

ESTUDO TEÓRICO DE ADSORÇÃO DE Si EM NANOTUBOS DE CARBONO¹

THEORETICAL STUDY OF SILICON ADSORPTION ON CARBON NANOTUBES

Lucio Pereira Neves²

Fernando Machado Machado²

Rogério José Baierle³

Solange Binotto Fagan⁴

RESUMO

A investigação teórica sobre a interação entre Si e nanotubos de carbono semicondutores foi o objeto de estudo neste trabalho. Analisamos o comportamento estrutural e eletrônico de um átomo de Si aproximando-se de um tubo de carbono (10,0), por meio de simulações *ab initio*, baseadas na teoria do funcional da densidade e utilizando o código computacional SIESTA. Observamos, a partir dos resultados das simulações, que a configuração mais estável entre o tubo e o átomo de Si é quando este se encontra entre uma ligação C-C, alterando, significativamente, também as propriedades eletrônicas do tubo original.

Palavras-chave: nanotubos, silício, *ab initio*.

ABSTRACT

The theoretical investigation about the interaction between Si and carbon nanotubes has been investigated on this work. The structural and electronic behavior of a Si atom getting closer to a carbon nanotube (10,0) was studied by *ab initio* simulations based on the density functional theory and using the SIESTA computational code. From the simulations results, the most stable configuration between the tube and the Si atom is observed when this atom stays above a C-C bond, changing, significantly, the electronic properties of the original tube.

Keywords: nanotub, silicon, *ab initio*.

¹ Trabalho de Iniciação Científica - PROBIC/ FAPERGS.

² Acadêmicos do Curso de Física, Bacharelado com ênfase em Física Médica - UNIFRA.

³ Orientador - UFSM.

⁴ Orientadora - UNIFRA.

INTRODUÇÃO

Os nanotubos de carbono (NC) são intrigantes moléculas cilíndricas com diâmetro da ordem de dezenas de ângstrons e comprimento de alguns microns. Foram descobertos, em 1991, por Iijima (IJIMA, 1991) e possuem grande potencial para serem utilizados na confecção de dispositivos de dimensões nanométricas, pois devido a sua grande área de superfície podem interagir com outros sistemas (átomos, moléculas e superfície).

As aplicações para nanotubos são diversas, sendo este um dos campos de pesquisa mais promissores na física atual. Estudos teóricos e experimentais estão hoje voltados a tentar definir as relações entre estruturas atômicas e eletrônicas, propriedades de transporte, interações elétron-elétron e elétron-fônon. As propriedades mecânicas também estão entre as propriedades visadas neste material, como o módulo de Young, resistência a tensões, mecanismos e processos de falha (DAI, 2002). Os primeiros nanotubos detectados, experimentalmente, foram os NC de várias camadas, mais tarde, foram sintetizados NC de camada única e hoje nanotubos de outros materiais como BN, BC_2N , GaN, SiC, VOx etc já são sintetizados e caracterizados experimentalmente.

Na microeletrônica, o silício é o material mais usado, e praticamente todos os componentes eletrônicos contêm esse material. Apesar do avanço que tem sido feito com os nanotubos, uma troca total de tecnologia pelo qual o silício deixaria de ser a peça-chave na indústria eletrônica e as materiais à base de carbono, como os nanotubos, assumissem seu lugar, representaria uma mudança brusca de tecnologia. Isso faria com que todos os métodos de produção de dispositivos fossem substituídos por outros, isso levaria algum tempo e, atualmente, é economicamente inviável. Isso justifica a procura de um material de dimensões nanométricas à base de silício.

Neste trabalho mostramos o comportamento de um átomo de Si interagindo com um NC (10,0). A interação do Si com o nanotubo foi analisada em diversos sítios candidatos à adsorção na superfície externa do nanotubo. Faremos, inicialmente, um breve histórico sobre as propriedades dos NC, após, trataremos sobre a metodologia empregada neste trabalho e, finalmente, apresentamos os resultados e discussões.

NANOTUBOS DE CARBONO

O carbono é um elemento químico que se caracteriza por sua habilidade de ligar-se com outros átomos de carbono e com os outros elementos da tabela nas mais diversas combinações. Até 1985, apenas duas estruturas

crystalinas de carbono eram bem conhecidas e firmemente estabelecidas: os alótropos naturais grafite e diamante.

