



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

CÉLIO DINIZ RODRIGUES

**ESTUDO DE ÉXCITONS ESCUROS EM NANOTUBOS DE CARBONO USANDO
DOPAGEM: uma abordagem via fotoluminescência**

São Luís
Setembro de 2011

CÉLIO DINIZ RODRIGUES

**ESTUDO DE ÉXCITONS ESCUROS EM NANOTUBOS DE CARBONO USANDO
DOPAGEM: uma abordagem via fotoluminescência**

Dissertação apresentada à Coordenação de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Jerias Alves Batista

São Luís
Setembro de 2011

Rodrigues, Célio Diniz.

Estudo de éxcitons escuros em nanotubos de carbono usando dopagem: uma abordagem via fotoluminescência /Célio Diniz Rodrigues. – São Luís, 2011.

59 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Jerias Alves Batista.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Física, 2011.

1. Nanotubos de carbono. 2. Fotoluminescência. 3. Éxcitons escuros. I. Título.

CDU 538.935:547.15

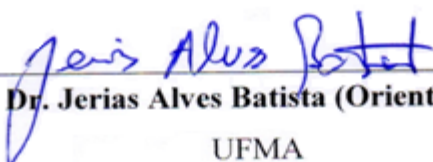
CÉLIO DINIZ RODRIGUES

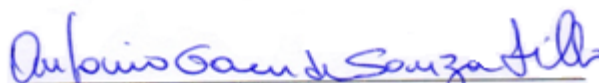
**ESTUDO DE ÉXCITONS ESCUROS EM NANOTUBOS DE CARBONO USANDO
DOPAGEM: uma abordagem via fotoluminescência**

Dissertação apresentada à Coordenação de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de mestre em Física.

Aprovado em 26/09/2011

BANCA EXAMINADORA


Dr. Jerias Alves Batista (Orientador)
UFMA


Dr. Antonio Gomes de Souza Filho
UFC


Dr. Eduardo Moraes Diniz
UFMA

*Dedico este trabalho à Deus, à minha família
e aos meus amigos pela força, compreensão,
apoio e confiança.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar sempre presente em minha vida, pois acredito que existe um tempo de Deus para tudo, pois nada acontece ao acaso. Por Ele está no controle de minha vida guiando os meus passos e permitindo que eu conquiste meus objetivos segundo a vontade do seu coração. “Pois, por amor de ti somos entregues à morte todos os dias, fomos considerados como ovelhas para o matadouro, porém, em todas essas coisas somos mais que vencedores, por meio daquele que mais nos amou e nada poderá separa-nos do amor de Deus, que esta em Cristo Jesus”. (Rm. 8:36-37).

À minha família, minha mãe Maria Dolores, meu pai Luis Macenas e minhas irmãs Greudiana Diniz e Gleudilene Diniz pelo apoio, carinho, amizade, força e compreensão depositadas em mim. Pessoas fundamentais por minha permanência no curso.

Ao Prof. Dr. Jerias Alves Batista, pela orientação, incentivo e pela oportunidade.

À Denise Costa Oliveira, uma pessoa que Deus colocou em minha vida, pelos momentos de incentivo e conselhos, compreensão, carinho e atenção proporcionados nesta etapa de minha vida e principalmente por sua amizade.

À Girlane Castro, pelo companheirismo, pelos momentos em sala de aula e por sua amizade.

Aos meus amigos do mestrado (sala 02), pelos momentos de descontração e companheirismo.

A essas pessoas presentes em minha vida, um muito obrigado e que Deus abençoe ricamente a vida de cada um de vocês.

À Coordenação de Pós-graduação do curso de Física, pelos muitos benefícios concedidos.

Ao estudante de química, Johnny Macedo da UFC, pela ajuda na preparação das amostras e realização dos experimentos.

Aos professores da Universidade Federal do Ceará, Dr. Antonio Gomes de Souza Filho e Dr. Eduardo Bedê Barros, pelas discussões e pela concessão do laboratório para a realização dos experimentos.

À CAPES, pela bolsa concedida.

À FAPEMA, pela bolsa.

*“Porque pela graça sois salvos, mediante a fé;
E isto não vem de vós; é dom de DEUS.”*

Efésios 2:8

ÍNDICE ANALÍTICO

LISTA DE FIGURAS E TABELAS	08
ABSTRACT	10
RESUMO	11
1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Nanotubos de Carbono.....	14
2.2 Estrutura Eletrônica	18
2.3 Densidade de Estados Eletrônicos	22
2.4 Éxcitons	25
2.5 Métodos de Síntese de Nanotubos de Carbono	26
2.5.1 Método de Descarga por Arco Elétrico.....	27
2.5.2 Método de Ablação por Laser	28
2.5.3 Método de Deposição Química por Vapor.....	28
3. MATERIAIS E MÉTODO	31
3.1 Luminescência	31
3.2 Fotoluminescência	31
3.3 Fotoluminescência em Nanotubos	32
3.4 Aparato Experimental	33
3.5 Preparação das Amostras	35
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCURSÕES	37
4.1 Fotoluminescência de SWCNTs Dispersos em SDS.....	37
4.2 de Fotoluminescência de SWCNTs Dispersos em DNA.....	47
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	54
BIBLIOGRAFIA	57

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 01: Ilustração de uma célula unitária de um nanotubo de carbono (6,3)	15
Figura 02: Mostra em (a) a primeira zona de Brillouin do grafeno definido pelo hexágono pontilhado. (b) os três pontos de alta simetria do espaço recíproco do grafeno.....	17
Figura 03: Mostra os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 e as linhas de corte que formam a zona de Brillouin para os nanotubos (4,0), (6,3) e (3,3)	18
Figura 04: Mostra a relação de dispersão de energia para o grafite bidimensional	21
Figura 05: Densidade de estados eletrônicos para nanotubos (DOS), mostrando as singularidades de van Hove	24
Figura 06: Esquema representativo dos éxcitons de Wannier-Mott e de Frenkel.....	26
Figura 07: Representação esquemática do aparato experimental utilizado no método de deposição por arco elétrico para síntese de nanotubo de carbono.	27
Figura 08: Esquema do aparato experimental usado no método de ablação por laser.....	28
Figura 09: Representação esquemática de um sistema típico do método CVD.....	29
Figura 10: Representação da dinâmica do processo de (a), excitação (b), relaxação e (c), recombinação de elétrons em materiais semicondutores.....	32
Figura 11: Diagrama do arranjo experimental usado em Fotoluminescência.....	33
Figura 12: Espectros de emissão de uma lâmpada de xenônio e de uma amostra padrão de vidro, utilizados para a calibração dos monocromadores de excitação e emissão.....	34
Figura 13: Espectrômetro HORIBA Nanolog usado em Fotoluminescência	35
Figura 14: Mapa da luminescência de uma amostra de nanotubos dispersos em SDS.....	37
Tabela 01: Mostra o índice quiral, diâmetros, energia da transição e ângulo quiral dos nanotubos da solução estudada.....	38
Figura 15: Espectro de fotoluminescência para diferentes concentrações de HCl na solução de SDS contendo nanotubos de carbono (amostra I).	39
Figura 16: Sinal de fotoluminescência normalizado em função da concentração de HCl na solução contendo nanotubos de carbono em diferentes regiões do espectro.....	40
Figura 17: Espectro de fotoluminescência para diferentes concentrações da base NaOH na solução de SDS previamente adicionada de 600 μ l de HCl.	41
Figura 18: Sinal de fotoluminescência normalizado em função da concentração de NaOH na solução contendo nanotubos de carbono em diferentes regiões do espectro.....	42
Figura 19: Diâmetro dos nanotubos em função da posição do centro das curvas de	

concentração de HCl (círculos) e NaOH (quadrados)	43
Figura 20: Espectro de fotoluminescência para diferentes concentrações da base NaOH na solução de SDS contendo nanotubos de carbono (amostra II)	44
Figura 21: Sinal de fotoluminescência normalizado em função da concentração da base NaOH em diferentes regiões do espectro	44
Figura 22: Espectro de fotoluminescência para diferentes concentrações de HCl na solução de SDS contendo nanotubos de carbono e 220 µl de NaOH.....	45
Figura 23: a1) Mapa 2D normalizado para amostra de referência; a2) adicionado 600 µl de HCl; a3) adicionado 600 µl de HCl+800 µl de NaOH. Amostra II: b1) amostra de referência; b2) adicionado 800 µl de NaOH; b3) adicionado 800 µl de NaOH +600 µl de HCl	46
Figura 24: Mapa da luminescência de uma amostra de nanotubos dispersos em DNA, mostrando a interpolação de 120 espectros contendo 32.500 pontos cada	47
Figura 25: (a) Espectro de fotoluminescência para diferentes concentrações de NaOH na solução de DNA contendo nanotubos de carbono. Em todas as curvas a excitação foi de 576 nm. (b) Mesmas curvas da figura (a), normalizadas para evidenciar efeitos diferentes sobre os picos	48
Figura 26: Amplitude máxima de fotoluminescência de cada pico para diferentes concentrações da base NaOH na solução de DNA contendo nanotubos de carbono	49
Figura 27: (a) Mostra o espectro do sinal de fotoluminescência dos nanotubos para diferentes concentrações de HCl na solução com DNA. (b) Mesmas curvas da Figura 27 (a), normalizadas para evidenciar efeitos diferentes sobre os picos.....	50
Figura 28: Mapas mostrando os efeitos da adição de NaOH e HCl sobre a fotoluminescência dos nanotubos dispersos em solução de DNA	51
Figura 29: Diagrama esquemático mostrando os estados excitônicos em SWCNTs, onde evidenciamos o éxciton claro e o éxciton escuro de primeira e segunda ordem.	52
Figura 30: Diagrama esquemático mostrando os estados excitônicos em SWCNTs.....	53

ABSTRACT

The low quantum efficiency of photoluminescence observed in semiconducting carbon nanotube has been attributed to the existence of dark excitons. In this work, we performed photoluminescence spectroscopy studies on samples containing practically one type of nanotubes encapsulated by DNA molecules. It was observed the existence of emission peaks (sidebands) at about 137 meV below the E_{11} excitonic transition (exciton bright). In addition, we observed an excitonic peak at 264 meV, about twice the energy of the first dark exciton. It was observed that the addition of both positive and negative charges causes the quenching of luminescence. Measurements in samples containing various types of SWCNTs encapsulated by SDS were done. A striking feature was the quenching of luminescence with addition of positive charges at a rate of -9.7 \AA/nL , while the addition of negative charges promoted the recovery of the luminescence at a much faster rate of $+25.6 \text{ \AA/nL}$. Besides the direct observation of dark excitons, we found that through selective doping it was possible to identify a large enhancement of the dark excitonic emission compared to the bright one. Our goal was to study the influence of the environmental on the photoluminescence of SWCNTs and thus find a way to highlight the dark exciton emission from the bright exciton basement signal.

Keywords: photoluminescence, carbon nanotubes and dark excitons

RESUMO

A baixa eficiência quântica da fotoluminescência observada em nanotubos de carbono semicondutores tem sido atribuída à existência de éxcitons escuros. Neste trabalho, realizamos estudos de espectroscopia de Fotoluminescência em amostra contendo praticamente um tipo de nanotubos encapsulados por moléculas de DNA. Foi observada claramente a existência de picos de emissão (bandas laterais) em aproximadamente 137 meV abaixo da transição excitônica principal E_{11} (nível mais baixo). Além disso, observamos um pico excitônico em 264 meV, aproximadamente o dobro da energia do primeiro éxciton escuro. Foi observado que a adição tanto de cargas positivas quanto negativas causa a supressão da luminescência. Medidas em amostras contendo vários tipos de SWCNTs encapsulados com SDS (dodecil sulfato de sódio) foram realizadas. Uma característica evidente foi a supressão da luminescência com adição de cargas positivas à uma taxa de $-9,7 \text{ \AA/nL}$, enquanto que a adição de cargas negativas promoveu a recuperação da luminescência à uma taxa muito mais rápida, de $+25,6 \text{ \AA/nL}$. Além da observação direta dos éxcitons escuros, observamos que através da dopagem seletiva é possível evidenciar a intensidade dos picos de fotoluminescência dos éxcitons escuros em relação aos éxcitons claros. Nosso objetivo foi estudar as influências do meio sobre as emissões de fotoluminescência em SWCNTs e, portanto, encontrar uma maneira de ressaltar as emissões dos éxcitons escuros em relação às emissões dos éxcitons claros.

Palavras-chave: fotoluminescência, nanotubos de carbono e éxcitons escuros.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem havido um grande interesse da comunidade científica por pesquisas relacionadas a uma forma alotrópica do elemento químico carbono: os nanotubos. Esse interesse se deve às expectativas quanto ao entendimento da fenomenologia física envolvida e pelas aplicações tecnológicas previstas para esse material em escala nanométrica. Esta revolução vem acontecendo desde a verificação experimental de que esse material apresenta comportamentos e propriedades muito diferentes daquelas observadas para os materiais bulk.

Nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas com dimensões nanométricas na direção radial, cujas paredes são formadas apenas por átomos de carbono. A estrutura cilíndrica de um nanotubo possui simetria translacional ao longo de seu eixo e também uma conformação espiralada dos átomos em sua parede, denominada quiralidade. Os nanotubos de carbono são equivalentes a um pedaço de uma folha de grafeno (estrutura planar formada por um arranjo hexagonal de átomos de carbono) enrolada na forma de um tubo, podendo ser formados por várias camadas (*Multi-Wall Carbon Nanotubes - MWCNTs*) ou por apenas uma única camada (*Single-Wall Carbon Nanotubes - SWCNTs*). Embora os nanotubos de paredes múltiplas sejam produzidos mais facilmente, os nanotubos de parede única têm atraído especial atenção por serem mais simples de entender, por apresentarem menos defeitos estruturais e por possuírem propriedades físicas singulares [01].

Nesta dissertação serão apresentados resultados de Espectroscopia de Fotoluminescência em SWCNTs dispersos em surfactante SDS (dodecil sulfato de sódio) e em moléculas de DNA. O objetivo principal é o estudo do efeito da dopagem dos nanotubos sobre a intensidade da luminescência dos éxcitons escuros, com o intuito de torná-los mais evidentes possíveis. A motivação para este estudo veio da necessidade de se entender melhor o papel dos éxcitons escuros como inibidor do fenômeno da luminescência dos nanotubos de carbono. Tomamos como ponto de partida os trabalhos de ZHAO, *et al* [02], KIOWSKI, *et al.* [03] e MURAKAMI, *et al.*[04] onde os mesmos realizaram estudos teóricos e experimentais sobre éxcitons em nanotubos de carbono.

A redação da dissertação está organizada da seguinte forma. No primeiro capítulo será feita uma revisão bibliográfica onde serão apresentados de forma geral conceitos básicos sobre nanotubos de carbono, mostrando suas propriedades físicas e estruturais, estrutura eletrônica e densidade de estados eletrônicos. Também será feita uma descrição sobre éxcitons e alguns métodos de síntese de nanotubos de carbono.

No segundo capítulo será feita uma descrição sobre o método e os materiais utilizados nesta dissertação. Neste capítulo o fenômeno de luminescência é descrito visando entender o comportamento de éxcitons escuros em nanotubos de carbono. Também será feita uma descrição do aparato experimental e das amostras utilizadas.

No terceiro capítulo será feita a descrição e discussão dos resultados experimentais das amostras com nanotubos de carbono dispersos em SDS e em DNA. Neste capítulo ficará claro o motivo pelo qual utilizamos dopagem nas amostras de nanotubos dispersos em SDS e DNA.

No quarto capítulo será feita a conclusão e apresentadas as perspectivas para futuras investigações desconhecidas pelo presente trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta primeira parte será feita uma breve revisão da literatura, evidenciando as propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos de carbono, seus principais métodos de síntese, bem como os alguns conceitos relacionados com a física dos éxcitons.

