

2

Estrutura e Propriedades dos Nanotubos de Carbono

Como foi mencionado na introdução, o estudo de nanoestruturas é um campo fascinante aonde a posição de cada átomo é extremamente importante devido ao tamanho finito e os efeitos de quantização. Em particular, os nanotubos de carbono representam um campo de estudo sumamente interessante devido à dependência das suas propriedades com a sua geometria. Em este capítulo será apresentada uma visão geral das particulares propriedades dos nanotubos de carbono de parede única (6, 8). O ponto de partida será a hibridização do átomo de carbono, continuando com uma detalhada discussão das propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos, e finalmente chegaremos à discussão do objeto de estudo desta tese.

2.1

Hibridização do átomo de Carbono

Os materiais baseados no Carbono, assim como os clusters e moléculas são considerados únicos por algumas razões. Isto é principalmente atribuído às possíveis configurações dos estados eletrônicos do átomo de carbono. O Carbono é o primeiro elemento da coluna IVA, o que significa que no seu estado basal 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 IVA, somente o carbono pode ter configurações sp^1 , sp^2 and 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 isto pode ser a razão pela que os compostos orgânicos não são feitos de Si e Ge. Porém, hoje em dia a química orgânica do Si tem se tornado em um campo de pesquisa muito ativo (12).

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 singular de carbonos ligados entre si em configuração sp^2 . O seu diâmetro é da ordem de poucos nanômetros e o seu comprimento pode chegar a vários micrometros. Os extremos destes tubos ficam fechados por estruturas tipo fulerenos (8).

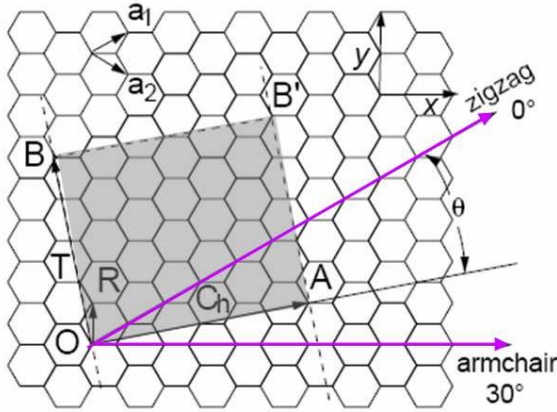


Figura 2.1: Esquema da estrutura de colméia de abelhas da folha de grafeno. Os átomos de carbono se encontram nos vértices dos hexágonos. Os nanotubos de carbono se formam no enrolamento da folha de grafeno ao longo dos vetores de rede. Os dos vetores base são \vec{a}_1 e \vec{a}_2 .

Cada nanotubo vem especificado pelo vetor *chiral* que corresponde à direção de enrolamento da folha bidimensional de grafeno. Na fig 2.1 é apresentada 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 *chiralidade* θ é medido em relação a direção zigzag (a_1). Assim, um nanotubo com $\theta = 0^\circ$ é chamado de *zigzag*, aquele com um ângulo $\theta = 30^\circ$ é um nanotubo tipo *armchair*, e todos os outros formados com um ângulo chiral na faixa $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ são chamados de nanotubos *chirais*.

A direção \vec{OA} corresponde a uma parte do nanotubo perpendicular ao eixo do nanotubo (\vec{OB}). O vetor chiral \vec{C}_h , também conhecido como vetor de Hamada (13), pode ser expressado nos vetores unitários no espaço real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da fig 2.1 da rede hexagonal.

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (n, m \text{ are integers, } 0 \leq |m| \leq |n|). \quad (2-1)$$

O diâmetro do nanotubo, d , é vem descrito pela equação:

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

aonde L é o comprimento circunferencial do nanotubo, a é a constante de rede da rede hexagonal, ($a = \sqrt{3}a_0 = 2.49 \text{ \AA}$) e $a_0 = 1.42\text{\AA}$ é a ligação C-C em nanotubos de carbono.

A expressão do ângulo chiral θ em função de (n, m) é dada pela equação:

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h||\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}, \quad (2-3)$$

onde $\theta = 0^\circ$ e 30° correspondem aos nanotubos *zigzag* e *armchair*, como foi mencionado anteriormente. Ambas estas estruturas são apresentadas na fig 2.2.

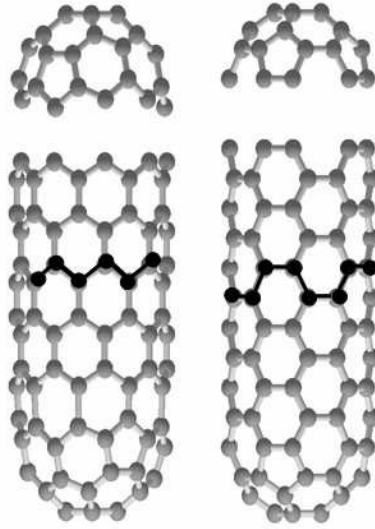


Figura 2.2: Esquema da estrutura de colmeia de abelhas dos nanotubos tipo *armchair* e *zigzag*.