No ano de 1985, ficou conhecida uma das novas formas de carbono, quando Smaley, Kroto e colaboradores (KROTO, 1985) descobriram uma molécula, de forma esférica, formada por 60 átomos de carbono, sendo 20 anéis hexagonais e 12 anéis pentagonais, chamado de buckyball - C_{60} , o que os fez receber, em 1997, o Prêmio Nobel em Química. Uma nova era na ciência do carbono surgiu com o descobrimento do C_{60} . No ano de 1991, Sumio Iijima, do laboratório da NEC-Japão, realizando experimentos de descarga por arco, descobriu fibras carbônicas moleculares na forma cilíndrica fechada nas extremidades por seis anéis pentagonais (Figura 1), chamadas NC (IJIMA, 1991).

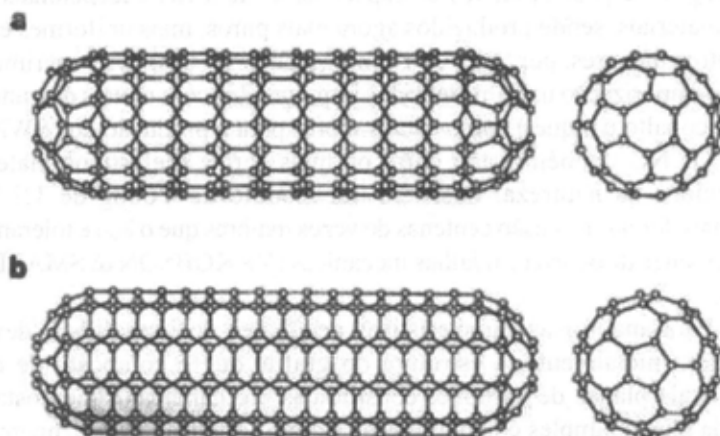


Figura 1. Representação de dois nanotubos, encerrados por meia molécula de C_{60} : (a) Estrutura zig-zag (9,0), (b) estrutura arm-chair (5,5).

Logo a seguir, vários estudos iniciaram-se com objetivo de descobrir mais sobre esta singular estrutura. Muitas pesquisas vêm sendo realizadas, na última década, na tentativa de descobrir e caracterizar suas propriedades eletrônicas, mecânicas, eletromecânicas e químicas. Os nanotubos descobertos por Iijima, em 1991, eram compostos por muitas camadas (MWNT - multi-walled carbon nanotube) com alguns microns de comprimento e de diâmetros externos da ordem de 1,5 a 10 nm.

O método empregado por Iijima diferia da técnica de Krätschmer-Huffman (KRÄTSCHMER *et al.*, 1990) para a produção de C_{60} fazendo com que os eletrodos de grafite ficassem a uma distância pequena ao invés

de serem mantidos mais afastados. Nessas condições, parte do carbono é evaporado do ânodo e condensado na haste do cátodo, como um depósito cilíndrico. Foi no centro desse depósito que Iijima encontrou os nanotubos e as nanopartículas. Ainda assim, essa técnica proporcionava resultados muito pobres, em quantidade e qualidade, tendo sido aperfeiçoada depois por Ebbensen e Ajayan (EBBENSEN & AJAYAN, 1992).

Em 1993, Iijima e Toshinari Ichihashi da NEC-Japão (IJIMA & ICHIHASHI, 1993) e Donald Bethune e colaboradores da IBM, Almaden Research Center-USA (BETHUNE *et al.*, 1993), trabalhando de forma independente, encontraram os NC de camada simples (SWNT - single-walled carbon nanotube). Eles representavam um grande progresso com relação aos similares MWNT em diversos aspectos. Esses fatos sugeriram aplicações tecnológicas e possibilidades de especulações teóricas excepcionais para esses materiais, sendo produzidos agora mais puros, mais uniformes e com diâmetros menores, por volta de 1 nm (0,6 nm - 1,6 nm). Os experimentos de arco-vaporização usaram eletrodos impregnados com metais de transição (ferro, cobalto e níquel) como catalisadores para a produção dos SWNTs.

Os NC também estão entre os mais fortes e elásticos materiais conhecidos na natureza. Possuem um módulo de Young de 1.2 TPa, agüentam forças de tensão centenas de vezes maiores que o aço e toleram tais tensões antes de ocorrerem falhas mecânicas (YAKOBSON & SMALLEY, 1997).

