

## **PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS POR METAIS<sup>1</sup>**

### *ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF METAL DOPED CARBON NANOTUBES*

**Alisson Ronieri Cadore<sup>2</sup>, Vivian Machado de Menezes<sup>3</sup>, Solange Binotto Fagan<sup>4</sup>, Jussane Rossato<sup>4</sup> e Ivana Zanella<sup>4</sup>**

#### **RESUMO**

Neste trabalho foram analisados, por meio de simulações de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), nanotubos de carbono de parede simples interagindo com metais, sendo eles, alumínio, ferro, manganês e titânio, por meio de dopagem substitucional e adsorção. Foram avaliadas as propriedades eletrônicas e estruturais dos sistemas, para cada um dos dopantes utilizados. Uma vez que tais materiais apresentam características peculiares, como a de apresentar alta resistência além de flexibilidade, esses podem ser aplicados desde a eletrônica até a farmácia. Pelos resultados constatou-se que é possível modificar a polarização de *spin* dos sistemas, além de haver uma troca do caráter de condução do nanotubo de carbono, o que é de grande relevância a aplicação destes elementos na spintrônica e desenvolvimento de novos materiais de interesse nanotecnológico.

**Palavras-chave:** teoria do funcional da densidade, spintrônica, dopagem.

#### ***ABSTRACT***

*In this work is analyzed, through first principles simulations based on density functional theory (DFT), single-wall carbon nanotubes interacting with metals such as aluminum, iron, manganese and titanium, via of adsorption and substitutional doping. The structural and electronic properties of the systems for each of the dopants used are evaluated. Since these materials exhibit unique characteristics,*

---

<sup>1</sup> Trabalho de Iniciação Científica - UNIFRA.

<sup>2</sup> Acadêmico do Curso de Física Médica - UNIFRA. E-mail: alissoncadore@gmail.com

<sup>3</sup> Colaboradora - UFSM.

<sup>4</sup> Orientadoras - UNIFRA .

*such as presenting high resistance and flexibility, can be applied from the electronic to the pharmacy purpose. The results show it is possible to modify the systems spin polarization, and there is a change of the conduction character from the carbon nanotube, which is of great relevance to implementation of these elements in spintronics and the development of new materials and nanotechnology.*

**Keywords:** *density functional theory, spintronics, doping.*

## INTRODUÇÃO

Os nanotubos de carbono (NTs) vêm chamando a atenção da comunidade científica nos últimos anos, pois apresentam características peculiares, são materiais fortes, extremamente resistentes, flexíveis quando aplicados à tensão. Além de serem altamente estáveis estes materiais apresentam propriedades eletrônicas que variam entre semicondutores ou metálicos, dependendo da quiralidade ou diâmetro do tubo (ZANELLA et al., 2007). Os NTs foram caracterizados pela primeira vez por Iijima, em 1991 (IIJIMA, 1991), sendo que a partir desta data ampliaram-se os estudos e aplicações dos mesmos. Dentro desse contexto, os NTs ocupam uma posição privilegiada no desenvolvimento de novos dispositivos e processos, encontrando aplicações que vão desde a eletrônica até a biotecnologia e farmácia (SILVA, 2007).

Uma vez que os NTs são estruturas estáveis e pouco reativas, devemos utilizar processos que sejam capazes de potencializar a sua reatividade. Estes processos podem envolver alterações estruturais e/ou sua funcionalização, tal como a dopagem substitucional (SILVA, 2007) ou por meio da adsorção de outros elementos (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007). Desta forma, essas alterações de reatividades tornam-se altamente interessantes, pois podem modificar as propriedades eletrônicas e mecânicas dos NTs, em comparação com o NT em seu estado puro (SILVA, 2007).

A modificação estrutural de NTs através da incorporação de metais, por sua vez, é uma área promissora visando a aplicações em diversos campos, como eletrônica, armazenamento e sensores, o que faz de sua caracterização uma atividade fundamental no caminho do desenvolvimento de novos dispositivos (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

A utilização de metais ferromagnéticos, entre eles os metais de transição na interação com os NTs, fazem com que sejam alteradas as características magnéticas resultantes dos sistemas (FAGAN et al., 2003a; FAGAN et al., 2003b; FAGAN et al., 2003c). Somado a este interesse e as dificuldades encontradas no desenvolvimento de novos produtos, é de extrema relevância o estudo da combinação entre os metais com outros materiais, como os NTs.

