

2

Estrutura e Propriedades dos Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono representam um campo de estudo muito interessante devido à dependência das suas propriedades com a sua geometria. Neste capítulo será apresentada uma breve revisão sobre as propriedades dos nanotubos de carbono (Dresselhaus, 2001; Duesberg, 2006), começando com as diferentes hibridizações do átomo de carbono, continuando com a discussão das propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos e finalizando com a discussão do objeto de estudo deste trabalho.

2.1

Materiais à base de carbono

Os materiais baseados no Carbono, assim como os clusters e moléculas, são considerados únicos por algumas razões. Isto é principalmente atribuído às diferentes possíveis configurações dos estados eletrônicos do átomo de carbono. O Carbono é o primeiro elemento da coluna 14 (IV-A), o que significa que no seu estado fundamental a sua configuração tem dois elétrons fortemente ligados no nível ($1s^2$) e quatro elétrons na banda de valência ($2s^2$ e $2p^2$).

De todos os elementos da coluna 14, somente o carbono pode ter configurações sp^1 , sp^2 e sp^3 e isto se deve ao fato deste ser o único átomo deste grupo que não contém elétrons internos tipo p. No caso do Si e o Ge, a interação entre o orbital de valência p e os elétrons internos tipo p aumenta a energia da configuração sp^2 . Estes dois elementos apresentam essencialmente hibridização tipo sp^3 e esta pode ser a razão pela qual os compostos orgânicos não são feitos de Si e Ge.

2.2

Estrutura geométrica dos nanotubos de carbono de parede única

Um nanotubo de carbono é uma molécula cilíndrica e oca feita de uma camada simples de átomos de carbono ligados entre si com configuração sp^2 . O

diâmetro é da ordem de poucos nanômetros e o comprimento pode chegar a vários micrômetros. Em alguns casos, os extremos destes tubos são fechados por estruturas tipo fulereno (Saito, 2003).

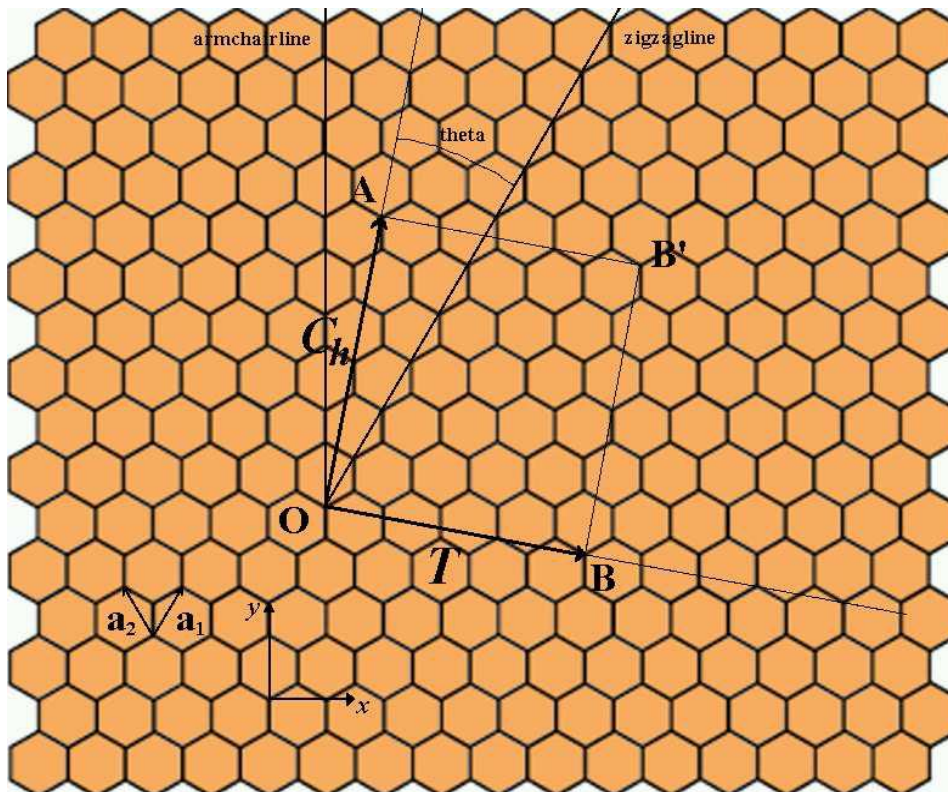


Figura 2.1: Esquema da estrutura de colméia de abelhas da folha de grafeno. Os átomos de carbono se encontram nos vértices dos hexágonos. Os nanotubos de carbono se formam no enrolamento da folha de grafeno ao longo dos vetores de rede. Os dois vetores base são \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . Neste exemplo (4,2).

Cada nanotubo é caracterizado pelo vetor quiral que corresponde à direção de enrolamento da folha bidimensional de grafeno. A figura 2.1 mostra a folha na forma de colméia de abelhas que representa o grafeno. Conectando os pontos O com A e B com B', uma parte da estrutura de um nanotubo é obtida. O ângulo de quiralidade θ é medido em relação à direção zigzag (\mathbf{a}_1). Assim, um nanotubo com $\theta = 0$ é chamado de zigzag, aquele com um ângulo $\theta = 30^\circ$ é um nanotubo tipo *armchair*, e todos os outros formados com um ângulo quiral na faixa $0 \leq \theta \leq 30^\circ$ são chamados de nanotubos quirais.

A direção \overrightarrow{OA} corresponde a uma parte do nanotubo perpendicular ao eixo do nanotubo \overrightarrow{OB} . O vetor quiral $\overrightarrow{C_h}$, também conhecido como vetor de Hamada (Hamada, 1992), pode ser expresso nos vetores unitários no espaço real $\hat{\mathbf{a}}_1$ e $\hat{\mathbf{a}}_2$ da figura 2.1 da rede hexagonal.

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (n, m \text{ são inteiros e } 0 \leq |m| \leq |n|) . \quad (2.1)$$

O diâmetro do nanotubo, d , é dado pela equação:

$$d = L/\pi = |\vec{C}_h|/\pi = a\sqrt{m^2 + n^2 + nm}/\pi , \quad (2.2)$$

onde L é o perímetro do nanotubo, a é a constante de rede da rede hexagonal:

$$a = \sqrt{3}a_0 = 0,249nm ,$$

$a_0 = 0,142nm$ é a ligação C-C em nanotubos de carbono.

A expressão do ângulo quiral θ em função de $(m;n)$ é dada por:

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} , \quad (2.3)$$

onde os números m e n são os índices do vetor quiral. Valores de $\theta = 0$ e 30° correspondem respectivamente aos nanotubos *zigzag* e *armchair*, como citado mais acima. Estas duas estruturas são mostradas na figura 2.2.

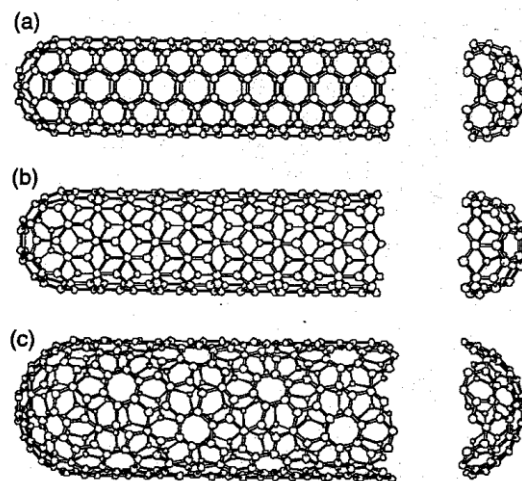


Figura 2.2. Diagrama esquemático da estrutura dos nanotubos. (a) *armchair*. Ponta aberta na forma de cadeira. (b) *zigzag*. A estrutura das ligações atômicas forma linhas em zigzag na direção vertical. (c) *quiral*. $(n;m)$. (Dresselhaus, 1996, p. 758).