2.1 Nanotubos de Carbono

Nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas com dimensões nanométricas cujas paredes são formadas por átomos de carbono. A estrutura cilíndrica de um nanotubo possui simetria translacional ao longo de seu eixo e também uma conformação espiralada dos átomos em sua parede, denominada de quiralidade. Os nanotubos de carbono podem ser pensados como uma fatia de uma folha de grafeno (plano formado por átomos de carbono em arranjo hexagonal) enrolada na forma de um tubo, podendo ser formados por várias camadas (*Multi-Wall Carbon Nanotubes - MWCNTs*) ou por apenas uma única camada (*Single-Wall Carbon Nanotubes - SWCNTs*). Embora apresentem estrutura muito simples, os *SWCNTs* têm atraído especial atenção por apresentarem grande razão de aspecto: possuem diâmetros tipicamente menores que 5 nanômetros e comprimentos que alcançam milhares de nanômetros. Além de exibirem propriedades mecânicas extraordinárias, eles possuem alta estabilidade térmica e química, e valor de condutividade térmica jamais observada em qualquer material [01].

A propriedade física mais intrigante dos nanotubos de carbono, entretanto, é a sua condutividade elétrica: eles podem apresentar comportamento metálico ou semicondutor, dependendo unicamente da sua estrutura atômica, ou seja, do diâmetro e da quiralidade. Essas duas características estruturais dependem dos índices inteiros (n, m) que relacionam a forma como uma camada (folha) de grafeno é “enrolada” para formar o tubo [05]. Como consequência da estrutura eletrônica do grafeno advinda da simetria hexagonal, o caráter condutor do nanotubo é determinado pela relação entre os índices n e m . Se a diferença entre estes índices for um múltiplo de 3 o nanotubo é metálico; caso contrário, o nanotubo é um semicondutor. Contudo, esta regra só é válida para nanotubos onde os efeitos de curvatura da parede do nanotubo podem ser desprezados.

Os índices inteiros (n, m) são os coeficientes da decomposição do vetor quiral \vec{C} em termos dos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da rede cristalina da folha de grafeno, ou seja, cada nanotubo é especificado pelo vetor quiral \vec{C} , dado pela expressão:

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (01)$$

A Figura 01 ilustra a célula unitária de um nanotubo (6,3), onde podemos observar o vetor quiral $\vec{C} = 6\vec{a}_1 + 3\vec{a}_2$ que forma um ângulo θ com a direção do vetor unitário \vec{a}_1 (direção zig-zag), chamado ângulo quiral. Este nanotubo é assim descrito pelo par de índices (6,3). O ângulo quiral para nanotubos zig-zag é igual a 0° e para os nanotubos armchair é igual a 30° . Os nanotubos com ângulos entre $0^\circ < \theta < 30^\circ$ são chamados de nanotubos quirais. O módulo do vetor quiral representa o comprimento da circunferência do tubo.

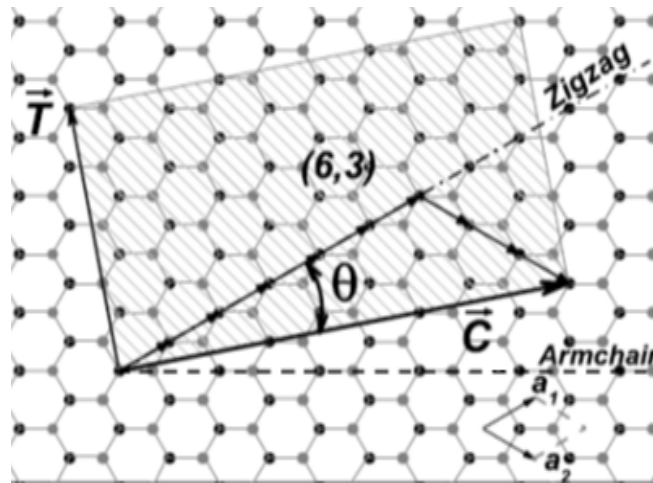


Figura 01: Ilustração de uma célula unitária de um nanotubo de carbono (6,3) definida pelo retângulo hachurado, onde θ é o ângulo quiral, \vec{C} é o vetor quiral e \vec{T} é o vetor de translação [08].

Os diâmetros d_t dos nanotubos são dados em função dos índices inteiros (n, m) e expressos por:

$$d_t = \frac{|\vec{C}|}{\pi} = \frac{a_{c-c}\sqrt{3}}{\pi} (m^2 + n^2 + mn)^{1/2} \quad (02)$$

onde a_{c-c} é a distância entre dois átomos vizinhos. O ângulo quiral θ é expresso por:

$$\tan\theta = \frac{|\vec{a}_1 \times \vec{C}|}{\vec{a}_1 \cdot \vec{C}} = \frac{\sqrt{3m}}{m+2n} \rightarrow \theta = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{3m}}{m+2n} \right] \quad (03)$$

Desta maneira o nanotubo com estrutura dada por (d_t, θ) fica especificado se conhecemos os índices (n, m) . Os nanotubos semicondutores possuem *gap* de energia que varia do visível até o infravermelho próximo, dependendo apenas do seu diâmetro, sendo que a energia do *gap* dos nanotubos apresenta em média uma dependência inversamente proporcional com seu diâmetro, $\langle E_g \rangle \propto \frac{1}{d_t}$.

Para obter a célula unitária do nanotubo de carbono, definimos o vetor translação \vec{T} perpendicular ao vetor quiral \vec{C} , onde o vetor \vec{T} define o tamanho da célula unitária na direção do eixo do nanotubo e é dado pela equação 04:

$$\vec{T} = (t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2) \quad (04)$$

Os índices t_1 e t_2 são relacionados com os índices n e m , respectivamente pelas equações:

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R} \quad t_2 = \frac{2n+m}{d_R} \quad (05)$$

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

A célula unitária do grafeno, Figura 02(a), contém dois átomos de carbono, designados por átomos A e B e é definida pelos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da rede do grafeno no espaço real. Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 podem ser escritos em coordenadas cartesianas como:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a, \frac{a}{2} \right) \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a, -\frac{a}{2} \right) \quad (06)$$

onde $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 1,42\sqrt{3} = 2,45 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede.

Os vetores correspondentes \vec{b}_1 e \vec{b}_2 na rede recíproca são obtidos usando a relação $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ e são escritos em coordenadas cartesianas como:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (07)$$

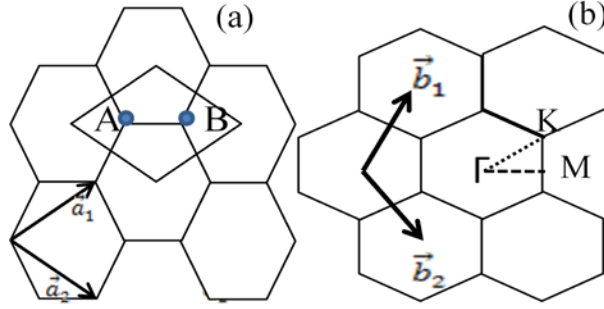


Figura 02: (a) mostra a primeira zona de Brillouin do grafeno definido pelo hexágono pontilhado. (b) são mostrados três pontos de alta simetria no espaço recíproco do grafeno Γ , \mathbf{K} e \mathbf{M} localizados respectivamente no centro, no vértice e no centro da aresta do hexágono.

Uma vez que o vetor translação \vec{T} e o vetor quiral \vec{C} determinam a célula unitária do nanotubo de carbono no espaço real, os correspondentes vetores no espaço recíproco são \vec{K}_1 , na direção da circunferência e \vec{K}_2 , na direção ao longo do eixo do nanotubo. Para obter os vetores que formam a rede recíproca dos nanotubos usamos a relação $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$ onde \vec{R}_i são os vetores da rede direta e \vec{K}_j são os vetores base da rede recíproca. Assim podemos escrever os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 como:

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2) \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2) \quad (08)$$

onde \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores base da rede recíproca do grafeno e N é o número de hexágonos na célula unitária do nanotubo, sendo o seu valor calculado dividindo-se a área da célula unitária do nanotubo pela área de um hexágono, ou seja,

$$N = \frac{|\vec{c} \times \vec{T}|}{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2} \rightarrow N = \frac{2(m^2 + n^2 + mn)}{d_R} \quad (09)$$

Dessa maneira a célula unitária do nanotubo de carbono deve apresentar $2N$ átomos de carbono, pois cada hexágono do grafeno possui dois átomos de carbono. Na Figura 03 mostramos os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 no espaço recíproco da folha de grafeno e as linhas de corte

que formam linhas discretas na zona de Brillouin devido à quantização do vetor de onda \vec{k} na direção da circunferência.

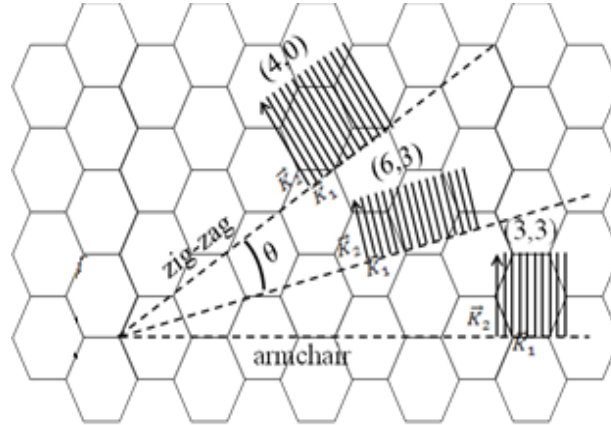


Figura 03: Vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 e as linhas de corte que formam a zona de Brillouin para os nanotubos (6,3), (4,0) e (3,3).

Como podemos observar na Figura 03, a zona de Brillouin dos nanotubos é formada por linhas discretas que representam os vetores permitidos. Quando um desses vetores passa por cima do vértice de um hexágono, ponto \mathbf{K} da rede recíproca do grafeno, o nanotubo é dito metálico, pois as bandas de condução e de valência do grafeno se tocam nesse ponto como veremos adiante. Caso contrário, o nanotubo é dito semicondutor.

2.2 Estrutura Eletrônica

Para obter a expressão para a estrutura eletrônica de nanotubos de carbono devemos primeiramente deduzir a expressão para a estrutura eletrônica do grafeno e em seguida aplicar as condições de contorno que relacionam o dobramento da folha de grafeno com os nanotubos gerados. Para isso usaremos o método das ligações forte (tight binding) para os elétrons π , pois esses elétrons são mais relevantes para o cálculo de estruturas de bandas, já que eles são responsáveis pelas propriedades eletrônicas e ópticas relacionadas a transições de baixa energia, ou seja, envolvem os estados das últimas bandas de valência ocupadas e os estados das primeiras bandas de condução desocupadas. Considerando a simetria translacional da célula unitária na direção dos vetores unitários, temos que as funções de onda para os elétrons na rede devem obedecer ao teorema de Bloch. Existem várias

funções de onda possíveis que satisfazem o teorema de Bloch. A forma mais adequada é a utilização de funções de orbitais atômicos combinadas de forma a satisfazerem o teorema de Bloch:

$$\phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \cdot \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}) \quad (10)$$

onde \vec{R} é o vetor que define a posição do átomo na rede, φ_j representa a autofunção de onda de cada átomo e ϕ_j é a função de onda de uma célula unitária. As autofunções dos elétrons π do grafeno $\Psi_j(\vec{k}, \vec{r})$ podem ser escritas como uma combinação linear das funções de Bloch $\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$.

$$\Psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'=1}^n c_{j'j}(\vec{k}) \phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (11)$$

onde $c_{j'j}(\vec{k})$ são os coeficientes da expansão. Para encontrarmos o j -ésimo autovalor de energia, utilizamos a seguinte relação:

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_j | H | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle} \quad (12)$$

onde H é o operador hamiltoniano do sistema e representa o potencial periódico dado pela estrutura cristalina. Substituindo a expressão (11) na (12) e aplicando o operador hamiltoniano temos:

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\sum_{j'=1}^n \sum_{j''=1}^n c_{j'j}^* c_{j''j} \langle \phi_{j'} | H | \phi_{j''} \rangle}{\sum_{j'=1}^n c_{j'j}^* c_{j'j} \langle \phi_{j'} | \phi_{j'} \rangle} \quad (13)$$

Vamos definir a matriz de transferência \check{H} como sendo $\check{H}_{j'j} = \langle \phi_{j'} | H | \phi_j \rangle$ e a matriz de sobreposição \check{S} como sendo $\check{S}_{j'j} = \langle \phi_{j'} | \phi_j \rangle$. Fazendo algumas manipulações algébricas podemos reduzir essas equações à uma equação de autovalor para um hamiltoniano 2x2. Resolvendo a equação secular $\det[\check{H} - E_j \check{S}] = 0$ obtemos a relação de dispersão dos elétrons aplicando o determinante a cada valor de vetor de onda ao longo das direções que unem o centro da zona de Brillouin aos pontos de alta simetria. Considerando apenas as

interações entre os primeiros vizinhos dos dois átomos da célula unitária do grafeno, escrevemos os elementos de matriz da diagonal principal como

$$\check{H}_{AA} = \langle \phi_A | H | \phi_A \rangle = \check{H}_{BB} = \langle \phi_B | H | \phi_B \rangle = \varepsilon_{2p} \quad (14)$$

sendo ε_{2p} uma constante que representa a energia de ligação dos elétrons do nível 2p. Para os termos fora da diagonal principal devemos considerar só as interações de cada átomo com seus primeiros vizinhos. Por exemplo, considerando um átomo do tipo B, os seus três primeiros vizinhos são os átomos do tipo A localizados em R_1 , R_2 e R_3 , conforme a Figura 02.

$$\check{H}_{BA} = \sum_R e^{ikR_1} \langle \phi_A | H | \phi_B \rangle + e^{ikR_2} \langle \phi_A | H | \phi_B \rangle + e^{ikR_3} \langle \phi_A | H | \phi_B \rangle \quad (15)$$

$$\check{H}_{BA} = t_0 (e^{ikR_1} + e^{ikR_2} + e^{ikR_3}) \rightarrow \check{H}_{BA} = t_0 f(k)$$

sendo $t_0 = \langle \phi_A | H | \phi_B \rangle$ um parâmetro que deve ser ajustado com base em resultados experimentais ou por cálculos de primeiros princípios. Ele representa a energia associada com a transferência de elétrons entre dois átomos vizinhos, induzida pelo potencial cristalino. A função $f(k)$ pode ser escrita em termos de k_x e k_y como sendo:

$$f(k) = (e^{ikR_1} + e^{ikR_2} + e^{ikR_3}) = e^{ik_x \frac{a}{\sqrt{3}}} + 2e^{-ik_x \frac{a}{2\sqrt{3}}} \cos(k_y a/2) \quad (16)$$

Para a matriz de superposição \check{S} , podemos obter os elementos da diagonal principal normalizando as funções orbitais para os elementos da diagonal como: $\check{S}_{AA} = \check{S}_{BB} = 1$ Para os elementos fora da diagonal temos:

$$\check{S}_{AB} = \sum_R e^{ikR_1} \langle \phi_A | \phi_B \rangle + e^{ikR_2} \langle \phi_A | \phi_B \rangle + e^{ikR_3} \langle \phi_A | \phi_B \rangle \quad (17)$$

$$\check{S}_{AB} = s_0 (e^{ikR_1} + e^{ikR_2} + e^{ikR_3}) \rightarrow \check{S}_{AB} = s_0 f(k)$$

onde $s_0 = \langle \phi_A | \phi_B \rangle$ é obtido experimentalmente ou por meio de cálculos de primeiros princípios. Esse parâmetro representa a superposição de dois orbitais, um em cada átomo, dando origem a dois orbitais moleculares, um de menor energia chamado de orbital ligante

(representando a banda de valência no sólido) e o outro com energia maior chamado de orbital antiligante (representando a banda de condução no sólido).

Assumindo que a matriz de superposição e a matriz de transferência sejam hermitianas, podemos escrever as formas explícitas de \tilde{H} e \tilde{S} como sendo:

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & t_0 f(k) \\ t_0 f(k)^* & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix} \quad \tilde{S} = \begin{pmatrix} 1 & s_0 f(k) \\ s_0 f(k)^* & 1 \end{pmatrix} \quad (18)$$

Resolvendo a equação secular $\det[\tilde{H} - E_j \tilde{S}] = 0$ para a equação (18) encontramos a energia dos elétrons no grafeno como sendo:

$$E_g = \frac{\varepsilon_{2p} \mp t_0 \omega(k)}{1 \pm s_0 \omega(k)} \quad (19)$$

onde o sinal + representa a banda de valência (orbital π) e o sinal - representa a banda de condução (orbital π^*) e o parâmetro $\omega(k)$ é dado por:

$$\omega(k) = \sqrt{|f(k)|^2} = \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \quad (20)$$

Na Figura 04 temos uma representação dessa estrutura de bandas para a primeira zona de Brillouin mostrando os pontos de alta simetria. Podemos observar que as bandas de valência e de condução se tocam nos pontos \mathbf{K} , vértices dos hexágonos, onde está localizado o nível de Fermi ou ponto de Dirac.

