

2 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono são estruturas tubulares automontadas em escala atômica de átomos de carbono [1]. Existem dois tipos de nanotubos de carbono: os de paredes simples e os de paredes múltipla. Os nanotubos de carbono de paredes simples (do inglês SWCNT) são as mais simples destas nanoestruturas e estão constituídos por uma fita de grafeno enrolada formando um tubo de cavidade interna oca. Os átomos na folha estão organizados em uma rede hexagonal cuja orientação relativa ao eixo do tubo, conhecida como quiralidade, define se o nanotubo é metálico ou semicondutor. Os SWCNT são fios unidimensionais com uma estrutura eletrônica que pode ser tanto metálica quanto semicondutora dependendo do vetor quiral (n_1, n_2) onde n_1 e n_2 são números inteiros, encontrando-se que aproximadamente $2/3$ das possíveis estruturas de nanotubos são semicondutoras e $1/3$ delas são metálicas [14, 15]. Os nanotubos de carbono de paredes múltipla (do inglês MWCNTs) são estruturas muito mais complexas, pois estão compostos por vários SWCNT concêntricos, onde cada nanotubo concêntrico pode ter uma estrutura diferente pelo que conseqüentemente pode-se chegar a ter uma grande variedade sequencial de arranjos diferentes dos tubos. A seqüência mais simples seria quando todas as camadas concêntricas são idênticas, mas com diferentes diâmetros. Porém, variantes de seqüências misturadas também são possíveis, estas estariam constituídas de dois ou mais tipos de nanotubos concêntricos distribuídos em ordens diferentes de forma tal que o ordenamento das camadas pode ser tanto regular quanto aleatório. Os MWCNTs em geral podem estar formados por uma combinação de nanotubos metálicos e semicondutores, ou seja, com elementos de diferentes propriedades eletrônicas [16].

2.1. Estrutura Cristalina

Como a estrutura microscópica dos nanotubos de carbono é obtida a partir do grafeno, os tubos são usualmente classificados em termos dos vetores unitários da rede do grafeno. A figura 2.1. mostra a sua rede hexagonal (figura 2.1a), a célula unitária (figura 2.1b) e a sua rede recíproca correspondente com a primeira zona de Brillouin delimitada (figura 2.1c).

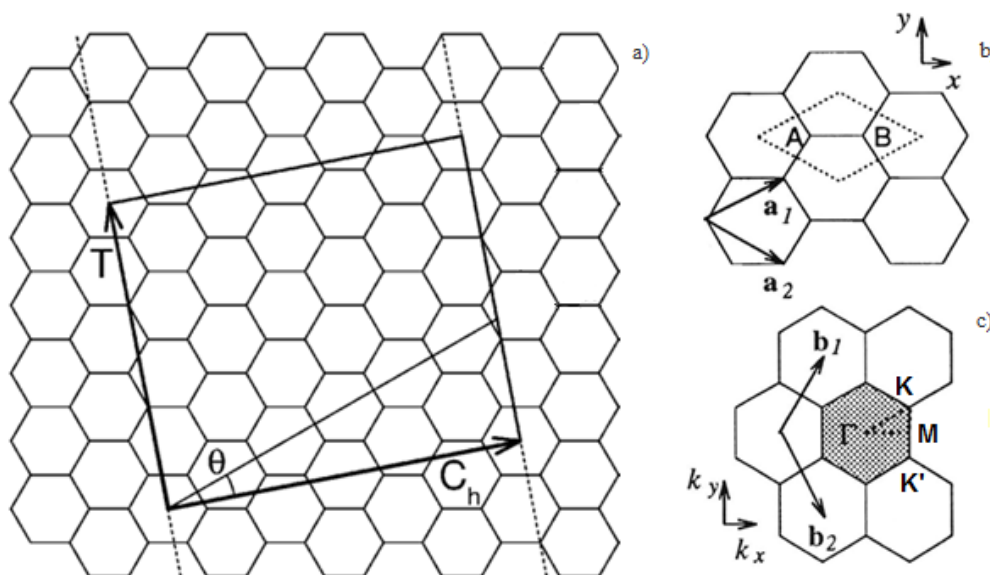


Figura 2.1. Folha de grafeno de simetria hexagonal, constituída de um arranjo bidimensional de átomos de carbono com hibridização sp^2 , ligados em hexágonos. Nesta figura são mostrados o vetor quiral correspondente ao par de índices (4,2) e o ângulo quiral θ com respeito a direção zigzag ($\theta = 0$). O retângulo determinado pelos vetores \vec{T} e \vec{C}_h definem a célula unitária do nanotubo. Os vetores bases \vec{a}_1 e \vec{a}_2 definem a cela unitária no espaço real delimitada pelo losango pontilhado em (b). Em (c) a rede recíproca correspondente do grafeno está definida pelos vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2 a primeira zona de Brillouin está sombreada mostrando os pontos de alta simetria K, M e Γ . M é o ponto médio entre K e K', (adaptada de [17]).

