

2

Fundamentos Teóricos

O presente capítulo introduz alguns elementos teóricos com o propósito de compreender a natureza do grafeno e dos nanotubos de carbono, bem como suas principais propriedades. É apresentado um resumo da literatura existente, com o propósito de mostrar ao leitor a fundamentação básica para as aplicações propostas na tese.

2.1

Introdução teórica sobre Grafeno

Conforme citado no capítulo 1, o grafeno é uma superfície bidimensional composta por átomos de carbono ligados entre si por meio de ligações sp^2 . Neste trabalho, como o enfoque principal é dado nas novas aplicações do grafeno em microondas, será mostrado apenas um resumo de suas propriedades. A teoria completa das propriedades eletrônicas do grafeno estão descritas em detalhe no Apêndice 1 como referência.

A hibridização sp^2 entre um orbital s e dois orbitais p geram uma estrutura planar trigonal com a formação de uma ligação sigma (σ) entre os átomos de carbono. As ligações sigma são muito fortes e os átomos são separados entre si por uma distância de 1.42 Å (Angstroms). A banda s possui uma camada completa, então forma uma banda de valência profunda. Enquanto isso, o orbital p , que é perpendicular à estrutura planar, pode fazer ligações covalentes com átomos de carbono vizinhos, levando a formação da banda π . Cada orbital p possui um elétron extra, então a banda π é parcialmente preenchida. As figuras abaixo representam as ligações atômicas do tipo sigma (σ) e pi (π).

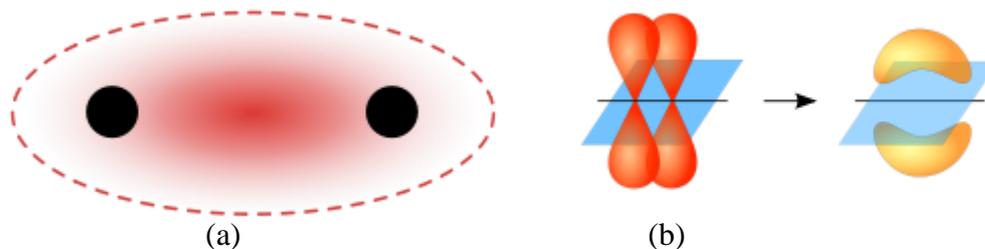


Figura 3 (a): ligação σ entre dois átomos; (b): ligação π entre dois átomos

A Figura 4 representa as ligações σ e π entre dois átomos de carbono.

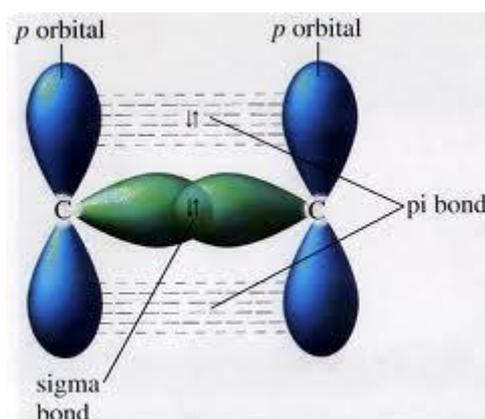


Figura 4 - ligações entre dois átomos de carbono (σ e π)

A Figura 5 (a) apresenta a estrutura hexagonal do grafeno em forma de “colméia de abelha” (honeycomb lattice). Na figura, observa-se a ligação entre as “células” unitárias compostas por 6 átomos em cada célula. Em cada célula, 3 átomos estão representados na cor amarela e 3 na cor azul, para indicar dois triângulos que se interpenetram. Os vetores a_1 e a_2 , indicados na figura, são os vetores unitários da estrutura e os vetores δ_1 , δ_2 e δ_3 são os vetores dos vizinhos mais próximos. A Figura 5 (b) mostra a primeira zona de Brillouin do grafeno. Nela, pode-se observar o cone de Dirac cujo eixo principal passa pelos pontos K e K' (pontos de Dirac) [Castro Neto et al, 2009].