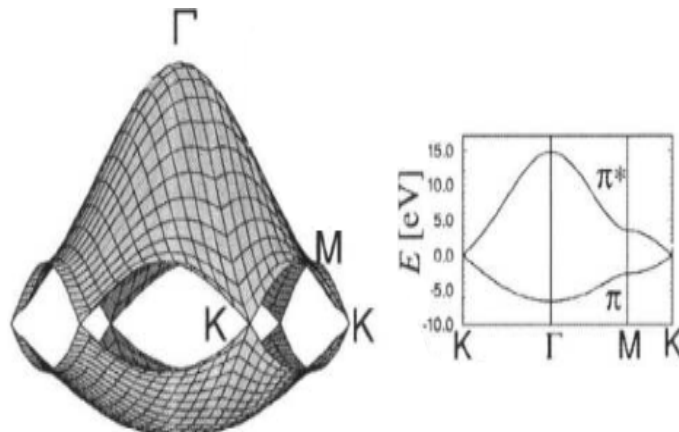


Figura 04: Relação de dispersão de energia para o grafite bidimensional [06].

A estrutura eletrônica do nanotubo pode ser obtida como uma aproximação da estrutura eletrônica do grafeno, considerando a discretização do vetor de onda do nanotubo ao longo da circunferência (\vec{K}_1 da equação 08). Essa discretização se reflete em linhas de corte na rede recíproca do grafeno, como as mostradas na Figura 03. No grafeno, todos os vetores de onda dentro da primeira zona de Brillouin são vetores de onda permitidos. Quando “enrolamos” a fita de grafeno para formar os nanotubos, os vetores de onda permitidos passam a ser representados pelas linhas de corte mostradas na Figura 03, onde o vetor \vec{K}_1 varia de forma contínua ao longo de cada uma das linhas e o vetor \vec{K}_2 varia de forma discreta. O espaçamento entre as linhas de corte é dado pelo módulo do vetor \vec{K}_1 e elas são perpendiculares ao vetor \vec{K}_2 . A energia dos nanotubos pode ser escrita em função dos módulos dos vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 na primeira zona de Brillouin como:

$$E_{nanotubo}(k) = E_g \left(k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + n\vec{K}_1 \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots, N - 1 \quad \text{e} \quad -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \quad (21)$$

A direção e a posição dos estados definidos pelos vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 permitidos em um nanotubo de carbono em relação à primeira zona de Brillouin do grafeno dependem da direção em que a fita de grafeno é “enrolada” e esse fato explica porque diferentes quiralidade em nanotubos de carbono apresentam estruturas de bandas diferentes.

2.3 Densidade de Estados Eletrônicos

A densidade de estados eletrônicos $g(E)$ de um sistema indica o número de estados em um dado intervalo de energia por unidade de volume, área ou comprimento para sistemas tridimensionais, bidimensionais e unidimensionais, respectivamente. A densidade de estados é uma característica muito importante já que ela define tanto as propriedades de transporte eletrônico quanto as propriedades ópticas. Em sistemas de baixa dimensionalidade a densidade de estados possui singularidades, no caso unidimensional elas são chamadas de singularidades de van Hove, que são regiões de alta concentração de elétrons [07]. A densidade de estados pode ser calculada como.

$$g(E) = \frac{dn}{dE} \quad (22)$$

onde n é a densidade linear de elétrons, descrita como:

$$n = \frac{N}{L} \quad (23)$$

sendo N o número de estados dentro da região de comprimento L no espaço real. A energia total E para uma partícula pode ser escrita como:

$$E = E_p + \frac{\hbar^2 k^2}{8\pi^2 m^*} \quad (24)$$

onde E_p é a energia potencial, \hbar é a constante de Planck e m^* é a massa efetiva. Reescrevendo a equação (24) em função do momento k e depois derivando em relação à energia temos:

$$k = \frac{\sqrt{8\pi^2 m^* (E - E_p)}}{\hbar} \quad (25)$$

$$dk = \frac{1}{2\hbar} \frac{\sqrt{8\pi^2 m^*}}{\sqrt{(E - E_p)}} dE \quad (26)$$

Para calcularmos o número de estados dos nanotubos temos que ao deslocamento infinitesimal dk está associado um deslocamento dl . O comprimento ocupado por um estado no espaço recíproco é:

$$l_{re} = \frac{2\pi}{L} \quad (27)$$

com um número possível de estados dados por:

$$dN = 2 \times \frac{dk}{l_{re}} \quad (28)$$

substituindo a equação (27) na equação (28) e fazendo uso da equação (23), temos:

$$dn = \frac{dk}{\pi} \quad (29)$$

substituindo as equações (23) e (26) na equação (29), temos como resultado a expressão da densidade eletrônica de estados para sistemas unidimensionais.

$$g_{1D} = \sqrt{\frac{2m^*}{h^2}} \frac{1}{\sqrt{(E-E_p)}} \quad (30)$$

Podemos observar que para valores de E próximos de E_p o valor da densidade eletrônica de estados tende para o infinito, pois se E tende a E_p , então E_c (energia cinética) tende a zero, o que leva a ter muitos elétrons na mesma região do espaço, proporcionando um aumento na densidade, resultando nas singularidades. Na Figura 05 temos um gráfico representativo dessas singularidades na densidade de estados.

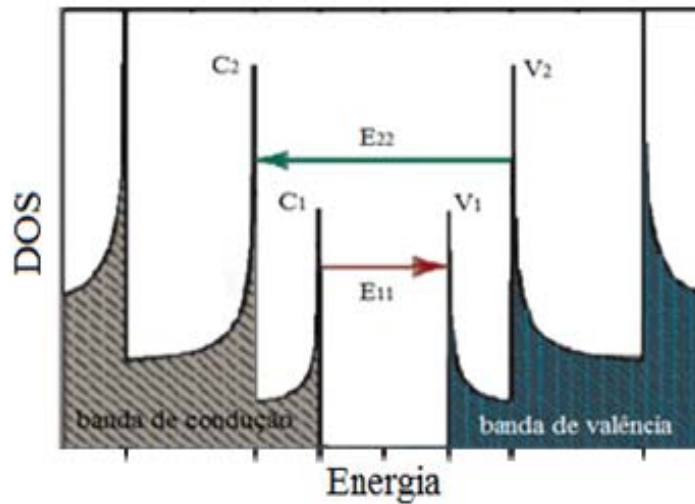


Figura 05: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para nanotubos semicondutores, mostrando as singularidades de van Hove.

Devido à existência de uma grande concentração de estados eletrônicos em um pequeno intervalo de energia, é esperada uma forte absorção óptica quando a energia do fóton incidente coincide com uma das energias desta região. Portanto, as transições ópticas entre as bandas de condução e valência ocorrerão essencialmente entre essas singularidades, sendo de C_i para V_i para polarização ao longo do eixo do nanotubo. Como em sistemas unidimensionais os elétrons estão fortemente ligados aos buracos, essas transições são controladas por éxcitons.

2.4 Éxcitons

Quando fótons são absorvidos pelo material, elétrons são excitados para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência que se ligam aos elétrons por atração coulombiana. Esta ligação elétron-buraco constitui uma quase-partícula denominada de éxciton. Estudos experimentais têm demonstrado uma forte repulsão elétron-életron em nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs) e significativos efeitos sobre a criação de éxcitons. Na configuração de excitação de duas partículas, os picos de fotoluminescência mais intensos observados para nanotubos de carbono semicondutores correspondem a transições eletrônicas entre as primeiras singularidades de van Hove das bandas de valência e condução. No entanto, na configuração de excitação de uma única partícula, estas transições são mediadas por estados excitônicos dentro do *gap* do material. Nestes casos, os picos de absorção e emissão são devido à fotoexcitação e recombinação radiativa dos estados excitônicos opticamente permitidos, chamados de éxcitons claros. Também foi prevista a existência de estados excitônicos opticamente proibidos logo abaixo do primeiro éxciton claro, chamados de éxcitons escuros, efeitos excitônicos tornam-se mais evidentes em materiais de baixa dimensionalidade. Isto ocorre porque as energias de ligação dos éxcitons em sistemas unidimensionais são relativamente altas, correspondendo a uma fração relevante da energia de separação entre as bandas [08].

Existem dois tipos de éxcitons que são observados em vários materiais cristalinos: os éxcitons de Frenkel e os éxcitons de Wannier-Mott. Os éxcitons de Frenkel são observados principalmente em cristais isolantes e moleculares. Já os éxcitons de Wannier-Mott são observados principalmente em semicondutores e apresentam um raio de tamanho suficiente para englobar vários átomos, tendo por esse motivo uma pequena energia de ligação. Os éxcitons de Frenkel possuem um raio pequeno comparado ao tamanho da célula unitária e estão fortemente ligados a átomos específicos e possuem uma pequena mobilidade.

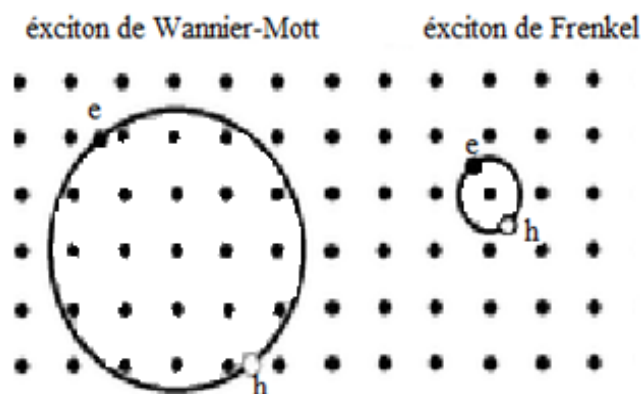


Figura 06: Esquema representativo dos éxcitons de Wannier-Mott e de Frenkel.

Os éxcitons em nanotubos de carbono foram identificados experimentalmente usando espectroscopia de excitação de dois fótons. As transições de dois fótons fornecem resultados complementares sobre a estrutura eletrônica de estados excitados [09].

Espectros de fotoluminescência observados mostram claramente a existência de uma banda lateral de emissão em aproximadamente 140 meV abaixo da transição principal E_{11} (éxciton claro), onde essa separação de energia entre a transição óptica principal e a banda lateral de emissão é independente do diâmetro dos nanotubos de carbono de paredes simples [10], sendo atribuída a origem da banda lateral a éxcitons escuros. Éxcitons escuros é a denominação dada às transições excitônicas opticamente proibidas. Na configuração excitônica as transições interbanda são substituídas por transições entre níveis dentro do *gap* e a banda de valência. Os picos de absorção e de emissão são devido à fotoexcitação e recombinação radiativa dos estados excitônicos opticamente permitidos, denominados de éxcitons claros. Foi observada a existência de estados excitônicos escuros abaixo da primeira excitação clara e que a baixa eficiência quântica observada na fotoluminescência de nanotubos de carbono tem sido atribuída à presença desses éxcitons escuros [02].

2.5 Métodos de Síntese de Nanotubos de Carbono

Os métodos de síntese mais utilizados para produção de nanotubos de carbono são: *descarga por arco elétrico*, *ablação por laser* e *deposição química de vapor (CVD)*. Os métodos de descarga por arco e ablação por laser são baseados na condensação de átomos de carbono gerados pela evaporação de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente grafite puro. O método CVD é baseado na decomposição de gás ou vapor que contém átomos

de carbono, geralmente um hidrocarboneto, e posterior deposição sobre um metal catalisador, onde as partículas dos metais servem como núcleos de crescimento dos nanotubos. A decomposição é realizada em temperaturas inferiores a 1000°C. Cada um desses métodos será descrito abaixo.

2.5.1 Método de Descarga por Arco Elétrico

O método de descarga por arco elétrico é uma das técnicas pioneiras e mais utilizadas na produção de nanotubos de carbono. Seu princípio está baseado em uma descarga por arco elétrico, gerado entre dois eletrodos cilíndricos de grafite em uma câmara de aço contendo gás inerte em baixa pressão. Os dois eletrodos de grafite são mantidos separados por uma distância suficientemente pequena ($d \ll 1$ mm) para que a corrente passe entre eles, produzindo um plasma. A temperatura na região do plasma é extremamente elevada (3000-4000°C). Essa temperatura promove a vaporização do carbono no eletrodo positivo (ânodo) que é depositado no eletrodo negativo (cátodo) ou nas paredes da câmara. O produto depositado contém nanotubos e outros subprodutos de carbono, tais como fulerenos, carbono amorfo e fuligem. Este método possibilita tanto a produção de MWCNTs quanto de SWCNTs. Para síntese de SWCNTs, os eletrodos devem ser dopados com uma pequena quantidade de catalisadores metálicos tais como: ferro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co), molibdênio (Mo), entre outros. Uma representação esquemática do aparato experimental utilizado na técnica é mostrado na Figura 07.

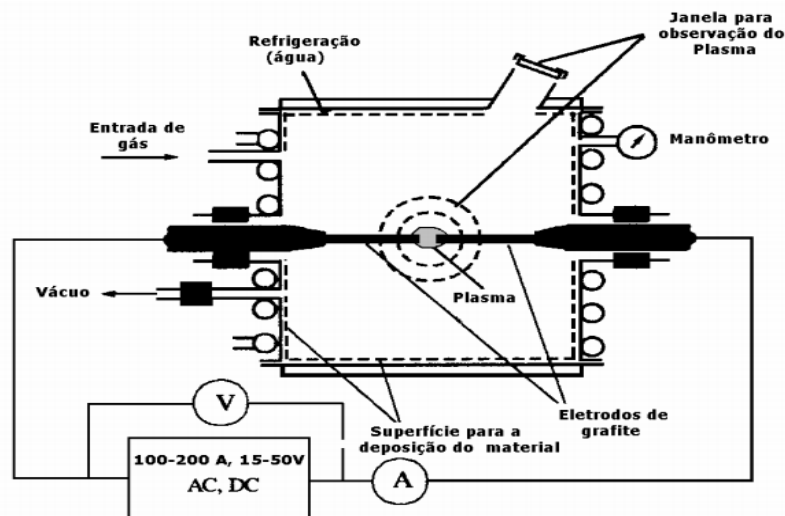


Figura 07: Representação esquemática do aparato experimental utilizado no método de deposição por arco elétrico para síntese de nanotubo de carbono. (THOSTENSONA, 2001) [11]

2.5.2 Método de Ablação por Laser

O método de ablação por laser também é utilizado na síntese de nanotubos. Neste método o carbono é vaporizado da superfície de um disco de grafite que é colocado dentro de um tubo de quartzo onde a temperatura é elevada para 1200°C. Em seguida o tubo é preenchido com gás inerte e o laser é focalizado sobre o alvo de grafite. O laser percorre toda a superfície do alvo com a finalidade de manter uma superfície de vaporização sempre lisa e uniforme. Os lasers mais utilizados nesta tarefa são o Nd:YAG e o laser de CO₂ (dióxido de carbono). Esse método produz nanotubos de paredes simples e múltiplas. Os nanotubos de paredes múltiplas são obtidos quando o grafite puro é submetido à ablação, que é a remoção de carbono por aquecimento; já os nanotubos de paredes simples são obtidos quando dopamos o alvo de grafite com uma pequena quantidade de metal de transição. Este método apresenta alguns aspectos semelhantes ao método citado anteriormente, já que ambos utilizam o mesmo tipo de gás como atmosfera para o crescimento dos nanotubos e a mesma mistura de metais de transição como catalisadores. Entretanto, o mecanismo de produção não é muito controlado, resultando também em resíduos de impurezas tais como partículas de grafite, carbono amorfo, fulerenos e partículas metálicas, sendo necessário utilizar uma etapa de purificação para remover tais impurezas. A figura 08 mostra uma representação esquemática do aparato experimental utilizado no método de ablação por laser.

