

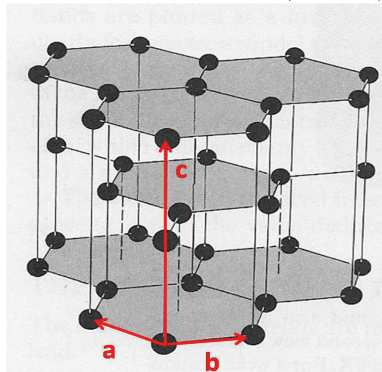
2

Nanotubos de Carbono

2.1 A Geometria

A mais estável forma alotrópica do carbono é o grafite. Pode ser descrita como o empilhamento de folhas de grafeno em uma estrutura cristalina hexagonal simples, com quatro átomos de carbono na base. Os planos cristalinos basais possuem um arranjo hexagonal, onde átomos de carbono se encontram separados por uma distância $a_{c-c}=1,42\text{Å}$, e a distância interplanar é aproximadamente $3,347\text{Å}$, como mostrado na figura 2.1.

Figura 2.1: Estrutura cristalina do grafite, os vetores cristalinos são mostrados e os parâmetros de rede são : $a = b = 2,456 \text{ Å}$; $c = 6,708 \text{ Å}$;



A constante de rede no plano é $2,456\text{\AA}$. Ao longo da direção perpendicular ao eixo de crescimento \vec{c} as hibridizações atômicas são do tipo sp^2 , enquanto as forças de ligação interplanares são do tipo van Der Waals, que permitem sem muito esforço os deslocamentos entre planos adjacentes.

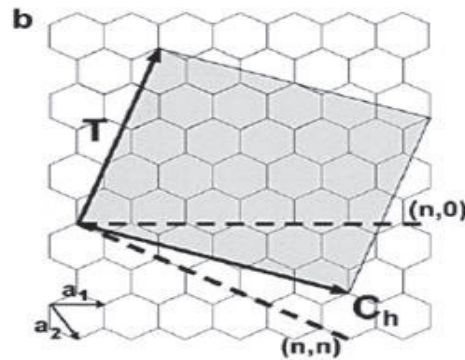


Figura 2.2: {ref.[10]} Projeção ao longo da direção $[001]$ do grafite, que resulta na folha de grafeno. Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os geradores da rede. A área destacada em cinza corresponde à célula unitária do nanotubo (n,m) .

Um nanotubo de carbono é uma estrutura cilíndrica resultante do enrolamento de uma única folha de grafeno e pode assumir inúmeros arranjos geométricos em função de seu vetor quiral. A figura 2.2 ilustra uma folha de grafeno e as quantidades relevantes a respeito da estrutura de um nanotubo¹. O vetor quiral \vec{C}_h é o comprimento circunferencial do tubo, e faz um ângulo θ com a direção $(n,0)$ (zig-zag)². Cada tubo é unicamente identificado pelo par (n, m) .

O vetor quiral \vec{C}_h é construído usando-se os vetores de base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e o par (m,n) como mostrado a seguir :

¹Neste capítulo os dados são apresentações da referência [11]

²veja figura2.4

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

Uma vez definido o vetor chiral \vec{C}_h , uma quantidade importante é o diâmetro do tubo d_t .

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} \quad (2.2)$$

O vetor \vec{T} é definido como vetor de translação cujo módulo corresponde ao comprimento da célula unitária. É paralelo ao eixo do tubo e perpendicular ao vetor quiral. A partir da origem, o vetor \vec{T} se estende até o primeiro ponto da rede do grafeno. Por essa razão as quantidades t_1 e t_2 não possuem divisor comum à exceção da unidade (veja tabela 2.2). A quantidade d é o maior divisor comum (mdc) entre n e m , e não deve ser confundido com o diâmetro do tubo d_t .

O vetor \vec{T} é matematicamente definido por :

$$\mathbf{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \quad (\text{onde } t_1, t_2 \text{ são inteiros}) \quad (2.3)$$

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R} \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R} \quad (2.4)$$

$$d_r = \begin{cases} d & \text{se } (n-m) \text{ não é múltiplo de } 3d \\ 3d & \text{se } (n-m) \text{ é múltiplo de } 3d \end{cases} \quad (2.5)$$

Uma outra quantidade importante é o vetor de simetria \vec{R} que é usado para gerar as coordenadas atômicas para uma célula unitária. Fisicamente o vetor \vec{R} consiste em uma rotação ψ em torno do eixo do tubo, seguido por uma translação τ na direção do eixo³.