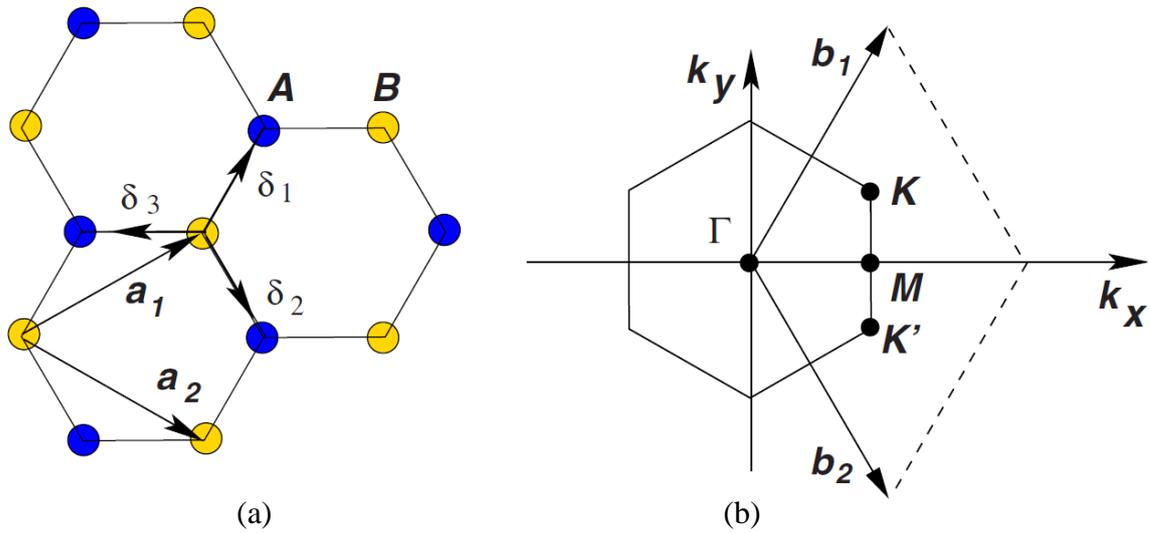


Figura 5 - estrutura do grafeno (a) e a respectiva primeira zona de Brillouin (b).

As dimensões físicas da estrutura são determinadas por:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad \text{e} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad [1]$$

onde $a \approx 1.42 \text{ \AA}$ (distância entre os átomos de carbono). Os vetores b_1 e b_2 , da estrutura recíproca (primeira zona de Brillouin), são dados por:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad \text{e} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad [2]$$

Por sua vez, os pontos de Dirac estão posicionados, no espaço de momento, em:

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right) \quad \text{e} \quad \mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right) \quad [3]$$

No espaço real, os vetores dos vizinhos mais próximos δ_1 , δ_2 e δ_3 são dados por:

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \quad ; \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad \text{e} \quad \delta_3 = -a(1, 0) \quad [4]$$

A Figura 6 mostra o espectro de energia das bandas de valência e condução.

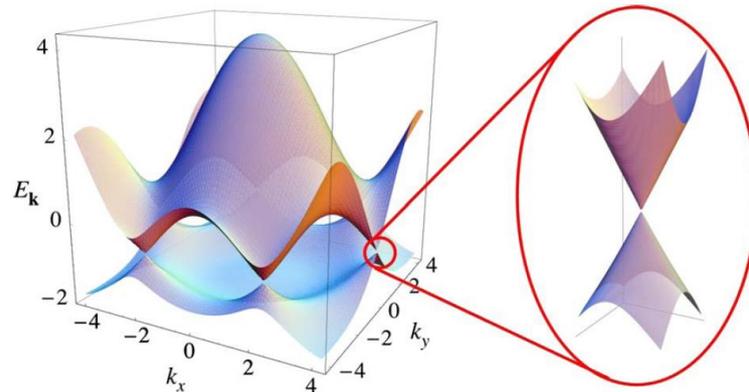


Figura 6 - Bandas de energia do grafeno em unidades de t (onde $t=2.7$ eV). Em detalhe: bandas de energia próximo aos pontos de Dirac [Castro Neto et al, 2009].

A dispersão das bandas de energia pode ser aproximada pela função $f(k)$ dada por [Castro et al, 2009]:

$$f(k) = 2 \cos(\sqrt{3} \cdot k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2} k_x a\right) \quad [5]$$

A banda π é representada pela parte positiva da função (onde $t=2.7$ eV) e a banda π' é representada pela parte negativa (onde $t' = -0.2 t$). Em torno dos pontos de Dirac, a velocidade de Fermi (v_f) possui valor aproximado de 1×10^6 m/s [Wallace, 1947], ou seja, 300 vezes menor que a velocidade da luz.