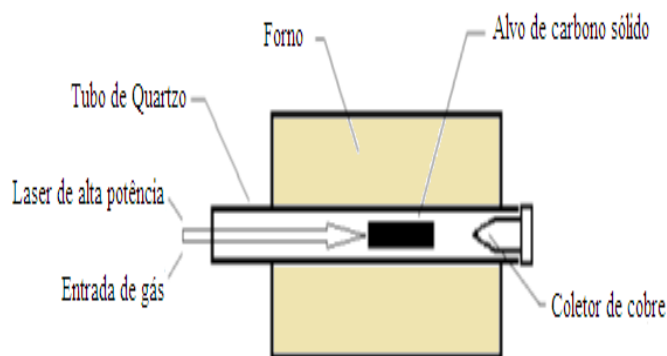


Figura 08: esquema do aparato experimental usado no método de ablação por Laser.

2.5.3 Método de Deposição Química por Vapor (CVD)

A deposição química por vapor para produção de nanotubos quando comparado com os métodos de descarga por arco e ablação por laser mostra-se como um método mais barato e requer uma temperatura de deposição mais baixa, aproximadamente 500-1000°C. O

processo de crescimento envolve a reação de deposição de um vapor ou gás contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, na presença de um catalisador metálico (metais de transição, tais como Fe, Ni e Co). A qualidade e forma dos nanotubos crescidos dependem fortemente da temperatura do crescimento [12]. Para nanotubos de paredes múltiplas as temperaturas típicas de crescimento são de 600-750°C e para nanotubos de paredes simples são de 850-1000°C [13]. A Figura 09 mostra o esquema experimental de um sistema de crescimento típico de CVD.

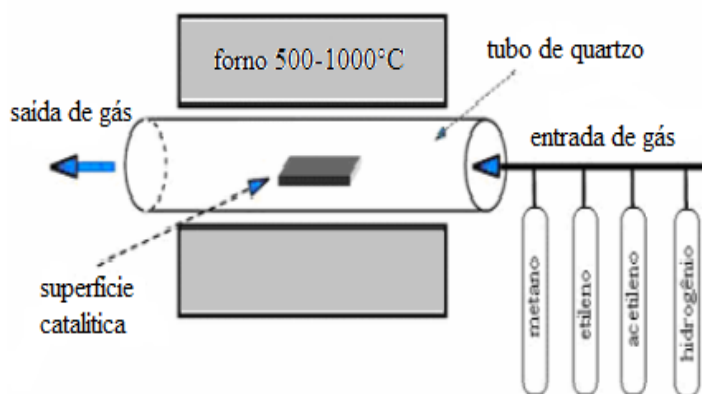


Figura 09: Representação esquemática de um sistema típico de deposição química por vapor.

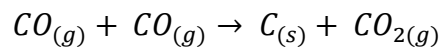
O substrato com a superfície catalítica é colocado dentro do forno e aquecido com um fluxo de gás inerte. Quando a temperatura de crescimento desejada é alcançada, o gás precursor contendo os átomos de carbono é adicionado e os nanotubos são nucleados e crescidos pelos átomos de carbono advindos da decomposição do gás precursor.

Os nanotubos de carbono utilizados nesta dissertação foram preparados pelos métodos HiPCO (High-Pressure Conversion of Carbon monoxide) e CoMoCAT (catálise de cobalto e molibdênio) que serão descritos a seguir.

✓ Método HiPCO

O método HiPCO é um processo catalítico que produz SWCNTs com um elevado nível de pureza e alto rendimento e uma distribuição de diâmetro bem controlada. O crescimento de SWCNTs ocorre em condições de alta pressão de CO (10-15 atm), e temperaturas variando entre 800°C e 1200°C, utilizando uma mistura de gases contendo CO

(monóxido de carbono) e uma pequena quantidade de ferroceno $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Durante esse processo ocorre a decomposição térmica do $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ e a conseqüente separação de átomos de ferro, que se reagrupam na forma de *clusters* e atuam como catalisadores na reação de desproporcionamento do CO. Essa reação ocorre na superfície das partículas de ferro e um dos produtos gerados é o $\text{C}_{(s)}$ (carbono no estado sólido), como pode ser observado na reação química [14,15]:



Os átomos de carbono produzidos pelo desproporcionamento do CO se organizam na forma de SWNTs a partir dos *clusters* de ferro, que atuam também como núcleo para o crescimento dos SWNTs. Os primeiros a reportarem a síntese de SWCNTs através do método HiPCO foram Nikolaev e col.[14], observando que as condições de síntese, tais como pressão de CO e temperatura, influenciavam diretamente na distribuição de diâmetro e no rendimento dos SWCNTs.

✓ Método CoMoCAT

No método CoMoCAT, (catálise de cobalto e molibdênio) uma mistura de cobalto e molibdênio a uma razão Co:Mo de 1:2 é usada como catalisador. O material catalisador é aquecido a 500°C e exposto a um fluxo de H_2 (hidrogênio) e em seguida aquecido a 750°C e exposto a um fluxo de He (hélio). Os nanotubos são produzidos por um fluxo de CO puro a uma pressão de 5 atm [16]. Este método produz nanotubos de diâmetros pequenos como acontece no método HiPCO, mas uma maior seletividade dos nanotubos produzidos é obtida neste método.

3. MATERIAIS E MÉTODO

Nesta seção será feita uma breve descrição do fenômeno de luminescência, evidenciando o fenômeno de fotoluminescência em nanotubos de carbono, assim como a descrição das amostras e do aparato experimental utilizado em Fotoluminescência.

3.1 Luminescência

A luminescência é a emissão de radiação (luz) por uma substância quando esta é submetida a algum tipo de estímulo externo, estrutural, químico ou biológico, podendo, assim, ser classificada de acordo com o estímulo ou agente excitador. Entre os mais estudados temos a Termoluminescência que é devido à variação de temperatura, a Eletroluminescência devido à aplicação de campo elétrico externo sobre o objeto em estudo, a Quimiluminescência devido a reações químicas, a Bioluminescência devido a alterações em propriedades biológicas, a Fotoluminescência devido à absorção de fótons pela matéria. Neste trabalho faremos o uso da Técnica de Espectroscopia de Fotoluminescência aplicada ao estudo de éxcitons escuros em nanotubos de carbono.

3.2 Fotoluminescência

O fenômeno da fotoluminescência refere-se à emissão de luz por uma amostra (ou meio material) após ser excitada (o) por uma fonte luminosa. Geralmente utilizam-se fontes de luz monocromática tais como lasers ou lâmpadas seguidas de monocromadores, possibilitando assim uma excitação no material com uma energia conhecida. No efeito fotoluminescente os fótons incidem sobre o meio material (amostra) e são absorvidos provocando a excitação dos elétrons para estados de maior energia. Depois o sistema excitado relaxa, retornando ao estado fundamental. Neste processo parte dos elétrons é desexcitada mediante a emissão de fótons (processo radiativo) e outra parte pela emissão de fônons (processo não radiativo). A intensidade da luz emitida (fotoluminescência) e seu conteúdo espectral contêm muitas informações sobre as propriedades do material analisado.

A fotoluminescência pode ser classificada quanto ao tempo de vida dos estados excitados, em fosforescência e fluorescência. Na fosforescência o meio material é estimulado

e emite radiação por um intervalo de tempo prolongado, da ordem de 10^{-3} s a 10^2 s, enquanto que na fluorescência o tempo de decaimento da intensidade de emissão é quase que instantâneo, da ordem de 10^{-8} s. Portanto, quando usarmos o termo fotoluminescência estamos nos referindo à fluorescência, pois todas as características apresentadas aqui se referem a recombinações (transições excitônica) da ordem de pico-segundo.

O fenômeno de fotoluminescência acontece basicamente em três etapas: excitação, relaxação e recombinação. A excitação ocorre quando fótons de energia igual ou maior que a energia do *gap* incide sobre o material excitando os elétrons para a banda de condução. A relaxação ocorre quando os elétrons decaem para o fundo da banda de condução por processos não radiativos, com a criação de fônons. A recombinação ocorre quando o elétron que se encontra no fundo da banda de condução se recombina com o buraco na banda de valência via atração coulombiana, emitindo fótons. A dinâmica desse processo é representada na Figura 10.

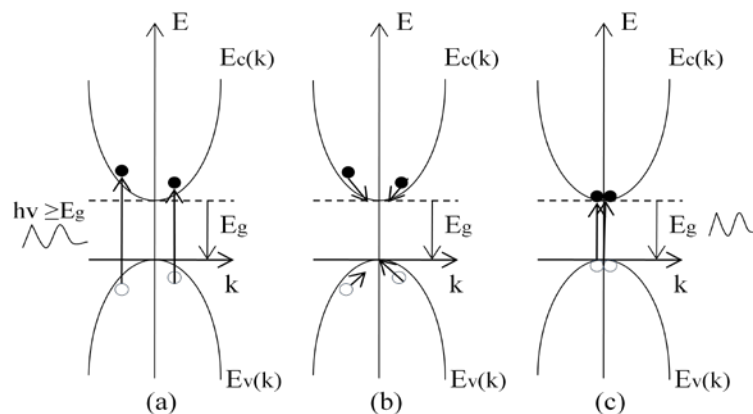


Figura 10: Representação da dinâmica do processo de (a), excitação, (b), relaxação e (c), recombinação de elétrons em materiais semicondutores.

3.3 Fotoluminescência em Nanotubos

O estudo de fotoluminescência em nanotubos é recente. O'Connell *et al* [17], observaram pela primeira vez a fotoluminescência em nanotubos de carbono semicondutores e apresentaram um método para identificar a quiralidade dos nanotubos a partir da medida da energia de emissão e da energia de ressonância na excitação. Foi observado que o fenômeno de fotoluminescência em nanotubos de carbono é dominado por transições excitônicas devido à baixa dimensionalidade desses materiais. Porém, para que o efeito da fotoluminescência

fosse observado os nanotubos foram primeiramente individualizados usando o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS). Com esse procedimento uma porção considerável de nanotubos ficou isolada em nanotubos individuais envolvidos em micelas ou envoltos por moléculas do surfactante e, dessa forma, o processo de decaimento não radiativo induzidos pela interação tubo-tubo foi eliminado evitando a supressão da fotoluminescência. Nanotubos diferentes emitem e absorvem luz em diferentes comprimentos de onda. Entretanto, quando eles estão agrupados a tendência é que não seja observada nenhuma fotoluminescência devido à interação entre os nanotubos e a transferência de elétrons excitados para os nanotubos metálicos ou semicondutores de menor energia de *gap*.

3.4 Arranjo Experimental

A montagem experimental utilizada em fotoluminescência envolve uma fonte de excitação óptica (lâmpada ou laser), um detector (elementos de detecção como o arranjo linear de diodos de InGaAs), uma amostra, e equipamentos para processamento de sinal (interfaces computacionais de aquisição de dados) e alguns elementos tais como espelhos e monocromadores [18].

Para uma melhor visualização e entendimento da disposição dos elementos experimentais utilizados na técnica, uma representação dos mesmos é apresentada na Figura 11 com uma descrição mais detalhada.

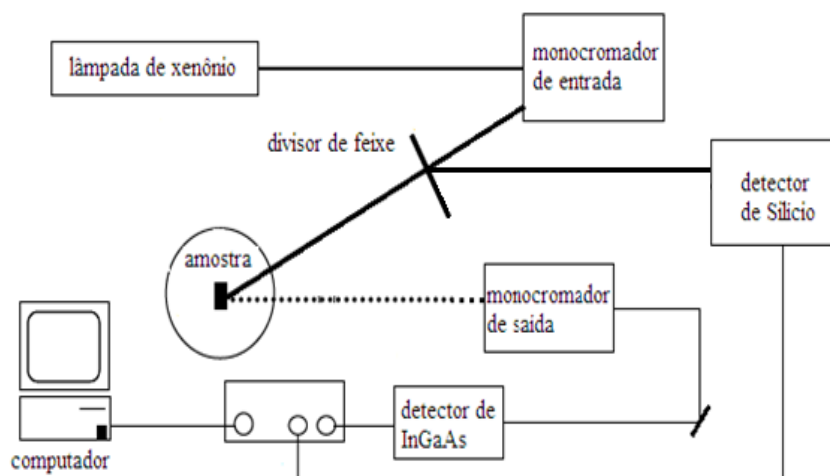


Figura 11: Diagrama de blocos do arranjo experimental usado em Fotoluminescência.

A fonte de excitação é uma lâmpada de xenônio que emite luz na faixa de 200-600nm. Como nossa fonte emite uma luz policromática devemos posicionar um monocromador de entrada para torná-la monocromática e dessa maneira fazer uma varredura em todo o espectro da lâmpada visando encontrar o espectro de absorção do material. Em seguida colocamos um divisor de feixe ligado ao detector de silício com intuito de calibrar e normalizar o espectro da lâmpada. Depois que a luz passa pelo monocromador de entrada ela incide sobre a amostra que absorve a radiação e mediante a dinâmica de geração e recombinação de portadores emite radiação policromática. A luz passa por um monocromador de saída que varre todo o espectro de emissão da amostra. No caso de nanotubos que emite na região do infravermelho próximo, usa-se um detector de InGaAs para a análise do espectro. Todo o processo é automatizado, sendo que um programa de aquisição de dados controla a fonte, os monocromadores e os detectores.

A Figura 12 mostra as curvas utilizadas para a calibração dos espectrômetros de entrada (excitação) e saída (emissão). Devido às características peculiares dos monocromadores, as grades de difração trabalham em regime constante de movimentos vai-e-vem, de modo que periodicamente é necessário fazer correções na calibração dos espectros usando amostras conhecidas. Para o espectro de excitação usamos o pico de maior intensidade da emissão do gás de xenônio da lâmpada, em 467 nm. Para a calibração do espectro de emissão usamos o pico principal da luminescência de uma amostra padrão (coverglass), cujo valor está em 1052,6 nm.

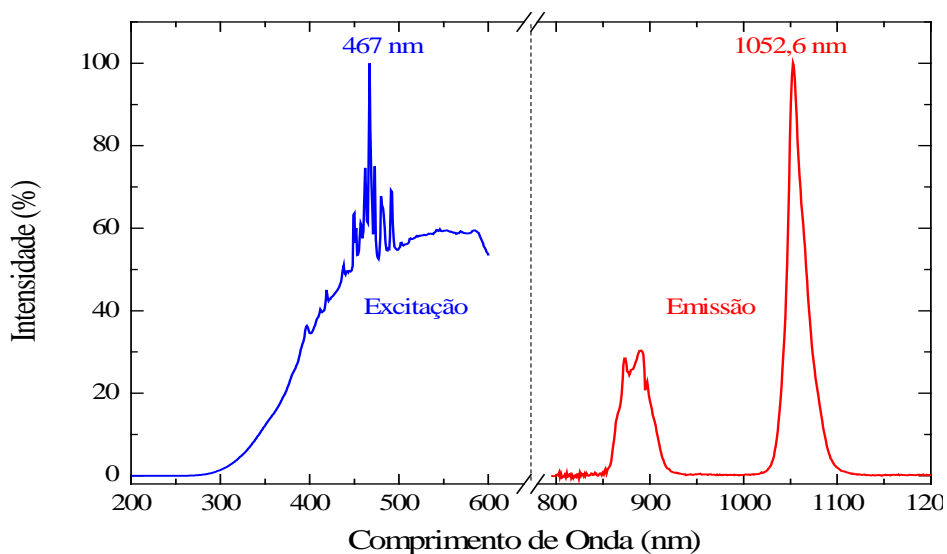


Figura 12: Espectros de emissão de uma lâmpada de xenônio e de uma amostra padrão de vidro, utilizados para a calibração dos monocromadores de excitação e emissão. Calibra-se o espectro de excitação pelo pico em 467 nm e o espectro de emissão pelo pico em 1052,6 nm.

Neste trabalho as medidas foram realizadas no espectrômetro de fluorescência HORIBA-JOBIN NanoLog® no Departamento de Física da UFC, especialmente projetado para pesquisas em nanomateriais. A Figura 13 mostra uma fotografia deste instrumento. O equipamento possui módulos de detecção sendo um no visível (usando como detector um dispositivo de silício) e outro no infravermelho próximo (800 – 1800 nm, usando um detector de InGaAs refrigerado em banho de nitrogênio líquido). Devido à sua grande versatilidade, um mapa espectral (excitação × emissão) contendo 120 espectros com 30.000 pontos por espectro pode ser medido em aproximadamente uma hora.