Sendo assim, neste trabalho, a proposta é analisar as propriedades eletrônicas e estruturais de interações de metais com nanotubos de carbono, por meio de simulações de primeiros princípios por meio de duas situações, sendo a primeira por intermédio da dopagem substitucional e a outra através da adsorção. Para isso, serão utilizados nanotubos de carbono de parede simples (SWNT) do tipo (8,0), semicondutor, com 96 átomos de carbono, o qual irá interagir com os metais alumínio (Al), ferro (Fe), manganês (Mn) e titânio (Ti). Este estudo é de extrema importância para a compreensão do comportamento destas nanoestruturas na interação com os metais, potencializando, assim, futuras aplicações.

## METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do presente trabalho foram utilizadas, como ferramenta fundamental, simulações de primeiros princípios baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964). O método consiste em determinar o estado do sistema, deduzir os valores esperados e as propriedades físicas e químicas do mesmo, além de suas propriedades eletrônicas, as quais são obtidas por meio da solução das equações de Kohn-Sham, para o qual foi empregado o código computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms*) (SOLER et al., 2002). Segundo o Código SIESTA, utiliza-se uma base numérica obtida a partir dos pseudo-orbitais atômicos para descrever as funções de onda dos sistemas em estudo, sendo que os alcances desses pseudo-orbitais são regulados pelos respectivos *energy shifts*, sendo eles na ordem de 0,05 eV. Utilizam-se, como conjunto de bases numéricas, as *double-zeta* mais funções de polarização (DZP). Para descrever o termo de troca e correlação foi utilizada a aproximação do gradiente generalizado (GGA) tal qual apresentada por Perdew-Burke-Ernzerhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), sendo que será esse o termo mais adequado para descrever as energias de ligação, principalmente entre metais de transição e outras estruturas de carbono (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

Foi utilizado o pseudopotencial suave de norma conservada de Troullier-Martins, sendo este um dos mais adotados, em cálculos de primeiros princípios, atualmente (TROULLIER; MARTINS, 1991), assim como para representar a densidade de carga no espaço real, utilizaremos um *grid cutoff* de 200 Ry. Todas as estruturas serão relaxadas até que as forças sobre todas as coordenadas atômicas cheguem a valores menores que 0,05 eV/Å.

Para a simulação *ab initio* usou-se o código computacional SIESTA, onde se utilizou SWNT (8,0) com 96 átomos interagindo com os metais, de maneira isolada, ou seja, com apenas um único átomo de cada metal. Todas estas estruturas estavam dispostas em uma caixa com condições periódicas de contorno.

As energias de ligação ( $E_b$ ) foram calculadas, para o caso da adsorção, usando a correção de erro de sobreposição de bases (BSSE) (BOYS; BERNARDI, 1970). Essa correção é feita pelo método de contagem utilizando átomos “fantasmas”, como dado pela equação (1):

$$E_b = -[E_T(\text{SWNT} + \text{metal}) - E_T(\text{SWNT} + \text{metal}_{\text{fantasma}}) - E_T(\text{SWNT}_{\text{fantasma}} + \text{metal})] \quad (1)$$

em que,  $E_T(\text{SWNT} + \text{metal})$  é a energia total do SWNT puro interagindo com o átomo do metal,  $E_T(\text{SWNT} + \text{metal}_{\text{fantasma}})$  é a energia total do SWNT interagindo com átomo metal “fantasma”,  $E_T(\text{SWNT}_{\text{fantasma}} + \text{metal})$  é a energia total do SWNT “fantasma” interagindo com o átomo metal.