Uma outra configuração do grafeno também chama a atenção da comunidade científica há alguns anos: o grafeno de camada dupla.

A Figura 7 mostra a estrutura de um grafeno de dupla camada (“bi-layer graphene”). O grafeno de camada dupla possui características elétricas distintas do grafeno de camada simples. A principal diferença reside no fato de que o grafeno de uma só camada é condutor em torno dos pontos de Dirac (as bandas se tocam nos pontos de Dirac), enquanto no grafeno de camada dupla, ao se aplicar um campo elétrico entre suas camadas (diferença de potencial), abre-se um “gap” entre as bandas de condução e valência, configurando assim um comportamento de um semiconductor [Castro Neto et al, 2009].

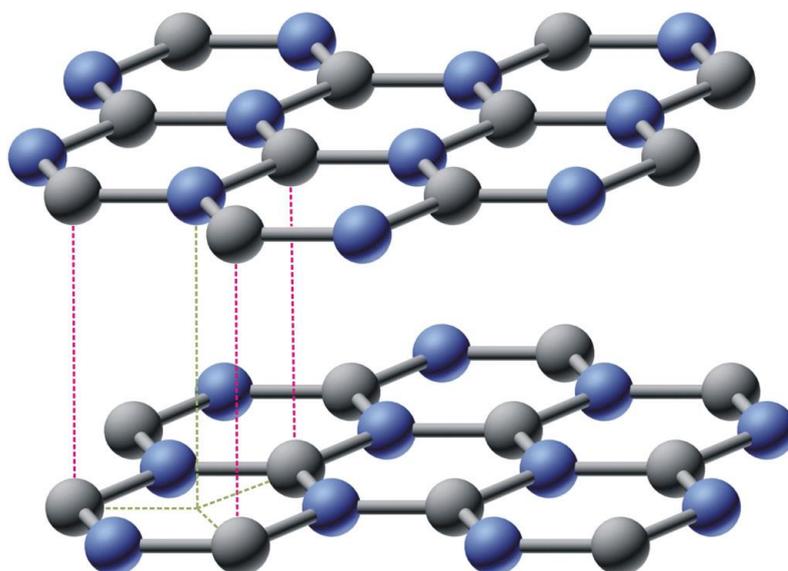


Figura 7 - grafeno de dupla camada

A Figura 8 mostra a estrutura de bandas do grafeno de camada dupla em torno do ponto de Dirac, sem a presença de campo elétrico entre as camadas, ou seja, quando a diferença de potencial entre as camadas é nula. A Figura 9 mostra a estrutura de bandas do grafeno de camada dupla em torno do ponto de Dirac, quando se aplica campo elétrico entre as camadas, ou seja, quando a diferença de potencial entre as camadas é diferente de zero [Castro et al, 2009].

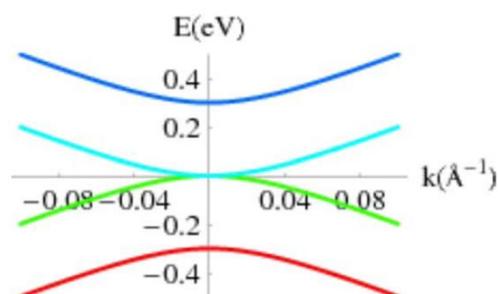


Figura 8 - Estrutura de bandas do grafeno de camada dupla sem diferença de potencial entre as camadas

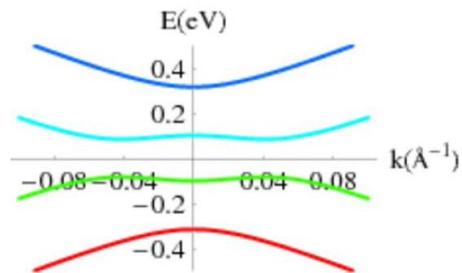


Figura 9 - Estrutura de bandas do grafeno de camada dupla com diferença de potencial entre as camadas

O grafeno de múltiplas camadas (mais que 3 camadas) varia seu comportamento de acordo com a quantidade de camadas e se é aplicado campo elétrico entre as camadas superiores e inferiores, conforme pode ser observado na Figura 10. Desta forma, o grafeno de múltiplas camadas pode também ser utilizado como condutor ou semicondutor, dependendo de sua estrutura e da possibilidade ou não de se aplicar diferença de potencial entre as camadas.