Figura 13: Espectrômetro HORIBA Nanolog usado nas medidas de fotoluminescência.

3.5 Preparação das amostras

Os materiais utilizados nesta dissertação foram nanotubos de carbonos de paredes simples produzidos pelos métodos HiPCO e CoMoCAT [19] e dispersos em solução aquosa contendo SDS (dodecil sulfato de sódio) e DNA. Vários artigos têm sido publicados sobre este tema, sendo que Moore *et al.* [20] publicaram um trabalho onde reportaram a utilização de 24 meios dispersantes (surfactantes e polímeros). A dispersão de nanotubos em soluções aquosas contendo algum surfactante é o processo mais eficiente para a obtenção de nanotubos isolados. É importante a obtenção de nanotubos isolados, pois a aglomeração de nanotubos em feixes altera suas propriedades eletrônicas. Para termos acesso as propriedades mais fundamentais destes é necessário que os tubos estejam isolados. Tem-se verificado também que a aglomeração dos nanotubos inibe fortemente o efeito da luminescência [21].

Para as medidas de fotoluminescência em nanotubos de carbono dispersos em SDS utilizamos o procedimento descrito a seguir. Uma solução de 4,0 ml contendo SDS e acrescida de 10 % em peso de nanotubos foi dividida em 2 partes iguais, aqui chamadas de amostra I e amostra II. Em seguida foram adicionadas doses de 40 μ l de ácido clorídrico (HCl) à amostra I, até que a saturação do sinal de fotoluminescência nos nanotubos foi alcançada. Depois da saturação do sinal da fotoluminescência foram adicionadas doses de 40 μ l de hidróxido de sódio (NaOH) à amostra até a recuperação da intensidade original do sinal da fotoluminescência.

Na amostra II adicionamos primeiro a base (NaOH) em doses de 10 μ l por vez até a saturação do sinal da fotoluminescência. Em seguida, adicionamos doses de 10 μ l do ácido (HCl) na amostra até a observação da saturação do sinal.

Para as medidas de fotoluminescência em nanotubos de carbono dispersos em DNA procedemos da maneira descrita a seguir. Usamos uma solução de 2,0 ml contendo DNA e acrescida de 1% em peso de nanotubos. Em seguida foram adicionadas doses de 40 μ l da base NaOH à amostra, até que a saturação do sinal de fotoluminescência dos nanotubos foi alcançada. Depois da saturação do sinal foram adicionadas doses de 40 μ l do ácido HCl na amostra e foi observado que a intensidade do sinal continuou caindo até um regime de saturação. Por falta de nanotubos, não foi possível a realização de medidas de fotoluminescência adicionando primeiro o ácido HCl e depois a base NaOH para tubos encapsulados por moléculas de DNA.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão feitas as descrições e as discussões dos resultados experimentais para as medidas de fotoluminescência nas amostras com nanotubos de carbono dispersos em DSD e DNA.

4.1 Fotoluminescência em SWNTs dispersos em SDS

A Figura 14 mostra um mapa da fotoluminescência da amostra pura (sem adição de HCl e NaOH), onde foi possível a observação de vários nanotubos. Uma descrição mais detalhada será feita a seguir.

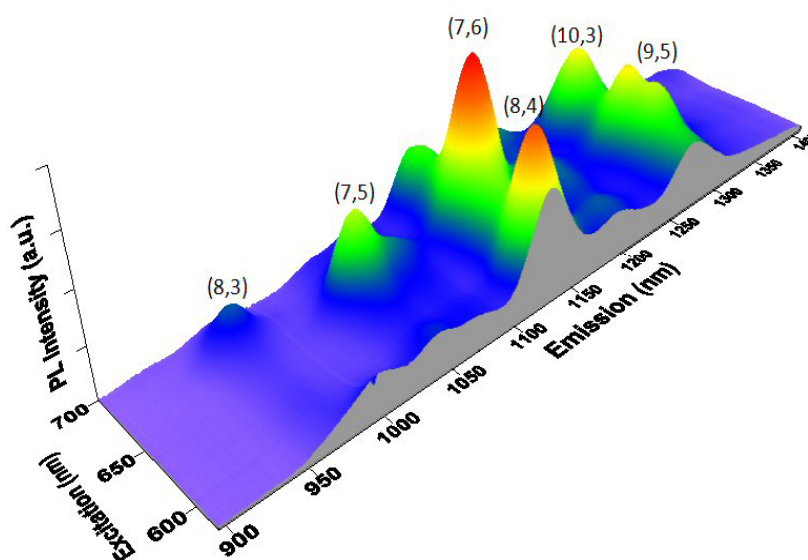


Figura 14. Mapa da luminescência de uma amostra de nanotubos dispersos em SDS. A figura mostra a interpolação de 120 espectros contendo 32.500 pontos cada. Os pares de números próximos aos picos identificam os tubos.

A imagem mostra a intensidade da fotoluminescência em função dos comprimentos de onda de excitação, varridos de 580 a 700 nm, com intervalo de 2 nm, e dos comprimentos de onda de emissão, varridos de 890 a 1410 nm, com intervalo de 0,016 nm. Portanto, a imagem é composta de 120 espectros contendo 32.500 pontos cada. A amostra estudada contém pelo menos 6 nanotubos diferentes, facilmente identificados no mapa. A apresentação dos dados de fotoluminescência na forma de um gráfico do tipo (excitação \times emissão \times intensidade) é de grande importância, uma vez que ela permite diretamente a

identificação dos nanotubos presentes na amostra. A devida identificação dos picos de emissão com os respectivos nanotubos é feita a partir da comparação deste resultado com um gráfico de Kataura [21] calculado para as mesmas energias de excitação utilizadas (1,77 a 2,14 eV no presente caso). A presença de vários picos nos espectros evidencia a presença de nanotubos com diferentes diâmetros e uma análise do gráfico levou à identificação dos nanotubos relacionados com os picos mostrados: (8,3), (7,5), (8,4), (7,6), (10,3) e (9,5), respectivamente. Os índices quirais, diâmetros, energias de *gap* e ângulos quirais para os tubos estão representados na tabela 01. Os nanotubos estão dispostos em ordem crescente de diâmetros. Este resultado não está normalizado pela quiralidade dos nanotubos, de modo que não é possível afirmar se existem mais tubos do tipo (7,6) apenas porque a intensidade deste pico é maior. O que podemos dizer é que esses tubos estão em melhor condição de ressonância do que os outros.

Tabela 01: Índice quiral, diâmetro, energia de gap e ângulo quiral para cada nanotubo da solução estudada.

(n,m)	d_t (Å)	E_{11} (eV)	θ (graus)
(8,3)	7,82	1,30	15,30
(7,5)	8,29	1,21	24,50
(8,4)	8,40	1,12	19,11
(7,6)	8,95	1,11	27,46
(10,3)	9,36	1,00	12,73
(9,5)	9,76	0,99	20,63

A figura 15 mostra alguns espectros de fotoluminescência em SWNTs encapsulados com SDS, para diferentes concentrações do ácido HCl. Para evitar sobreposição de curvas e tornar a figura mais legível foram incluídas apenas 7 curvas de um total de 16 curvas obtidas. O procedimento neste caso foi adicionar primeiro o ácido HCl. Todos os espectros foram obtidos para uma excitação de 654 nm, correspondente à absorção para o nanotubo (7,6), que se apresenta em maior abundância. A adição do ácido HCl na solução aquosa resultou na liberação de cargas positivas. A transferência destas cargas para os nanotubos inibiu fortemente o efeito da fotoluminescência. Uma possível explicação para a supressão na fotoluminescência pode estar ligada à ocupação dos estados eletrônicos

disponíveis no nanotubo por cargas positivas do meio. A ocupação desses níveis de energia inibe a posterior excitação de elétrons nos nanotubo pela luz incidente.

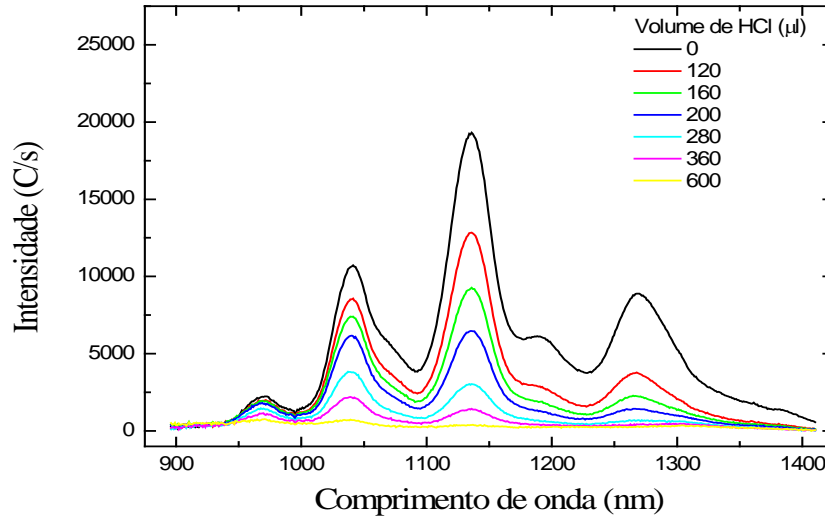


Figura 15: Espectro de fotoluminescência para diferentes concentrações de HCl na solução contendo nanotubos de carbono (amostra I).

A Figura 16 mostra a intensidade normalizada pelo máximo de cada curva da Figura 15 em função da concentração de HCl. Os símbolos são valores ajustados para os principais picos em uma determinada concentração. As curvas são ajustes por uma função do tipo dose-resposta $y = A_1 + (A_2 - A_1)/(1 + 10^{(\text{Log}x_0 - x)p})$, onde A_1 e A_2 são as assíntotas nos extremos, $\text{Log}x_0$ é a posição do centro da curva (valor médio entre os valores assintóticos) e p é a inclinação da curva nesta posição. Nanotubos com diâmetros maiores possuem *gap* menor e, portanto, interagem mais facilmente com as cargas H^+ do ácido HCl presentes no meio, ou seja, são mais sensíveis às transferências de carga. Por exemplo, adicionando 400 µl de HCl na solução, a fotoluminescência do nanotubo de maior diâmetro (9,76 Å) foi reduzida em 95%, enquanto que para o nanotubo com menor diâmetro (7,82 Å) a redução foi de aproximadamente 50%. Como o número de fótons incidentes é o mesmo para todas as curvas, podemos atribuir a diminuição da fotoluminescência a um menor número de estados quânticos disponível para serem ocupados pelos elétrons fotogerados. Este fenômeno da supressão da fotoluminescência de um sistema é conhecido como “*quenching*”. Em geometrias unidimensionais, como é o caso dos nanotubos, o *quenching* da fotoluminescência se deve essencialmente à diminuição na quantidade de éxcitons [22].

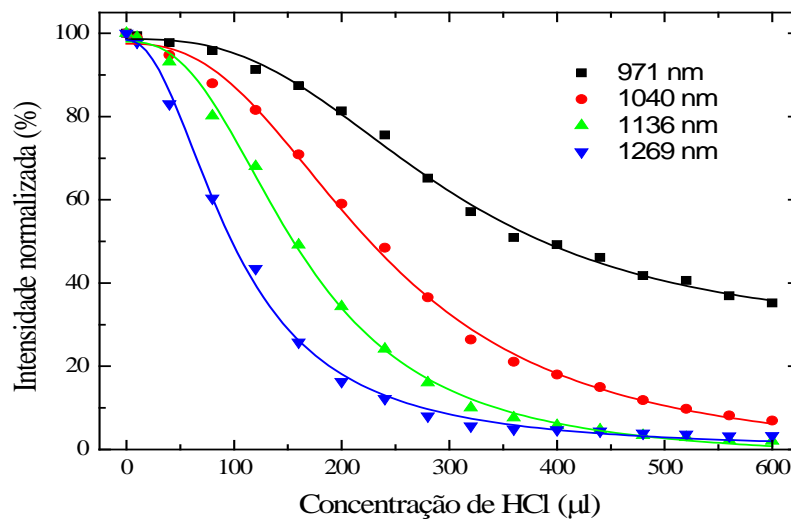


Figura 16: Sinal de fotoluminescência normalizado em função da concentração de HCl na solução contendo nanotubos de carbono em diferentes regiões do espectro. Os comprimentos de onda correspondem aos picos observados na Figura 15.

A Figura 17 mostra os espectros de fotoluminescência seguidos da adição da base NaOH. Devemos ressaltar que a solução já se encontrava saturada de cargas positivas introduzidas pelo ácido HCl. A adição da base NaOH acrescentou cargas negativas (OH^-) ao meio aquoso, sendo que parte destas cargas neutralizaram as cargas positivas introduzidas pelo ácido HCl. Com isso, estados eletrônicos dos nanotubos ficaram passíveis de serem reocupados por elétrons gerados pela excitação ótica. Os resultados mostram que a adição da base NaOH recuperou totalmente a densidade eletrônica de estados na banda de condução, e a fotoluminescência voltou a ocorrer nos mesmos níveis de intensidade anteriores. Porém, além de neutralizar o efeito do ácido HCl, a adição de apenas 200 µl da base NaOH resultou em uma fotoluminescência maior do que a inicial (sem adição do ácido HCl), como pode ser visto pela curva de referência.

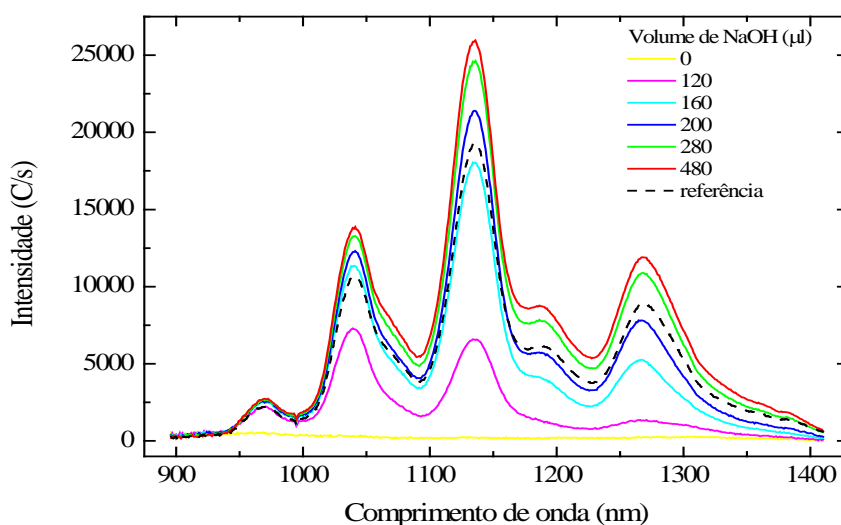


Figura 17: Espectro de fotoluminescência para diferentes concentrações da base NaOH na solução de SDS previamente adicionada de 600 µl de HCl. A curva pontilhada é a referência para a amostra pura (sem HCl e NaOH). Apenas sete curvas de um total de vinte e oito estão mostradas.

A Figura 18 mostra o comportamento do sinal de fotoluminescência normalizado em função da concentração da base NaOH. Os símbolos representam as intensidades dos picos principais mostrados na Figura 17. As curvas cheias são ajustes pela mesma função dose-resposta usada no tratamento da Figura 16. A supressão e a recuperação da fotoluminescência por efeito de dopagem seletiva nos nanotubos apresentam uma curva em forma de “U” assimétrica. A taxa de aumento das curvas na figura 18 é maior que a taxa de diminuição das curvas na Figura 16. Uma possível explicação para este comportamento é a presença de cargas residuais na solução, já que o nível de saturação da intensidade da fotoluminescência foi bem mais alto (41% maior para o pico em 1136 nm), podendo indicar uma grande quantidade de estados residuais previamente ocupados.