Já, nos casos da dopagem substitucional, foram calculadas as energias de formação (SUMPTER et al., 2009), segundo a equação (2):

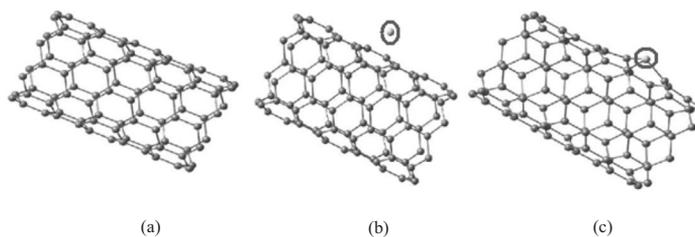
$$E_{\text{Form}} = E_T(\text{SWNT} + \text{Metal}) - E_T(\text{SWNT}) - \eta\mu(\text{Metal}) + \eta\mu(\text{C}) \quad (2)$$

em que,  $E_T(\text{SWNT} + \text{Metal})$  é a energia total do SWNT puro interagindo com o metal,  $E_T(\text{SWNT})$  é a energia do SWNT puro,  $\eta$  é o número de átomos substituídos e  $\mu$  é o potencial químico de cada elemento.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi analisada a interação do SWNT (8,0) puro, como visualizado na figura 1(a), com metais. Foi feita a análise da interação do SWNT com os diferentes metais, sendo eles Al, Fe, Mn e Ti. As análises foram feitas de duas maneiras:

I) adsorção do metal no centro do hexágono do SWNT (Figura 1(b)). Foram testados três sítios de adsorção TOP (acima de um átomo de carbono), BRIDGE (centro de ligação entre dois átomos carbonos) e HEX (centro do hexágono), e a configuração do centro do hexágono apresentou-se como a configuração mais estável, bem como mostrado em Valência et al. (2008) e Fagan et al. (2003a).



**Figura 1** - Configuração estrutural otimizada para, a) SWNT puro; e modelo ilustrativo das interações dos nanotubos com os metais, devido à b) adsorção e c) dopagem substitucional no SWNT pelos metais (Al, Fe, Mn e Ti).

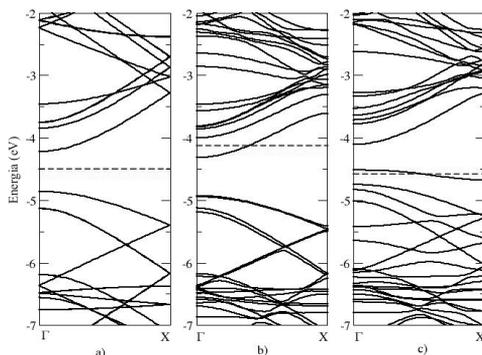
II) dopagem substitucional do SWNT através de um átomo do metal, figura 1(c).

A seguir serão apresentados os resultados da interação dos SWNTs com os diferentes metais.

#### INTERAÇÃO DO SWNT COM Al

A análise dos resultados demonstra que quando se realiza a adsorção do Al junto ao SWNT, não há polarização de *spin* do sistema, o que se pode observar segundo a figura 2(b), onde as linhas pontilhadas (bandas para *spin down*) e contínuas (bandas para *spin up*) estão sobrepostas. A menor distância entre o átomo de Al e o átomo de C do SWNT, é de 2,46 Å, e a energia de ligação foi da ordem de 1,47 eV.

Já na dopagem substitucional também não há polarização de *spin* do sistema, como é visualizado segundo a figura 2 (c), similar a figura 2 (b). A menor distância entre o átomo de Al e o átomo de C do SWNT é de 1,82 Å, valor igual ao encontrado por Wang et al. (2007), e uma energia de formação da ordem de 8,39 eV.



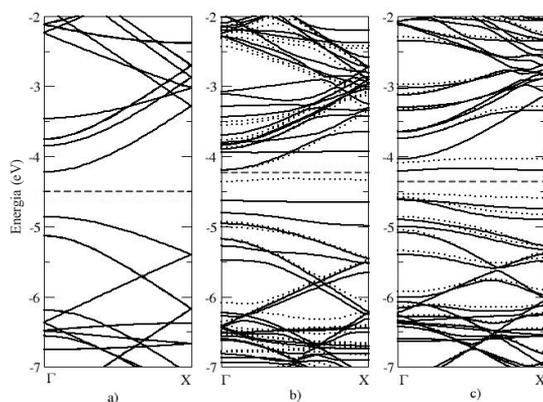
**Figura 2** - Bandas de energia do SWNT puro em (a); adsorção do átomo de Al em (b), e dopagem substitucional para o átomo de Al em (c). Linhas contínuas indicam *spin up*, as pontilhadas o *spin down*, e as tracejadas correspondem ao nível de Fermi.

