

# 1 Introdução

Os nanotubos de carbono podem ser considerados como folhas de grafeno enroladas para formar um cilindro, de forma tal que uma de suas características mais interessantes é que as suas propriedades são completamente dependentes da organização geométrica de seus átomos [1]. Fato este que tem sido provado tanto desde um ponto de vista teórico quanto experimental nos quais exibem um comportamento promissor para diferentes tipos de aplicações. Suas propriedades eletrônicas são verdadeiramente impressionantes e tem recebido a maioria das atenções, pois, embora os nanotubos de carbono sejam constituídos puramente de átomos de carbono, suas propriedades físicas podem variar significativamente dependendo sensivelmente da estrutura microscópica do tubo. Até o momento é um grande desafio a obtenção de um único tipo de nanotubo, ou seja, sintetizado com diâmetro e quiralidade predeterminados, que a se alcançar a favor de seu uso como componentes em dispositivos nanoeletrônicos, [2], pois se acredita que os nanotubos poderão, no futuro, ter papel importante na eletrônica porque, entre outras propriedades, mesmo sendo pequenos em diâmetro e comprimento, podem transportar altas correntes inclusive melhor do que qualquer condutor conhecido [3, 4].

Paralelamente, um grande número de pesquisas tem sido realizadas com o objetivo de obter modificações controladas das suas propriedades através de alterações na sua estrutura por dopagens com átomos de impurezas [5, 6]. Isto permitiria, por exemplo, aumentar consideravelmente a sensibilidade e seletividade dos nanotubos no reconhecimento de determinadas moléculas quando expostas em contato com estes [7]. Os defeitos estruturais introduzidos nos tubos e o seu controle são também um tema em discussão, pois estes influenciarão drasticamente as propriedades óticas, mecânicas e térmicas dos nanotubos, e provavelmente terão um papel determinante nos dispositivos baseados em nanotubos de carbono em função de que muitas propriedades como a condutância, são fortemente dependentes dos defeitos. A presença de defeitos de maneira controlada traz também muitos benefícios, entre os que se destacam a introdução de pontos de ancoragem para a

funcionalização química com outros materiais, injeção de carga e efeitos de quebra de simetria, com aplicações promissoras como eletrodos em capacitores eletroquímicos e supercapacitores devido ao aumento no armazenamento de cargas nos sítios defeituosos [8, 9].

Até o momento os nanotubos produzidos pelos métodos mais tradicionais como deposição química em fase vapor (CVD), descarga por arco e ablação por laser estão constituídos por feixes de tubos de diferentes diâmetros com uma distribuição aleatória de quiralidades ou simetrias que resultam em que aproximadamente  $2/3$  das possíveis estruturas de nanotubos sejam semicondutoras e  $1/3$  sejam metálicas [10, 11]. Porém, os métodos pós-produção para separação dos nanotubos por diâmetro e quiralidade envolvem longos processos de tratamentos em soluções que levam à destruição dos tubos ou a grande perda de material após o mesmo embora a eficiência de separação seja consideravelmente alta [12]. Assim, devido à falta de controle sobre a quiralidade e reatividade das paredes exteriores dos nanotubos, para que as suas potenciais aplicações como nanocompósitos e dispositivos nanoeletrônicos sejam completamente realizadas, a dopagem pode ser um dos caminhos mais promissores a seguir para controlar as suas propriedades físicas e químicas, através da modificação de sua estrutura eletrônica. A presença destes novos estados teria a sua origem nas diferentes configurações eletrônicas dos átomos de impurezas introduzidos como dopantes como o nitrogênio, boro ou fósforo [5, 6]. Estes átomos de impurezas atuam como doadores ou aceitadores de elétrons controlando-se desta forma a condutividade dos nanotubos abrindo espaço para novas aplicações. Particularmente, no caso do fósforo, estudos teóricos têm mostrado que a dopagem substitucional em nanotubos de carbono modifica fortemente as propriedades químicas de sua superfície, criando desta forma sítios altamente localizados com afinidade específica para moléculas aceitadoras [13], o que também o faz um candidato promissor como sensor molecular.

Desta forma o objetivo principal do presente trabalho é a introdução controlada de átomos de fósforo na estrutura dos nanotubos de carbono de paredes múltipla pelo método de crescimento de “Spray Pyrolysis”. Assim que uma vez otimizados os parâmetros de crescimento de nosso sistema, se fará um estudo detalhado variando a concentração do precursor para obter amostras com diferentes concentrações de átomos dopantes e propiciar

a dopagem substitucional. Neste tipo de dopagem os átomos dopantes substituem os átomos de carbono na rede hexagonal do nanotubo. Posteriormente as amostras obtidas serão caracterizadas utilizando diferentes técnicas entre elas se destacam a espectroscopia Raman ressonante e a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). A primeira das duas porque tem se mostrado altamente sensível as mudanças na estrutura eletrônica e de fônons dos nanotubos de carbono e a segunda porque com ela é possível detectar níveis de dopantes abaixo de 1 % atômico quando técnicas como a espectroscopia de perda de energia dos elétrons (EELS) não tem apresentado sensibilidade suficiente ou, na melhor das hipóteses, está no seu limite de detecção para o fósforo. Outras técnicas de caracterização complementares como a difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e termogravimetria também foram utilizadas.

No capítulo dois são descritas brevemente as bases gerais do conhecimento atual sobre os nanotubos de carbono, sua geometria, estrutura cristalina e propriedades eletrônicas. O estado da arte na dopagem por átomos de nitrogênio, boro e, em particular, por átomos de fósforo também é descrito.

No capítulo três é descrito detalhadamente o método de crescimento por “Spray Pyrolysis”, a preparação da solução de partida, e as condições de crescimento empregadas, assim como são analisados os possíveis mecanismos de crescimento, sem e com a presença do fósforo no precursor de partida.

No capítulo quatro é descrito o aparato experimental utilizado, analisando as potencialidades de cada uma das técnicas de caracterização empregadas.

No capítulo cinco os resultados e discussões são apresentados destacando-se a caracterização feita por XPS que mostra a presença de ligação carbono-fósforo como indicativo de dopagem e as medições feitas por TEM que mostram a estrutura diferenciada dos nanotubos dopados.

Finalmente, as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros são indicadas no capítulo seis.