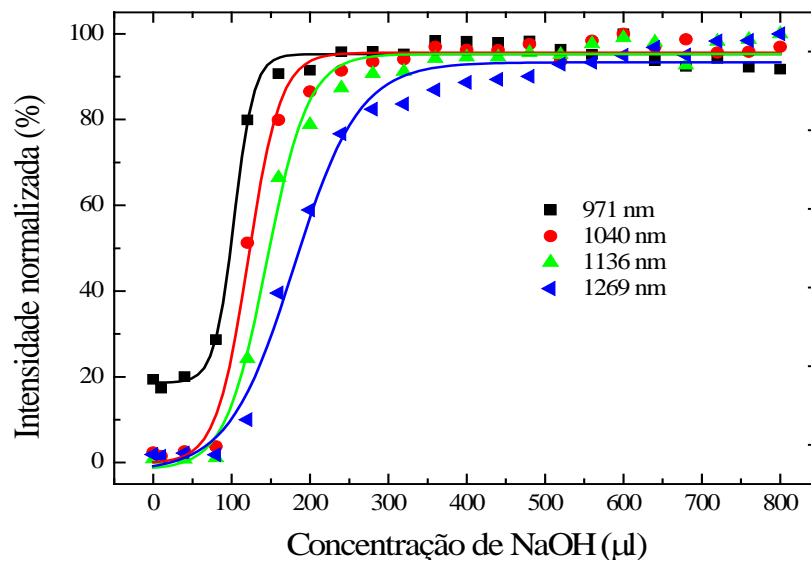


Figura 18: Sinal de fotoluminescência normalizado em função da concentração de NaOH na solução contendo nanotubos de carbono em diferentes regiões do espectro. Os comprimentos de onda correspondem aos picos mostrados na Figura 17.

Um estudo mais detalhado da modulação no efeito fotoluminescente dos nanotubos foi feito a partir dos dados ajustados das Figuras 16 e 18. A Figura 19 mostra a relação entre o diâmetro dos tubos e o centro da curva de concentração. A curva decrescente representa a adição de HCl em uma amostra sem NaOH, enquanto a curva crescente é para a adição de NaOH em uma solução contendo HCl. Para a adição de HCl temos uma dependência entre o diâmetro (d) e concentração (C) de $d/C \approx -9,75 \text{ \AA/nL}$, enquanto que para a adição de NaOH ela é de $d/C \approx 25,6 \text{ \AA/nL}$. Fica claro por estes resultados que a recuperação da luminescência se dá com o acréscimo de uma quantidade muito menor de cargas. A linearidade no comportamento do ponto médio das curvas de concentração com o diâmetro dos tubos pode ser utilizada como método para calcular o diâmetro dos tubos a partir do ajuste destas curvas, desde que o experimento esteja devidamente calibrado.

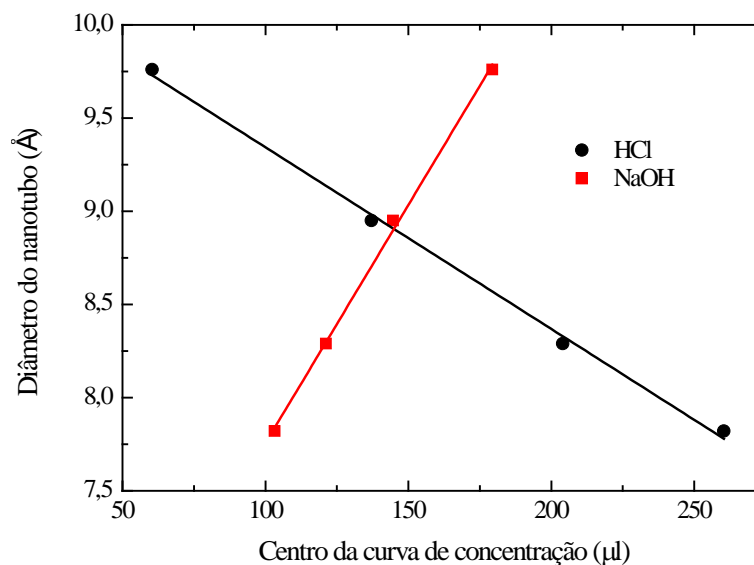


Figura 19: Diâmetro dos nanotubos em função da posição do centro das curvas de concentração de HCl (círculos) e NaOH (quadrados). Os símbolos foram obtidos a partir das curvas ajustadas das Figuras 16 e 18 para adição de HCl e NaOH, respectivamente.

Resultados semelhantes foram obtidos quando a base NaOH foi acrescentada antes do ácido HCl (amostra II). A adição apenas de base NaOH resultou em tubos cerca de 40% mais luminescentes. Este aumento está compatível com os resultados anteriores. O aumento na intensidade luminescente sob mesma quantidade de luz significa que mais elétrons puderam ser excitados. Uma possível causa para isso pode ser a despassivação de estados de energia previamente passivados pelas cargas do meio que foram desocupados pelas cargas introduzidas na quebra da molécula de NaOH, e estão livres para serem ocupados por elétrons fotogerados devido ao processo de purificação da amostra que usa tratamento ácido.

A Figura 20 mostra os espectros de fotoluminescência para diferentes concentrações da base NaOH na solução de SDS contendo nanotubos de carbono, neste caso, a adição da base NaOH proporcionou um aumento na intensidade do sinal de fotoluminescência dos nanotubos. A saturando do sinal da fotoluminescência ocorreu com a adição líquida de 220 μl da base NaOH, quantidade equivalente à utilizada no primeiro conjunto de medidas, no qual foi necessário adicionar a quantidade de 800 μl da base NaOH devido aos 600 μl do ácido HCl já presentes na solução.

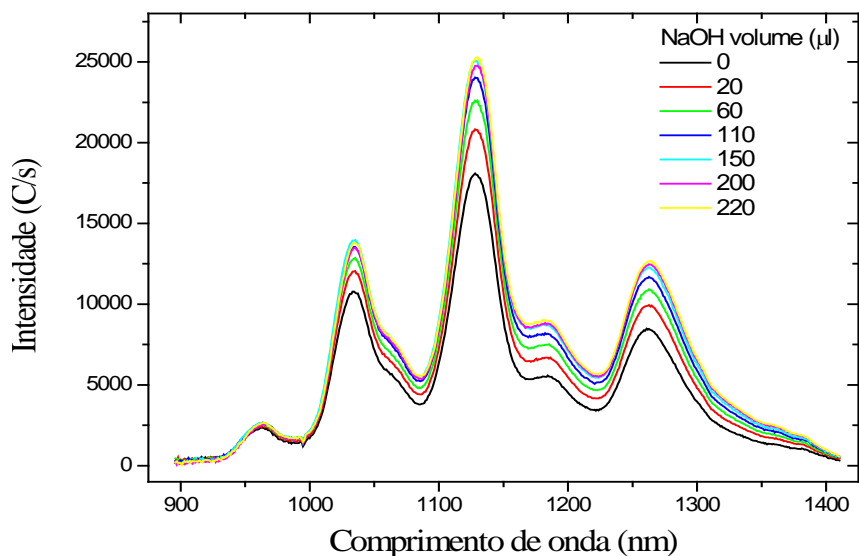


Figura 20: Espectro de fotoluminescência para diferentes concentrações da base NaOH na solução de SDS contendo nanotubos de carbono (amostra II).

A Figura 21 mostra o comportamento do sinal de fotoluminescência normalizado em função da concentração da base NaOH, conforme evidenciado na Figura 19 podemos observar um aumento na intensidade do sinal em 40% em relação a amostra sem adição da base NaOH. Resultado que pode ser confrontado ao da Figura 18, onde a adição de 200 μl de NaOH resultou em uma fotoluminescência maior do que a inicial (sem adição de HCl), como pode ser visto pela curva de referência da Figura 17.

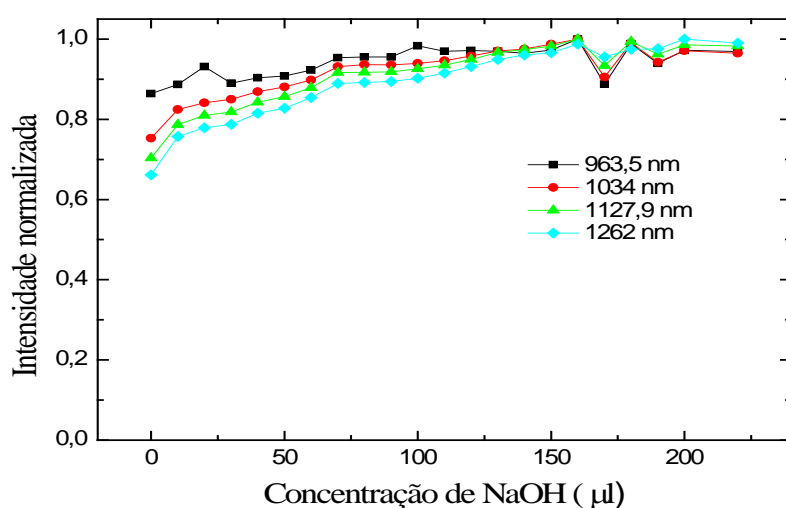


Figura 21: Sinal de fotoluminescência normalizado em função da concentração de NaOH na solução contendo nanotubos de carbono em diferentes regiões do espectro. Os comprimentos de onda correspondem aos picos mostrados na figura 20.

A Figura 22 mostra o espectro de fotoluminescência para diferentes concentrações do ácido HCl na solução de SDS contendo nanotubos. Para evitar sobreposição de curvas e tornar a figura mais legível apenas 7 curvas foram incluídas de um total de 28 curvas obtidas. A curva pontilhada é a referência para a amostra pura (sem adição de HCl e NaOH). A posterior adição de 600 μ l do ácido HCl na solução contendo 220 μ l de base NaOH reduziu novamente a intensidade da fotoluminescência a quase zero, resultado semelhante ao mostrado na Figura 15.

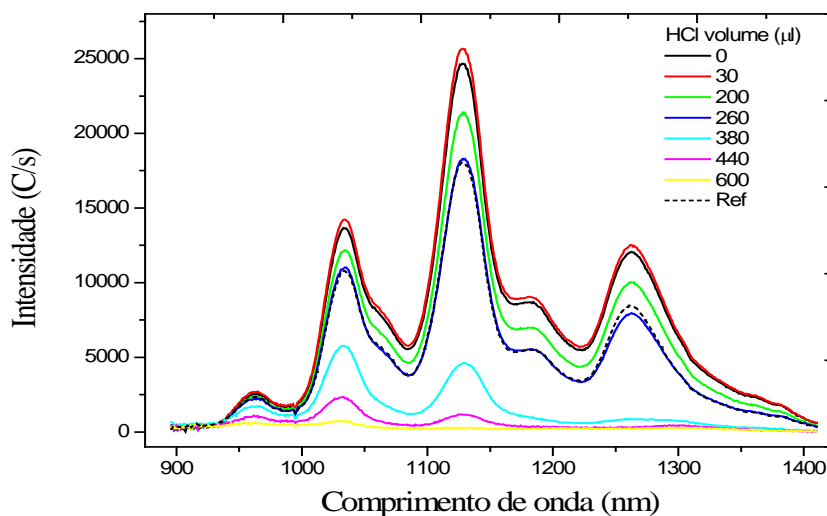


Figura 22: Espectro de fotoluminescência para diferentes concentrações de HCl na solução de SDS contendo nanotubos de carbono e 220 μ l de NaOH.

Uma representação em 2D mostrando os mapas para cada etapa de adição de base e ácido para efeito de comparação é mostrado na Figura 23, onde temos dois conjuntos de mapas mostrando um resumo das intensidades de fotoluminescência das amostras I e II, os três primeiros mapas do primeiro conjunto são referentes as medidas feitas na amostra I e os três outros mapas são referentes as medidas feitas na amostra II. Sendo que no primeiro conjunto, o primeiro mapa é da amostra sem adição do ácido HCl e da da base NaOH (amostra de referência), o segundo mapa é da amostra adicionado 600 μ l de HCl e o terceiro mapa é da amostra adicionado 600 μ l de HCl + 800 μ l de NaOH. No segundo conjunto o primeiro mapa é da amostra de referência (sem adição de NaOH e sem HCl), o segundo mapa é da amostra adicionado 800 μ l de NaOH e o terceiro mapa é da amostra adicionado 800 μ l de NaOH + 600 μ l de HCl.

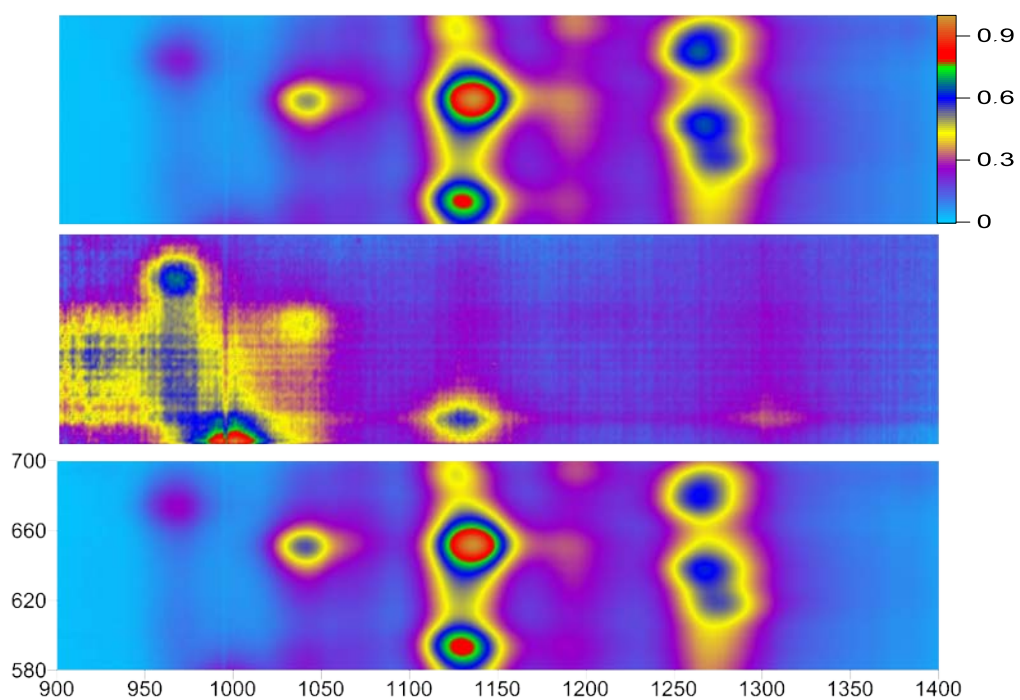


Figura 23: Amostra I: a1) Mapa 2D normalizado para a amostra de referência (sem HCl e sem NaOH); a2) adicionado 600 μ l de HCl; a3) adicionado 600 μ l de HCl + 800 μ l de NaOH.

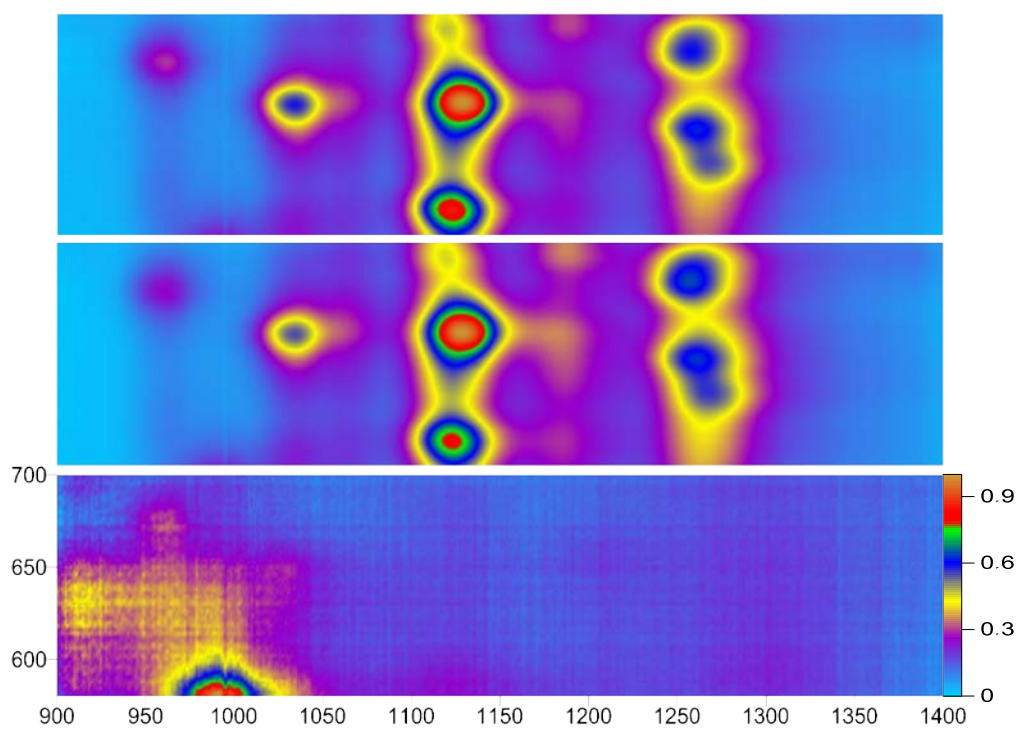


Figura 23: Amostra II: b1) amostra de referência; b2) adicionado 800 μ l de NaOH; b3) adicionado 800 μ l de NaOH + 600 μ l de HCl.