Na estrutura *zigzag* o índice m é nulo e para tipos *armchair* igual ao índice n .

2.3

Célula unitária do nanotubo

Com a finalidade de delimitar a célula unitária do nanotubo 1D, é necessário definir um vetor de translação \mathbf{T} . O vetor \mathbf{T} é definido como vetor unitário de um nanotubo de carbono unidimensional. Este é paralelo ao eixo do nanotubo e normal ao vetor quiral C_h na folha hexagonal \overrightarrow{OB} na figura 2.1:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2), \quad (2.4)$$

com base em $C_h \cdot \mathbf{T} = 0$ as relações do vetor unitário e a equação (2.3) é possível determinar os coeficientes t_1 e t_2 em função de (n, m) da forma:

$$t_1 = (2m + n)/d_R \quad t_2 = -(2n + m)/d_R, \quad (2.5)$$

onde d_R é o máximo divisor comum de $(2n + m)$ e $(2m + n)$, dado por:

$$d_R = \begin{cases} d, & \text{se } n - m \text{ não múltiplo de } 3d \\ 3d, & \text{se } n - m \text{ múltiplo de } 3d \end{cases}. \quad (2.6)$$

Assim, na figura 2.1 a célula unitária do nanotubo 1D é delineada pelo retângulo $OAB'B$ definido pelos vetores C_h e \mathbf{T} , enquanto os vetores a_1 e a_2 definem a área da célula unitária do grafeno 2D. A magnitude de \mathbf{T} é:

$$|\vec{T}| = T\sqrt{3}C_h/d_R. \quad (2.7)$$

Isto permite obter o número de hexágonos por célula unitária N , o que é importante para determinar o número de bandas elétricas e fonônicas nos nanotubos de carbono de parede única (SNTC). O número de hexágonos por célula unitária é dado pelo retângulo gerado pelos vetores C e T e dividido pela área de um hexágono. Isso pode ser definido como uma função de (n, m) da seguinte forma:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}. \quad (2.8)$$

Aqui é importante levar em conta que cada hexágono da rede contém dois átomos, desta maneira o número de átomos de carbono em cada célula unitária do nanotubo é $2N$.

2.4

Estrutura eletrônica do grafeno

Um dos modelos mais simples de obter as estruturas eletrônicas dos estados próximos ao nível de Fermi nos nanotubos de carbono é o do grafeno. Esta estrutura pode ser considerada como ponto de partida tanto para a determinação estrutural, como descrito anteriormente, quanto para as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono.

As propriedades aproximam-se muito às daquelas do grafite, já que seu parâmetro de rede é de 0,335nm, que é muito maior do que a ligação C-C no plano. Assim, a interação interplanar é mais fraca. Porém, no caso dos SNTC o confinamento quântico dos estados eletrônicos em 1D deve ser levado em conta.

A estrutura eletrônica do grafeno pode ser obtida em um modelo simples de vizinhos mais próximos, um modelo de *tigh-binding*. A dispersão de energia, que para este caso deve ser considerada para bandas π , é dada pela função de transferência da integral de transferência γ_0 e a integral de *overlap* s .

A célula unitária do grafeno é representada na figura 2.3. A primeira zona de Brillouin (ZB) do grafeno é um hexágono como se observa. Os vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são vetores de base no espaço real e \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 são os vetores no espaço recíproco. Os três pontos de simetria na ZB do grafeno são o centro $\gamma = (0;0)$, um vértice de um hexágono $K = 1$ e o centro da aresta M .

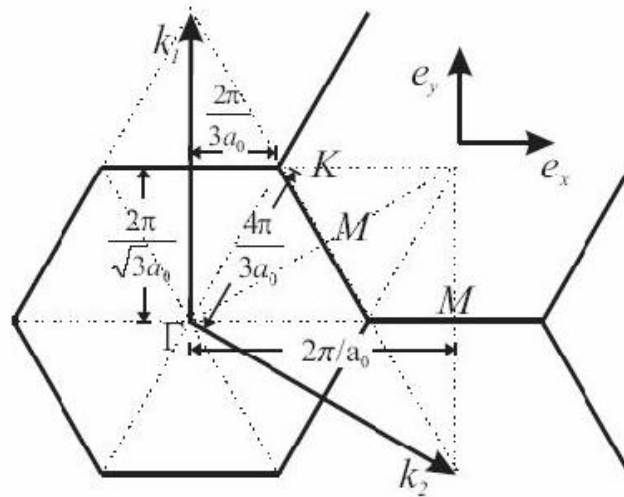


Figura 2.3. Zona de Brillouin do grafeno mostrando os pontos de alta simetria, Γ , K e M , bem como as distâncias entre eles.

No sistema de coordenadas x,y , os vetores no espaço real \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 da rede hexagonal podem ser expressos da forma:

$$\vec{a}_1 = (\sqrt{3}a/2, a/2) \text{ e } \vec{a}_2 = (\sqrt{3}a/2, -a/2). \quad (2.10)$$

Da mesma maneira, os vetores \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 da rede recíproca:

$$\vec{b}_1 = (2\pi/a\sqrt{3}, 2\pi/a) \text{ e } \vec{b}_2 = (2\pi/a\sqrt{3}, -2\pi/a), \quad (2.11)$$

correspondem a um parâmetro de rede de $4\pi/\sqrt{3}$ no espaço recíproco. A direção dos vetores de base \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 da rede recíproca são deslocados de 30° em relação aos vetores de base \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 no espaço real, como se mostra na figura 2.3.

O número de estados na primeira zona de Brillouin é:

$$\left(\vec{b}_1 \times \vec{b}_2 \right) 2A / (2\pi)^2 = 2A / A_{cel}; \quad (2.12)$$

onde A é a área total da folha de grafeno, e A_{cel} é a área total da célula unitária no espaço real. O número de estados na primeira ZB é igual a duas vezes o número de células da folha completa.

Cada célula unitária da folha de grafeno tem dois átomos de carbono, sendo

que cada átomo tem quatro elétrons de valência. Três destes formam ligações tipo σ com átomos vizinhos, o quarto elétron realiza uma ligação fraca formando o sistema eletrônico π que está relacionado com as propriedades de transporte eletrônicas. No modelo *tight-binding*, a banda π do grafeno pode ser expressa como:

$$E_{g2D}^{\pm}(k) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(k)}{1 \mp s \omega(k)}, \quad (2.13)$$

onde γ_0 é a integral de *hopping* do vizinho mais próximo, ε_{2p} é o local da energia do orbital atômico 2p, s é a integral de *overlap* entre os átomos vizinhos, o sinal “+” fornece a banda de energia π^* e o sinal “-” a energia da banda π . A função $\omega(k)$ é dada por:

$$\omega(k) = \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y}{2}\right) \right\}^{1/2} \quad (2.14)$$

A relação de dispersão do grafeno bidimensional é representada pela linha contínua na figura 2.4-(a) através da ZB toda, obtida por meio dos parâmetros $\varepsilon_{2p} = 0$, $\gamma_0 = 3,033\text{eV}$ e $s = 0,129$, escolhidos para reproduzir os cálculos de primeiros princípios da banda de energia do grafeno e os dados experimentais (Saito, 2003). Da mesma maneira, a relação de dispersão de energia ao longo do eixo de alta simetria e ao longo do triângulo ΓKM são mostrados na figura 2.4-(b).