Como é mostrado na figura 2.1, os SWCNT podem ser construídos enrolando uma fita de grafeno de tal modo que dois sítios cristalograficamente equivalentes coincidam. O vetor \vec{C}_h , denominado vetor quirál, define a direção de enrolamento e é especificado por um par de números inteiros (n_1, n_2) .

$$\vec{C}_h = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 \quad (2.1)$$

Aqui \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores bases da célula unitária do grafeno no espaço real e ambos têm o mesmo comprimento $\sqrt{3}a_{C-C} = 2.461$ enquanto que \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores bases da rede recíproca. Os inteiros n_1, n_2 com $(n_1 \geq n_2)$, denotam o número de vetores unitários ao longo da rede hexagonal no vetor quirál. Os números (n_1, n_2) também são chamados índices quirais, e são os que descrevem unicamente a estrutura de cada SWCNT, que determinando todos os outros parâmetros estruturais.

O diâmetro de um nanotubo (n_1, n_2) pode ser obtido a partir do vetor quirál por:

$$d_t = \frac{C_h}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{C-C}(n_1^2 + n_1n_2 + n_2^2)^{1/2}}{\pi} \quad (2.2)$$

onde a_{C-C} é a distância entre dois átomos de carbono adjacentes e C_h é o comprimento do vetor quirál. Para tubos pequenos ($d_t < 0.8$ nm) é esperado que o diâmetro seja diferente do previsto para um cilindro de grafeno dado pela equação (2.2) devido a efeitos de curvatura que geram modificações neste padrão. Além disso, cálculos *ab-initio* mostram que d_t torna-se uma função do ângulo quirál [18].

Outro parâmetro importante é precisamente o chamado ângulo quirál, que é o ângulo entre o vetor quirál e a direção do vetor de base \vec{a}_1 . O ângulo quirál θ especifica a orientação dos hexágonos de grafeno nas paredes do tubo em relação ao seu eixo e este pode ser escrito em função dos índices quirais (n_1, n_2) por:

$$\theta = \arccos \left[\frac{n_1 + n_2 / 2}{(n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2)^{1/2}} \right] \quad (2.3)$$

O ângulo quiral é permitido que varie entre $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, todos os outros intervalos de θ são equivalentes a este devido à simetria hexagonal do grafeno. Assim tubos do tipo $(n_1, 0)$ ($\theta = 0^\circ$) são chamados nanotubos zigzag porque eles exibem um padrão zigzag ao longo da circunferência do tubo. Os tubos (n, n) são chamados nanotubos armchair e seu ângulo quiral é $\theta = 30^\circ$. Tanto os tubos zigzag quanto os tubos armchair são tubos aquirais, em contraste com os tubos quirais quando $n_1 \neq n_2 \neq 0$. A quiralidade pode ser entendida comparando-se um nanotubo de carbono com uma folha de papel: quando se enrola a folha de papel, se ela não estiver perfeitamente alinhada, sobrarão pontas nas duas extremidades. O ângulo com que essas "pontas" saem pelas extremidades do nanotubo é conhecido como ângulo quiral. Além disso, na estrutura armchair duas ligações C-C em lados opostos de cada hexágono são perpendiculares ao eixo do nanotubo, enquanto na configuração zigzag estas ligações são paralelas ao eixo do nanotubo (figura 2.2a, b). Todas as outras configurações nas quais a ligação C-C está formando um outro ângulo com o eixo do nanotubo são nanotubos quirais (figura 2.2c).