Em resumo, os SWCNT podem ser definidos pelos diferentes coeficientes (n, m) :

- a) Armchair $n = m, \quad \vec{C}_h = (n, n), \quad \theta = 30^\circ$
- b) Zigzag $m = 0, \quad \vec{C}_h = (n, 0), \quad \theta = 0^\circ$
- c) Chiral $n \neq m, \quad 0^\circ \leq |\theta| \leq 30^\circ$

2.2.1

A célula unitária do nanotubo

Com o fim de delimitar a célula unitária do nanotubo 1D, é necessário definir um vetor de translação \vec{T} . O vetor \vec{T} é definido como o vetor unitário de um nanotubo de carbono unidimensional. Este é paralelo ao eixo do nanotubo e normal ao vetor chiral \vec{C}_h na folha hexagonal (\vec{OB} na fig 2.1). Este pode ser expressado em termos dos vetores base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 como

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2). \quad (2-4)$$

Com base em $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$, 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) com

$$t_1 = (2m + n)/d_R, \quad t_2 = -(2n + m)/d_R \quad (2-5)$$

aonde d_R é o máximo divisor comum de $(2m + n)$ e $(2n + m)$ e é expressado por

$$d_R = \begin{cases} d & \text{se } n-m \text{ não mult. de } 3d, \\ 3d & \text{se } n-m \text{ mult. de } 3d \end{cases}. \quad (2-6)$$

aonde d é o máximo divisor comum de (n, m) .

Assim, a célula unitária do nanotubo 1D é delineada pelo retângulo $OAB'B$ definido pelos vetores \vec{C}_h e \vec{T} , enquanto os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 definem a área da célula unitária do grafeno 2D. A magnitude de \vec{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 SWNTs. O número de hexágonos por célula unitária é dado pelo retângulo gerado pelos vetores \vec{C}_h e \vec{T} e dividido pela área de um hexágono. Isto pode ser definido como uma função de (n, m) como

$$N' = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}. \quad (2-8)$$

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

$$N = 2N' = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}. \quad (2-9)$$

2.3

Estrutura Eletrônica

2.3.1

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 foi descrito na seção anterior), quanto para as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono. As suas propriedades se aproximam muito bem a aquelas do grafite, já que seu espaçamento interlaminar é de 3.35Å , o que é muito maior do que a ligação C-C no plano, e com isto a interação inter-planar é mais fraca. Porém, no caso dos SWNTs 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 *vizinho mais próximo* por cálculos teóricos de um modelo de *tight binding*. A dispersão de energia, que para este caso deve ser considerada para as bandas π , é dada pela função de transferência da integral de transferência γ_o e a integral de *overlap* s .

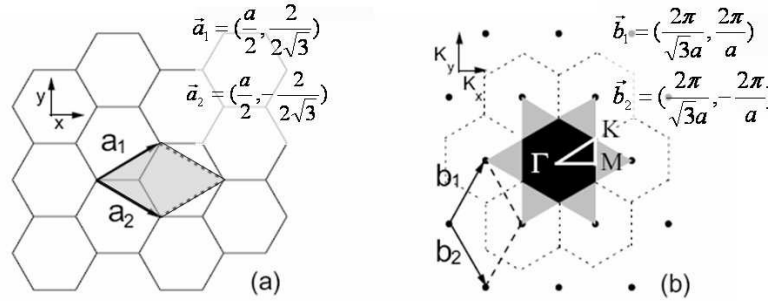


Figura 2.3: (a) Rede hexagonal da folha de grafeno. A célula unitária está definida por \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . (b) Rede recíproca (pontilhada) com os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 em correspondência à rede real definida por \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . A primeira zona de Brillouin se encontra desenhada em cinza escuro e a segunda em cinza claro. O centro da BZ é o ponto γ e as esquinas da BZ são os pontos K e K' . Entre dois pontos vizinhos K e K' existem pontos M . Os pontos $K(M)$ equivalentes estão conectados entre eles pelos vetores da rede recíproca.

A célula unitária do grafeno é representada na fig 2.3a. A primeira zona de Brillouin (BZ) do grafeno é um hexágono como se observa na fig 2.3b, aonde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores base no espaço real, e \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são vetores da rede recíproca. Os três pontos de simetria na BZ do grafeno são o centro $\gamma = (0, 0)$, uma esquina de um hexágono $K = 1$ e o centro da arista M .

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

$$\vec{a}_1 = (\sqrt{3}a/2, a/2) \quad \vec{a}_2 = (\sqrt{3}a/2, -a/2). \quad (2-10)$$

Da mesma maneira, os vetores base \vec{b}_1 e \vec{b}_2 da rede recíproca vêm dados por:

$$\vec{b}_1 = (2\pi/\sqrt{3}a, 2\pi/a) \quad \vec{b}_2 = (2\pi/\sqrt{3}a, -2\pi/a), \quad (2-11)$$

que correspondem a uma constante de rede de $4\pi/\sqrt{3}a$ no espaço recíproco. A direção dos vetores base \vec{b}_1 e \vec{b}_2 da rede recíproca são rotados 30° em relação aos vetores base \vec{a}_1 and \vec{a}_2 no espaço real, como se mostra na fig 2.3(b). Tomando a primeira BZ como o hexágono preto da fig 2.3b, e a segunda zona de Brillouin com a forma de uma estrela de seis pontas, os três pontos de

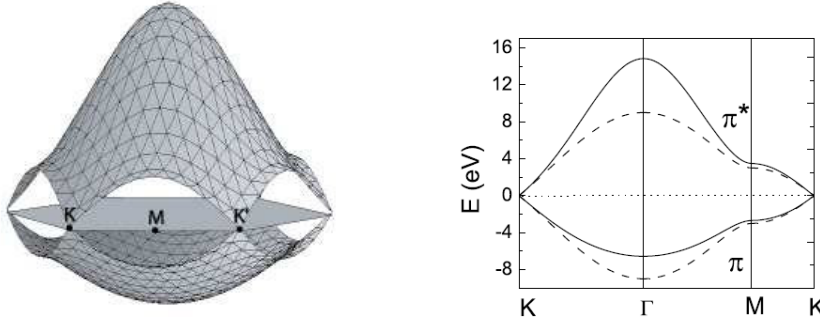


Figura 2.4: Painel esquerdo: Relação de dispersão de energia do grafeno 2D através de toda a zona de Brillouin; Painel Direito: dispersão de energia ao longo das direções de alta simetria do triângulo ΓMK , linha contínua $s = 0.129$ (dispersão assimétrica); linha pontilhada $s = 0$ (dispersão simétrica).

alta simetria, Γ , K , e M , são definidos como o centro, a esquina e o centro da borda, respectivamente.

