
- 21 RAO, A. M. et al. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering. *Nature*, v. 388, p. 257, 1997.
- 22 LEE, R. S. et al. Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br. *Nature*, v. 388, p. 255, 1997.
- 23 KRASHENINKOV, A. V.; BANHART, F. Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams. *Nature material*, v. 6, p. 723, 2007.
- 24 MEUNIER, V.; HENRARD, L.; LAMBIN, P. Energetics of bent carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 57, p. 2586, 1998.
- 25 HAN, J. et al. Observation and modeling of single-wall carbon nanotube bend junctions. *Phys. Rev. B*, v. 57, p. 14983, 1998.
- 26 MENON, M.; SRIVASTAVA, D. Carbon nanotube “T junctions”: Nanoscale metal-semiconductor-metal contact devices. *Phys. Rev. Lett.*, v. 79, p. 4453, 1997.
- 27 GUPTA, S.; PATEL, R. J.; GIEDD, R. E. Electron beam-induced surface modification and nano-engineering of carbon nanotubes: Single-walled and multiwalled. *J. Mater. Res.*, v. 21, n. 12, p. 3109, 2006.
- 28 PREGLER, S. K.; SINNOTT, S. B. Molecular dynamics simulations of electron and ion beam irradiation of multiwalled carbon nanotubes: The effects on failure by inner tube sliding. *Phys. Rev. B*, v. 73, n. 224106, 2006.
- 29 PARK, J. W. et al. Effects of artificial defects on the electrical transport of single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, v. 80, p. 133, 2002.
- 30 ODOM, T. W. et al. Structure and electronic properties of carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, v. 104, p. 2794–2809, 2000.
- 31 GRÜNEIS, A. Resonance raman spectroscopy of single wall carbon nanotubes. *PhD Thesis Tohoku University*, 2004.
- 32 DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Physics of carbon nanotubes. *Carbon*, v. 33, p. 883, 1995.
- 33 WILDOER, J. W. G. et al. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, v. 391, n. 1, p. 59–62, 1998.

- 34 REICH, R.; THOMSEN, C.; MAULTZSCH, J. Carbon nanotubes; basic concepts and physical properties. 2004.
- 35 DRESSELHAUS, M. S. et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, v. 409, p. 47–99, 2005.
- 36 BARROS, E. B. Propriedades das espumas gráficas e dos nanotubos de carbono. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Ceará, p. 1, 2006.
- 37 DAMNJANOVIC, M. et al. Full symmetry, optical activity, and potentials of single-wall and multiwall nanotubes. *Physical Review B*, v. 60,(4), p. 2728–2739, 1999.
- 38 DAMNJANOVIC, M.; VUKOVIC, T.; MILOSEVIC, I. Modified group projectors: tight-binding method. *J. Phys. A: Math. Gen.*, v. 33, p. 6561, 2000.
- 39 ALON, O. E. Number of Raman- and infrared-active vibrations in single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 63, p. 201403, 2001.
- 40 ALON, O. E. From spatial symmetry to vibrational spectroscopy of single-walled nanotubes. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 15, p. 2489, 2003.
- 41 BARROS, E. B. et al. Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. *Physics Reports*, v. 431, n. 6, p. 261–302, 2006.
- 42 JISHI, R. A. et al. Phonon modes in carbon nanotubes. *Chem. Phys. Letters*, v. 209, p. 77, 1993.
- 43 KURTI, J.; KRESSE, G.; KUZMANY, H. First-principles calculations of the radial breathing mode of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 58, p. R8869, 1998.
- 44 JORIO, A. et al. Structural (n, m) determination of isolated single wall carbon nanotubes by resonant raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, v. 86, p. 1118–1121, 2001.
- 45 RICHTER, E.; SUBBASWAMY, K. R. Theory of size-dependent resonance Raman scattering from carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, v. 79, n. 14, p. 2738–2741, 1997.
- 46 JORIO, A. et al. Resonance Raman spectroscopy (n, m) -dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 71, p. 075401, 2005.
- 47 TUINSTRA, F.; KOENING, J. L. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.*, v. 53, p. 1126, 1970.