³Em analogia com a geometria de parafusos de rosca a quantidade τ seria o “passo” do nanotubo

$$\vec{R} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 \equiv (p, q), \quad (\text{onde } p, q \text{ são inteiros}) \quad (2.6)$$

$$\tau = \frac{|\mathbf{R} \times \vec{C}_h|}{L} = \frac{(mp - nq)T}{N} \quad (2.7)$$

$$\psi = \frac{|\mathbf{T} \times \mathbf{R}|}{T} \frac{2\pi}{L} = \frac{2\pi}{N} \quad (2.8)$$

Os inteiros p e q devem ainda satisfazer uma condição adicional, veja as tabelas 2.1 e 2.2. A quantidade N é o número de hexágonos na célula unitária e é mostrado na mesma tabela. Na figura 2.3 mostra-se o vetor \mathbf{R} em termos de suas projeções nos vetores ortogonais \vec{C}_h e \mathbf{T} .

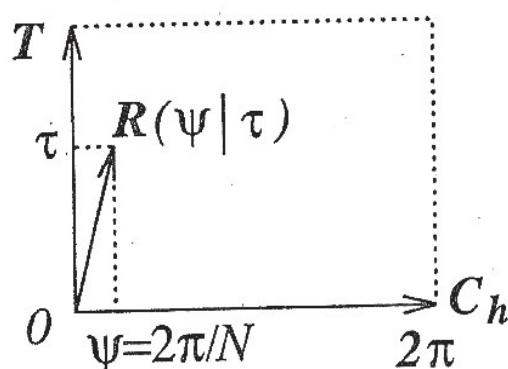


Figura 2.3: {ref.[11]} As projeções de \vec{R} nos vetores ortogonais \vec{T} e \vec{C}_h

Dentre a miríade de arranjos possíveis, duas se destacam por suas características eletrônicas. São os tubos conhecidos por armchair e zig-zag⁴ conforme mostrado na figura 2.4.

A tabela abaixo mostra algumas das quantidades importantes para nanotubos de carbono. Para uma referência mais completa a respeito dos parâmetros estruturais e dados para diversos nanotubos veja o apêndice 7.1.

⁴Os nomes sugestivos se referem à um formato hipotético das bordas do tubo

Tabela 2.1: [PARTE 1/2] - Parâmetros para nanotubos de carbono.

Nessa tabela n, m, t_1, t_2, p, q são inteiros e d, d_R, N, M são funções inteiras desses inteiros. E mdc indica o maior divisor comum entre os inteiros n e m .

(Fonte : ref [12].)

| símbolo | nome | fórmula | valor |
|------------------------|-------------------------------------|---|--------------------------------------|
| a | comprimento do vetor unitário | $a = \sqrt{3} a_{C-C} = 2.49\text{Å}$ | $a_{C-C} = 1.44\text{Å}$ |
| \vec{a}_1, \vec{a}_2 | vetores unitários | $(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2})a, (\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2})a$ | coordenadas (x,y) |
| \vec{b}_1, \vec{b}_2 | vetores unitários da rede recíproca | $(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1)\frac{2\pi}{a}, (\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2})\frac{2\pi}{a}$ | coordenadas (x,y) |
| \vec{C}_h | vetor quiral | $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m)$ | $(0 \leq m \leq n)$ |
| L | comprimento de \vec{C}_h | $L = \vec{C}_h = a \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$ | |
| d_t | diâmetro | $d_t = L/\pi$ | |
| θ | ângulo chiral | $\sin \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}$ $\cos \theta = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}$ | $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{6}$ |
| d | $\text{mdc}(n, m)$ | $d_R = d$ se $(n-m)$ é múltiplo de $3d$ | |
| d_R | $\text{mdc}(2n+m, 2m+n)$ | $d_R = 3d$ se $(n-m)$ não é múltiplo de $3d$ | |

Tabela 2.2: [PARTE 2/2] - Parâmetros para nanotubos de carbono.

