

## Defectos en grafeno y nanolistones grafiticos

S. Vega-Díaz<sup>1</sup>, F. Tristán-López<sup>1</sup>, R. Cruz-Silva<sup>1</sup>, M. Terrones<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Research Center for Exotic Nanocarbons (JST), Shinshu University, Wakasato 4-17-1, Nagano 380-8553, Japan

<sup>2</sup>Department of Physics and Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802-6300, USA

Los defectos tienen un rol crucial en las propiedades de los cristales y de las nanoestructuras, incluyendo los sistemas grafiticos. Los sistemas análogos al grafeno son tan versátiles que pueden dar lugar a diferentes clases de defectos que pueden cambiar completamente tanto su estructura como sus propiedades fisicoquímicas. En específico, aquellos defectos que ocasionan cambios en la estructura pueden también ocasionar cambios en la topología o en la curvatura del sistema. Sin embargo, es muy difícil identificar con precisión y cuantificar adecuadamente el tipo de defectos contenidos en materiales grafiticos, y hasta la fecha los investigadores no han sido capaces de distinguirlos sistemáticamente. Dependiendo de la naturaleza de la superficie (con o sin defectos), la actividad química del grafeno puede ser muy diferente. Por ejemplo, la inclusión de doce pentágonos en una hoja grafitica puede formar un Fullerenó y así, la hoja se curva y carece de bordes reactivos. Esta estructura esférica presenta una superficie electronegativa la cual resulta en una química muy rica. (H.W. Kroto, 1985) Del mismo modo, la presencia de heptágonos y octágonos puede producir materiales similares a las Schwarzitas o redes mesoporosas grafiticas en donde pueden llevarse a cabo diferentes tipos de reacciones. (M.S. Dresselhaus, 1996) La inclusión de las vacancias también altera las propiedades fisicoquímicas de los sistemas grafiticos produciendo sistemas "antídoto". (K.M. Kadish, 2000) Para los nanolistones grafiticos, los defectos más comunes son: vacancias, pares heptágono-pentágono (transformaciones del tipo Thrower-Stone-Wales), dobleces e intersticiales. Mientras los pares heptágono-pentágono y los dobleces preservan la conectividad de la red hexagonal del nanolistón, los intersticiales y las vacancias no la preservan. Ciertamente, un reto para el futuro es utilizar los defectos para diseñar nuevos nanolistones grafiticos con capacidad para detectar diferentes tipos de moléculas o con el fin de anclar cadenas específicas de polímeros para fabricar compósitos más estables y en donde las nanoestructuras se encuentra bien dispersas.

En general, los defectos dentro de las estructuras grafiticas pueden clasificarse en cinco diferentes grupos [Ver Figura 1]:

1. Defectos estructurales, relacionados con las imperfecciones que alteran significativamente la curvatura de los arreglos hexagonales de carbono. Estos defectos son ocasionados usualmente por la

presencia de anillos no-hexagonales, tales como pentágonos, heptágonos u octágonos, y rodeados por anillos hexagonales. Por ejemplo, si uno o varios pentágonos se encuentran embebidos en el arreglo del grafeno, se obtienen nanoconos con diferentes ángulos. Un ángulo de 30° en un nanotubo doblado, podría también explicarse por la presencia de un pentágono en un lado del tubo y un heptágono en el lado opuesto [Ver Figura 1(a)]. La reactividad de los pentágonos, heptágonos u octágonos con moléculas donadoras oceptoras específicas tiene aún que determinarse desde los puntos de vista teórico o experimental. Pero al parecer, los pentágonos se comportan como aceptores y los heptágonos como donadores de electrones.