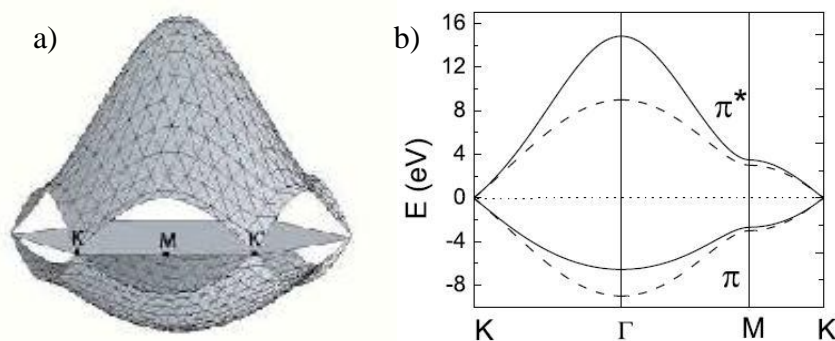


Figura 2.4. Em (a) relação de dispersão de energia do grafeno 2D através de toda a ZB; e em (b) dispersão de energia ao longo das direções de alta simetria do triângulo ΓMK . A linha cheia $s = 0,129$ (dispersão assimétrica) e linha traçada $s = 0$ (dispersão simétrica).

2.5

Propriedades dos nanotubos de carbono

Os trabalhos teóricos têm mostrado que as propriedades físicas dos NTC dependem fortemente do diâmetro e da quiralidade dos tubos (Saito, 1998). Os nanotubos podem ser considerados fios quânticos, pois a razão entre o comprimento e o diâmetro é de 100 a 1000, tendo, portanto, uma grande razão de aspecto. Assim, o movimento dos elétrons está essencialmente confinado ao longo do eixo do tubo apresentando densidades de estados eletrônicos (DOS) unidimensionais com singularidades em ambos os lados do nível de Fermi (EF).

No espaço real, a célula unitária de um NTC é dada pelo retângulo gerado pelo vetor C_h e T , mostrado na figura 2.5. Os vetores da rede recíproca com valor contínuo K_1 correspondem ao C_h e K_2 , correspondente a T ao longo do eixo do tubo. Relacionam-se os vetores de ambos os espaços da seguinte forma:

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = 2\pi ; \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0 ; \vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = 0 ; \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi. \quad (2.15)$$

Assim as expressões para K_1 e K_2 podem ser obtidas:

$$\vec{K}_1 = (-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2)/N \quad e \quad \vec{K}_2 = (m \vec{b}_1 + n \vec{b}_2)/N; \quad (2.16)$$

onde b_1 e b_2 são os vetores da rede recíproca do grafeno em 2D.

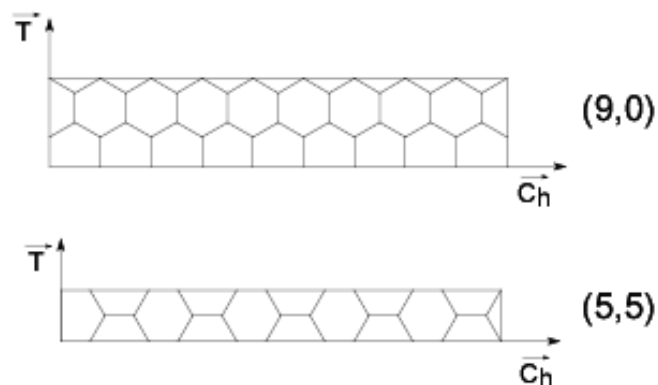


Figura 2.5: Células unitárias dos nanotubos (9,0) e (5,5) determinadas pelos vetores T e C_h .

Devido à condição de quantização de K_1 e de continuidade do K_2 , a primeira ZB do NTC é a linha de segmentos paralelos com tamanho $|K_2|$ separados por $|K_1|$.

Já que $N\mathbf{K}_1 = (-t_2\mathbf{b}_1 + t_1\mathbf{b}_2)$ corresponde aos vetores da rede recíproca do grafeno. Os dois vetores de onda que estão separados por $N\mathbf{K}_1$ são equivalentes.

Na figura 2.6 é mostrado a 1ª ZB para os casos de NTC do tipo (a) *armchair* e (b) *zigzag*. O comprimento de todas as linhas paralelas é $2\pi / |\mathbf{T}|$ o que corresponde ao comprimento na 1ª ZB em 1D. Temos que $2\pi / a$ um tubo (n,n) *armchair*, $n+1$ linhas pretas na região sombreada. Nos tubos *zigzag* $(n,0)$, a ZB em 1D gera $n+1$ linhas pretas e seu comprimento é $2\pi\sqrt{3}a$. A expressão de energia em 1D para a banda π do grafeno é:

$$E_{1D}(\vec{K}) = E_{g2D}\left(k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu\vec{K}_1\right) \quad (2.17)$$

onde $-\pi/|\mathbf{T}| < k < \pi/|\mathbf{T}|$ e $\mu \in \{0; \dots; N-1\}$.

A posição e direção dos estados \mathbf{K} permitidos de um NTC em relação à ZB do grafeno dependem da direção de enrolamento da folha. Deste modo são explicadas as diferentes quiralidades dos tubos. Assim, os nanotubos são metálicos se níveis de energia permitidos cortam os pontos \mathbf{K} do grafeno, caso contrário eles são semicondutores (Reich, 2004). Por exemplo, em todos os tubos tipo *armchair* a banda com $m = n$ inclui os pontos \mathbf{K} , sendo sempre metálicos. Em geral, os nanotubos com índices quirais (n,m) , onde $n-m$ é um número múltiplo de 3 são metálicos, os demais são semicondutores. Na figura 2.7 podemos ver a DOS para NTC *armchair* $(5,5)$ (a) e *zigzag* $(7,0)$ (b). Podemos notar que há níveis permitidos com o valor da energia de Fermi, E_f , e que as bandas de condução e valência no NTC *armchair* se interpolam, o que não ocorre no tipo *zigzag*, surgindo um *gap*, caracterizando-o como um semicondutor

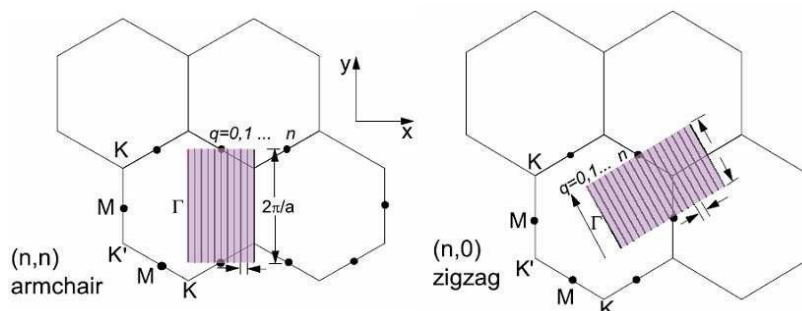


Figura 2.6: Em (a) a primeira ZB para um NTC *armchair* $(10,10)$ e em (b) um *zigzag* $(17,0)$. Os vetores da rede recíproca \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 correspondem à célula unitária no espaço real definida por \mathbf{C}_h e \mathbf{T} . A condição de contorno periódica ao longo da circunferência do tubo impõe \mathbf{K}_1 permitidos, apresentados pelas n linhas verticais que vão de $q = 0$ até n .