Nessa tabela n, m, t_1, t_2, p, q são inteiros e d, d_R, N, M são funções inteiras desses inteiros. E mdc indica o maior divisor comum entre os inteiros n e m .

(Fonte : ref [12].)

| símbolo | nome | fórmula | valor |
|--------------|---|---|--------------------------|
| \mathbf{T} | Vetor de Translação | $\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2)$ | $\text{mdc}(t_1, t_2)=1$ |
| T | comprimento de \mathbf{T} | $t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}$ $T = \mathbf{T} = \frac{\sqrt{3}L}{d_R}$ | |
| N | número de hexagonos na célula unitária | $N = \frac{2(n^2+m^2+nm)}{d_R}$ | |
| \mathbf{R} | vetor de simetria | $\mathbf{R} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 \equiv (p, q)$ | $\text{mdc}(p, q)=1$ |
| τ | passo de \mathbf{R} | $t_1 q - t_2 p = 1, (0 \leq mp - nq \leq N)$ $\tau = \frac{(mp-nq)T}{N} = \frac{MT}{N}$ | |
| ψ | ângulo de rotação de \mathbf{R} | $\psi = \frac{2\pi}{N}$ radianos | |
| M | número de \mathbf{T} em \mathbf{NR} | $\mathbf{NR} = C_h + M\mathbf{T}$ | |

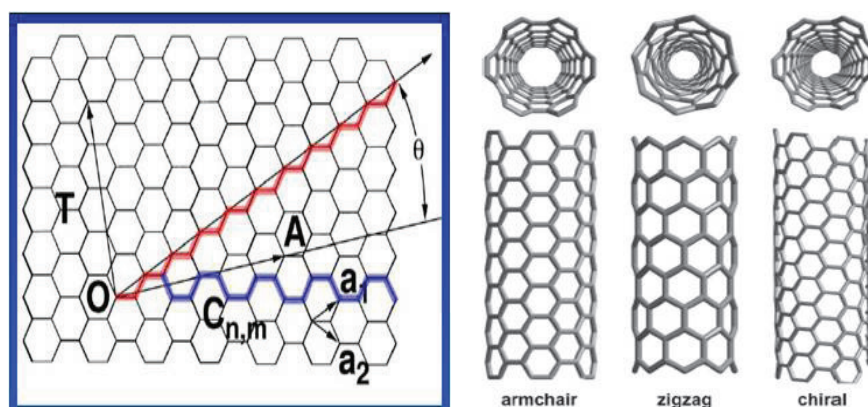


Figura 2.4: Acima as linhas azul e vermelha indicam respectivamente os tubos armchair e zigzag. À direita uma representação ilustrativa {ref.[4]}.

Tabela 2.3: Dados para nanotubos de carbono.

| (\vec{C}_h) | vetor de translação (\vec{T}) | diâmetro (Å) | vetor de simetria (\vec{R}) |
|---------------|---------------------------------|--------------|-------------------------------|
| (10,10) | (1,-1) | 13,56 | (1,0) |
| (10,0) | (1,-2) | 7,83 | (1,-1) |
| (8,3) | (14,-19) | 7,72 | (3,-4) |

2.2 Estrutura Eletrônica

Nanotubos de carbono de paredes simples ⁵, como mencionado, são construídos a partir do enrolamento de folhas de grafeno. Desse modo pode-se procurar compreender sua estrutura eletrônica a partir das mesmas propriedades para folhas de grafeno que são mostradas na figura 2.5. As folhas de grafeno são semicondutores de gap zero cuja estrutura eletrônica perto do nível de Fermi é formada por uma banda π (ligante) ocupada e uma banda π^* (antiligante) vazia [veja ref. [12] pág. 115].

