

1

Introdução

Em sistemas do carbono tipo sp^2 , como os nanotubos de carbono, é possível modificar as propriedades eletrônicas, vibracionais, substituindo alguns dos átomos de carbono por hetero-átomos.

Isto é devido a que as propriedades dos objetos nanoscópicos dependem radicalmente da posição de cada átomo. De fato, se um nanotubo de parede única (SWNT) é dopado com um átomo diferente do carbono, suas propriedades diferem drasticamente ao compará-las com as de um tubo sem dopagem. Além disto, as propriedades eletrônicas são completamente diferentes às do grafite dopado devido a que o confinamento quântico e à curvatura dos tubos fazem com que apareçam novas propriedades mecânicas e químicas.

É bem conhecido que uma maneira de modificar as propriedades do estado sólido é a adição de

Em este contexto, tem sido demonstrado que o nível de Fermi dos SWNTs pode ser deslocado com dopagem de elétrons ou buracos. Com esta motivação, uma pesquisa intensa tem sido iniciada com o fim de controlar tanto imperfeições quanto a dopagem nos nanotubos.

Esta tese descreve a síntese, caracterização e análise das potenciais aplicações dos nanotubos de carbono dopados com nitrogênio. Tanto os nanotubos de parede única, quanto os de paredes múltiplas (MWNTs) com incorporação de nitrogênio serão analisados.

O nitrogênio contém um elétron a mais do que o carbono. Se os átomos de N substituírem os de C na rede gráfrica, eles vão gerar um material tipo -n. Já no caso do N produzir um defeito na estrutura do tubo, o comportamento eletrônico vai depender da nova geometria gerada.

Este capítulo apresenta uma breve introdução sobre a razão para ter escolhido os nanotubos como alvo desta pesquisa e explica o estágio atual nesta área. Uma descrição mais detalhada será feita nos capítulos seguintes, os que contêm a explicação completa do fundo teórico por trás desta pesquisa, os procedimentos experimentais utilizados, as técnicas de caracterização e uma extensa discussão dos resultados obtidos. Com o fim de proporcionar uma

clara idéia do trabalho feito, a síntese dos MWNTs e SWNTs será descrita por separado nos diferentes capítulos.

1.1

Por que os nanotubos de carbono?

Em 1991 foi publicada por primeira vez a observação de MWNTs (1) e em 1993 a dos SWNTs (2) como agora são conhecidos. Estas publicações, junto com estudos teóricos e pesquisas experimentais bem sucedidas, tem motivado o desenvolvimento deste campo. Isto é claramente devido às interessantes propriedades físicas observadas nestas estruturas baseadas no carbono.

O carbono é um elemento com uma estrutura intrínseca peculiar, a que permite gerar uma grande quantidade de estruturas. Em geral, os materiais baseados em carbono são únicos em algumas formas e os nanotubos não são uma exceção. O nanotubo de carbono pode ser considerado como uma folha de grafite enrolada de maneira que forma um cilindro oco. Isto seria um nanotubo ideal de parede única (SWNT). O nanotubo de paredes múltiplas pode ser considerado de maneira similar como um ensemble coaxial de múltiplos cilindros com a forma das tradicionais bonecas russas (um dentro de outro).

Quanto as propriedades mecânicas, os nanotubos encontram-se entre os materiais mas fortes e resistentes que podem ser achados na natureza. O módulo de Young destas estruturas tem dado valores experimentais entorno de $\sim 1\text{TPa}$ (3, 4, 5). As predições teóricas esperam que estas estruturas possam ser as mais fortes produzidas. Todas estas propriedades são relevantes para um grande número de aplicações potenciais e fazem com que os nanotubos se tornem em componentes básicos e ideais na nanoengenharia (6).

Em relação às propriedades eletrônicas dos CNTs, é essencial a sensível dependência com o seu diâmetro e chiralidade. No caso dos SWCNTs, as propriedades eletrônicas dependem completamente da sua estrutura geométrica podendo ser assim metálicos ou semicondutores. O *gap* dos nanotubos semicondutores pode mudar entre 0 e 1eV sujeito às variações do diâmetro. Desta maneira, a existência de *fases* semicondutoras abre grandes possibilidades em nano-dispositivos eletrônicos (7).

Todas estas propriedades estruturais, eletrônicas, mecânicas, eletromecânicas e químicas tem motivado a comunidade científica a fazer grandes esforços na pesquisa relacionada com os CNTs. O entendimento destas propriedades e a exploração das potenciais aplicações tem se-tornado no motor principal deste campo. Até o momento atual os esforços continuam com o fim de sintetizar SWNTs de alta pureza, com defeitos mínimos e com chiralidades e diâmetros controlados. Da mesma maneira, tanto os trabalhos teóricos quanto

os experimentais encontram-se atualmente focados na relação entre os nanotubos, suas estruturas atômicas e as propriedades de transporte assim como as interações elétron-elétron e elétron fônon (8).

1.2

Por que dopar com nitrogênio?