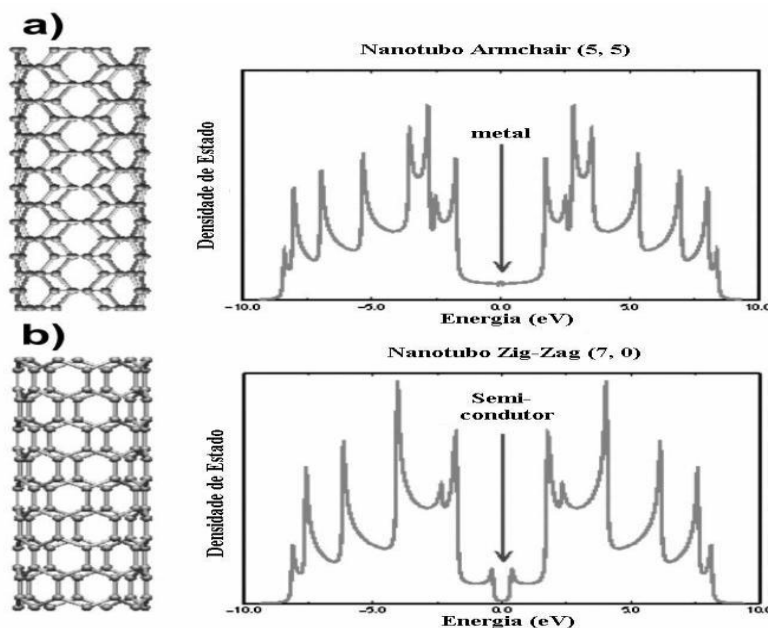


Figura 2.7. DOS exibindo a banda de valência (valores negativos), a banda de condução (valores positivos) e a energia de Fermi (E_F) centrada em 0eV. Em (a) um nanotubo *armchair* (5, 5) o qual mostra estados eletrônicos em E_F (característica de metal) e em (b) um nanotubo zigzag (7, 0) mostrando um comportamento de semicondutor devido ao *gap* de energia entre a banda de valência e a banda de condução (característica dos semicondutores). As cúspides mostradas na densidade de estado são chamadas singularidades de Van Hove e são resultados do confinamento quântico unidimensional, e que não estão presentes em um cristal de grafite infinito.

Da estrutura de bandas, a densidade de estados eletrônicos (DOS) unidimensional, medida em estados por átomo de carbono por eV, pode ser calculada com a relação:

$$D(E) = \frac{T}{2\pi N} \sum_{\pm} \sum_{v=1}^N \frac{1}{\left| \frac{dE_v^{\pm}}{dk} \right|} \delta[E_v^{\pm}(k) - E] dE, \quad (2.18)$$

sendo que a soma é sobre as N bandas em 1D de condução e valência. As características mais notáveis da DOS são as cúspides, chamadas de singularidade de Van Hove (VHS). Estas são muito importantes para análises de espectroscopia, pois elas definem as propriedades ópticas. Cálculos teóricos e medidas experimentais indicam que o *gap* de energia nos NTC é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo (Saito, 2003).

2.6

Morfologia dos nanotubos de parede múltiplas (MNTC)

Os nanotubos constituídos por duas ou mais camadas simples de cilindros coaxiais (obtidos enrolando uma folha de grafite) são conhecidos como nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCM). Os NTCM podem conter tanto tubos quirais quanto aquirais, bem como exibir vários ângulos de quiralidade.

Estes tubos podem ser fechados nos seus extremos com estruturas tipo fulerenos e, em geral, apresentam defeitos devido à presença de pentágonos e heptágonos. A distância de separação entre as camadas é da ordem de 0,34nm, cerca de 3-5 % maior que o espaçamento entre as camadas do grafite que é de 0,335nm. Esta diferença pode ser atribuída à interação de Van Der Waals entre as camadas sucessivas de grafite e à curvatura da estrutura (Iijima, 1991). O diâmetro exterior de um NTCM varia desde valores em torno de 2nm até mais de 100nm. A relação entre comprimento e diâmetro pode ser maior que 1000. Desta maneira os MNTC também podem ser considerados sistemas unidimensionais.

Charlier e Michenaud (Charlier, 1993) mostraram que a energia ganha pela adição de uma nova camada cilíndrica à camada central era da mesma ordem que em uma bicamada de grafite. A distância ótima entre camadas encontrada entre um nanotubo interior (5, 5) e um nanotubo exterior (10, 10) foi de 0,339nm. A energia da barreira translacional e rotacional estimada para dois tubos coaxiais foi de 0,23meV/átomos e para três foi de 0,52meV/átomo. Valores tão baixos sugerem que uma significativa mobilidade translacional e rotacional poderia estar presente nos NTCM à temperatura ambiente. A estrutura de fechamento das pontas e a presença de defeitos na estrutura cilíndrica, entretanto, limitam esta mobilidade.

2.7

Modificação das propriedades dos NTC

A presença de defeitos e dopantes nos nanotubos de carbono têm grande importância para as novas tecnologias. Como já foi mencionado anteriormente, espera-se que os nanotubos de carbono sejam elementos básicos na nano-

engenharia devido às propriedades únicas que eles possuem. Não é nada surpreendente que hoje em dia um grande número de pesquisas sejam feitas para melhor controlar estas propriedades mediante diferentes métodos de produção/síntese de NTC.

Observando os nanotubos como cilindros ocos, percebemos que existem várias possibilidades de dopagem tanto do ponto de vista físico quanto químico. No que tem a ver com situações que necessitam de uma reatividade química dos tubos geralmente será necessário utilizar uma funcionalização da parede com a presença de defeitos ou a adesão molecular covalente, conforme a figura 2.8-(a). Este tipo de funcionalização é mais útil no caso de aplicações biológicas porque permite a síntese de nanotubos com moléculas aderidas às paredes do tubo, enoveladas ou encapsuladas dentro dos mesmos. Os defeitos são especialmente importantes para a química covalente dos tubos porque servem para ajudar a adesão de grupos moleculares que promovam uma nova funcionalização.

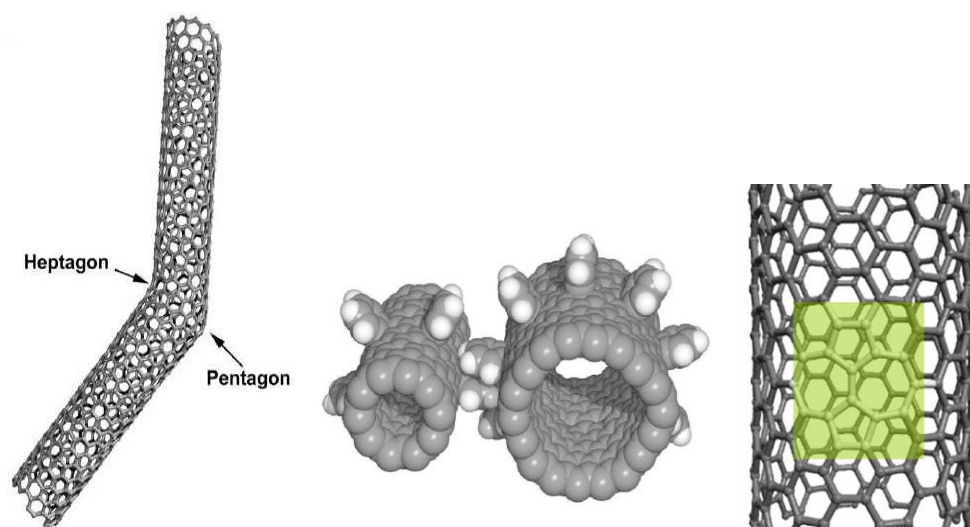


Figura 2.8: Funcionalização típica dos nanotubos de carbono. Esquerda: A curvatura nos nanotubos de carbono é induzida pela presença de um pentágono na rede hexagonal. Um pentágono associado aparece na parte de fora. Meio: Funcionalização exohédrica covalente. Direita: Defeito topológico na rede hexagonal do nanotubo de carbono.