Apesar de o grafeno ser ser um semicondutor com gap zero, a teoria prediz

⁵SWCNT - Single Walled Carbon Nanotubes

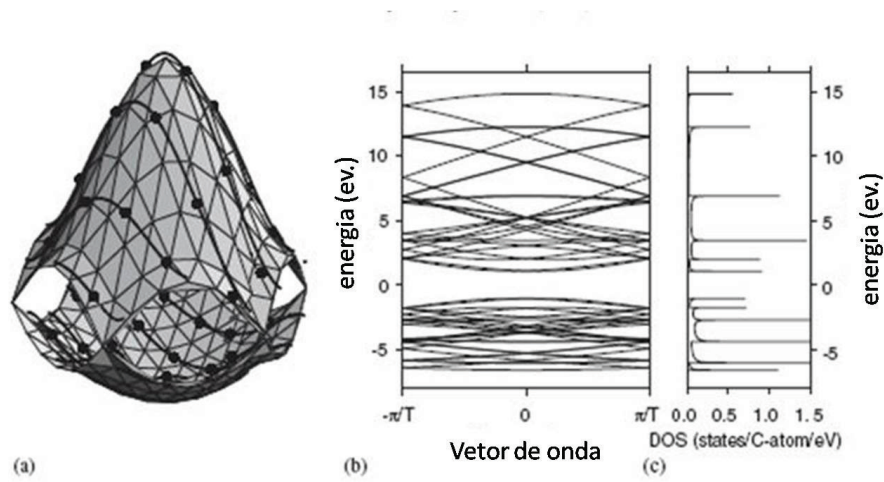


Figura 2.5: {ref.[13]} Na figura (a) as bandas de valência e condução para uma folha de grafeno na primeira zona de Brillouin, obtido pelo método tight-binding para primeiros vizinhos e para os elétrons π . Em (b) a estrutura de bandas resultante para o nanotubo (4,2) com a banda π na parte inferior e a banda π^* acima do gap que se localiza no nível de Fermi. Em (c) a densidade de estados para o diagrama de bandas ao centro.

que nanotubos de carbono podem ser metais ou semicondutores com diferentes larguras de gap. Como mostrado na figura 2.6, quando um tubo se forma, as condições de contorno periódicas impostas ao longo da circunferência (vetor quiral \vec{C}_h) impõe que somente um conjunto de vetores (estados) k do grafeno são permitidos. Esse conjunto depende da helicidade do tubo, e portanto fica completamente especificado por um par de inteiros (n,m) definidos pela equação 2.1.

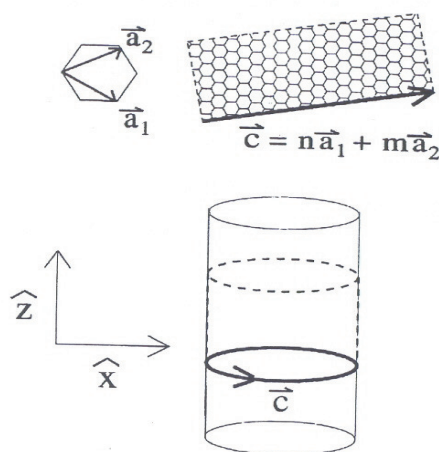


Figura 2.6: {ref.[12]} Ilustração da formação de nanotubos SW a partir do enrolamento de folhas de grafeno.

O confinamento ao longo da circunferência é responsável pelo aparecimento de picos no espectro Raman que não existem para o grafite. Um segundo tipo de confinamento surge porque os elétrons devem se propagar ao longo do eixo do tubo em uma estrutura tipicamente periódica definida pelo vetor de translação \vec{T} . Essa restrição é responsável pelo aparecimento de singularidades no gráfico da densidade de estados, chamadas singularidades de Van Hove (SVH) como mostrado na figura 2.7 [14]. Assim, na direção do eixo do tubo um conjunto discreto de valores ($\delta k = 2\pi/T$) é esperado uma

vez que os tubos não são idealmente infinitos mas possuem comprimento finito da ordem de μm . Medidas experimentais da estrutura eletrônica feitos por STM confirmam a existência das singularidades de Van Hove (SVH)[15].

O caráter unidimensional para a estrutura eletrônica de nanotubos de carbono revela uma propriedade única em materiais. Os nanotubos de carbono podem ser metálicos ou semicondutores dependendo exclusivamente de sua estrutura geométrica. É único no sentido de que essa característica não exige qualquer dopagem ou substituição para ter sua estrutura eletrônica alterada.