Para analisar as características peculiares dos nanotubos, deve-se entender, inicialmente, a estrutura do grafite que é composto de redes hexagonais planas de carbono, constituídas em camadas superpostas. A camada planar simples é denominada grafeno. Analisando que, no grafite, as distâncias intercamadas (3,35 Å) são muito maiores do que as distâncias entre dois átomos de carbono vizinhos no plano (1,42 Å). Pode-se considerar que a estrutura eletrônica do grafeno é uma apropriada aproximação para o grafite.

Uma célula unitária e a correspondente zona de Brillouin do grafeno são mostradas na figura 2. Se uma folha de grafeno for enrolada na forma de um cilindro, pode-se fazê-lo de modo tal que o início e o fim da base de enrolamento formem um vetor chamado vetor quiral, representado por (m,n) e definido por $ma_1 + na_2$. Desse modo, o nanotubo gerado é dito (m,n) , tal como apontado na figura 1a, em que aparecem modelos de um tipo zig-zag $(9,0)$ e na figura 1b, tipo armchair $(5,5)$.

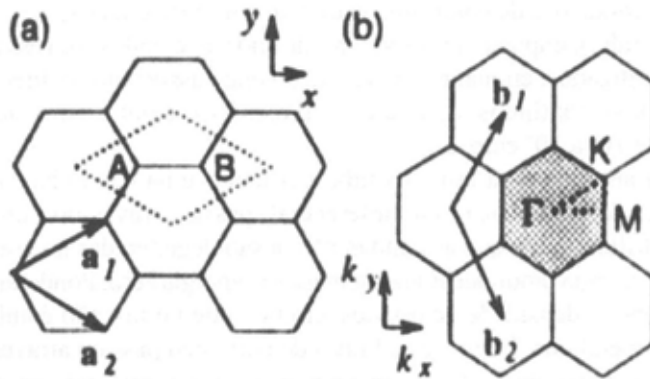


Figura 2. (a) Célula unitária e (b) zona de Brillouin do grafite bidimensional são mostrados na linha tracejada e no hexágono sombreado, respectivamente. a_1 e b_1 são, respectivamente, os vetores unitários da rede direta e da rede recíproca. As relações de energia são obtidas do perímetro do triângulo tracejado em (b), conectando os pontos de alta simetria Γ , K e M.

Os pontos de alta simetria da zona de Brillouin (área escura da Figura 2b) são definidos por Γ , K e M, respectivamente, centro, vértice e centro da aresta. Calculam-se as relações de dispersão para o triângulo Γ , K e M mostrados, na figura, por linhas tracejadas.

Para cada átomo de carbono tetravalente no grafeno pode-se observar três ligações fortes σ , a partir das ligações hibridizadas das configurações sp_2 , e uma ligação fraca π , associada ao orbital $2p_z$ perpendicular ao plano. Em analogia às propriedades eletrônicas do grafeno, assim como do grafite e dos nanotubos por extensão, é satisfatório, numa primeira aproximação, considerar apenas as bandas de energia π . Isso se deve ao fato de que em materiais compostos de carbono, exceto o diamante, os elétrons de valência p são os mais relevantes para os fenômenos de transporte e na definição de demais propriedades físicas e químicas do sistema.

As relações de energia de dispersão ao longo da zona de Brillouin, podem ser calculadas por vários processos, como o método das ligações fortes ("tight-binding"). O gap de energia resulta nulo nos pontos K, dado que a banda superior π^* (antiligante) e a banda inferior π (ligante) são degeneradas neste ponto em que cruza a energia de Fermi (SAITO *et al.*, 1998). De particular interesse é a observação de que eles podem ser, dependendo de seus diâmetros e quiralidades, tanto metálicos como semicondutores. Isso origina fenômenos quânticos relevantes na estrutura eletrônica de NC.

As condições de contorno, na direção circunferencial (perpendicular ao eixo do tubo), impõem que os vetores de onda associados com essa direção sejam quantizados, enquanto os vetores de onda associados à direção axial conservam-se contínuos, dado que as dimensões, axial e circunferencial, diferem de 10^4 a 10^5 entre si.