O número de estados na primeira zona de Brillouin é $(|\vec{b}_1 \times \vec{b}_2|)2A/(2\pi)^2 = 2A/A_{cell}$, onde A é a área total da folha de grafeno, e A_{cell} a área total da célula unitária no espaço real. O número de estados na primeira zona de Brillouin é igual a duas vezes o número de células na folha completa.

Cada célula unitária na folha de grafeno tem dois átomos de carbono. O átomo de carbono tem quatro elétrons de valência. Três destes formam ligações tipo σ com os átomos vizinhos com interações covalentes e um elétron com interação fraca forma o sistema eletrônico π que está relacionado com as propriedades eletrônicas de transporte. Do modelo de *tight-binding*, a banda π do grafeno pode ser expressada como: (8):

$$E_{g2D}^{\pm}(k) = \frac{\epsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(k)}{1 \mp s \omega(k)} \quad (2-12)$$

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 $+$ no numerador e denominador vão juntos para assim dar a banda de energia de *anti-bonding* π^* , e da mesma maneira para os sinais $-$, que dão a banda π , enquanto a função $\omega(k)$ é dada por:

$$\omega(k) = \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{1/2}. \quad (2-13)$$

As relações de dispersão do grafeno bidimensional são representadas pela linha contínua no painel esquerdo da fig 2.4 através da zona de Brillouin toda, por meio dos parâmetros $\epsilon_{2p} = 0$, $\gamma_0 = 3.033$ eV, e $s = 0.129$ para reproduzir os cálculos de primeiros princípios da banda de energia do grafeno e os dados

experimentais (8). Da mesma maneira, a relação de dispersão de energia ao longo o eixo de alta simetria, e o perímetro do triângulo $K\Gamma M$ são mostrados no painel direito da figura 2.4.

2.3.2

Estrutura Eletrônica dos SWCNT

Já que o SWNT provem do enrolamento da folha de grafeno, a rede recíproca é a linha paralela ao longo do eixo do tubo separada por um valor definido pela circunferência. Assim, as bandas de energia consistem em um conjunto de relações de dispersão de energia em 1D que representam seções transversais daquelas do grafeno em 2D. Comparando as relações de dispersão assimétricas ($s = 0.129$) com a simétrica ($s = 0$) do grafeno, a diferencia de energia entre as bandas π e π^* das aproximações assimétrica e simétrica são quase as mesmas na faixa de energia (ΔE) menos de 6 eV, (observar a linha continua e a pontilhada no painel direito da fig 2.4). Dai que, o parâmetro assimétrico não seja importante e assim $s = 0$, $\epsilon_{2p} = 0$ serão utilizados para a discussão seguinte. Este método é conhecido como *zone folding*.

Agora fica claro que no espaço real, a célula unitária de um SWCNT é dada pelo retângulo gerado pelo vetor chiral \vec{C}_h e o vetor translacional \vec{T} , i.e. $OAB'B$ como podemos ver na fig 2.1. Os vetores correspondentes na rede recíproca são \vec{K}_2 , correspondentes ao \vec{T} ao longo do eixo do tubo, e \vec{K}_1 , correspondente ao \vec{C}_h na direção circunferencial. As expressões para estes podem ser obtidas a partir de $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$, com \vec{R}_i e \vec{K}_j sendo estes respectivamente os vetores no espaço real e recíproco (8). Devido à estrutura unidimensional do nanotubo, somente \vec{K}_2 é o vetor da rede recíproca com valor contínuo. \vec{K}_1 resulta em valores discretos de k na direção do \vec{C}_h devido às condições de contorno periódicas. Estas relações podem ser expressadas da maneira seguinte:

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = 2\pi, \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0; \quad \vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = 0, \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi. \quad (2-14)$$

Assim, as expresões para \vec{K}_1 e \vec{K}_2 podem ser facilmente obtidas como:

$$\vec{K}_1 = (-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2)/N \quad \vec{K}_2 = (m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2)/N, \quad (2-15)$$

onde \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores da rede recíproca do grafeno em 2D.