- 48 THOMSEN, C.; REICH, R. Double resonant raman scattering in graphite. *Physical Rev. Lett.*, v. 85, p. 5214, 2000.
- 49 DRESSELHAUS, M. S.; EKLUND, P. C. Phonons in carbon nanotubes. *Adv. Physics*, v. 49, p. 705, 2000.
- 50 RAO, A. M. et al. Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes. *Science*, v. 275, p. 187, 1997.
- 51 BROWN, S. D. M. et al. Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential g-band feature of metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 63, p. 155414, 2001.

- 52 JORIO, A. et al. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New Journal of Physics*, v. 5, p. 139.1–139.17, 2003.
- 53 SAMSONIDZE, G. G. et al. Electron-phonon coupling mechanism in two-dimensional graphite and single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 75, n. 15, APR 2007.
- 54 DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Phys.*, v. 30, p. 139, 1981.
- 55 JORIO, A. et al. G-band Raman spectra of isolated single wall carbon nanotubes: diameter and chirality dependence. *Phys. Rev. B*, v. 65, p. 155412, 2002.
- 56 DAENEN, M. et al. The wondrous world of carbon nanotubes. *Eindhoven University of Technology*, 27 February 2003.
- 57 JOURNENTE, C.; BERNIER, P. Production of carbon nanotubes. *Appl. Phys. A*, v. 67, p. 1–9, 1998.
- 58 JUNG, S. H. et al. High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in liquid nitrogen. *Applied Physics A-Materials Science and Processing*, v. 76, p. 285–286, 2003.
- 59 EBBESEN, T. W.; AJAYAN, P. M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, v. 358, p. 220–222, 1992.
- 60 GUO, T. et al. Self assembly of tubular fullerenes. *J. Phys. Chem.*, v. 99, p. 10694, 1995.
- 61 GUO, T. et al. Catalytic growth of single walled nanotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.*, v. 243, p. 49, 1995.
- 62 YAKOBSON, B. I.; SMALLEY, R. Fullerene nanotubes: C-1000000 and beyond. *American Scientist*, v. 85, p. 324, 1997.
- 63 LI, W. Z. et al. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. *Science*, v. 274, p. 1701–1703, 1996.
- 64 REN, Z. F. et al. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. *Science*, v. 282, p. 1105–1107, 1998.
- 65 HUANG, S.; DAI, L.; MAU, A. Controlled fabrication of large-scale aligned carbon nanofiber/nanotube patterns by photolithography (p 1140-1143). *Adv. Mater.*, v. 14, p. 1140–1143, 2002.
- 66 WEI, B. Microfabrication technology: Organized assembly of carbon nanotubes. *Nature*, v. 416, p. 495–496, 2002.
- 67 CHENG, H. et al. Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons. *Chemical Physics Letters*, v. 289, p. 602, 1998.
- 68 RAO, C. N. R. et al. Nanotubes. *Chem Phys Chem*, v. 2, p. 78, 2001.

- 69 THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. Carbon nanotube networks: Sensing of distributed strain and damage for life prediction and self healing. *Adv. Mater.*, v. 18, p. 2837–2841, 2006.
- 70 WANG, X. T.; PADTURE, N. P.; TANAKA, H. Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites. *Nat. Mater.*, v. 3, p. 539–544, 2004.
- 71 FENNIMORE, A. M. et al. Rotational actuators based on carbon nanotubes. *Nature (London)*, v. 424, p. 408–410, 2003.
- 72 CALVERT, P. Nanotube composites: A recipe for strength. *Nature (London)*, v. 399, p. 210–211, 1999.
- 73 LEE, H. J. et al. In situ synthesis of poly(ethylene terephthalate) (pet) in ethylene glycol containing terephthalic acid and functionalized multiwalled carbon nanotubes (mwnts) as an approach to mwnt/pet nanocomposites. *Chem. Mater.*, v. 17, p. 5057–5064, 2005.
- 74 FAGAN, S. B. et al. Electronic properties of Ag and CrO₃ filled single-wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, v. 54, p. 406, 2005.
- 75 CHOI, H. et al. Defects, quasibound states, and quantum conductance in metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, v. 84, p. 2917, 2000.