Portanto, se para um nanotubo particular uma das linhas de corte, resultantes da quantização circunferencial, passar através do ponto K da zona de Brillouin, em que as bandas π^* e π são degeneradas no grafeno, as bandas de energia unidimensionais têm gap de energia zero. Ponderando que, no nanotubo, a densidade de estados, em nível de Fermi, não é nula, esses tubos são metálicos. Logo, se as linhas de corte não passam através de um ponto K, os nanotubos devem ter comportamento semicondutor, com um gap de energia finito entre os limites das bandas de condução e de valência. Tal gap pode variar, continuamente de 1,5 eV a 0,0 eV, modificando-se o diâmetro apropriadamente.

Os nanotubos quirais (n,m), em geral, podem ser semicondutores ou “metálicos”, dependendo do ângulo quiral e do diâmetro. Dresselhaus e colaboradores (SAITO *et al.*, 1998; SAITO *et al.*, 1992; DRESSSELHAUS *et al.*, 2001) mostraram que a condição geral de “metalicidade” ocorre quando $n - m = 3q$, onde q é um inteiro. Conseqüentemente, um terço dos nanotubos quirais são “metálicos” e dois terços são semicondutores.

A correlação entre estruturas atômicas e propriedades eletrônicas dos SWNTs podem ser estudadas por meio de várias técnicas. Entre essas, uma tem sido especialmente útil, a microscopia de varredura por efeito túnel (STM - Scanning Tunneling Microscopy), que permite revelar as estruturas atômicas do espaço real de diferentes quiralidades. Os nanotubos são ideais para observar as relações entre estruturas atômicas unidimensionais bem definidas e respectivas propriedades eletrônicas, dado que, em STM, a corrente tunelada é proporcional à densidade de estados locais (ODOM *et al.*, 1988).

Pouco mais de uma década após sua descoberta, o conhecimento produzido nesta área indica que os nanotubos podem ser empregados em inúmeras aplicações práticas. Como efeito do aprimoramento das técnicas de síntese o que tem resultado na capacidade de produção de significativas quantidades (gramas) de nanotubos puros abrem-se perspectivas espetaculares no campo da eletrônica e de aproveitamento de materiais em geral. Dentre as várias aplicações dos nanotubos, pode-se citar: fibras de carbono perfeitas, dispositivos emissores de elétrons, armazenagem de energia, nanosondas e sensores, estruturas composta, entre outros (DAI, 2002).

METODOLOGIA

A simulação computacional é hoje a principal ferramenta teórica em estudos que envolvem caracterização de novos materiais, assim como a simulação da interação entre estruturas monoatômicas ou poliatômicas. Uma simulação computacional *ab initio*, em geral, necessita de um esforço computacional muito grande, mas mesmo assim o custo computacional é muito menor quando comparado ao custo experimental num laboratório prático.

Para analisar as propriedades eletrônicas e estruturais de um átomo de Si, interagindo com um SWNT semiconductor, utilizamos cálculos teóricos baseados na teoria de funcional da densidade (HOHENBERG, 1964; KOHN & SHAM, 1965), usando uma base de orbitais atômicos numéricos (ORDEJON *et al.*, 1996). Fizemos uso do código computacional SIESTA (ORDEJON *et al.*, 1996; SANCHEZ-PORTAL *et al.*, 1997), que é o estado da arte em programas de simulação *ab initio*, e resolve as equações de Kohn-Sham auto-consistentes.

A aproximação, para a troca e correlação utilizada, foi a aproximação da densidade local (LDA) como proposta por Perdew e Zunger (PERDEW, 1981). Para descrição do potencial de interação externo, utilizamos o pseudo-potencial de norma conservada de Troullier e Martins (TROULLIER & MARTINS, 1991). Os orbitais de Kohn-Sham são expandidos usando uma combinação linear de orbitais atômicos numéricos (SANCHEZ-PORTAL *et al.*, 1997). Em todos os procedimentos usamos uma base dupla-zeta com funções de polarização. Um raio de corte de 150 Ry, para representação da densidade de carga, foi utilizada.

Nossos cálculos foram realizados utilizando-se um SWNT (10,0) semiconductor, interagindo com um átomo de Si. Utilizamos condições periódicas de contorno e o método de aproximação de super-célula com uma separação lateral de 15 Å, entre os centros dos SWNT, de forma que o átomo de Si não interaja com o Si da célula vizinha.

As superfícies têm um total de 120 átomos de C e 1 átomo de Si com comprimento de 12,78 Å. Ao longo do eixo do tubo, foram utilizados três pontos K (FAGAN, 2003) para a integração na zona de Brillouin.