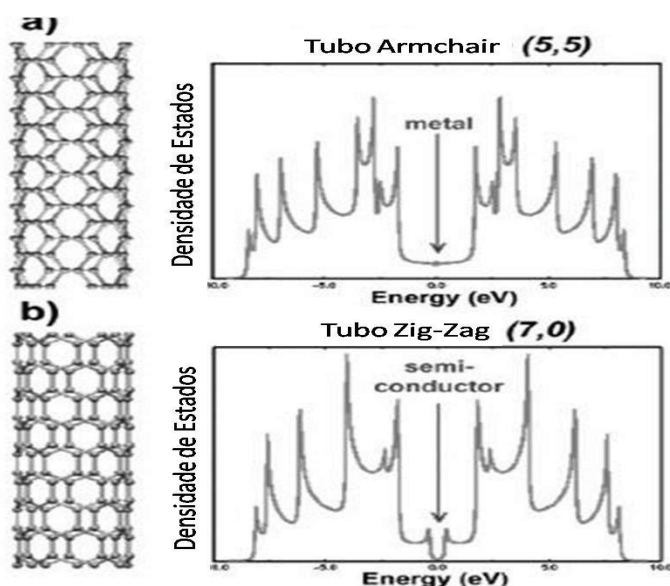


Figura 2.7: {ref.[4]} Densidade de estados para nanotubos armchair e zigzag. Pode-se observar o comportamento metálico dos tubos armchair e semicondutor dos tubos zigzag.

Como regra geral para a metalicidade de nanotubos de carbono de paredes simples pode-se considerar : todos os tubos armchair (n,n) são metálicos. Os tubos (n,m) com $n - m = 3j$ onde j é um inteiro diferente de zero são semicondutores de gap estreito proporcional à $1/R^2$ e os remanescentes são também semicondutores mas com gap largo proporcional à $1/R$. Observa-se

ainda que para a maioria dos nanotubos de gap estreito, que tem origem nos efeitos de curvatura, este é tão pequeno que para propósitos práticos podem ser considerados metálicos à temperatura ambiente [ref.[12] pág.116].

A estrutura de bandas para nanotubos de carbono foi primeiramente verificada por cálculos tight-binding [16, 17, 18], e vale para tubos com grande diâmetro.

Em tubos com pequeno raio ⁶, devido à sua curvatura, ocorre forte rehibridização entre os estados σ e π que modificam a estrutura eletrônica. Cálculos *ab initio* usando o método do funcional da densidade (DFT) e a aproximação da densidade local (LDA) [20] mostram que nanotubos de carbono são estáveis até diâmetros bastante reduzidos onde ocorre de fato um forte efeito de rehibridização e bandas de condução baixas são introduzidas na região do gap devido à hibridização das bandas σ^* e π^* . Como resultado, o gap de tubos semicondutores de pequeno raio são reduzidos por mais de 50% e por exemplo o tubo (6,0) que é predito semicondutor apresenta comportamento metálico[ref.[12] pág.117].

Na figura 2.8(a) pode-se observar a estrutura de bandas para o nanotubo armchair (5,5), a intersecção das bandas de valência e condução à uma distância igual a dois terços da distância $k=0$ até a fronteira da zona de Brillouin no nível de Fermi causa uma degenerescência entre essas bandas e dizemos que o nanotubo (5,5) é um semicondutor de gap zero que irá exibir comportamento metálico em temperaturas finitas porque pequena energia é necessária para excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução. O nanotubo (9,0) é metálico por exibir nenhum gap em $k=0$ e finalmente o nanotubo (10,0) apresenta um gap estreito e é portanto um nanotubo semicondutor.

⁶O menor nanotubo conhecido possui 3Å de diâmetro [19].