Alguns defeitos estruturais são comumente responsáveis pelas mudanças na curvatura dos nanotubos de parede simples e de paredes múltiplas. Assim como no grafite, os defeitos topológicos tais como os defeitos de rotações podem ter também uma grande influência na morfologia e comportamento dos tubos. Os nanotubos podem tolerar um número limitado de defeitos, mas mesmo assim eles representam um ponto de partida promissória para o desenvolvimento de uma

nova química covalente.

Um aspecto diferente considera a modificação controlada das propriedades eletrônicas para aplicações em nano-engenharia através da dopagem. Isto considera tanto modificações não-covalentes exo e endohédricas, quanto a substituição de átomos do tubo.

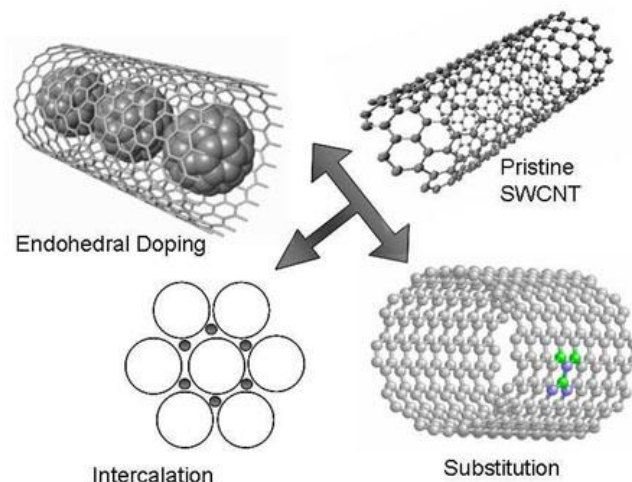


Figura 2.9: Diferentes maneiras de modificar as propriedades eletrônicas dos nanotubos: Intercalação entre NTC dentro de um feixe de nanotubos, formação de heteronanotubos (átomos substitucionais) e dopagem endohédrica enchendo os nanotubos com cristais ou fulerenos (os chamados *peapods*).

Como visto na figura 2.9, esta dopagem pode ser feita de três maneiras diferentes: intercalação, substituição com heteroátomos e dopagem endohédrica mediante preenchimento dos tubos (Pichler, 2001). A dopagem substitucional é um método bem estabelecido na indústria do Si, já que em todas as aplicações de semicondutores as propriedades do dispositivo dependem do controle dos estados eletrônicos nas bandas de valência e condução e no *gap*. Assim pode-se esperar que as propriedades eletrônicas dos NTC sejam dependentes da substituição de átomos de carbono por heteroátomos. Nos NTC, N, B ou P são os átomos normalmente escolhidos para dopagem substitucional (Borowiak-Palen, 2004; Li, 2006).

2.8

Dopagem substitucional

Conhece-se da física de semicondutores que a dopagem com doadores ou aceitadores de elétrons produz um deslocamento do nível de Fermi. Porém, isto está relacionado a uma dopagem em baixas concentrações.

No caso dos NTC, considera-se o modelo de bandas rígidas, isto é, que a estrutura de bandas deva ser pouco modificada e, em consequência, o estado do sistema eletrônico é obtido variando o nível de Fermi (E_F) na estrutura de bandas. Assim, o efeito da modificação da estrutura de bandas pode ser considerado desprezível e a estrutura de bandas do sistema dopado ser obtido simplesmente deslocando-se de E_F a estrutura de bandas dos sistemas sem dopagem. Para níveis de dopagem substitucional baixa este modelo deveria ser válido, pois mesmo no caso do Si dopado tem-se pouca quantidade de centros defeituosos induzidos pelo dopante. Mas com níveis elevados de dopagem, devem ser levadas em conta as modificações na densidade de estados dos nanotubos dopados por átomos substitucionais. Ou seja, o modelo simples de banda rígida não será mais aplicável e deve considerar-se a criação de um tipo de heteronanotubos totalmente novo.

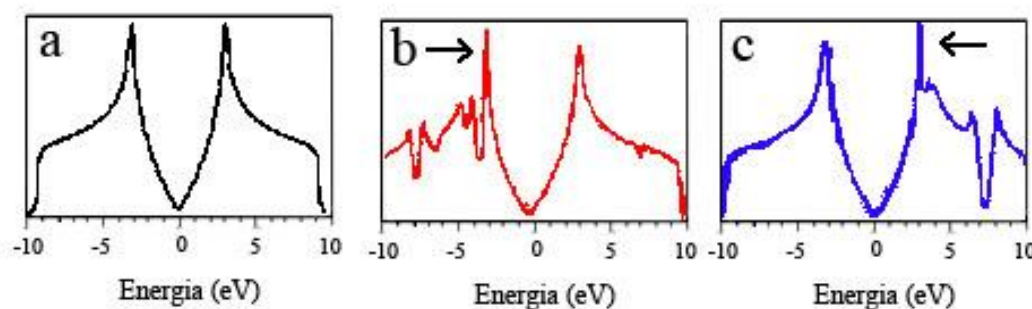


Figura 2.10: As previsões teóricas para a densidade local de estados (LDOS) do grafeno e de novas estruturas estáveis com altos níveis de substituição de C: (a) Grafeno, LDOS simétrico. (b) Folha de BC₃ com uma função aceptora na banda de valência. (c) Folha de NC₇ com uma função aceitadora na banda de condução como se encontra indicado pelas setas.

Trabalhos teóricos mostram que o grafeno altamente dopado pode existir em estruturas laminares estáveis, tais como a NC₇ e a BC₃. Como podemos observar na figura 2.10., na densidade local de estados (LDOS) aparecem indicações correspondentes ao nível aceitador e doador nas bandas de valência ao compará-las com o grafeno.

Há mais de 40 anos atrás foi provado que os átomos de N induzem desordem nos planos de grafeno quando quantidades relativamente baixas de N são introduzidas (<6.5at%) (Takeya, 1965). Porém, um tratamento térmico acima de 2500°C induz a perda da maioria de átomos de N, mas pequenas quantidades de N (< 0.5%) ainda permanecem na estrutura (Zanchetta, 1965). Mais recentemente, Belz (Belz, 1998) reportara a síntese de grafite dopado com N produzido a altas temperaturas (>2500°C). Estes autores conseguiram introduzir N na estrutura de carbonos tipo sp^2 com concentrações entre 0.7-4.5 at%. Este tipo de carbono dopado com N apresenta uma resistência à oxidação melhorada em comparação com a estrutura sem dopagem. A quantidade de N não varia com o aquecimento em vácuo até 500°C.

O N tem um elétron a mais se for comparado com o carbono. Ao doparmos os nanotubos com N, podem aparecer dois tipos de configurações estruturais e induzir diferentes características. A primeira é uma tipo sp^2 onde um N substitui o C nas paredes, mas como este tem um elétron a mais, podemos gerar um tipo de tubo semicondutor tipo n. A segunda configuração esperada é uma de tipo piridínica, a que envolve a remoção de um átomo de carbono da estrutura tubular induzindo defeitos estruturais. Apesar de que isto devesse em princípio gerar um material tipo n, as predições teóricas mostram que é possível ter um material tipo p ou n, dependendo das quantidades de dopagem e da posição atômica dos átomos de nitrogênio (Kang, 2004). Estas duas configurações estruturais são mostradas na figura 2.11.