As estruturas atômicas relaxadas dos tubos foram obtidas por minimização da energia total usando as forças de Hellmann - Feynman, incluindo correções do tipo-Pullay (ORDEJON *et al.*, 1996). Relaxações estruturais foram realizadas com o critério que as forças sobre cada átomo do sistema fosse menor que 0,05 eV/ Å.

Mostramos, a seguir, os principais resultados e discussões de nossas simulações.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho, realizamos simulações de primeiros princípios de SWNT interagindo com átomos de Si, um dos elementos mais usados na microeletrônica. Embora tenha havido grande avanço com os nanotubos nesta área, uma troca absoluta da tecnologia em que o silício deixaria de ser o elemento básico na indústria eletrônica e materiais à base de carbono, como os nanotubos, tomassem seu lugar, representaria uma transformação extremamente brusca e inviável financeiramente.

Ainda que um dia isso venha a ocorrer, este é um período de troca de tecnologias, onde se deve perceber como estas peças básicas do desenvolvimento humano se relacionam. Por causa disso, várias pesquisas vêm sendo realizadas para um melhor entendimento da interação de silício, além de outros materiais com os nanotubos. Desse modo, um grande passo para se entender mais sobre a interação do nanotubo com a superfície do Si é o estudo de como ocorre a adsorção do Si na superfície do nanotubo (ORELLANA *et al.*, 2003).

Foram analisadas, neste estudo, as interações entre um átomo de silício e um nanotubo de carbono. O nanotubo usado foi do tipo semiconductor (10,0) utilizando uma célula unitária de 120 átomos. Foram estudados quatro sítios possíveis para a adsorção: dois centros de ligação, sendo um (i) ao longo da direção de crescimento, ou seja, a direção z, e outra (ii) fazendo um ângulo de 60° com a direção z; (iii) no centro de um hexágono e (iv) sobre um átomo de carbono. A seguir, são relatados os resultados obtidos na interação do silício com o nanotubo no sítio mais estável.

Si NA POSIÇÃO DE EQUILÍBRIO

Após serem realizados os cálculos, observamos que as posições do centro do hexágono e sobre um átomo de carbono não são estáveis para o átomo de Si. Logo depois de ser removido esse vínculo, é possível notar que o silício se move rapidamente do centro do hexágono em direção ao centro de uma ligação C-C (Figura 3). O Si liga-se, intensamente, com dois átomos de carbono a uma distância de ligação de 2.09 Å e, com menor intensidade, a outros dois átomos de carbono, a uma distância de ligação de 2.17 Å. A energia de ligação (E_1) foi obtida por meio do cálculo de energia total, dado pela equação:

$$E_1 = E_{\text{SWNT-Si}} - E_{\text{SWNT}} - E_{\text{Si}}$$

em que $E_{\text{SWNT-Si}}$ é a energia total do SWNT interagindo com o Si, E_{SWNT} é a energia total do tubo puro e E_{Si} é a energia total do Si atômico. A energia de ligação obtida, utilizando-se essa equação, para o sistema mais estável Si-SWNT foi de -3.63 eV. Esse valor certamente está superestimado em relação a valores experimentais devido à utilização da aproximação da densidade local (LDA) para o termo de troca e correlação nas nossas simulações. É bem estabelecido e conhecido da literatura que o LDA super estima os valores das ligações químicas.

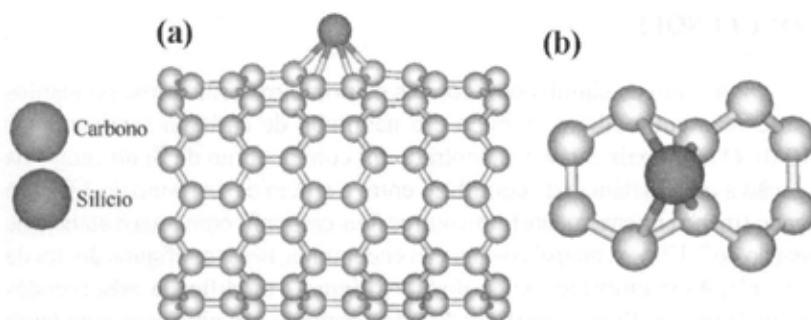


Figura 3. Representação do átomo de silício sobre o nanotubo de carbono (posição de equilíbrio). Em (a) vista lateral e em (b) vista superior.