Como já foi mencionado, devido às condições contínuas \vec{K}_2 e às discretas \vec{K}_1 , a primeira zona de Brillouin do nanotubo em 1D, é a linha de segmentos paralelos com um comprimento $|\vec{K}_2|$ separados por $|\vec{K}_1|$. Já que $N\vec{K}_1 = (-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2)$ corresponde à ao vetor da rede recíproca do grafeno, os dois vetores de onda que estão separados por $N\vec{K}_1$ são equivalentes. Já que t_1 e t_2

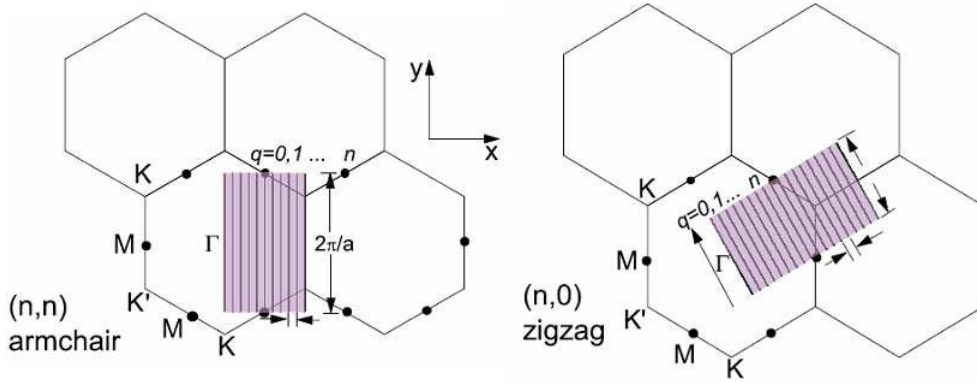


Figura 2.5: A primeira zona de Brillouin para um nanotubo tipo armchair (n, n) (ex. $(10,10)$) (a) e um zigzag $(n, 0)$ (ex. $(17,0)$) (b). Os vetores da rede recíproca \vec{K}_1 e \vec{K}_2 correspondem à célula unitária no espaço real definida por \vec{C}_h e \vec{T} . As condições de contorno periódicas ao longo da circunferência do tubo dão como resultado vetores \vec{K}_1 permitidos como são apresentados pelas n linhas verticais que vão de $q = 0$ até n .

não têm um comum divisor que não seja um, nenhum dos $N - 1$ vetores $\mu\vec{K}_1$ (onde $\mu = 1, \dots, N - 1$) são vetores da rede recíproca do grafeno. Assim, o vetor da rede recíproca é representado por

$$\vec{K} = k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu\vec{K}_1, \quad \mu = 0, \dots, N-1 \text{ and } -\pi/|\vec{T}| < k < \pi/|\vec{T}|. \quad (2-16)$$

Assim os N vetores de onda dão como resultado N vetores k discretos devido aos vetores de onda quantizados que estão associados as condições de contorno periódicas no \vec{C}_h . Para os N valores discretos de k , aparecem N bandas de energia unidimensionais.

A figura 2.5 representa a primeira zona de Brillouin de um nanotubo armchair (n, n) . O comprimento de todas as linhas paralelas é $2\pi/|\vec{T}|$ o que corresponde ao comprimento da primeira BZ em 1D. Temos que $2\pi/a$ para um tubo (n, n) dando como resultado $n + 1$ linhas pretas na região sombreada. Todas estas linhas são paralelas ao eixo do nanotubo. Para um tubo zigzag $(n, 0)$, a zona de Brillouin 1D gera $n + 1$ linhas pretas, como se observa na fig 2.5b dentro da área sombreada. O comprimento da primeira zona de Brillouin 1D é $2\pi/\sqrt{3}a$.

Da equação 2-16, e substituindo na expressão da banda π do grafeno, é obtido que:

$$E_{1D}(\vec{K}) = E_{g2D}(k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu\vec{K}_1), \quad (2-17)$$

com $(-\pi/|\vec{T}| < k < \pi/|\vec{T}|)$ e $(\mu = 0, \dots, N - 1)$.

A posição e direção dos estados K permitidos de um nanotubo de carbono SW em relação à zona de Brillouin do grafeno dependem agora da direção em que a folha de grafeno é enrolada. Isto explica por que as diferentes chiralidades dos SWCNTs apresentam estruturas de bandas diferentes. Uma consideração importante é se as linhas que cortam o ponto K da zona de Brillouin do grafeno, dado que o ponto K é o único ponto aonde a banda π do grafeno cruza o nível de Fermi. Se uma linha cortar o ponto K, a estrutura de bandas resultante para o SWCNT terá também uma banda que cruza o nível de energia de Fermi. Neste caso, o nanotubo resultante é metálico. Se a linha não cruzar o ponto K, aparece um gap na estrutura de bandas do SWCNT e neste caso é obtido um nanotubo semiconductor. Das considerações do *zone-folding* pode ser obtida uma regra simples: um nanotubo é metálico se $m - n$ é um múltiplo de 3. Assim, também é possível reconhecer que todos os nanotubos armchair ($n=m$) são metálicos. Se repararmos bem, percebemos que os vetores de onda permitidos estão dados em relação ao ponto Γ . No caso de um nanotubo armchair, isto significa que o vetor de onda que corta o ponto Γ , automaticamente cruza o ponto K dando como resultado um nanotubo metálico.