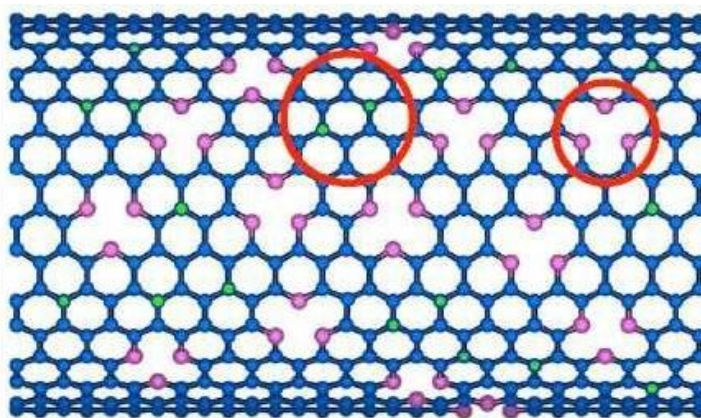


Figura 2.11: A dopagem de NTC com N pode ter dois tipos de configurações. À esquerda a substituição de um átomo de C com um átomo de N, e à direita uma configuração tipo piridínica que precisa da remoção de um átomo de C e cria um defeito estrutural (Czerw, 2001).

Como já foi mencionado antes, do ponto de vista eletrônico, na síntese de NTCM dopados com N, espera-se observar um excesso de doadores nas zonas ricas em N, as que deveriam ser mais reativas do que os nanotubos cristalinos feitos somente de carbono. Infelizmente, a literatura relacionada com este tema é escassa. A maior parte da literatura a respeito reporta a síntese e as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono de parede única e de parede dupla (Kim, 2005), com poucos trabalhos sobre nanotubos de carbono de paredes múltiplas. (NTCM).

2.9. Deposição química na fase vapor, do inglês *Chemical Vapor Deposition (CVD)*

2.9.1

CVD térmico e CVD térmico catalítico

A técnica de CVD envolve a incorporação, absorção, e crescimento de espécies químicas na fase vapor à superfície em um material em crescimento, podendo ser esse material tanto um filme como um nanotubo.

Quando o calor é a principal fonte de energia para as reações acontecerem, o processo de CVD é frequentemente chamado de CVD térmico (T-CVD). Temperaturas típicas de T-CVD para produção de nanoestruturas de carbono estão na faixa entre 400 a 1000°C. A técnica de CVD Catalítico (C-CVD) difere do CVD pelo envolvimento de um catalisador na decomposição das espécies na fase vapor. No C-CVD as temperaturas estão na mesma faixa do T-CVD. Além da excitação térmica, outros métodos de excitação incluem descargas elétricas em plasma.

Em um crescimento catalítico a deposição de carbono normalmente acontece em uma das faces da superfície da partícula catalisadora. Assim duas dimensões do crescimento da nanoestrutura de carbono estão limitadas pelo tamanho da partícula. A terceira dimensão não é limitada, ocasionando um crescimento quase-unidimensional. Em muitos processos de síntese o diâmetro da nanoestrutura de carbono resultante é aproximadamente igual ao diâmetro da

nanopartícula catalisadora. Porém, há evidência que nanotubos de carbono de parede única originados em partículas catalisadoras possuem diâmetro menor que o das partículas catalisadoras.

2.9.2

Mecanismos de deposição química na fase vapor térmico catalítico CT-CVD

O mecanismo de crescimento que conduz à formação de nanofibras de carbono foi estudado por vários grupos. Baker e outros (Baker, 1972) observaram a maneira pela qual nanopartículas de metal geravam nanofibras de carbono durante a decomposição do acetileno.

Baker, usando técnicas de microscopia eletrônica *in situ*, observou diretamente a importância de pequenas partículas de metal que geravam nanofibras de carbono durante a decomposição de acetileno. Baseado na análise do material, um mecanismo de crescimento foi proposto e posteriormente aperfeiçoado. Os passos de crescimento propostos eram: adsorção e decomposição de moléculas reagentes de hidrocarbonetos em uma superfície do catalisador; dissolução e difusão de espécies de carbono pela superfície ou pelo volume da partícula metálica; e, finalmente a precipitação de carbono na superfície oposta da partícula catalisadora formando a estrutura de nanofibra.

A figura 2.12 mostra um diagrama esquemático que ilustra os passos de crescimento envolvendo a partícula catalisadora para uma fibra de carbono onde a partícula catalisadora está sempre no topo da fibra ao longo do crescimento.

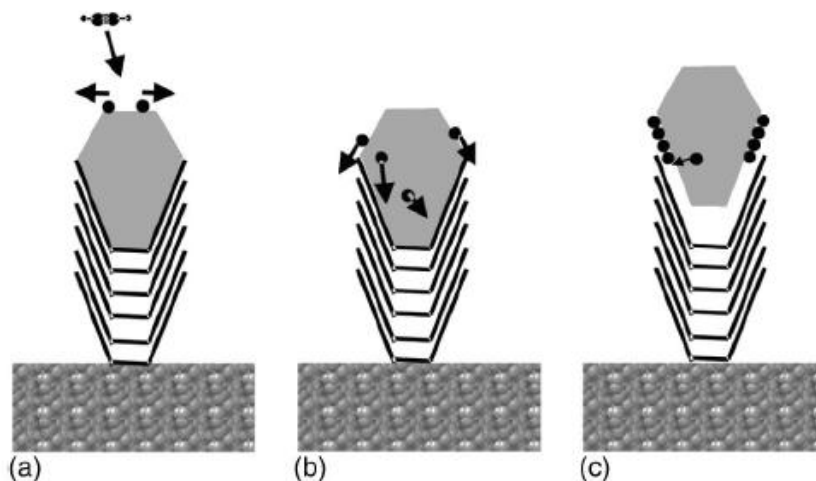


Figura 2.12. Mecanismo de formação de nanofibras de carbono. (a) Adsorção e decomposição da molécula de hidrocarboneto de reagente na superfície de catalisador, (b) dissolução e difusão de espécies de carbono pelo volume ou pela superfície da partícula catalisadora, e (c) precipitação de carbono na superfície oposta do catalisador e incorporação em camadas de grafeno.

Da natureza química do catalisador de metal, da temperatura de reação, e da composição do gás reagente, dependem a morfologia e grau de perfeição cristalina das nanofibras de carbono.

A cinética das três etapas acima mencionadas determina a taxa de crescimento da nanofibra. O fluxo das espécies sobre o catalisador influencia nas taxas de adsorção e decomposição das espécies na partícula catalisadora.

A difusão de carbono pela partícula catalisadora de metal é determinada pela relação entre a energia de ativação para o crescimento das fibras e para difusão no catalisador. A força motriz para a difusão de carbono pela partícula de metal foi determinada como sendo o gradiente de temperatura, que acreditava-se ser devido à reação exotérmica de decomposição na superfície do catalisador. Depois foi proposto que o gradiente de concentração controlava a difusão de carbono. Nielsen, (Nielsen, 1977) propôs que a solubilidade de carbono na interface gás/metal tinha características diferentes da interface carbono/metal, visto que a atividade de carbono na fase gás pode ser muito alta. Sacco (Sacco, 1984) estudando o caso específico de partículas de ferro, propôs que o fluxo de massa era originado pela diferença de solubilidade entre o carbono e a interface ferro- α /Fe₃C e a interface ferro- α e carbono.