- 76 ZHANG, Y. et al. Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal tube interaction. *Chem. Phys. Lett.*, v. 331, p. 35, 2000.
- 77 PEDERSON, M. R.; BROUGHTON, J. Q. Nanocapillarity in fullerene tubules. *Phys. Rev. Lett.*, v. 69, p. 2689, 1992.
- 78 AJAYAN, P. M. et al. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature*, v. 362, p. 522, 1993.
- 79 MICKELSON, E. et al. Fluorination of single-wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, v. 296, n. 188, 1998.
- 80 KELLY, K. F. et al. Insight into the mechanism of sidewall functionalization of single-walled nanotubes: an STM study. *Chem. Phys. Lett.*, v. 313, n. 445, 1999.
- 81 YILDIRIM, T.; CIRACI, S. Titanium-decorated carbon nanotubes as a potential high-capacity hydrogen storage medium. *Phys. Rev. Lett.*, v. 94, p. 175501, 2005.
- 82 SOUZA FILHO, A. G. de; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. *Quim. Nova*, v. 30, n. 7, p. 1695–1703, 2007.
- 83 SOUZA FILHO, A. G. et al. Raman spectroscopy for probing chemically physically induced phenomena in carbon nanotubes. *Nanotechnology*, v. 14, p. 1130, 2003.
- 84 DAS, A. et al. Doping in carbon nanotubes probed by Raman and transport measurements. *Physical Review Letters*, v. 99, n. 13, p. 136803, 2007.
- 85 NAKASHIMA, S.; HARIMA, H. Raman investigation of SiC polytypes. *phys. stat. solidi(a)*, v. 162, p. 39, 1997.

- 86 CEZAR, J. C. Estudo por EXAFS de nanopartículas de cobalto imersas em uma matriz de cobre. *Dissertação de Mestrado; UNICAMP, Campinas, SP*, 1998.
- 87 MELO, R. Células e microscopia: princípios básicos e práticas. *Ed. UFJF*, 2002.
- 88 MAZZOLDI, P. Ion beam modification of glass surface properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 120, p. 223, 1990.
- 89 J.F, Z. Ion implantation: Science and technology. *Academic Press, Inc.* Segunda edição, 1988.
- 90 MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. de. Análise térmica de materiais. *i Editora-São Paulo*, v. 1ª edição, 2002.
- 91 KANGA, J. L. et al. Synthesis and growth mechanism of metal filled carbon nanostructures by cvd using ni/y catalyst supported on copper. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 456, p. 290, 2008.
- 92 DE-CHANG et al. Structure and growth of aligned carbon nanotube films by pyrolysis. *Chem. Phys. Lett.*, v. 316, p. 349–355, 2000.
- 93 SOUZA FILHO, A. G. et al. Competing spring constant versus double resonance effects on the properties of dispersive modes in isolated single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 67, p. 035427, 2003.
- 94 FERRARI, A.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Rev. B.*, v. 61, p. 14095, 2001.
- 95 FANTINI, C. et al. Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant Raman spectroscopy: Environment and temperature effects. *Physical Rev. Lett.*, v. 93, p. 147406, 2004.
- 96 BRAR, V. W. et al. Second-order harmonic and combination modes in grafite single-wall carbon nanotube bundles and isolated single-wall carbon nanotubes. *Physical Rev.B.*, v. 66, p. 155418, 2002.
- 97 BARROS, E. B. et al. Charge transfer effects in acid treated single wall carbon nanotubes. *Carbon*, v. 43, p. 2495, 2005.
- 98 SOUZA FILHO, A. G. et al. Selective tuning of the electronic properties of coaxial nanocables through exohedral doping. *Nano Lett.*, v. 7, n. 8, p. 2383, 2007.
- 99 DAI, H. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surf. Sci.*, v. 500, p. 218, 2002.
- 100 BAIERLE, R. J. et al. Electronic and structural properties of silicon-doped carbon nanotubes. *Phys. ReV. B*, v. 64, p. 085413, 2001.
- 101 FAGAN, S. B. et al. Ab initio study of an iron atom interacting with single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 67, p. 20414, 2003.