Na figura 2 são apresentadas as bandas de energia dos sistemas, onde se observa que tanto na adsorção como na dopagem substitucional houve um deslocamento no nível Fermi, uma vez que para a adsorção houve uma transferência de carga do Al para o SWNT de  $0,14e$ , e para a dopagem houve uma transferência de  $0,58e$  do SWNT para o átomo de Al. Observa-se também uma alteração no caráter eletrônico do SWNT, uma vez que o mesmo era semicondutor, e após sua dopagem e/ou a adsorção apresentava-se com um caráter semimetálico, como observado nas figuras 2(b) e (c).

### INTERAÇÃO DO SWNT COM Fe

Na adsorção do átomo de Fe junto ao SWNT, é possível observar que houve uma indução na polarização de *spin* do sistema para  $3,75 \mu_B$ , o que pode-se observar segundo a figura 3 (b). A menor distância entre o átomo de Fe e o átomo de C, é de  $2,12 \text{ \AA}$  e a energia de ligação para o sistema foi de  $1,55 \text{ eV}$ , da ordem dos valores encontrados por Aguiar et al. (2010).

No entanto, na dopagem substitucional do SWNT com o átomo de Fe, houve um aumento na indução da polarização de *spin* do sistema da ordem de  $0,15 \mu_B$ , como observado na figura 3 (c). A distância entre os átomos de Fe e os átomo de C foi de  $1,74 \text{ \AA}$  e a energia de formação para o sistema foi de  $3,53 \text{ eV}$ .



**Figura 3** - Bandas de energia do SWNT puro em (a); adsorção do átomo de Fe em (b) e dopagem substitucional para o átomo de Fe em (c). Linhas contínuas indicam *spin up*, as pontilhadas o *spin down*, e as tracejadas correspondem ao nível de Fermi.

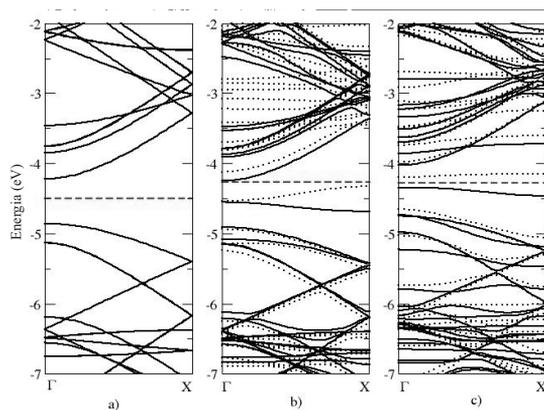
Na figura 3, pode-se observar as bandas de energia dos sistemas, sendo possível notar que houve um deslocamento no nível de Fermi, devido a transferência de carga da ordem de  $0,05e$ , no caso da adsorção, do átomo de Fe para o SWNT,

além de uma redução do *gap* para 0,18 eV. Já para dopagem substitucional ocorreu uma transferência de carga de 0,21e do SWNT para o átomo de Fe, além de o *gap* ter sido reduzido para 0,31 eV, sendo que para o SWNT puro o *gap* é de 0,62 eV. Contudo, o caráter semiconductor do nanotubo não foi modificado, como observado nas figuras 3(b) e (c).

## INTERAÇÃO DO SWNT COM O ÁTOMO DE Mn

Já para a interação do SWNT (8,0) puro com o átomo de Mn, na adsorção, houve um aumento na indução da polarização de *spin* do sistema para  $5,21 \mu_B$ , o que se pode observar segundo a figura 4(b). Já a menor distância entre o átomo de Mn e o átomo de C foi de 2,25 Å, e a energia de ligação é de 0,73 eV, em acordo com os valores obtidos por Souza Filho e Fagan (2007).

Mas quando foi realizada a dopagem substitucional do SWNT com o átomo de Mn, ocorreu um aumento na indução na polarização de *spin* do sistema para  $2,60 \mu_B$ , o que podemos observar segundo a figura 4(c). A menor distância entre o átomo de Mn e o átomo de C foi de 1,81 Å e a energia de formação é da ordem de 3,26 eV.