Recentemente, Helveg e outros (Helveg, 2004) publicaram um artigo onde fizeram crescimentos *in situ* de nanofibras de carbono em um microscópio eletrônico de transmissão, utilizando como fonte de carbono a decomposição de metano sobre nanopartículas de níquel depositadas em nanocristais. Os autores propuseram um mecanismo suportado por cálculos teóricos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) que envolve difusão superficial de C. O processo envolve difusão de átomos C e de Ni perto da superfície e inclui o rompimento da ligação de C perto da superfície livre de Ni, a recombinação como grafeno e a difusão grafeno-Ni. Além disso, as observações e cálculos sugerem não ser necessário que sejam incluídos no modelo a difusão de partículas grandes de C, sem porém eliminarem totalmente tal possibilidade.

Os tipos de crescimento dos nanotubos são chamados de tipo topo, aquele em que os restos da partícula catalisadora ficam no topo do tubo e o de tipo base, onde estes restos ficam na base do tubo. O modo de crescimento depende da interação entre o catalisador com o substrato. Acredita-se que esta interação seja caracterizada pelo modo como o metal molha o substrato, ou seja, seu ângulo de contato com a superfície a uma determinada temperatura de crescimento. Um ângulo grande corresponde à interação fraca, enquanto um ângulo pequeno é indicativo de interação forte. A força de interação depende da escolha dos materiais para catalisador e substratos. Por exemplo, Ni em SiO₂ tem um ângulo de contato grande a 700 °C e assim o crescimento de ponta será favorecido. (Chowalla, 2004). Em experiências onde Co ou Fe foram depositados em Si, (Sohn, 2001) o tipo base foi observado. Porém, a escolha de materiais não controla completamente o modo de crescimento. A cinética do processo de crescimento tem uma influência muito forte. Por exemplo, usando Ni depositado sobre uma camada fina de Ti depositada em Si, o crescimento por plasma PE-CVD produz fibras do tipo topo, enquanto crescimento por CVD, sem plasma, produz fibras do tipo base. O processo PE-CVD tem um conjunto de parâmetros grande, e é possível escolher parâmetros de crescimento de tal um modo que produza tipo base ou topo para o mesmo catalisador/substrato.

2.9.3

Alinhamento vertical

Por convenção, nanoestruturas perpendiculares orientadas em relação ao substrato são chamadas de verticais. Uma variedade de métodos para produção de nanoestruturas alinhadas é conhecida; maiores detalhes destas técnicas são encontrados em (Huczko, 2002). A maioria dos nanotubos e nanofibras com crescimento denso resulta em um certo alinhamento devido ao efeito de aglomeração. Fan e outros (Fan, 1999) usaram óxido de silício poroso para evaporação com feixe de elétrons de metais como catalisador utilizando máscaras para produzir um padrão de blocos de crescimento de nanotubos que cresceram perpendiculares ao substrato. A alta densidade de nanotubos dentro de cada bloco limitou o crescimento dos mais próximos e atraíram os nanotubos externos através de interação Van Der Waals enquanto cresciam. Além disso, nanotubos que inicialmente cresciam em uma direção que não a normal ao substrato encontravam os vizinhos mais próximos e, eventualmente, paravam de crescer ou mudavam a direção de crescimento tornando-se alinhados (Li, 2000). Outro método de se crescer nanotubos alinhados verticalmente é utilizando a técnica PE-CVD, utilizando campo elétrico constante (dc PE-CVD).

2.9.4

Deposição química na fase vapor assistida por plasma em campo elétrico constante (DC-PCVD)

Esta técnica é semelhante à técnica CVD, pois também utiliza fontes gasosas, entretanto a mais importante diferença entre as duas técnicas é a fonte de ativação da reação gasosa, considerando que no CVD a fonte de energia é térmica, ao passo que na PE-CVD a reação é ativada pelas colisões com elétrons e a subsequente ativação do gás que acontece dentro do plasma.

Como no caso de C-CVD, o crescimento dos nanotubos e nanofibras de carbono acontece a partir da superfície do catalisador e não diretamente no

plasma. O propósito principal de usar a assistência de um plasma é reduzir a energia de ativação do processo. Meyyappan e outros (Meyyappan, 2003) apontaram que na maioria dos crescimentos de PE-CVD a temperatura apropriada para a formação de nanotubos alinhados era tão alta como no crescimento de CVD térmico, indicando a ausência de benefícios aparentes. Porém, foi reconhecido que o benefício mais importante do uso de PE-CVD é o crescimento alinhado de nanotubos e nanofibras devido à interação com o campo elétrico.

2.9.5

O processo básico de crescimento de nanotubos alinhados (NTCA) por dc PE-CVD:

O controle da produção de nanoestruturas crescidas através de catalisadores só pode ser alcançado por uma compreensão detalhada do comportamento do catalisador. A Figura 2.13 apresenta um esquema simplificado dos vários processos que acontecem. Muitos destes processos estão presentes no T-CVD, isto é, a chegada de espécies excitadas na superfície (A), dissociação catalítica (B), difusão de moléculas não dissociadas (C), solução de carbono (G) na partícula catalisadora, formação de filme de carbono na superfície (D), difusão de carbono por ou ao redor do catalisador (H), e incorporação de átomos de carbono em filme de grafeno estendido em camadas (I). A técnica de PE-CVD introduz alguns processos adicionais devido à aplicação de um campo elétrico e a parcial ionização do gás, como a erosão devido ao bombardeio iônico, (F), a erosão química (E) e a interação com o campo elétrico.

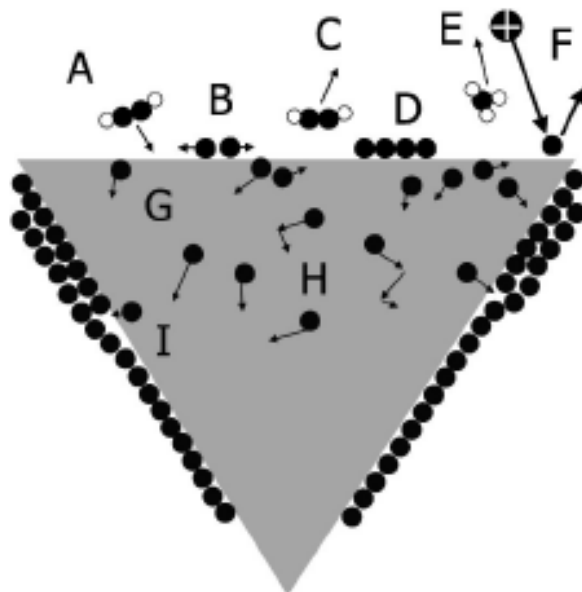


Figura. 2.13. Envolvimento da nanopartícula no processo PE-CVD.

Comparado com o CVD térmico, o PE-CVD provê um nível adicional de controle. A tensão elétrica e a distribuição de campo têm um papel crítico no resultado do processo de crescimento. É importante notar que plasmas normalmente são usados para deposição de filmes finos. Para o crescimento de nanoestruturas de carbono um reator de PE-CVD deve ser ajustado para favorecer reações químicas e não a deposição ou o regime de formação de filmes finos. Deve-se achar o equilíbrio entre as reações químicas e a formação de filmes finos de modo a prevenir a formação prejudicial de filmes de carbono amorfo e ao mesmo tempo evitar danos às paredes que estão se formando.

O processo PE-CVD catalítico envolve um conjunto de parâmetros variável, conduzindo para extraordinárias mudanças na estrutura e morfologia do resultante depósito de carbono, de filmes de carbono amorfos para nanofibras e nanotubos. Os parâmetros são:

- Pressão total de gás (P);
- Fluxo total de gás (Φ);
- Relação de mistura de gases para a reação química (R) (no nosso caso, C_2H_2/NH_3);
- Temperatura do substrato (T);
- Potência de plasma (corrente (I) e tensão (V)).