3.2 Fotoluminescência de SWCNTs dispersos em DNA

A Figura 24 mostra um mapa da fotoluminescência da nossa amostra pura (sem adição de NaOH e HCl) contendo nanotubos dispersos em DNA. Essa amostra apresenta essencialmente nanotubos do tipo (6,5). Este nanotubo apresenta uma banda lateral que será estudada mais adiante. Para todas as curvas do espectro de fotoluminescência a excitação usada foi de 576 nm.

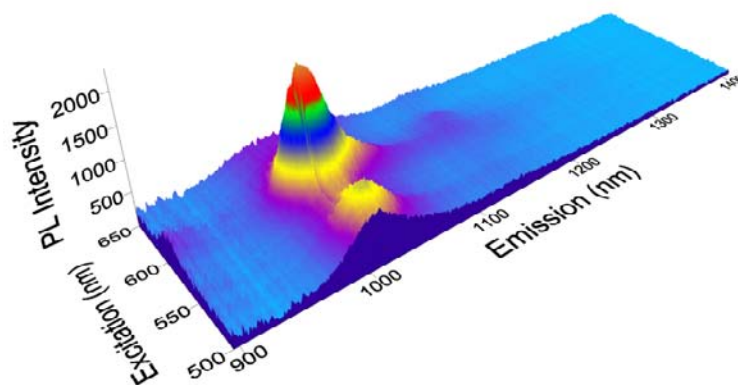


Figura 24: Mapa da luminescência de uma amostra de nanotubos dispersos em DNA. A figura mostra a interpolação de 120 espectros contendo 32.500 pontos cada.

A Figura 25 mostra espectros de fotoluminescência obtidos em uma amostra contendo nanotubos encapsulados por DNA. Para evitar a sobreposição de curvas e tornar a figura mais legível incluímos apenas 6 curvas de um total de 56 curvas obtidas. No caso específico desta amostra, todos os nanotubos são do tipo (6,5) e diâmetro de 7,5 Å. Transições ópticas via éxcitons escuros foram teoricamente previstas por ZHAO *et al.* [02], que mostraram que a baixa eficiência quântica da fotoluminescência em SWNTs era uma consequência da existência de estados de éxcitons opticamente proibidos (éxcitons escuros) com energia menor do que a energia dos éxcitons permitidos (éxcitons claros). KIOWSKI *et al.* [03] foram os primeiros a observarem experimentalmente o fenômeno de luminescência mediada por éxcitons escuros em SWNTs suspensos. Recentemente MURAKAMI *et al.* [04] atribuíram a existência de um pico a aproximadamente 140 meV abaixo da transição principal da luminescência de nanotubos do tipo (6,5) a éxcitons escuros. O pico lateral em 1125 nm

mostrado na Figura 25 que se encontra a aproximadamente 137 meV abaixo da transição principal é proveniente das transições de éxcitons escuros da fotoluminescência para nanotubos do tipo (6,5). Podemos observar que a medida que adicionamos doses da base NaOH na amostra, o pico da fotoluminescência do éxciton escuro se torna proporcionalmente mais intenso em relação ao pico da transição principal. Esse fato fica mais evidente quando normalizamos as curvas para ressaltar os efeitos das cargas OH⁻ sobre os nanotubos como é mostrado na Figura 25 (b).

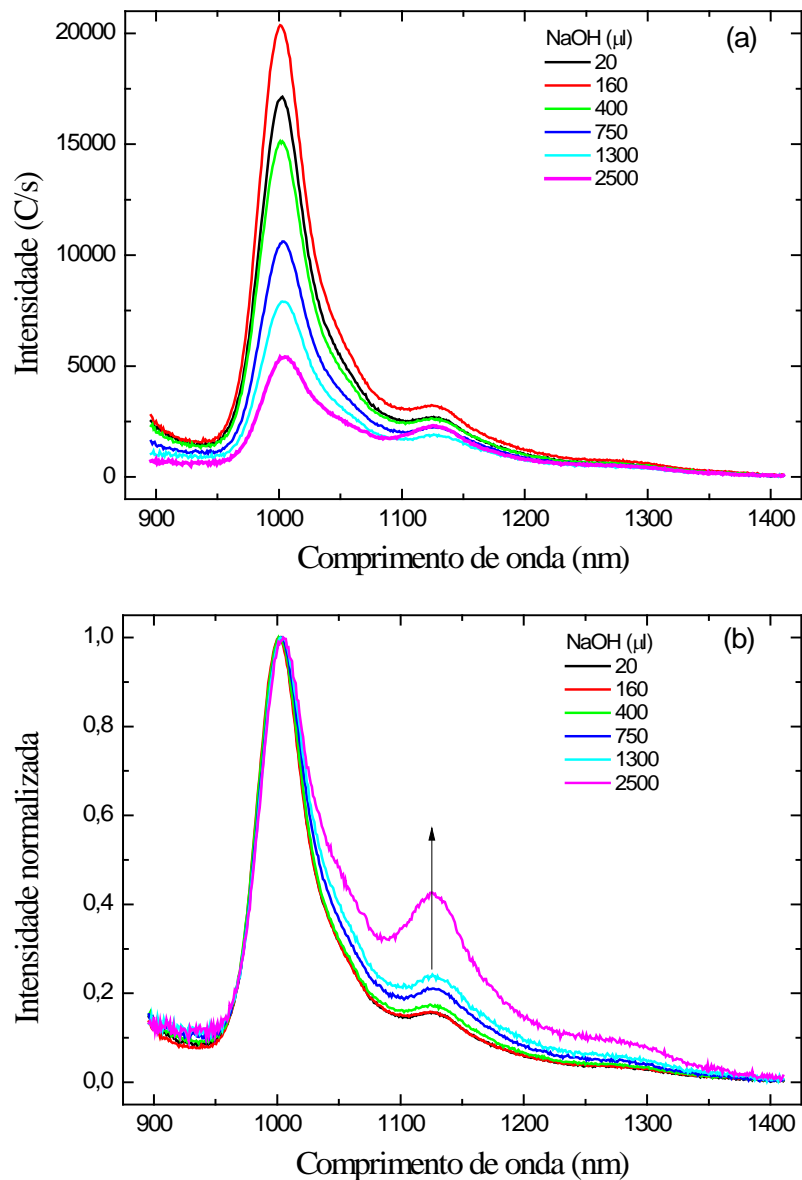


Figura 25: (a) Espectro de fotoluminescência para diferentes concentrações da base NaOH na solução de DNA contendo nanotubos de carbono. Em todas as curvas a excitação foi em 576 nm. (b) Mesmas curvas da figura (a), normalizadas para evidenciar efeitos diferentes sobre os picos.

A Figura 26 mostra a amplitude máxima de cada pico expresso em função da concentração da base NaOH. A curva em vermelho representa o comportamento do éxciton claro e a curva preta o comportamento do éxciton escuro em função da concentração de NaOH. A adição de NaOH à solução de DNA apresenta algumas características adicionais que não foram observadas no caso da solução de SDS. Inicialmente o sinal de fotoluminescência diminui ligeiramente com a adição de 60 μl de NaOH, aumentando em seguida com a adição de até 160 μl da base e depois cai cerca de 62% do valor inicial para o éxciton claro (pico maior) e 41% para o éxciton escuro (pico menor), conforme mostra a Figura 26. No caso da amostra com SDS, o sinal da fotoluminescência sob estas mesmas condições subiu e se manteve saturado para volumes acima de 160 μl , conforme mostrado na Figura 18. A mudança na intensidade do sinal indica a presença de fenômenos que estão competindo pelas cargas negativas fornecidas pela base. Entretanto, possíveis causas para a queda do sinal com o aumento da concentração da base NaOH pode ser a desagregação da estrutura do DNA sobre a superfície dos tubos e/ou efeito de dopagem.

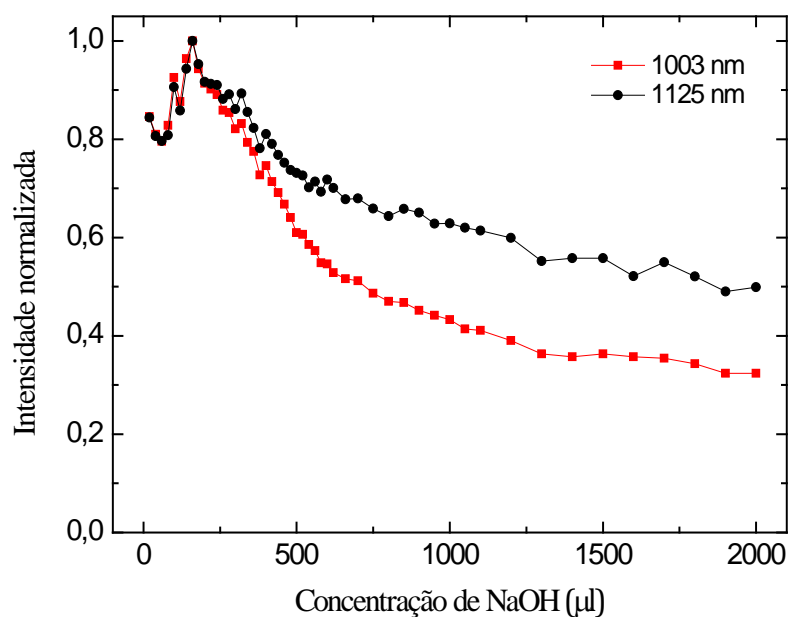


Figura 26: Mostra a amplitude máxima de fotoluminescência de cada pico para diferentes concentrações da base NaOH na solução de DNA contendo nanotubos de carbono.

Espectro de fotoluminescência para diferentes concentrações de ácido HCl na solução de DNA contendo nanotubos de carbono é mostrado na Figura 27, onde a solução de DNA já estava acrescentada de 2500 μl de base NaOH, sendo que a curva preta referente a 0 μl de HCl é o espectro da amostra com o máximo de base NaOH adicionado. As curvas da

Figura 27(b) são as mesmas curvas da Figura 27(a) normalizadas para evidenciar efeitos diferentes sobre os picos. Sendo possível observar que o comportamento da fotoluminescência é independente da natureza da carga adicionada, ou seja, a intensidade do sinal fotoluminescente diminui para ambos os picos só que em proporções diferentes comportamento diferente ao que ocorreu na amostra com SDS.

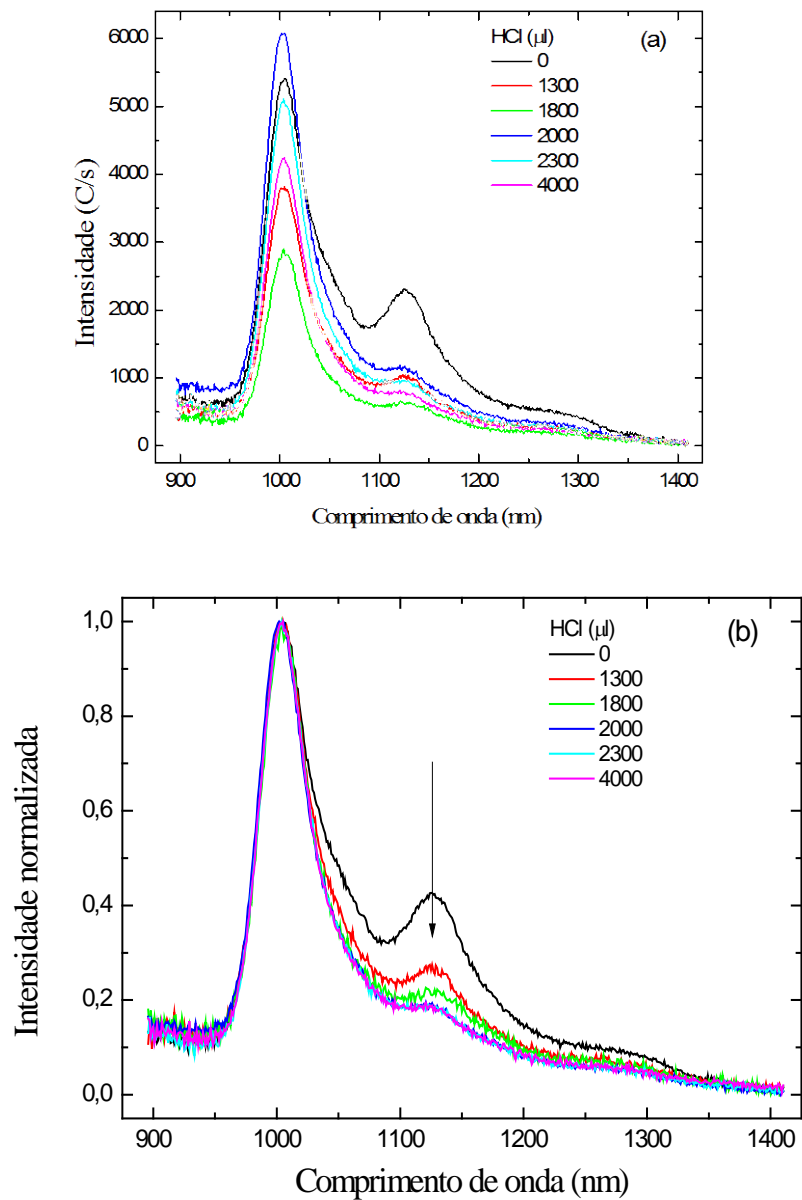


Figura 27: (a) Mostra o espectro do sinal de fotoluminescência dos nanotubos para diferentes concentrações de HCl na solução com DNA. (b) Mesmas curvas da Figura 27 (a), normalizadas para evidenciar efeitos diferentes sobre os picos.

Uma representação em 2D mostrando os mapas para a amostra pura (sem adição de base e ácido), para a amostra após a adição de 2500 μl de NaOH e para a amostra com adição de 2500 μl de NaOH + 4000 μl de HCl para efeito de comparação é mostrado na Figura 28. Onde podemos observar que a adição de 2500 μl na amostra ressaltou a intensidade do sinal de fotoluminescência para o éxciton escuro em relação ao éxciton claro de modo que o pico do éxciton escuro tornou-se tão evidente quanto o pico do éxciton claro. Também pôde observar que a adição de 4000 μl de HCl inibiu o sinal de fotoluminescência referente ao pico do éxciton escuro e que a intensidade do sinal de fotoluminescência para o pico do éxciton claro diminuiu.

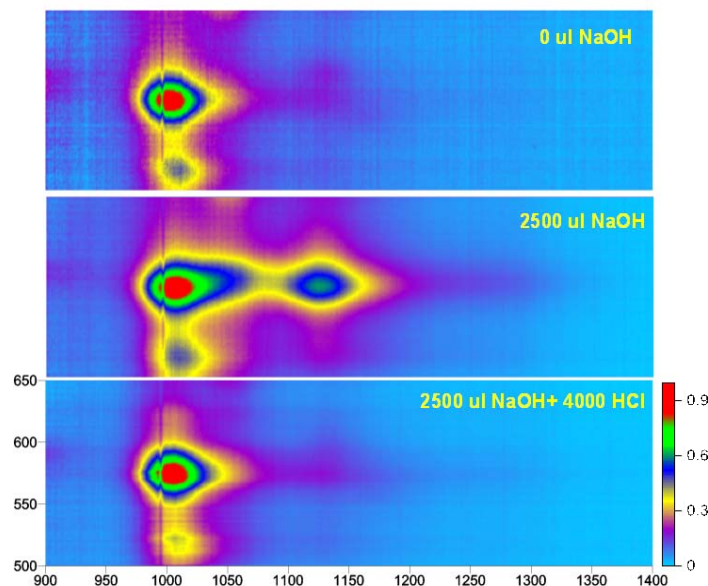


Figura 28: mapas mostrando os efeitos da adição de NaOH e HCl sobre a fotoluminescência dos nanotubos dispersos em solução de DNA.