2. Rotaciones de enlace o límites de grano, que ocurren en las superficies de grafeno, y que no resultan en distorsiones grandes de la curvatura de la hoja grafitica. En particular, estos defectos podrían ser pares 5-7-7-5 embebidos en la red hexagonal o defectos Thrower-Stone-Wales (TSW) (A. Hirsch, 2005), (H.W. Kroto, 1988) que podrían ser creados al rotar 90° un enlace carbono-carbono dentro en un arreglo de cuatro hexágonos vecinos, resultando así en la formación de dos pentágonos y dos heptágonos. [Ver Figura 1(b) y Figura 1(f)] (Ugarte, 1992), (A. Chuvilin, 2010). Desde el punto de vista teórico, se ha propuesto que sistemas planos bidimensionales y similares al grafeno, que contienen pentágonos, hexágonos y heptágonos en arreglos periódicos, sean llamados Haekelitas, los cuales a su vez son metálicos. (H. Terrones, 2000) Nanolistones elaborados a partir de Haekelitas pueden ser considerados como nano-arquitecturas hipotéticas con propiedades fascinantes que pueden encontrar aplicación en electrónica, pero más trabajo teórico-experimental tiene que ser llevado a cabo. Pares pentágono-heptágono aislados pueden introducirse también para formar límites granulares en grafeno (P.A. Thrower, 1969) o en un nanolistón grafitico, de tal manera que se cambia la terminación del borde y con ello las propiedades electrónicas, formando así un nanolistón grafitico híbrido. [Figura 1(g)] Estos nanolistones híbridos presentan un comportamiento semimetálico en ausencia de un campo eléctrico, y puede usarse para transportar electrones con un tipo de spin; lo que puede considerarse un avance en dispositivos espintrónicos. (A.R. Botello-Méndez, 2009) Es importante señalar que las propiedades electrónicas y químicas de los pares 5-7 o 5-7-7-5 son diferentes de los defectos estructurales y su reactividad e identificación

necesitan ser investigadas teóricamente y experimentalmente. Recientemente, Zettl y colaboradores fueron capaces de observar defectos TSW y 5-7 directamente en superficies aisladas de grafeno usando un microscopio de transmisión de electrones con corrección de aberraciones esféricas [Figura 1(b), ver también el material suplementario de S.G. Louie, 2009].

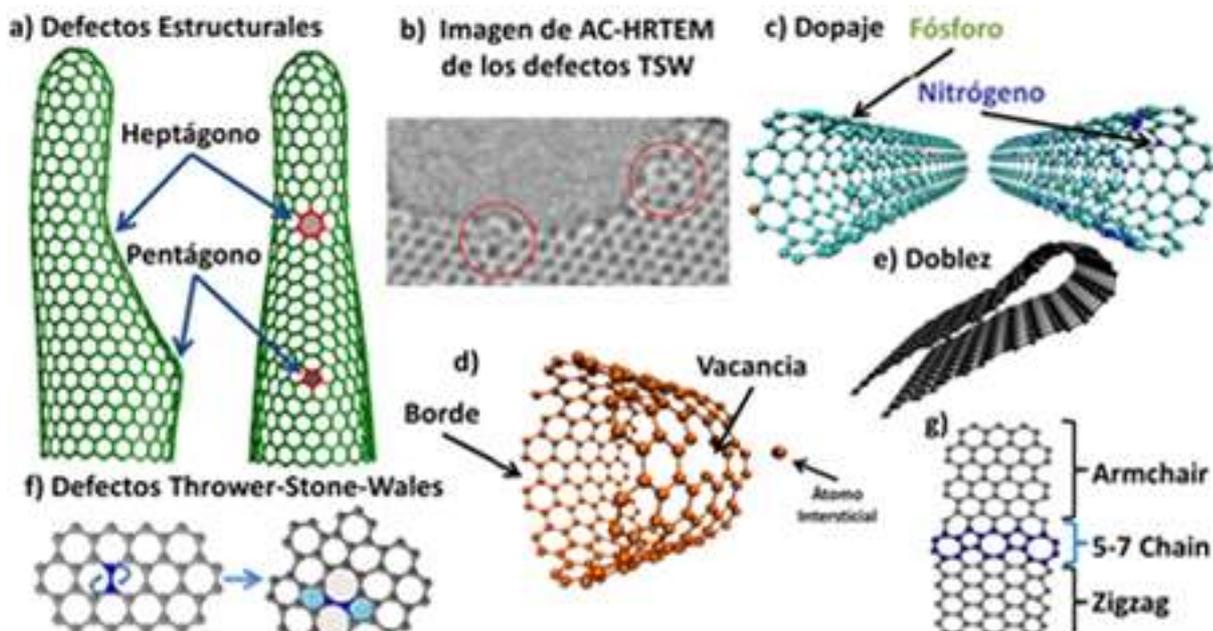
3. Defectos inducidos por el dopaje, que tienen su origen en átomos sustitucionales diferentes al carbono y que son embebidos en la red gráfica [Figura 1(c)]. En este caso, se ha demostrado que los átomos de boro y nitrógeno (muy similares en tamaño a los átomos de carbono) pueden introducirse en la red hexagonal de carbono con hibridación  $sp^2$ . Con ambos dopantes, la reactividad de la superficie de grafeno se incrementa, en un caso debido al hecho de que el N tiene un electrón más que el C, y en el otro porque el B tiene un electrón menos que el C. Por lo tanto, este tipo de defectos pueden ser utilizados para regular el tipo de conducción en materiales similares al grafeno, desde el transporte tipo n (dopado sustitucional con N) hasta la conducción de tipo p (átomos de boro sustitucionales en la red) (M. Terrones, 2004). Estudios recientes han demostrado que otros elementos como el P, S, Si y pares heteroatómicos de P y N pueden también introducirse en la red hexagonal del carbono (J. Campos-Delgado, 2010); (E. Cruz-Silva, 2009); (M. Terrones, 2009); (J.M. Romo-Herrera, 2009); (L. Novotny, 2008) Por lo tanto, la inserción de átomos diferentes al carbono en materiales similares al grafeno pueden modificar la reactividad química y el transporte electrónico de las capas y trabajo de investigación adicional debe realizarse en esta línea. (L. Novotny, 2008)