**Figura 4:** Bandas de energia do SWNT puro em (a); adsorção do átomo de Mn em (b), e dopagem substitucional para o átomo de Mn em (c). Linhas contínuas indicam *spin up*, as pontilhadas o *spin down*, e as tracejadas correspondem ao nível de Fermi.

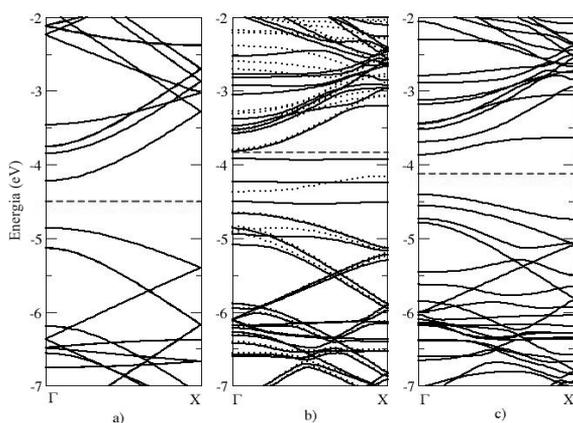
Na figura 4, são apresentadas as bandas de energia dos sistemas, sendo possível destacar que tanto na adsorção como na dopagem substitucional houve um deslocamento no nível Fermi, uma vez que se observou uma transferência de carga do Mn para o SWNT de 0,23 e de 0,03e para a adsorção e dopagem

substitucional, respectivamente. Também, observa-se uma redução no *gap* de 0,22 eV para a adsorção e de 0,14 eV para a dopagem substitucional, sem modificar o caráter semiconductor do nanotubo puro, figuras 4(b) e (c).

## INTERAÇÃO DO SWNT COM O ÁTOMO DE TI

Por fim, foi avaliada a interação do SWNT (8,0) puro com o átomo de Ti. A análise dos resultados indica que quando ocorreu a adsorção do Ti junto ao SWNT, houve uma indução na polarização de *spin* do sistema na ordem de  $1,79 \mu_B$ , o que pode ser observado na figura 5(b). Nesse caso, a menor distância entre os átomos de Ti e o SWNT, é de 2,10 Å, e a energia de ligação foi na ordem de 2,92 eV.

Entretanto, na dopagem substitucional, não houve indução na polarização de *spin* do sistema, que pode ser observado na figura 5(c). A menor distância entre os átomos de Ti e o SWNT, é de 1,93 Å, e a energia de formação é de 3,88 eV.



**Figura 5** - Bandas de energia do SWNT puro em (a); adsorção do átomo de Ti em (b), e dopagem substitucional para o átomo de Ti em (c). Linhas contínuas indicam *spin up*, as pontilhadas o *spin down*, e as tracejadas correspondem ao nível de Fermi.

Na figura 5, é possível observar as bandas de energia dos sistemas, sendo que tanto na adsorção como na dopagem substitucional houve um deslocamento no nível Fermi, devido à ocorrência de uma transferência de carga do átomo de Ti para o SWNT da ordem de 1,14 e 1,04e para a adsorção e dopagem substitucional, respectivamente. Uma redução no *gap* do sistema foi observada, sendo que *gap* é de 0,06 eV, para a o caso da adsorção e de 0,53 eV para a dopagem substitucional, como observado nas figuras 5(b) e (c).

De maneira simplificada, é possível observar as alterações na interação do SWNT com os diferentes metais, de acordo com os dados da tabela 1:

**Tabela 1** - Distância entre o metal e o carbono mais próximo, polarização do sistema, energia de ligação/energia de formação em eV, transferência de carga do sistema em  $e$ , positivo significa que SWNT doa carga e o negativo são os metais que doam.

Processo	Metal	Distância metal-C (Å)	Polarização do spin ( $\mu_B$ )	Energia de ligação (eV)	Transferência de carga ( $e$ )
Processo de Adsorção	Al	2,46	0,00	1,47	-0,14
	Fe	2,12	3,75	1,55	-0,05
	Mn	2,25	5,21	0,73	-0,23
	Ti	2,10	1,79	2,92	-1,14
Processo de Substituição	Al	1,82	0,00	8,39	0,58
	Fe	1,74	0,15	3,53	0,21
	Mn	1,81	2,60	3,26	-0,03
	Ti	1,93	0,00	3,88	-1,04

Pode-se observar que, dentre os metais de transição estudados, o átomo de Ti é o que possui a maior energia de ligação e o Mn a menor, conforme resultados obtidos para o caso do grafeno por Zhuang et al. (2008), sendo que, neste estudo, os valores encontrados são um pouco superiores, devido ao efeito de curvatura do SWNT. Já para a energia de formação, para os metais de transição estudados, observa-se a mesma tendência, que também pode ser observada para o caso do grafeno, como descrito por Santos et al. (2010).