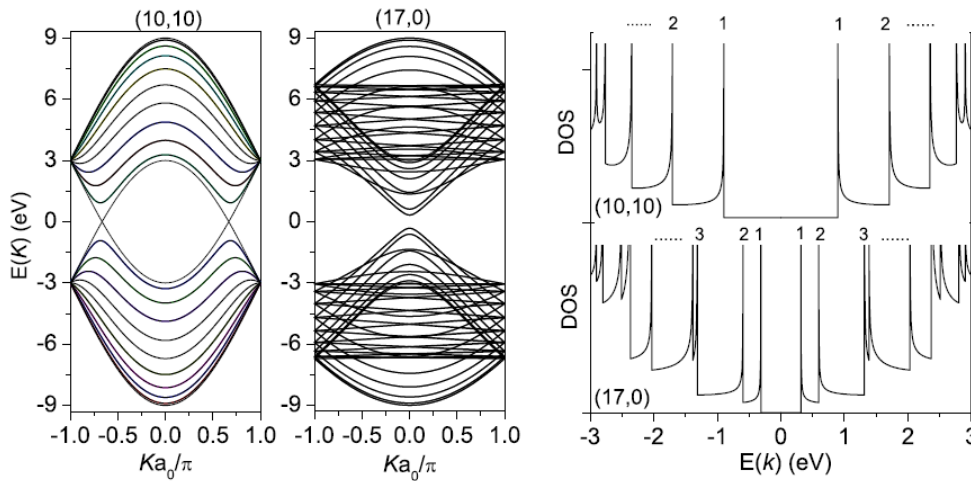


Figura 2.6: Esquerda: Relação de dispersão para um nanotubo metálico (10,10) e um semiconductor (17,0) calculados com uma aproximação simples de *tight-binding*. Direita: Densidade de estados dos mesmos tubos obtidas com a equação 2-17. Os números indicam as vHs das subbandas correspondentes.

Na fig 2.6 encontram-se graficadas a estrutura de bandas de um nanotubo metálico (10,10) e de um semiconductor (17,0) obtidas com o método de *tight-binding*. O tubo metálico têm onze bandas correspondentemente nas bandas de condução e de valência. Uma destas bandas cruza o nível de Fermi, enquanto

as outras estão separadas pelo menos por 1.8 eV e por isto não apresentam contribuição para a condutividade. Obviamente, não existe uma subbanda que cruze o nível de Fermi no caso dos tubos semicondutores. Neste caso se observa um gap direto de aproximadamente 0.8eV.

Da estrutura de bandas, a densidade de estados (DOS) unidimensional em unidades de [estados/átomos de C/eV] pode ser também calculada com a relação seguinte:

$$D(E) = \frac{T}{2\pi N} \sum_{\pm} \sum_{\nu=1}^N \int \frac{1}{\left| \frac{dE_{\nu}^{\pm}(k)}{dk} \right|} \delta[E_{\nu}^{\pm}(k) - E] dE, \quad (2-18)$$

onde a soma é considerada para as N bandas em 1D de condução(+) e valência (-). As características mais notáveis na DOS são uma espécie de pontas, chamadas singularidades de van-Hove (vHs). Estas são muito importantes para investigações espectroscópicas devido a que elas definem as propriedades óticas. Outra propriedade muito importante é que o *gap* entre as vHs varia em relação inversa ao diâmetro.

A figura 2.6 indica a relação de dispersão calculada para o caso do nanotubo armchair (10,10) e o zigzag (17,0) para a célula unitária no espaço recíproco, que se mostram na área cinza da fig 2.5. Imediatamente se observa que o nanotubo tipo armchair deve apresentar propriedades metálicas, dado que na geometria do armchair a subbanda em 1D $k_x = 0 \cdot \vec{K}_1 = 0$ fica sempre alinhada com o ponto especial K. Para o nanotubo (10,10), observam-se em total onze relações de dispersão para a banda de valência e um número igual para a banda de condução. Todas as bandas não metálicas apresentam um gap maior do que $0.6\gamma_0 \sim 1.8$ eV, e não contribuem na condução. A condução é dominada pela sub-banda com o modo $k_x = 0$ em 1D, produzindo assim uma condução efetiva de elétrons. Porém, no nanotubo (17,0), observa-se claramente um gap e as linhas $k_x = \mu \cdot \vec{K}_1$ nunca cruzam o ponto K no espaço recíproco.

Os experimentos e a teoria confirmam que o gap de energia do SWCNTs é inversamente proporcional ao diâmetro (8). Adicionalmente à dependência das propriedades eletrônicas da estrutura, é possível modificá-las mediante dopagem. Com a finalidade de esclarecer esta idéia, os capítulos seguintes descrevem detalhadamente a funcionalização e dopagem dos nanotubos de carbono.

2.4

Modificação das propriedades do nanotubo

A presença de defeitos e dopantes nos nanotubos de carbono tem 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 a todas as propriedades únicas que eles possuem. Não é nada surpreendente que hoje em dia um grande número de pesquisas estejam sendo feitas para melhorar e controlar estas propriedades mediante diferentes métodos.

Se olhamos para o nanotubo como um cilindro oco com uma parede externa e outra interna, claramente percebemos que existem várias possibilidades de dopagem tanto do ponto de vista físico quanto o química. No que tem a ver com métodos que precisam uma reatividade química dos tubos, geralmente será necessário utilizar uma funcionalização da parede mesma mediante defeitos ou adesão molecular covalente (ver fig 2.7). Este tipo de funcionalização é mais útil no caso de aplicações biológicas porque permitem a síntese de nanotubos com moléculas aderidas as paredes do tubo, enoveladas ou encapsuladas dentro dos mesmos. Os defeitos são especialmente importantes para a química covalente dos tubos porque servem para ajudar à nova adesão de grupos moleculares que promovam uma nova funcionalização (fig 2.7 do meio). Alguns