4. Defectos diferentes a la hibridación  $sp^2$  ocasionados por la presencia de átomos de carbono altamente reactivos, como son los enlaces "libres", cadenas lineales de carbono, intersticiales (átomos libres atrapados entre los SWCNTs o entre las láminas de grafeno), bordes (nanotubos abiertos), átomos adyacentes y vacancias. [Figura 1(d)] Estos defectos se visualizan usualmente a través de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM son sus siglas en Inglés), cuando los átomos adsorbidos en estos sitios reactivos son

removidos por un haz de electrones altamente energéticos. Se ha demostrado que la creación de estos defectos puede promover la formación de uniones covalentes (M. Terrones, 2002) y promover la coalescencia de los nanotubos adyacentes. (M. Terrones, 2000). Sin embargo, para los nanoliones gráficos, la dinámica de estos defectos no se ha investigado y se requiere más trabajo de investigación en esta dirección

5. Plegado de hojas de grafeno (formación de dobleces), que pueden ser inducidos por calentamientos térmicos a altas temperaturas en hojas adyacentes de grafeno [Figura 1(e)]. Estos tipos de "dobles" se han observado frecuentemente después del tratamiento térmico a  $1500^\circ\text{C}$ , (Z. Liu, 2009), (H. Murayama, 1990), (J. Campos-Delgado, 2009), (M. Endo, 2003), pero su reactividad química y propiedades electrónicas no se han investigado en detalle. En la química de los fullerenos, el principal tipo de defectos es estructural, el cual consiste en la presencia de anillos pentagonales que inducen una molécula con elevada curvatura y reactividad por la mezcla de los orbitales  $\pi$  y  $\sigma$ . En la química de los nanotubos, estos defectos estructurales ocurren principalmente en las tapas (donde se localizan los pentágonos que inducen curvatura). Nanotubos estrechos y altamente curvados (usualmente  $<1\text{nm}$  de diámetro) deberían ser también más reactivos por la deformación de los orbitales  $p_z$ . En muestras de nanotubos de una capa altamente cristalinos, las tapas son una porción muy pequeña de la estructura y otras áreas altamente curvadas no se encuentran presentes dado que los nanotubos usualmente tienen diámetros mayores a  $1\text{ nm}$ . Por lo tanto, la química del grafeno y los nanotubos requieren un mejor entendimiento de los defectos mencionados anteriormente, para inducir y controlar interacciones covalentes (o  $\pi$ - $\pi$ ) más fuertes (o más débiles) con otras moléculas, átomos o clústeres.