Utilizando a geometria da estrutura mais estável do Si interagindo com o SWNT, calculamos a estrutura eletrônica de bandas, como mostrado na Figura 4b.

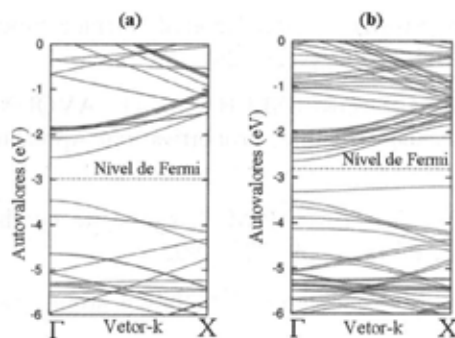


Figura 4. Estrutura eletrônica de bandas para (a) o tubo (10,0) puro e (b) SWNT(10,0)-Si na configuração mais estável. As linhas tracejadas indicam o nível de Fermi.

A figura 4a mostra a estrutura eletrônica de bandas do tubo puro, o qual apresenta um gap de energia de 0,99 eV. A partir dessa podemos observar que o tubo interagindo com Si continua a apresentar características semicondutoras, mas, com um nível de defeito (ocupado) quase no meio do gap. Esse nível é um estado característico doador de carga e centrado sobre o átomo de Si. Esses resultados, com os resultados de nanotubos de C na superfície de Si (ORELLANA *et al.*, 2003), abrem caminho para a possibilidade associar nanotubo a um dispositivo à base de Si.

CONCLUSÕES

Por meio de simulações teóricas de primeiros princípios, estudamos a interação entre silício atômico e o nanotubo de carbono semicondutor (10,0). O sítio mais estável encontrado foi com o átomo de Si no centro da ligação a uma distância de equilíbrio entre o silício e o carbono de 2,09 Å e ligado (menos intensamente) com outros dois carbonos com uma distância de ligação de 2.17 Å. A energia de ligação encontrada, nesta configuração, foi de -3.63 eV. A estrutura eletrônica do tubo original é modificada, adsorvendo-se um átomo de Si na superfície do tubo, gerando um nível preenchido no gap. Esses resultados indicam que o átomo de Si interage, fortemente, com o nanotubo indicando a possibilidade de utilizar-se esses dois materiais combinados no desenvolvimento de dispositivos nanométricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BETHUNE, D.S. *et al.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, p.605-607, 2003.
- DAI, H., Growth, Properties and Related Surface Science in Carbon Nanotubes, **Surf. Sci**, v. 500, p. 218-241, 2002.
- DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. **Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, properties and Applications**, Springer, Berlim, 2001.
- EBBENSEN, T.W; AJAYAN, P.M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. **Nature**, v.358, p.220-222, 1992.
- IJIMA, S., Helical Microtubules of Graphitic Carbon, **Nature**, v.354, p. 56-58 v.1991.
- IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v.363, p. 603-605, 1993.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v.140 p. A1133-A1138, 1965.

KRÄTSCHMER, W. *et al.* Solid C60: a new form of carbon. **Nature**, v.347 p. 354-358, 1990.

KROTO, H. W. *et al.* C 60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p.162-163, 1985.

ORDEJON, P; ARTACHO, E; SOLER, J. M. Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. **Phys.Rev. B**, v. 53, p.10441-10444, 1996.

ODOM, T. *et al.* Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. **Nature** v.391, p. 62-64, 1988.

ORELLANA, W.; MIWA, R. H; FAZZIO, A. First-Principles Calculations of Carbon Nanotubes Adsorbed on Si(001). **Phys. Rev. Lett**, v.91, p. 1-4, 2003.

SAITO, R. *et al.* Electronic structure of chiral graphene tubules. **Appl. Phys. Lett**, v.60, p. 2204-2206, 1992.

SAITO, R.; DRESELHAUS, G; DRESSELHAUS, M. S. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**, Imperial College Press, London, 1998.

SANCHEZ-PORTAL, D. *et al.* Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. **Int. J. of Quantum Chem**, v.65, p.453, 1997.

YAKOBSON, B. I.; SMALLEY, R. E. Fullerene nanotubes: C1.000.000 and beyond, **Am. Sci**, v. 85 , p. 324-337, 1997.