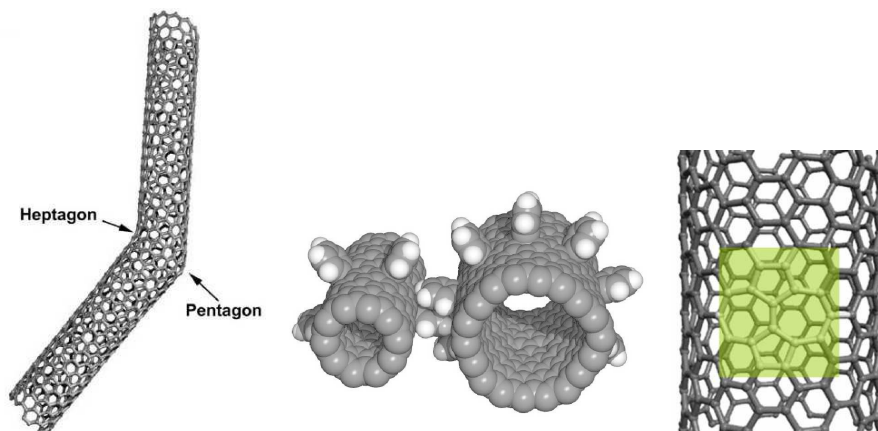


Figura 2.7: Funcionalização típica dos nanotubos de carbono. Esquerda: A curvatura nos nanotubos de carbono é induzida pela presença de um pentágono na rede hexagonal. Um pentágono associado aparece na parte de fora. Meio: Funcionalização exohédrica covalente. Direita: Defeito topológico na rede hexagonal do nanotubo de carbono.

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 as rotações das ligações e rotações de Stone-Wales podem ter também uma grande influência na morfologia e comportamento físico dos tubos. Obviamente, os nanotubos podem tolerar um número limitado de defeitos mas mesmo assim, eles representam um ponto de partida promissor para o desenvolvimento de uma química covalente.

Um aspecto diferente considera a modificação controlada das propriedades eletrônicas para aplicações em nano-engenharia. Isto considera tanto modificações não-covalentes exo- e endohédricas (ver Fig.2.4), quanto a substituição de átomos da parede mesma.

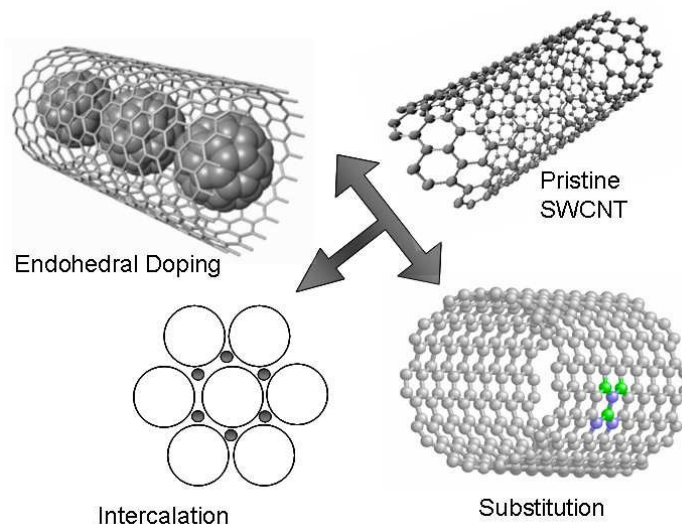


Figura 2.8: Diferentes maneiras de modificar as propriedades eletrônicas dos nanotubos: Intercalação entre SWNTs dentro de um feixe de nanotubos, formação de heteronanotubos (átomos substitucionais) e dopagem endohédrica enchendo os nanotubos com cristais ou fullerenos (os chamados peapods).

Como visto na figura 2.4, esta dopagem pode ser feita principalmente de três maneiras diferentes: intercalação, substituição com heteroátomos e dopagem endohédrica mediante preenchimento dos tubos (14). Especialmente, a dopagem substitucional é um método bem estabelecido na indústria do Si, devido a que em todas as aplicações de semicondutores as propriedades do dispositivo dependem da controle dos estados eletrônicos nas bandas de valência e condução considerando os processos para a otimização e desenho. Dai que seja esperado que as propriedades eletrônicas dos SWNTs sejam dependentes da substituição com heteroátomos. Nos SWNTs, uma aproximação efetiva à controle da nível de dopagem é a utilização de heteroátomos tais como N, B ou P(15, 16). As próximas sub-sessões introduzem o *background* teórico e experimental em relação à dopagem substitucional.

2.4.1

Dopagem substitucional

Da física de semicondutores, é conhecido que a dopagem com doadores ou aceitadores de elétrons produz um shift do nível de Fermi. Porém, isto está

relacionado a uma dopagem em níveis de partes por milhão.

Agora tentemos aplicar o modelo para o caso dos SWNTs. Se considerarmos o *modelo de bandas rígidas*, isto quer dizer que a estrutura de bandas deve ser modificada insignificamente, e em conseqüência o estado do sistema eletrônico é obtido variando o nível de Fermi na estrutura de bandas variando o nível de Fermi. Assim, para estes sistemas, o efeito da modificação da estrutura de bandas devido à dopagem pode ser considerado desprezível e a estrutura de bandas do sistema dopado pode ser obtido simplesmente deslocando o nível de Fermi na estrutura de bandas dos sistemas sem dopagem na direção da banda de valência ou condução respectivamente. A aplicabilidade de este *modelo de bandas rígidas* foi já provado para dopagem de efeito de campo (tipo $p-$ e $n-$) e intercalação com metais alcalinos inclusive em níveis de dopagem altas (tipo $n-$) i.e. até 10%, e (tipo $p-$) para dopagem com Br_2 , I_2 , FeCl_3 (17, 18).

Para níveis de dopagem substitucional baixa este modelo de bandas rígidas deveria ser válido devido a que é o mesmo caso do Si dopado aonde se tem pouca quantidade de centros defeituosos devidos à presença de dopantes.