- 102 SRESELI, O. M. et al. Interaction of fullerene with single-crystal silicon. *Semiconductors*, v. 39, n. 8, p. 983–986, 2005.

- 103 ENDO, M. et al. Coalescence of double-walled carbon nanotubes: Formation of novel carbon bicables. *Nano Lett*, v. 4, p. 1451, 2004.
- 104 SAMSONIDZE, G. G. et al. Family behavior of the optical transition energies in single-wall carbon nanotubes of smaller diameters. *Appl. Phys. Lett.*, v. 85, p. 5703–5705, 2004.
- 105 POPOV, V. N. Curvature effects on the structural, electronic and optical properties of isolated single-walled carbon nanotubes within a symmetry-adapted non-orthogonal tight-binding model. *New J. Phys*, v. 6, p. 17, 2004.
- 106 KNIGHT, D.; W.WHITE. Characterization of diamond films bt Raman-spectroscopy. *J. Matter Res.*, v. 4, p. 385, 1989.
- 107 CANÇADO, L. G. et al. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, v. 88, p. 163106, 2006.
- 108 BARROS, E. B. et al. Raman spectroscopy of double-wall carbon nanotubes treated with H_2SO_4 . *Phys. Rev. B*, v. 76, p. 045425, 2007.
- 109 KIM, Y. A. et al. The possible way to evaluate the purity of double-walled carbon nanotubes over single wall carbon nanotubes by chemical doping. *Chem. Phys. Lett.*, v. 420, p. 377–381, 2006.
- 110 ENDO, M. et al. Buckypaper from coaxial nanotubes. *Nature*, v. 433, p. 476, 2005.
- 111 ZÓLYOMI, V. et al. Semiconductor-to-metal transition of double walled carbon nanotubes induced by inter-shell interaction. *Phys. Status Solidi B*, v. 243, n. 3476, 2006.
- 112 JIANG, J. et al. Exciton-photon, exciton-phonon matrix elements, and resonant Raman intensity of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review*, 75, n. 035405, Jan 2007.
- 113 CUI, Y.; LIEBER, C. M. Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks. *Science*, v. 291, p. 851, 2001.
- 114 GUDIJKSEN, M. S. et al. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. *Nature*, v. 415, p. 617–620, 2002.
- 115 JAVEY, A. et al. Layer-by-layer assembly of nanowires for three-dimensional, multifunctional electronics. *Nano Letters*, v. 7(3), p. 773–777, 2007.
- 116 TIAN, B. et al. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. v. 449(7164), p. 885–888, 2007.
- 117 GATES, B. et al. Synthesis and characterization of uniform nanowires of trigonal selenium. *Advanced Functional Materials*, v. 12(3), p. 219–227, 2002.
- 118 LI, X. et al. Single crystalline trigonal selenium nanotubes and nanowires synthesized by sonochemical process. *Crystal Growth and Design*, v. 5, p. 911, 2005.
- 119 ZHANG, X. et al. Synthesis and characterization of single crystalline selenium nanowire arrays. *Materials Research Bulletin*, v. 41, p. 1729–1734, 2006.

- 120 LIU, P. et al. Photoconductivity of single-crystalline selenium nanotubes. *Nanotechnology*, v. 18, p. 205704, 2007.
- 121 GATES, B. et al. Single-crystalline nanowires of Ag_2Se can be synthesized by templating against nanowires of trigonal se. *Journal of the American Chemical Society*, v. 123(46), p. 11500–11501, 2001.
- 122 NIKOLAEV, P. et al. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chem. Phys. Lett.*, v. 313, p. 91–97, 1999.
- 123 FANTINI, C. et al. Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant Raman spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, v. 93, p. 147406, 2004.
- 124 VISWANATHAN, G. et al. *Journal of the American Physical Society*, v. 125, p. 9248, 2003.
- 125 SONG, J.; ZHU, J.; YU, S. Crystallization and shape evolution of single crystalline selenium nanorods at liquid-liquid interface: From monodisperse amorphous se nanospheres toward se nanorods. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110(47), p. 23790–23795, 2006.