Na Figura 29 temos um diagrama esquemático mostrando os níveis de energia encontrados para os éxcitons em SWCNTs encapsulados com moléculas de DNA. Podemos observar claramente a presença de dois picos que atribuímos à presença de éxcitons escuros, localizados a aproximadamente 137 meV e 264 meV abaixo da borda da banda de condução. MURAKAMI *et al.* [04] encontraram um nível de energia de éxciton escuro em 140 meV. Não encontramos na literatura nenhum registro sobre a existência de um nível de energia de éxciton em 264 meV.

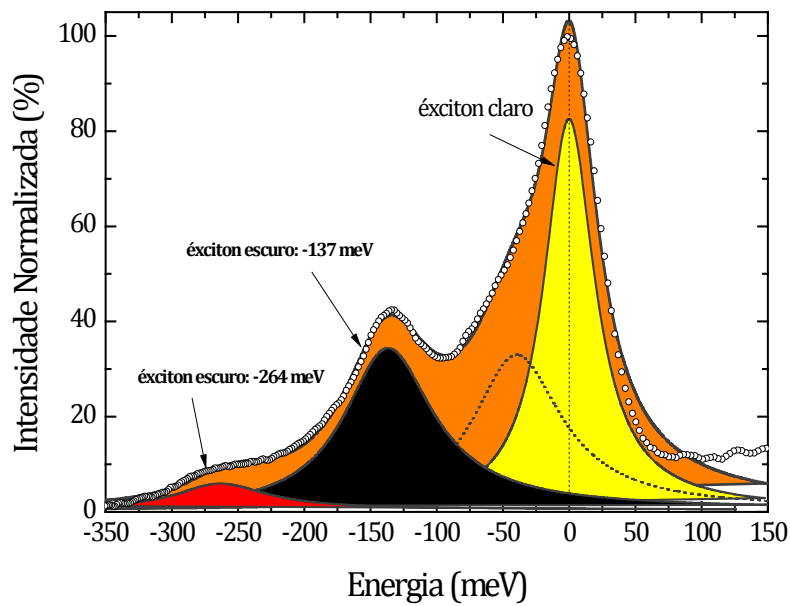


Figura 29: Diagrama esquemático mostrando os estados excitônicos em SWCNTs, onde evidenciamos o éxciton claro e o éxciton escuro de primeira e segunda ordem.

Na Figura 30 temos um diagrama mostrando os estados excitônicos para o nanotubo (6,5). A curva sólida representa os estados dos éxcitons claros (E_{11}) e a curva pontilhada os estados dos éxcitons escuros (E_{1g}) com momento angular zero, respectivamente. A origem do éxciton escuro observado em aproximadamente 137 meV abaixo do éxciton claro tem por base o modelo proposto por TORRENS *et al.*[24]. A figura abaixo é uma adaptação da figura 4 do trabalho de MURAKAMI *et al.* [04]. A principal modificação foi a inclusão do valor da energia em 264 meV do segundo éxciton observado nos nossos dados. A observação e caracterização dos níveis de energia de éxcitons escuros são relevantes para o entendimento da baixa eficiência da luminescência dos nanotubos de carbono, já que eles se constituem em um canal de relaxação com conseqüente diminuição da luminescência via transição principal (éxcitons claros).

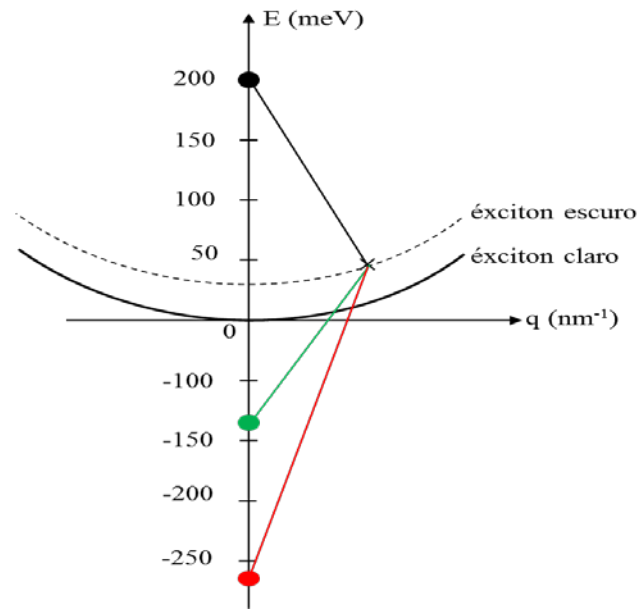


Figura 30: Diagrama esquemático mostrando os estados excitônicos em SWCNTs. Esta figura é uma readaptação da figura 4 da referência [04].

5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Os nanotubos de carbono semicondutores de parede simples têm atraído grande interesse da comunidade científica por apresentarem propriedades extraordinárias. Como consequência dessas propriedades as transições ópticas entre as bandas de condução e valência ocorrem essencialmente entre as singularidades de van Hove, que estão associadas à criação de éxcitons e transições entre níveis de éxcitons.

Os éxcitons em nanotubos de carbono foram identificados experimentalmente usando espectroscopia de fotoluminescência. Os espectros mostraram claramente a existência de uma banda lateral de emissão em aproximadamente 140 meV abaixo da transição principal E_{11} (éxciton claro), onde essa separação de energia entre a transição óptica principal e a banda lateral de emissão é independente do diâmetro dos nanotubos [04], sendo atribuída a origem da banda lateral a éxcitons escuros.

Uma grande vantagem de utilizar a técnica de fotoluminescência foi a possibilidade da identificação dos nanotubos presentes na amostra, bastando para isso comparar os resultados experimentais com um gráfico do tipo Kataura, calculado para as mesmas energia de excitação utilizadas (1,77 a 2,14 eV no presente caso). Como foi observado na Figura 14, a presença de vários picos nos espectro evidência a presença de nanotubos com diâmetros diferentes e uma análise do gráfico levou à identificação dos nanotubos relacionados com os picos mostrados: (8,3), (7,5), (8,4), (7,6), (10,3) e (9,5), respectivamente.

Os nanotubos utilizados foram produzidos pelos métodos HiPCO e CoMoCAT [21] e dispersos em solução aquosa contendo SDS e DNA, respectivamente. A dispersão de nanotubos em solução aquosa contendo algum surfactante é importante para a obtenção de nanotubos isolados, pois a aglomeração de nanotubos em feixe altera suas propriedades eletrônicas e inibe fortemente o efeito da luminescência.

Na amostra com nanotubos encapsulados por SDS (amostra I) foram adicionados doses de HCl e se observou que nanotubos com diâmetros maiores interagiram mais facilmente com as cargas H^+ do ácido HCl presentes no meio pois apresentam *gap* menores. A fotoluminescência do nanotubo de maior diâmetro (9,76 Å) foi reduzida em 95%, enquanto que para o nanotubo com menor diâmetro (7,82 Å) a redução foi de aproximadamente 50%. Como o número de fótons incidentes era o mesmo para todas as curvas, podemos atribuir a diminuição da fotoluminescência a um menor número de estados quânticos disponível para serem ocupados pelos elétrons fotoexcitados (Figura 15). Este fenômeno da supressão da

fotoluminescência de um sistema é conhecido como “*quenching*”. Em nanotubos o *quenching* da fotoluminescência se deve essencialmente à diminuição na quantidade de éxcitons [22]. Também foi observado que com a posterior adição da base NaOH houve uma recuperação total da densidade eletrônica de estados na banda de condução, e o efeito da fotoluminescência voltou a ocorrer nos mesmos níveis anteriores como pode ser observado na Figura 17. Porém, além de neutralizar o efeito do ácido HCl, a adição de apenas 200 µl de NaOH resultou em uma fotoluminescência maior do que a inicial (sem adição do ácido HCl), como pode ser visto pela curva de referência.

Resultados semelhantes foram obtidos quando a base NaOH foi acrescentada antes do ácido HCl (amostra II). A adição apenas de base NaOH resultou em tubos cerca de 40% mais luminescentes. A saturação do sinal da fotoluminescência ocorreu com a adição líquida de 220 µl de NaOH, quantidade equivalente à utilizada no primeiro conjunto de medidas, no qual foi necessário adicionar a quantidade de 800 µl de NaOH devido aos 600 µl de HCl já presentes na solução. O aumento na intensidade luminescente sob mesma quantidade de luz significa que mais elétrons puderam ser excitados, sendo a despassivação de estados de energia previamente passivados pelas cargas do meio que foram desocupados pelas cargas introduzidas na quebra da molécula de NaOH. Foi observado que os nanotubos encapsulados com SDS apresentaram um comportamento onde a adição de cargas positivas inibiu o efeito da fotoluminescência e a adição de cargas negativas promoveu o aumento na intensidade do sinal da fotoluminescência.

Já na amostra com nanotubos encapsulados com DNA, quase todos os nanotubos eram do tipo (6,5) e diâmetro de 7,5 Å. Os espectros de fotoluminescência obtidos a partir dessa amostra mostrou a existência de um pico lateral em 1125 nm que se encontra em aproximadamente 137 meV abaixo da transição principal, sendo proveniente das transições de éxcitons escuros. Foi observado que a medida que foi adicionado doses da base NaOH na amostra o pico do sinal da fotoluminescência do éxciton escuro se tornou proporcionalmente mais intenso em relação ao pico da transição principal. Esse fato ficou mais evidente quando normalizamos as curvas para ressaltar os efeitos das cargas OH⁻ sobre os nanotubos, como pôde ser observado na figura 25 (b).

A adição de NaOH à solução de DNA apresentou algumas características adicionais que não foram observadas no caso da solução de SDS. Inicialmente o sinal da fotoluminescência diminuiu ligeiramente com a adição de 60 µl de NaOH, aumentando em seguida com a adição de até 160 µl de NaOH e depois caiu para cerca de 62% do valor inicial para o éxciton claro e 41% para o éxciton escuro. Caso diferente ao da amostra com SDS,

onde o sinal da fotoluminescência sob mesmas condições subiu e se manteve saturado para valores acima de 160 μ l.

A amostra com DNA apresentou um comportamento da fotoluminescência independente da natureza da carga adicionada, ou seja, a intensidade do sinal de fotoluminescência diminuiu para ambos os picos, só que em proporções diferentes, tanto para adição do ácido HCl como para adição da base NaOH. A adição do ácido HCl não inibiu fortemente a fotoluminescência como no caso do SDS. Mais ainda, a adição da base NaOH não recuperou o sinal da fotoluminescência, mas favoreceu a permanência de sua inibição

PERSPECTIVAS

A inibição da fotoluminescência em nanotubos de carbono tem sido estudada por vários grupos de pesquisa em diferentes países. Entretanto, certas características observadas nos resultados aqui apresentados ainda não foram observadas e/ou não entendidas completamente. A realização de experimentos variados e em amostras diferentes e controladas é essencial para o melhor entendimento dos fenômenos aqui observados. Por exemplo, não está esclarecida a razão pela qual a fotoluminescência apresenta comportamento diferente quando adicionamos cargas de mesma natureza em nanotubos de carbono encapsulados com moléculas diferentes, como aconteceu no caso do SDS e DNA. Talvez sejam necessárias amostras com diferentes nanotubos, dispersos em diferentes meios e adicionados diferentes tipos de dopantes para esclarecer melhor os efeitos das cargas sobre o sinal da fotoluminescência nos tubos.

BIBLIOGRAFIA

- 01.** YAMAMOTO, T. *et al.* *Mechanical properties, thermal stability and heat transport in carbon nanotubes*. In: JORIO, A., DRESSELHAUS, G. e DRESSELHAUS, M. (Eds.). *Carbon Nanotubes, Topics in Applied Physics*, 111. Berlin. Springer-Verlag. 2008. p. 165–195.
- 02.** ZHAO, H. *et al.* *Electron-electron interaction effects on the optical excitations of semiconducting single-walled carbon nanotubes*. *Phys. Rev. Lett.* 93. p. 157402(1)-157402(4). 2004.
- 02.** KIOWSKI, O. *et al.* *Direct Observation of deep excitonic states in the photoluminescence spectra of Single-walled carbon nanotubes*. *Phys. Rev. Lett.* 99. p. 237402(1)-237402(4). 2007.
- 04.** MURAKAMI, Y. *et al.* *Photoluminescence sidebands of carbon nanotubes below the bright singlet excitonic levels*. *Phys. Rev. B*, 79. p. 195407(1)-195407(5). 2009.
- 05.** SAITO, R. *et al.* *Physical properties of carbon nanotubes*. Londres. Imperial College Press. 1998
- 06.** DRESSELHAUS, M. *et al.* *Graphite Fibers and Filaments* (Springer-Verlag, Berlin), vol. 5 da Springer Series in Material Science.
- 07.** SAITO, R. *et al.* *Electronic structure of double-layer graphene tubules*. *Appl. Phys.* 73, 494 (1993).
- 08.** FANTINI, C., *Estudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de Carbono por Espalhamento Raman Ressonante*. UFMG. 2005.
- 09.** WANG, F. *et al.* *The Optical Resonances in Carbon Nanotubes Arise from Excitons*. 308, 838 (2005).

10. YOICHI, M. *et al.* *Photoluminescence sidebands of carbon nanotubes below the bright singlet excitonic levels.* Phys. Rev. B 79, 195407, (2009).
11. JOURNET, C., BERNIER, P. *Production of carbon nanotubes.* Appl. Phys. V.67, p. 1-9, (1998).
12. CUI, H. *et al.* *Lowndes. Growth behavior of carbon nanotubes on multilayered metal catalyst film in chemical vapor deposition.* Chem. Phys. Lett., 374, 222, (2003).
13. MOISALA, A. *et al.* *The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes.* J. Phys.: Condensed Matter, 15, 3011, (2003).
14. 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.
15. CHIANG, I. W. *et al.* *Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco process),* J. Phys. Chem. B, v. 105, p. 8297-8301, 2001.
16. KITTYANAN, B. *at al.* *Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co–Mo catalysts.* Chem. Phys. Lett. 317, 497, (2000).
17. O'CONNELL, M. J. *et al.* *Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes.* Science, vol. 297, p. 593-596. (2002).
18. MACHADO, F.S. *Análise de Espectroscopia de Fotoluminescência de Nanotubos de Carbono em filmes de Sílica e em solução de NaDDBS.* UFMG. 2010.
19. LEFEBVRE J. *et al.* *Photoluminescence: Science and applications.* In: JORIO, A., DRESSELHAUS, G. e DRESSELHAUS, M. (Eds.). Carbon Nanotubes, Topics in Applied Physics, 111. Berlin. Springer-Verlag. 2008. p. 287–319.

20. MOORE, V. *et al.* *Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants*. Nano Lett, 3, p. 1379-1382. 2003.
21. LOISEAU, A. *et al.* *Synthesis methods and growth mechanisms*. In: LOISEAU, P. *et al.* (Eds.). *Synthesis Methods and Growth Mechanisms, Lectures Notes in Physics*. Berlin. Springer-Verlag. 2006. p. 49-130.
22. MCDONALD, T. *et al.* *Kinetics of PL quenching during SWNT rebundling and diameter-dependent surfactant interactions*. J. Phys. Chem. B, 110, p. 25339-25346. 2006.
23. BACHILO, S. *et al.* *Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes*. Science, 298. p. 2361-2366. 2002.
24. TORRENS, O.N. *et al.* *Energy of K-Momentum Dark Excitons in Carbon Nanotubes by Optical Spectroscopy*. Phys. Rev. Lett. 101, 157401(2008).
25. PEREBEINOS, V. *et al.* *Effect of exciton-phonon coupling on the optical spectra of carbon nanotube*. Phys. Rev. Lett. 94, 027402 (2005).
26. BATISTA, J. A. *et al.*, *Resonance Raman spectroscopy in graphene and carbon nanotubes*, in: *The Carbon Nanoworld: From Graphene to Nanotubes, 2011 Advances on Carbon Research, (in press 2011)*. ISBN: 978-81-7895-516-2 Editors: Alvaro W. Mombrú and Mauricio Terrones.