Debe resaltarse que el doblado puede inducirse deliberadamente en el grafeno. Bao y colaboradores han reportado el doblez controlado de hojas de grafeno suspendidas (W. Bao, 2009). Li y colaboradores (Z. Li, 2009), también han reportado la formación deliberada de ondulaciones en hojuelas de grafeno depositadas sobre poli-metacrilato de



**Figura 1.** Diferentes defectos que se presentan en las nanoestructuras de carbono (a) defectos estructurales, (b) Imagen de AC-HRTEM que ilustra los defectos TSW, (c) dopaje con diferentes átomos, (d) defectos del tipo Throwing-Stone-Wales, (e) modelo molecular que ilustra el arreglo de los defectos pentágono-heptágono en un nanolion de grafeno.

metilo (PMMA). Calentando por encima de la temperatura de transición vítrea del PMMA, y seguido de un enfriamiento súbito durante el cual el polímero se encoge más que el grafeno, y los esfuerzos ocasionan rizos sinusoidales periódicos en los bordes de las hojas de grafeno. La espectroscopía Raman muestra un corrimiento al azul consistente con el estrés de compresión en la hoja de grafeno. Los autores reportan también que este proceso puede conducir al doblez de las hojuelas de grafeno en un grafeno de pocas capas, pero desafortunadamente éste no parece ser un proceso controlado. Es muy posible que en un futuro muy próximo, otras técnicas de procesamiento aparezcan en la literatura ampliando la posibilidad de controlar el doblez y la ondulación de los nanolistones.

En los párrafos anteriores se han descrito los diferentes tipos de defectos en estructuras gráficas que incluyen grafeno, nanotubos y fullerenos. Estos defectos afectan significativamente sus propiedades físico-químicas. En la actualidad, es importante determinar la naturaleza de los defectos en estas estructuras y cuantificarlos. Sin embargo, técnicas de caracterización y protocolos de identificación deben de ser desarrollados, y aún queda mucho trabajo teórico-experimental por llevar a cabo. La combinación de espectroscopía Raman, HRTEM, SEM, XPS y TGA pueden ser una ruta para detectar y cuantificar diferentes defectos, pero más investigación multidisciplinaria tiene que ser llevada a cabo.