A seleção dos parâmetros de crescimento de NTCA é dependente da combinação de catalisadores, substratos, fonte de carbono suprida pelo gás e reação química, presença de um gás de diluição. Vários estudos foram dedicados à descoberta de tendências e inter-relações entre os parâmetros (Choowalla, 2001; Melechko, 2002).

Os gases utilizados no crescimento de nanotubos de carbono na presença de catalisadores incluem monóxido de carbono e hidrocarbonetos, como acetileno, metano, benzeno, etc. Porém, se gases de fonte de carbono são usados sozinhos, são formados apenas filmes de carbono ou grafite e nenhum carbono crescido na forma de nanotubos ou nanofibras. Assim, a seleção de parâmetros operacionais deve ser feito de modo tal que a reação química assistida por plasma seja o processo dominante. Isto é alcançado pela seleção de gases para reação, como hidrogênio, ou amônia. O valor de R depende de vários parâmetros. Teo e outros (Teo, 2003) estudaram a dependência de formação de filmes amorfos de carbono durante crescimento de NTCA em função da relação de acetileno/amônia.

A composição química das espécies perto da superfície do substrato depende da difusão de espécies ativas no plasma. Mudando a tensão operacional, o tamanho e forma das regiões características do plasma podem ser alterados. Isto é refletido na distância que as espécies ativadas alcançam dentro do plasma. Uma relação direta entre a potência do plasma e a taxa de mistura (R) foi estabelecida por Merkulov (Merkulov, 2002).

A figura 2.14 mostra o diagrama de R por potência e por corrente. Esta relação pode ser usada para controlar a composição de espécies que se aproximam da superfície do substrato. Os radicais livres são os principais envolvidos no crescimento de PE-CVD enquanto C_2H_2 é a espécie dominante em processos de CVD.

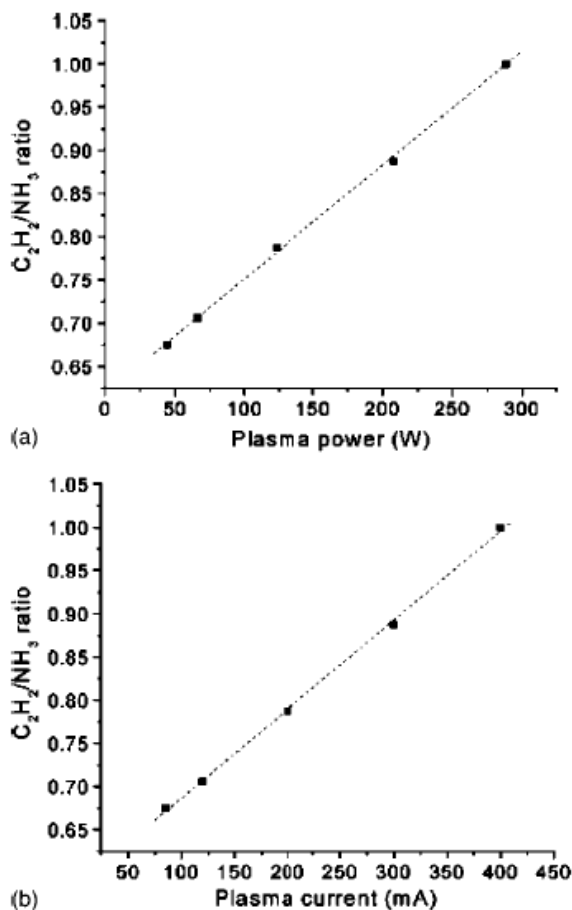


Figura 2.14. Relação entre potência de plasma e relação de fluxo de gás em um processo dc PE-CVD, mostrando a relação entre C_2H_2 e NH_3 exigida para produzir um NTCA, como uma função (a) da potência e (b) da corrente. (Merkulov, 2001).

2.9.6

Alinhamento vertical por indução elétrica

Uma correlação direta entre o alinhamento de NTC e o modo de crescimento tem sido estudada nos processos PE-CVD (Merkulov, 2001). No caso de crescimento de topo, a partícula de catalisador sofre um processo onde se ergue do substrato, eventualmente dele descolando. Uma vez que isto aconteça, a partícula segue a direção do campo elétrico presente no plasma. Este tipo de crescimento conduz a alinhamento de campo independente da densidade de NTC no substrato, i.e., sem a necessidade de aglomerações para que os NTC cresçam verticalmente. Em contraste, foi estabelecido que no crescimento de tipo base,

tendem a crescer NTC em orientações fortuitas, a menos que a densidade das fibras seja tão grande que o alinhamento vertical acaba por acontecer devido a efeitos de aglomeração ou por forças de adesão de Van Der Waals.

Um modelo para descrever o mecanismo de crescimento de NTCA foi proposto por Merkulov, que descreve o alinhamento como o resultado de um mecanismo de interação entre os nanotubos, associado a tensões não uniformes (parte elástica, parte compressiva) criadas pela interface da partícula catalisadora com o NTC. O eixo de um NTC que cresce perpendicular ao substrato coincide com a direção da força eletrostática aplicada, resultando em uma força de tração uniforme no nanotubo na interface de partícula, como mostrado nas figuras 2.15(a) e 2.15(b). Por conseguinte, carbono precipita uniformemente pela interface e a fibra continua crescendo verticalmente ao substrato. Porém, se houver uma interação não uniforme o crescimento do NTC vai divergir do alinhamento vertical, como mostrado em Figs. 2.15(c) e 2.15(d).

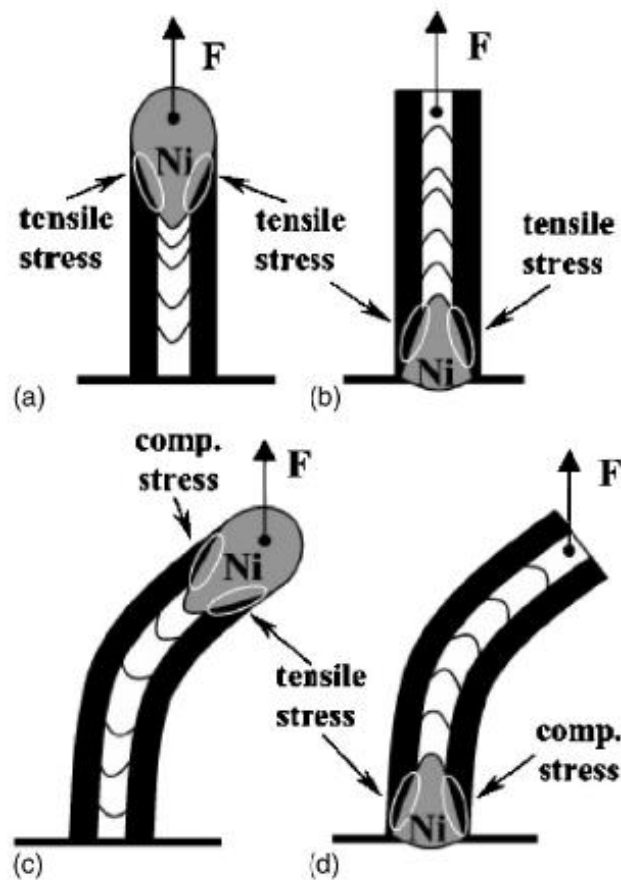


Figura 2.15. Mecanismo de alinhamento baseado em taxa de crescimento tensão-dependente e distribuição de tensão causada por interação dos nanotubos com campo elétrico. (Merkulov, 2001).