Porém, com níveis de dopagem mais altas a história torna-se mais complicada e devem ser levados em conta as modificações na densidade de estados dos nanotubos dopados substitucionalmente. Isto significa que um modelo simples de banda rígida não será mais aplicável e deve considerar-se a criação de um tipo de heteronanotubos totalmente novo.

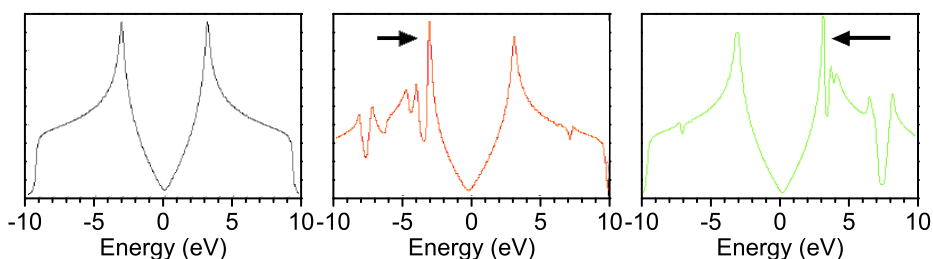


Figura 2.9: As predições teóricas para a densidade local de estados (LDOS) do grafeno e de novas estruturas estáveis com altos níveis de substituição de C: (a) Grafeno, LDOS simétrico. (b) Folha de BC_3 com uma função acceptora na banda de valência. (c) Folha de NC_7 com uma função acceptora na banda de condução como se encontra indicado pelas zetas.

Predições teóricas tem sido feitas e assim para o grafeno dopado em altos níveis graphene e encontra-se que podem aparecer novas estruturas laminares

estáveis tais como a NC_7 e a BC_3 . Como podemos observar na fig 2.9, na densidade local de estados (LDOS) aparecem rúbricas correspondentes aos níveis aceitador e doador nas bandas de valência ao compará-las com o grafeno. Está claro já que o nanotubo se forma enrolando uma folha de grafeno. Do mesmo jeito espera-se que nanotubos de NC_7 e BC_3 sejam estáveis (10).

As observações experimentais de heteronanotubos são escasas. Resultados experimentais de nanotubos de BC_3 foram reportados por Fuentes et al. (19), que observaram a formação de um gap uniforme de 0.4eV para nanotubos dopados com B em concentrações muito altas. Eles confirmaram a existência de nanotubos de BC_3 que possuem uma banda aceitadora de $\sim 0.1\text{eV}$ acima do nível de Fermi. Eles observaram que uma estrutura regular de BC_3 apresenta claramente as vHs de uma estrutura de bandas em 1D. Isto confirma a suposição antes feita de que para nanotubos dopados com B em baixas quantidades um modelo de banda rígida pode ser aplicado mas em níveis de dopagem alta, aparecem novas estruturas estáveis. Porém, ainda fica uma questão aberta sobre o nível de dopagem até o qual o modelo de banda rígida seria aplicável.

Por outro lado, muito menos tem sido reportado sobre SWNTs dopados com nitrogênio. Ambos, a síntese de nanotubos NC_7 , e as implicações e limites do modelo de banda rígida ainda não foram reportados. Porém, neste caso também se antecipa que a estrutura de bandas deveria ter características totalmente diferentes. Se for possível ou não sintetizar SWNTs com dopagens baixas ou atingir níveis altas de dopagem que permitam a formação de nanotubos NC_7 está no foco principal desta tese. No capítulo seguinte será feita uma introdução às pesquisas mais avançadas relacionadas com dopagem com nitrogênio.

2.4.2

Breve introdução aos sistemas de carbono que contêm N

Começamos com o que tem sido publicado sobre sistemas grafiticos volumétricos dopados com nitrogênio. Mais de 30 anos atrás foi provado que os átomos de N induzem desordem nos planos de grafeno quando quantidades relativamente baixas de N são introduzidas ($< 6.5\text{wt}\%$)(20, 21). Porém, um tratamento térmico acima de 2500°C desloca a maioria de átomos de N, mas pequenas quantidades de N ($< 0.5\%$) ficam na estrutura de carbono (21). Mais recentemente, Belz et al. (22) reportaram a síntese de carbonos dopados com N produzidos a altas temperaturas ($> 2500^\circ\text{C}$). Estes autores conseguiram introduzir N dentro de carbonos tipo sp_2 entre 0.7-4.5 at%. Este tipo de carbono dopado com N apresenta uma resistência à oxidação melhorada em

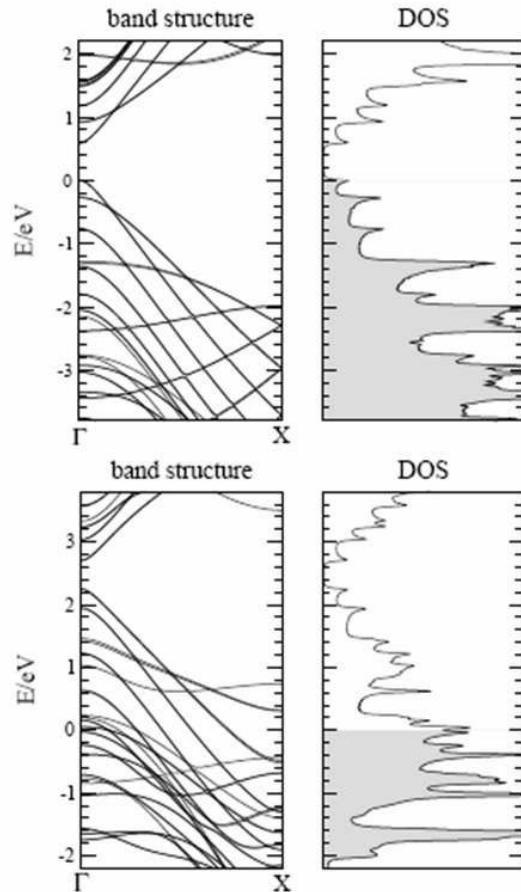


Figura 2.10: Estrutura de bandas e DOS de um tubo C(16,0) com 0% de boro(acima) e um BC₃ 25% (abaixo). O zero representa o nível de energia de Fermi e os estados preenchidos até o último encontram-se sombreados em cinza (19).