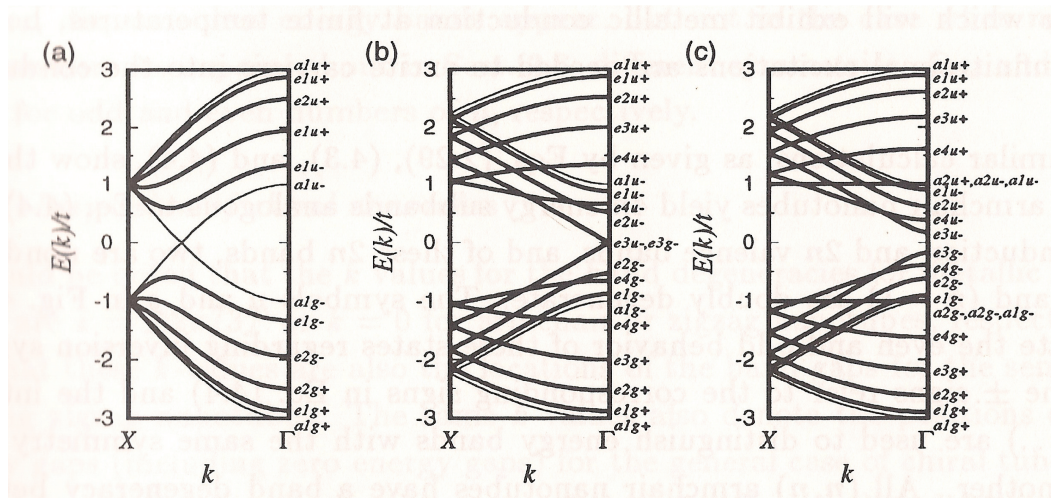


Figura 2.8: Relações de dispersão unidimensional para nanotubos (a)armchair (5,5), (b)zigzag(9,0) e (c)zigzag(10,0). Os pontos X na primeira zona de Brillouin correspondem aos valores $k = \pm\pi/A$ e $\pm\pi/\sqrt{3}a$ para os tubos armchair e zigzag respectivamente.

Na figura 2.9 mostra-se à esquerda a representação para a célula unitária e a zona de Brillouin estendida para nanotubos de carbono armchair e zigzag. Essa construção é importante porque os cálculos feitos para estrutura eletrônica considera direções na rede recíproca que estão diretamente associadas aos vetores de onda eletrônicos \vec{k} permitidos[11]. Na mesma figura à direita os resultados da referência [16] onde pode-se observar novamente o comportamento metálico para o tubo (12,0) e semicondutor para o tubo (13,0).

Faz-se por último três observações importantes.

- Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT - Multi Walled Carbon Nanotubes) são um arranjo concêntrico de nanotubos de paredes simples (SWCNT), em que a distância entre as superfícies de tubos adjacentes varia em função da direção radial. A maioria das medições

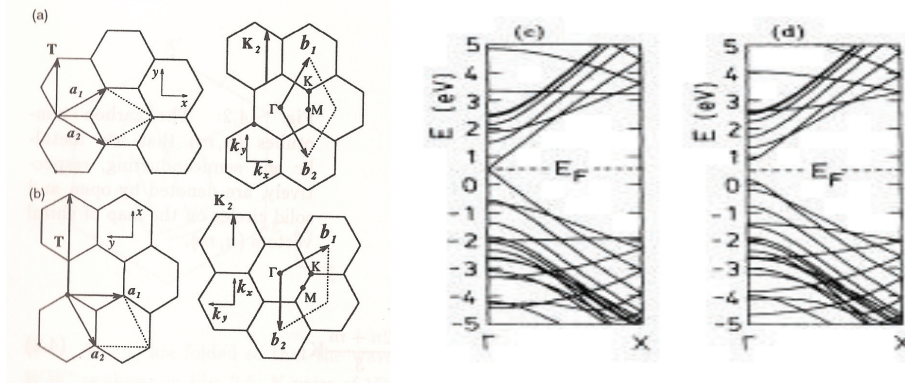


Figura 2.9: À esquerda a representação para a célula unitária e zona de Brillouin estendida, acima (a) para nanotubos armchair e abaixo (b) para nanotubos zigzag[11]. (c) A estrutura de bandas para o nanotubo (12,0) à esquerda e (d) para o nanotubo (13,0) à direita[16].

experimentais e cálculos teóricos apontam uma distância média entre os tubos de $3,4\text{\AA}$ [14].