#### Bibliografía

- <sup>1</sup> A. Chuvilin U. Kaiser, E. Bichoutskaia, N.A. Besley, A.N. Khlobystov [Journal] // Nat Chem. - 2010. - Vol. 2(6). - p. 450.
- <sup>2</sup> A. Hirsch M. Brettreich [Journal] // Fullerenes / ed. Wiley-VCH. - 2005.
- <sup>3</sup> A.R. Botello-Méndez F. López-Urías, E. Cruz-Silva, B.G. Sumpter, V. Meunier, M. Terrones, H. Terrones [Journal] // Phys. Stat. Solidi (RRL)-Rapid Res. Lett. - 2009. - Vol. 3. - p. 181.
- <sup>4</sup> E. Cruz-Silva F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, B.G. Sumpter, H. Terrones, J.C. Charlier, V. Meunier, M. Terrones [Journal] // ACS Nano . - 2009. - Vol. 3. - p. 19131.
- <sup>5</sup> H. Murayama T. Maeda [Journal] // Nature. - 1990. - Vol. 345. - p. 791.
- <sup>6</sup> H. Terrones M. Terrones, E. Hernández, N. Grobert, J.C. Charlier, P.M. Ajayan [Journal] // Phys. Rev. Lett.. - 2000. - Vol. 84. - p. 1716.
- <sup>7</sup> H.W. Kroto J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley [Journal] // Nature. - 1985. - Vol. 318. - p. 162.
- <sup>8</sup> H.W. Kroto K. McKay [Journal] // Nature . - 1988. - Vol. 331. - p. 328.
- <sup>9</sup> J. Campos-Delgado I.O. Maciel, D.A. Cullen, D.J. Smith, A. Jorio, M.A. Pimenta, H. Terrones, M. Terrones [Journal] // ACS Nano. - 2010. - Vol. 4. - p. 16962.
- <sup>10</sup> J. Campos-Delgado Y. Kim, T. Hayashi, A. Morelos-Gómez, M. Hofmann, H. Muramatsu, M. Endo, H. Terrones, R. Shull, M.S. Dresselhaus, M. Terrones [Journal] // Chem. Phys. Lett.. - 2009. - Vol. 469. - p. 177.
- <sup>11</sup> J.M. Romo-Herrera D.A. Cullen, E. Cruz-Silva, D. Ramírez, B.G. Sumpter, V. Meunier, H. Terrones, D.J. Smith, M. Terrones [Journal] // Adv. Funct. Mater.. - 2009. - Vol. 19. - p. 11939.
- <sup>12</sup> K.M. Kadish R.S. Ruoff [Journal] // Fullerenes / ed. Wiley-IEEE. - 2000.
- <sup>13</sup> L. Novotny A. Jorio, I.O. Maciel, N. Anderson, M.A. Pimenta, A. Hartschuh, H. Qian, M. Terrones, H. Terrones, J. Campos-Delgado, A.M. Rao [Journal] // Nat. Mat.. - 2008. - Vol. 7. - p. 878.
- <sup>14</sup> M. Endo B.J. Lee, Y.A. Kim, Y.J. Kim, H. Muramatsu, T. Yanagisawa, T. Hayashi, M. Terrones, M.S. Dresselhaus [Journal] // New J. Phys.. - 2003. - Vol. 5. - p. 1211.
- <sup>15</sup> M. Terrones A. Jorio, I.O. Maciel, J. Campos-Delgado, E. Cruz-Silva, M.A. Pimenta, B.G. Sumpter, V. Meunier, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, H. Terrones [Journal] // Nano Lett.. - 2009. - Vol. 9. - p. 22672.
- <sup>16</sup> M. Terrones F. Barnhart, N. Grobert, J.C. Charlier, H. Terrones, P.M. Ajayan [Journal] // Phys. Rev. Lett.. - 2002. - Vol. 89. - p. 075505.
- <sup>17</sup> M. Terrones H. Terrones, F. Barnhart, J.C. Charlier, P.M. Ajayan [Journal] // Science. - 2000. - Vol. 288. - p. 12269.
- <sup>18</sup> M. Terrones H. Terrones, F. Barnhart, J.C. Charlier, P.M. Ajayan [Journal] // Science . - 2000. - Vol. 288. - p. 12269.
- <sup>19</sup> M.S. Dresselhaus G. Dresselhaus, P.C. Eklund Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications [Journal] // Academic Press. - 1996.
- <sup>20</sup> M. Terrones, A. Jorio, M. Endo, A. Rao, Y. Kim, T. Hayashi, H. Terrones, J. Charlier, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus [Journal] // Mater. Today . - 2004. - Vol. 7. - p. 30.
- <sup>21</sup> P.A. Thrower [Journal] // Chem. Phys. Carbon. - 1969. - Vol. 5. - p. 217.
- <sup>22</sup> S.G. Louie A. Zettl, C.O. Girit, J.C. Meyer, R. Erni, M.D. Rossell, C. Kisielowski, L. Yang, C. Park, M.F. Crommie, M.L. Cohen [Journal] // Science. - 2009. - Vol. 323. - p. 17058.
- <sup>23</sup> Ugarte D. [Journal] // Nature. - 1992. - Vol. 353. - p. 707.
- <sup>24</sup> W. Bao F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames, C.N.Lau [Journal] // Nat. Nanotechnol. . - 2009. - Vol. 4. - p. 562.
- <sup>25</sup> Z. Li Z. Cheng, R. Wang, Q. Li, Y. Fang,9 (2009) [Journal] // Nano Lett. . - 2009. - Vol. 9. - p. 35992.
- <sup>26</sup> Z. Liu K. Suenaga, P.J.F. Harris, S. Iijima [Journal] // Phys. Rev. Lett. . - 2009. - Vol. 102. - p. 015501.