Sem dúvida surgem algumas perguntas se pensarmos nos efeitos que podem ter a incorporação de átomos nas estruturas dos NTs. Será que estes átomos substituem aos de carbono na rede? Criarão defeitos nas paredes dos tubos? As propriedades mecânicas e eletrônicas ficarão inalteradas? As respostas são certamente não triviais e as previsões teóricas ainda não tem conseguido proporcionar respostas conclusivas. O maior problema se apresenta devido a que as propriedades dos objetos nanoscópicos dependem estritamente da posição de cada átomo. É por isto que os efeitos de tamanho e quantização precisam ainda de mais cálculos (9).

Como já foi mencionado, o N tem um elétron a mais quando é comparado com o C. Na dopagem de CNTs com N é necessário levar em conta algumas restrições e a primeira é reparar que a incorporação do nitrogênio é diferente em MWNTs e SWNTs. A presença do N altera as suas propriedades de maneira diferente. No caso dos SWNTs dopados com N, dois tipos de ligações são esperadas. A primeira consiste na substituição de um N por um C com uma ligação coordenada tipo sp^2 . Isto induz estados precisamente localizados acima do nível de Fermi devido à presença de elétrons adicionais. Este tipo de tubos exibem condução tipo n conseqüentemente têm a possibilidade de reagir com moléculas aceptoras.

O segundo tipo é a ligação tipo piridínica. Isto é um N em uma ligação duplamente coordenada que pode ser incorporada dentro do SWNT dada a remoção de um átomo de C da estrutura do tubo. Este tipo de defeitos podem induzir estados localizados acima e por baixo do nível de Fermi dependendo das concentrações da dopagem e do número de átomos removidos da rede hexagonal. Assim, a dopagem substitucional em SWNTs deveria dar como resultado um comportamento de condutor tipo n, quanto a ligação tipo piridínica gera um semiconductor tipo p ou n (10).

Adicionalmente, com o fim de observar os efeitos quânticos em nanotubos de carbono de parede única, os dopantes devem estar presentes em nanotubos de diâmetros pequenos (< 2 nm) e as suas propriedades mecânicas não devem ser alteradas com a condução eletrônica. De fato, a dopagem pode dar como resultado resistividade elétrica e função trabalho reduzidas significativamente (11).

Quando consideramos MWNTs ou *bundles* é muito importante levar em conta a possibilidade de obter atividade eletroquímica e porosidade dos tubos. Os nanotubos de puro C são quimicamente inertes, é por isto que a sua funcionalização ou modificação é essencial. Como será explicado mais na frente, a incorporação do nitrogênio gera defeitos, o que significa uma maneira efetiva de funcionalizar os nanotubos para aplicações posteriores.

1.3

Area e objetivo de estudo

Em esta tese foi levado a cabo um estudo detalhado da síntese de nanotubos dopados com N. Os principais métodos utilizados foram Pirólise de Spray e deposição química de vapor (CVD) em alto vácuo. Porém, nanotubos sem dopagem feitos por ablação por laser foram utilizados para comparar a qualidade do material.

A pirólise por spray foi utilizada principalmente para a síntese dos MWNTs com a vantagem de produzir grandes quantidades de material. Estas amostras foram utilizadas principalmente para testar como as modificações da superfície devido à incorporação de N podem potencialmente melhorar a formação de nanocompósitos com metais. Neste contexto, as técnicas adequadas para a caracterização foram a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e as técnicas analíticas no microscópio de transmissão.

No caso das amostras produzidas por CVD, a mais importante utilização é descobrir as condições da síntese de nanotubos SWNTs dopados com nitrogênio. Uma vez feitas, as propriedades das amostras são analisadas em condição volumétrica com técnicas espectroscópicas. Desta maneira, foi possível analisar cuidadosamente a importância dos parâmetros de síntese tais como influencia da atmosfera da reação e a atividade e pre-tratamento do catalisador.

Em esta tese é claramente enfatizada a importância de utilizar uma fonte pura de C/N na síntese de nanotubos, especialmente quando espera-se produzir material dopado. A vantagem do método de CVD de alto vácuo aqui utilizado encontra-se na possibilidade de trabalhar somente com a pressão de vapor da fonte. Assim foi possível explorar o mecanismo de formação de nanotubos dopados com N usando fontes diferentes e catalisadores diferentes. O processo de CVD foi otimizado com o objetivo de formar SWNTs e nanotubos de parede dupla com dopagem substitucional. Em esta parte da tese, com a finalidade de obter imagens da morfologia geral das amostras, foram utilizadas a microscopia de varredura e transmissão como técnicas principais. No caso da identificação da janela de temperatura para o crescimento dos

tubos e os diâmetros dos mesmos, foi necessária a espectroscopia Raman. Foi assim encontrada a temperatura ótima para o crescimento no caso de cada fonte. Além disso, a dopagem máxima para SWNTs foi analisada utilizando principalmente a espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS).

Com tudo isto, foi encontrado que é possível obter nanotubos dopados com N com dopagem definida se os parâmetros de síntese são adequadamente controlados.