- Todos esses cálculos são realizados para estruturas regulares de nanotubos de carbono de paredes simples. Quando consideramos nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT) existem correlações entre tubos adjacentes e mesmo o tubo mais externo apresenta variações em sua estrutura

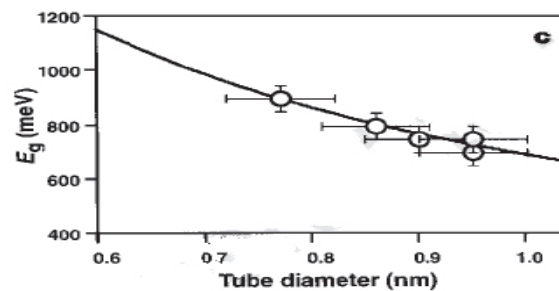


Figura 2.10: A dependência da largura do gap em função do diâmetro do tubo[21].

eletrônica (devido à interações com os tubos internos), em relação à sua relação de dispersão isolada. Uma vez que o gap é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo (veja figura 2.10 e a referência [21]) pode-se inferir que MWCNT apresentam comportamento metálico.

- Todas as considerações anteriores a respeito da estrutura eletrônica de nanotubos de carbono têm validade no regime de dopagem em que são consideradas substituições na rede cristalina da ordem de partes por milhão (ppm). A justificativa se encontra no fato que os resultados obtidos anteriormente consideram o modelo de bandas rígidas onde um deslocamento do nível de Fermi é considerado devido à uma variação do número de doadores e/ou receptores. Quando a substituição alcança fração razoável do material (por exemplo : N_xC_y nanotubos) então modificações na estrutura de bandas não podem ser desprezadas e o modelo de bandas rígidas não pode mais ser aplicado quando se deseja determinar propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono com nitrogênio[22].

2.3 Nanotubos de Carbono-Nitrogênio

Atualmente o estudo de nanotubos de carbono compreende uma vasta área de pesquisa e busca de aplicações para essas novas estruturas, tanto na forma de SWCNT como MWCNT. Assim como na indústria de semicondutores, o termo dopagem é usado para frações em parte por milhão (ppm) podemos considerar que não foram formadas ligas ou compostos. Para nanotubos dopados é fundamental um controle preciso no mecanismo de síntese, onde, no produto final além da forma substitucional, podem ocorrer a forma piridínica com uma ligação insatisfeita e conseqüente ruptura na rede cristalina (veja

figura 5.1(b)), e no caso de MWCNT outros tipos de incorporação devem ser considerados, como por exemplo posicionamento entre as paredes de tubos adjacentes.

Sabe-se que a dopagem na forma substitucional para SWCNT com nitrogênio conduz à um material tipo n[23], mas considera-se que a substituição na forma piridínica possa assumir comportamento n ou p (em analogia com semicondutores) de acordo com as posições dos sítios substitucionais[24].

É nesse quadro que se mostra mais importante o desenvolvimento de técnicas com bom controle dos parâmetros para o crescimento de nanotubos de carbono dopados por nitrogênio. Deve-se ter em mente que até o momento os esforços nesse sentido tiveram como objetivo principal obter taxas maiores de incorporação. A síntese de MWCNT dopados com nitrogênio produzidos por CVD exige controle dos parâmetros termodinâmicos envolvidos uma vez que a maior reatividade do nitrogênio em relação ao carbono facilita sua incorporação, que pode levar à geração de defeitos nos tubos. Por outro lado, a avaliação da incorporação de nitrogênio com o uso de TEM-EELS em amostras dopadas, inferiores a 0.1%, é uma tarefa bastante complexa e algumas melhorias têm sido realizadas com avanços na resolução em energia (na ordem de 0.5ev.) em conjunto com a resolução espacial (abaixo de um nanômetro)[25, 26].

Se queremos então que nanotubos de carbono dopados sejam usados como blocos construtores de dispositivos, como por exemplo sensores de gás e/ou dispositivos emissores de campo com alta densidade de corrente, é imprescindível ajustar suas propriedades físicas, tais como : propriedades mecânicas, reatividade nas paredes, e comportamento eletrônico através do controle da quantidade e posicionamento dos átomos substitutivos na rede. Esse ensejo virá com o desenvolvimento conjunto de métodos de crescimento

finamente controlados e desenvolvimento de técnicas de análise mais sensíveis e precisas[22].