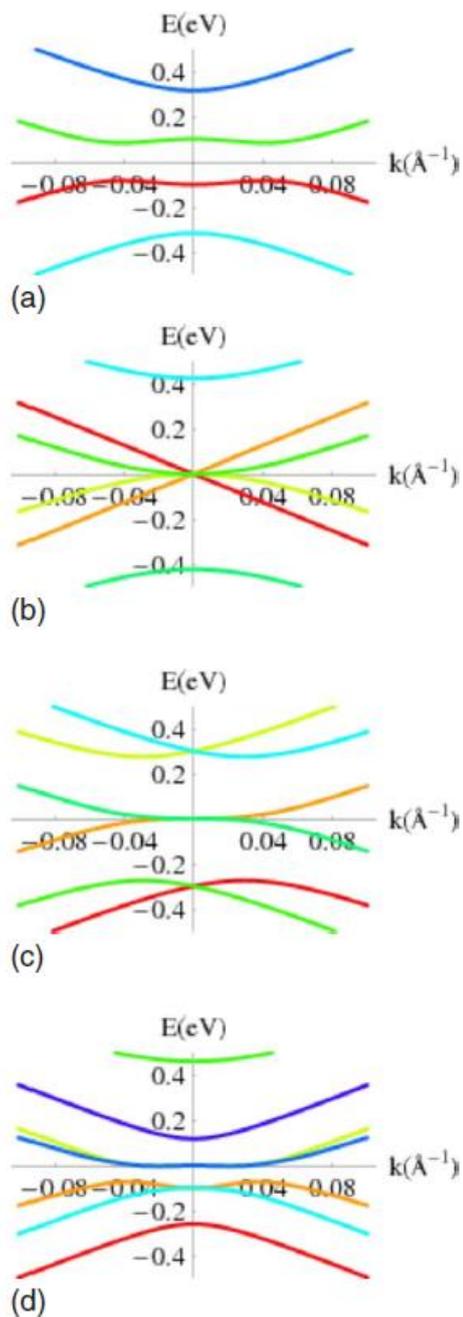


Figura 10 - Bandas eletrônicas de grafeno com múltiplas camadas. (a) grafeno de camada dupla polarizado; (b) grafeno camada tripla com empilhamento Bernal; (c) grafeno camada tripla com empilhamento ortorrômbica; (d) empilhamento com 4 camadas onde as camadas superior e inferior são deslocadas em energia em relação às duas camadas internas por + 1.0 eV.

2.2

Introdução teórica sobre Nanotubos de Carbono

Iijima é considerado o descobridor dos nanotubos de carbono [Iijima, 1991], quando utilizou o microscópio eletrônico de transmissão (MET) para visualizar o material carbonoso produzido pelo método de descarga por arco.

Os nanotubos de carbono são fulerenos alongados e que podem ser vistos como camadas de grafite enroladas na forma de cilindros, como na Figura 2.

Dependendo do número de camadas, os nanotubos podem ser classificados em dois tipos, quais sejam:

SWCNT (single-walled carbon nanotube): uma folha de grafeno

MWCNT (multi-walled carbon nanotube): várias folhas de grafeno

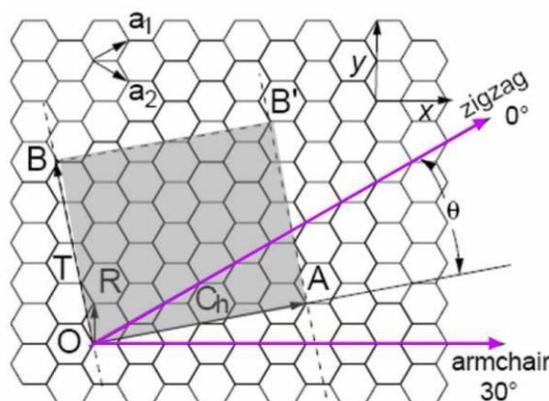


Figura 11 - eixos "armchair" e "zigzag"

Dependendo da posição do eixo central em relação aos vetores a_1 e a_2 que determinam a célula unitária da estrutura, os nanotubos podem ser classificados como "armchair" (30 graus), "zig-zag" (zero graus) ou "chirais" (ente zero e 30 graus).