## CONCLUSÃO

Em resumo, estudamos a interação dos metais Al, Fe, Mn e Ti com o SWNT (8,0) puro, pelo método *ab initio* usando o código SIESTA. A dopagem substitucional e a adsorção com o elemento Al foi o único capaz de alterar o caráter do nanotubo, ainda sem alterar a polarização do sistema. Nos demais casos, tanto para a adsorção como para dopagem, foi possível observar uma redução no *gap* de energia do sistema, sendo ele mais evidente para a adsorção, da mesma maneira que a indução na polarização de *spin* foi maior na adsorção do que na dopagem substitucional. A possibilidade de alterar as propriedades originais dos nanotubos de carbono pela inserção de metais em suas paredes mostra-se de grande relevância para a aplicação destes sistemas na spintrônica e desenvolvimento de novos materiais.

## REFERÊNCIAS

AGUIAR, A. L. et al. Benzonitrile Adsorption on Fe-doped Carbon Nanotubes. **Journal of physical chemistry. C**, v. 114, p. 10790-10795, 2010.

BOYS, S. F.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. **Mol. Phys.**, p. 553-566, 1970.

FAGAN, S.B.; MOTA,R; SILVA, A.J.R. da; FAZZIO, A. Ab initio study of an iron atom interacting with single-wall carbon nanotubes. **Physical Review. B, Condensed Matter**, v. 67, n. 205414, p. 205414-205414-4, 2003.

\_\_\_\_\_. Electronic and magnetic properties of iron chains on carbon nanotubes. **Microelectronics (Luton)**, v. 34, p. 481-484, 2003a.

FAGAN, S. B. et al. Energetics and Structural Properties of Adsorbed Atoms and Molecules on Silicon-doped Carbon Nanotubes. **Materials Characterization**, v. 50, n. 2/3, p. 183-187, 2003a.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev. B.**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.

IJJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, E. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett**, v. 77, p. 3865, 1996.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient Pseudopotentials For Plane-wave Calculation. **Phys. Rev. B.**, v. 43, p. 1993, 1991.

SANTOS, E.J.G.; AYUELA, A.; PORTAL, S.; First-principles study of substitutional metal impurities in graphene: structural, electronic and magnetic properties. **New J. Phys.**, v. 12, p. 053012, 2010

SILVA, L. B. da Funcionalização de nanotubos de carbono: uma abordagem computacional. **Ciência e Natura**, v. 29, p. 59-65, 2007.

SOLER, J. M. et al. The SIESTA method for ab-initio order-N materials simulation. **J. Phys.: Condens Matter**, v. 14, n. 11, p. 2745-2779, 2002.

SOUZA FILHO, A. G. F.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.

SUMPTER, B.G. et al., A Theoretical and Experimental Study On Manipulating the Structure and Properties of Carbon Nanotubes Using Substitutional Dopants. **I. J. Quant. Chem.**, v. 109, n.1, p. 97–118, 2009.

VALÊNCIA, H.; GIL, A.; FRAPPER, G. Trends in the Adsorption of 3d Transition Metal Atoms onto Graphene and Nanotube Surfaces: A DFT Study and Molecular Orbital Analysis. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, n. 33, p. 14141-14153, 2010.

WANG, R. et al., A novel aluminum-doped carbon nanotubes sensor for carbon monoxide. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 806, p. 93-97, 2007.

ZANELLA, I. et al. Ab initio study of pristine and Si-doped capped carbon nanotubes interacting with nimesulide molecules, **Chem. Phys. Lett.**, v. 439, p. 348-353, 2007.

ZHUANG, H. L.; ZHENG, G. P.; SOH, A. K. Interactions between transition metals and defective carbon nanotubes. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, p. 14141-14153, 2010.