comparação com a estrutura sem dopagem. A quantidade de N não varia com o aquecimento em vácuo a 500°C. Considerando outro tipo de sistemas de carbono, tem sido reportado que a incorporação de N em filmes finos duros de carbono amorfo reduz o stress interno dos filmes (23) e alguns outros estudos foram publicados sobre este tipo de filmes (24, 25). Estes são somente poucos dos exemplos da vasta pesquisa que tem sido feita com sistemas de carbono e a incorporação de C neles. Porém, os nanotubos de carbono, e em particular os SWNTs são folhas de grafeno curvas extremamente sensíveis à incorporação localizada, e esta é razão pela que uma grande quantidade de possibilidades e dificuldades surgem no estudo deste novo tipo de sistemas moleculares.

Quanto N precisamos incorporar nos tubos? Sem dúvida, esta é uma

pergunta sem uma resposta trivial. Isto envolve um certo número de fatores que vão do método de síntese até as aplicações práticas (26, 27, 28, 29).

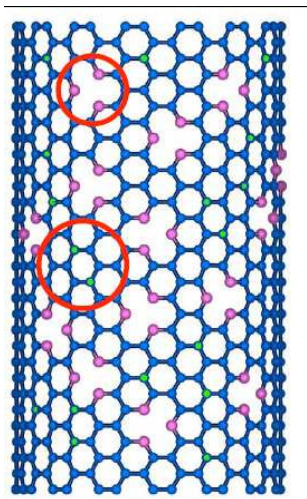


Figura 2.11: A dopagem de SWNTs com N pode ter dois tipos de configurações. A primeira é a substituição de um átomo de C com um átomo de N, e a segunda é uma configuração tipo piridínica que precisa da remoção de um átomo de C e cria um defeito estrutural. Figura de Czerw et al (30).

O nitrogênio tem um elétron a mais se for comparado com o carbono. Ao dopar 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 este tem um elétron a mais, o que pode 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 deveria em princípio gerar um material tipo n , as previsões 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 (11).

Em particular, tem sido muito estudadas a síntese, as propriedades elétricas e mecânicas dos nanotubos de paredes múltiplas dopados com N. (30, 31, 32, 33, 27, 34). Os MWNTs que tem sido produzidos até o momento atual, apresentam uma estrutura parecida com as árvores tipo bambu. Esta estrutura de compartimentos é apresentada na figura 2.12.

Como já foi mencionado antes, do ponto de vista eletrônico, na síntese de SWNTs 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. Existe somente um número limitado de estudos na síntese e as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono de parede única (35, 34) e de parede dupla(36). Neste contexto, tanto o diâmetro dos tubos quanto o tipo de ambiente químico (C-N) jogam um papel significativo devido a que em nanotubos com dopagem controlada, é também desejado ter uma configuração substitucional do nitrogênio (tipo sp^2).

No que tem a ver com a síntese de nanotubos de carbono dopados com N, algumas tentativas já foram feitas por diferentes métodos(37, 34, 26). Porém, a grande maioria tem tido sucesso somente na síntese de tubos de parede múltipla. Recentemente Villalpando-Paez et al. (35) e Kim et al. (36) reportaram a síntese de nanotubos dopados de uma e duas paredes, mas com métodos relacionados à deposição química na fase de vapor. Os primeiros descrevem resultados de variações na condutância elétrica devida à dopagem, e variações nos espectros de Raman. Os segundos fizeram medidas de XPS reportando 2% de N nas paredes internas dos DWNTs. De qualquer maneira, ainda continuam sendo desconhecidos os parâmetros envolvidos na síntese deste tipo de estruturas.

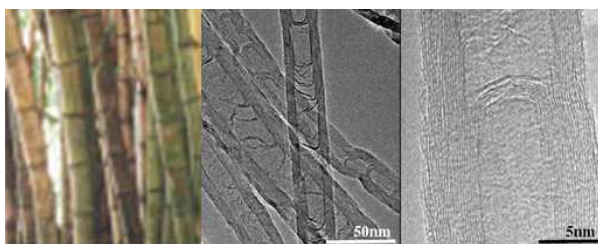


Figura 2.12: Nanotubos de parede múltipla parecendo um conjunto de árvores de bambu.

De isto trata precisamente este trabalho todo. Se esperarmos utilizar os nanotubos como um elemento fundamental em nanocompósitos e dispositivos eletrônicos, é absolutamente necessário conseguir um controle fino da reatividade das suas paredes, da dureza mecânica e do gap eletrônico mediante a controle da quantidade de dopantes introduzidos na sua rede. Na indústria dos semicondutores, a síntese de materiais p- e n- é crucial. Por isto, do ponto de vista das aplicações, é importante que formos capazes de controlar a inserção de diferentes dopantes. Em este trabalho é claramente descrita tanto a dependência nos parâmetros de síntese combinados, quanto a formação dos nanotubos dopados como N e outras estruturas que aparecem como co-produtos.