O vetor \vec{c} que define a direção de enrolamento, denominado vetor "quiral", é especificado por um par de números inteiros (n_j , n_i) e seu valor é dado por:

$$\vec{c} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 \quad [6]$$

A cela unitária é atravessada pelos vetores a_1 e a_2 e contém dois átomos de carbono nas posições $1/3(a_1 + a_2)$ e $2/3(a_1 + a_2)$, onde os vetores bases de comprimento $|a_1| = |a_2| = a_0 =$

2,461 Å formam um ângulo de 60°. Nos nanotubos de carbono, a camada de grafeno é enrolada de tal forma que o vetor quiral \vec{c} se converte na circunferência do tubo.

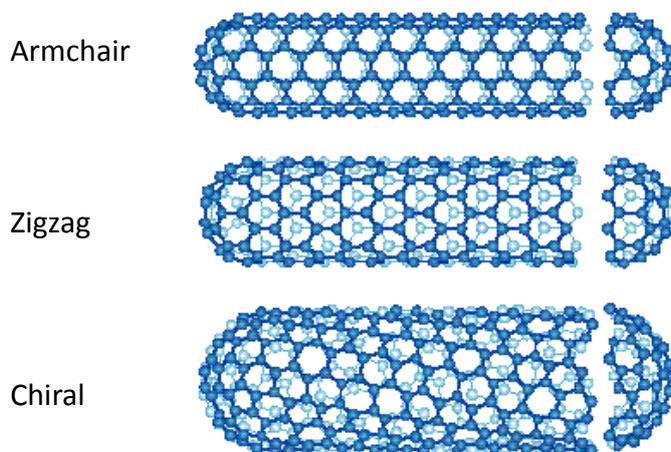


Figura 12 - nanotubos "armchair", "zigzag" e "chiral"

Os nanotubos de carbono apresentam as seguintes características singulares: alta resistência mecânica, alta condutividade elétrica, alta condutividade térmica, ampla proporção de superfície por volume (razão de aspecto comprimento/diâmetro elevada), dentre outras [Jorio et al, 2008].

Uma propriedade relevante dos nanotubos de carbono para aplicações em sistemas de microondas é sua possibilidade de apresentar comportamento de metal ou semicondutor, dependendo de sua chiralidade e do número de camadas que os constitui. Os MWCNT, por exemplo, apresentam comportamento similar ao metal. Os SWCNT, por sua vez, são mais suscetíveis a variações e seu processo de fabricação deve ser mais bem controlado, de tal forma a se obter apenas conjuntos de comportamento metálico ou semicondutor. Apenas 1/3 dos SWCNT, em processos convencionais de produção, são metálicos. As propriedades eletrônicas são dadas pelo confinamento quântico dos elétrons normal ao eixo do nanotubo. Em decorrência disso, é possível listar as seguintes características básicas dos nanotubos:

- Os nanotubos armchair são metálicos;
- Os nanotubos onde $(n-m)/3$ são inteiros são metálicos; e
- MWCNT de várias “camadas” são metálicos.

O “band-gap” (E_g) de um SWCNT semiconductor é dado por, aproximadamente:

$$E_g = 0.9 \text{ eV/d} \quad [7]$$

onde d é o diâmetro em nm.

A Figura 13 mostra um grupo de configurações de nanotubos e seus respectivos índices m, n , bem como sua classificação metálico/semicondutor.

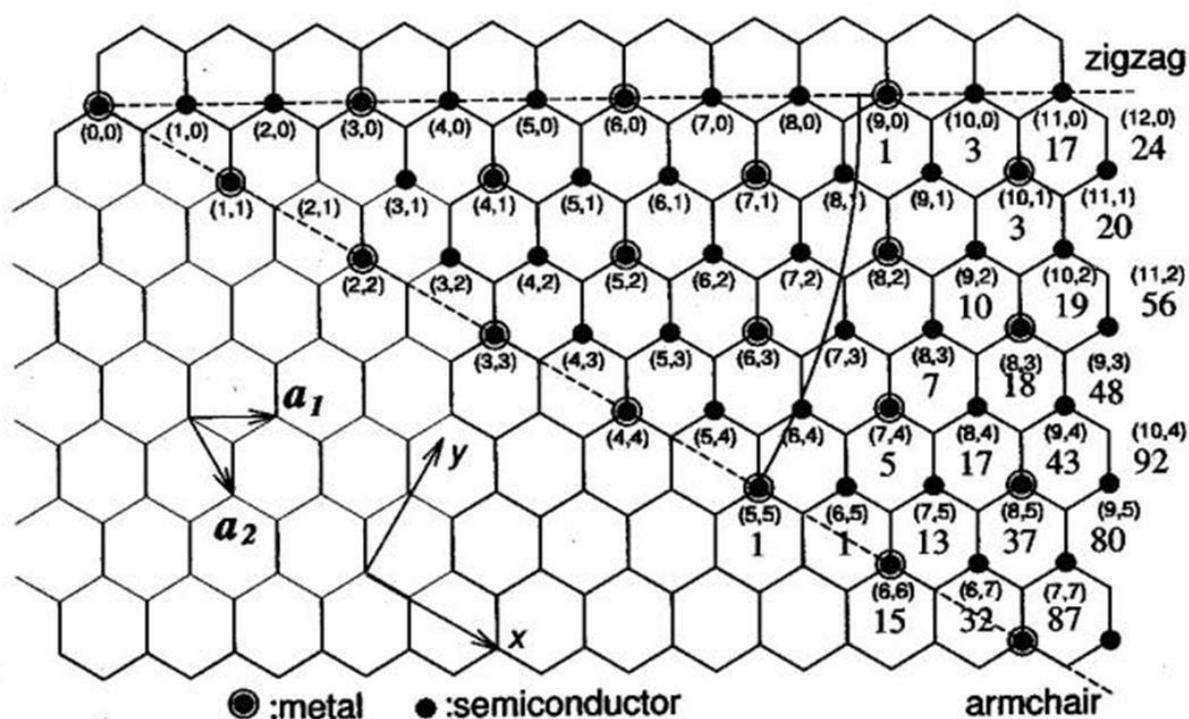


Figura 13- Tipos de nanotubos de carbono de acordo com sua chiralidade

Os nanotubos de carbono, apesar de serem extremamente robustos, são muito flexíveis. Além de suas propriedades elétricas particulares, os nanotubos podem oscilar como se fossem hastes flexíveis que possuem frequência de ressonância natural [Cleland, 2003], [Gibson et al, 2007], [Dragoman et al, 2008], [Isacsson e Kinaret, 2009], [Ouakad e Younis, 2010], [Weldon et al, 2010].

Um nanotubo de carbono crescido sobre um substrato apresenta semelhança a uma haste vertical presa apenas por uma extremidade, como se fosse um “cantilever”. Um modelo

de “cantilever” é mostrada na Figura 14. No capítulo dedicado a aplicações de nanotubos de carbono em dispositivos de microondas a teoria oscilatória dos nanotubos de carbono alinhados verticalmente será apresentada.

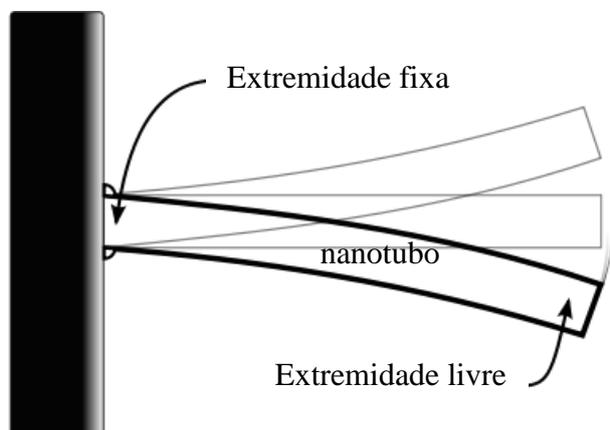


Figura 14 - modelo de "cantilever"

Considerando todas as características dos nanotubos de carbono e a facilidade de produção de nanotubos do tipo MWCNT na PUC-Rio, esse foi o tipo de nanotubo utilizado no decorrer dos trabalhos da presente tese.

2.3

Comentários finais do capítulo

Neste capítulo foi apresentado um resumo teórico sobre as propriedades fundamentais do grafeno e do nanotubo de carbono, sem esgotar o tema que se encontra bem detalhado na literatura a que faz referência. As características básicas do grafeno e dos nanotubos de carbono que foram mostradas nesse capítulo apontam para as diversas possibilidades de sua utilização em dispositivos de microondas e em sistemas ópticos.

Assim sendo, os próximos capítulos apresentarão possíveis aplicações de nanotubos de carbono e grafeno em dispositivos de microondas e em sistemas ópticos, explorando suas potencialidades e indicando aplicações originais com técnicas simples de produção e caracterização.