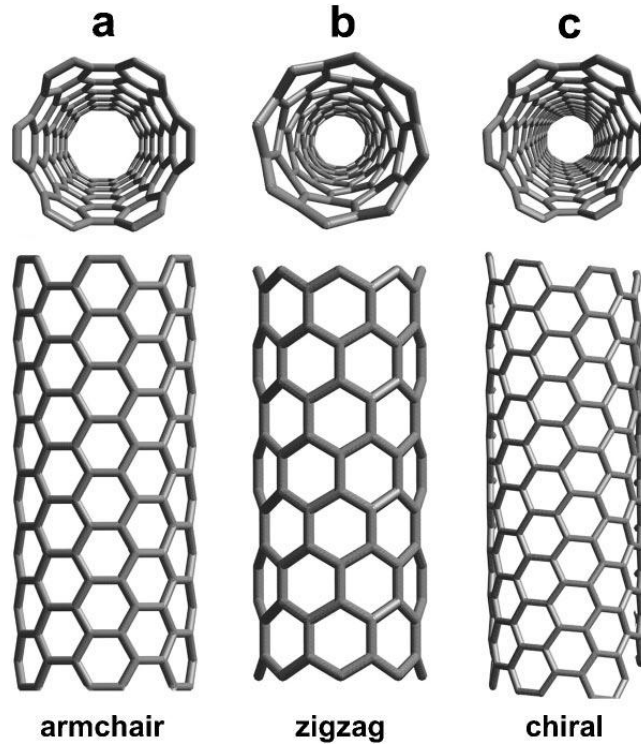


Figura 2.2. Estruturas geométricas dos diferentes tipos de nanotubos de carbono. (a) nanotubo armchair, (b) nanotubo zigzag e (c) nanotubo quiral [19].

A periodicidade translacional ao longo do eixo de um nanotubo infinitamente comprido é dada pelo vetor translacional \vec{T} , que é ortogonal a \vec{C}_h e está definido como:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 = \frac{2n_2 + n_1}{d_R} \vec{a}_1 - \frac{2n_1 + n_2}{d_R} \vec{a}_2 \quad (2.4)$$

onde d_R é o máximo divisor comum de $(2n_2 + n_1)$ e $(2n_1 + n_2)$. Utilizando-se esta expressão pode-se demonstrar a relação de ortogonalidade $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$. A divisão pelo inteiro d_R garante que o menor vetor de rede ao longo da direção axial do SWCNT é escolhido. O vetor quiral somente não determina o diâmetro do tubo e o ângulo quiral senão que também todos os outros parâmetros estruturais incluindo o comprimento da cela unitária e o número de átomos de carbono por cela unitária [20].

2.2. Estrutura Eletrônica

Cálculos teóricos [14, 21] têm mostrado desde um início que as propriedades dos nanotubos de carbono são muito sensíveis a sua estrutura geométrica. Embora o grafeno seja um semi-metal ou semicondutor de *gap* zero, a teoria prediz que os nanotubos podem ser metálicos ou semicondutores com diferentes tamanhos da banda proibida, dependendo sensivelmente do diâmetro e quiralidade dos tubos, isto é, dos índices quirais (n_1, n_2). Os dois tipos de ligações no grafeno dão lugar a duas bandas eletrônicas, a banda σ e a banda π . As bandas σ são as responsáveis pelas fortes ligações covalentes no plano, enquanto que as bandas π são responsáveis pelas fracas interações de van der Waals entre as folhas de grafeno quando empilhadas para formar o grafite. São precisamente estas bandas π as que estão próximas do nível de Fermi e assim os elétrons podem ser excitados ópticamente desde a banda de valência π até a banda de condução π^* . Desta forma, os elétrons π são os elétrons relevantes para o estudo da estrutura de bandas no grafite e o modelo ‘*tight-binding*’ considerando apenas os primeiros vizinhos é a aproximação mais simples e amplamente utilizada, através da qual é possível obter as principais propriedades eletrônicas dos nanotubos. Assim as relações de dispersão de energia para o grafite 2D (grafeno) podem ser calculadas [5, 17] resolvendo um problema de autovalores para um Hamiltoniano H (2×2) e uma matriz de superposição S (*overlap*) também (2×2) associados aos dois átomos de carbono não equivalentes da célula unitária. Este cálculo se resume a resolver a equação secular $\det(H - ES) = 0$, da qual pode se obter os seguintes autovalores:

$$E_{g^{2D}}^{v,c}(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_o \omega(\vec{k})}{1 + s\omega(\vec{k})} \quad (2.5)$$

onde os sinais (-) e (+) correspondem as bandas de valência (v) e de condução (c), respectivamente para $\gamma_0 > 0$ que denota a integral de transferência de energia e $\omega(\vec{k})$ dado por

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}} \quad (2.6)$$

O parâmetro ϵ_{2p} é um ponto arbitrário de referência de energia para o nível de Fermi E_F , relacionado à energia de ligação dos elétrons no orbital 2p, que no modelo de primeiros vizinhos é escolhido igual a 0 eV, o parâmetro s que determina o grau de assimetria entre as bandas de condução e de valência em relação ao nível de Fermi, também é escolhido como zero. Assim, no modelo de primeiros vizinhos para os elétrons π , a expressão analítica da relação de dispersão de energia para o grafeno fica reduzida a

$$E_{g2D}^{\pi, \pi^*} = \pm\gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}} \quad (2.7)$$

onde $a = 1,42 \times \sqrt{3} \text{ \AA}$ e γ_0 descreve as interações entre os elétrons π cujos valores típicos variam entre 2,7 e 3,1 eV, k_x e k_y são as componentes do vetor de onda para a primeira zona de Brillouin. A figura 2.3 mostra as relações de dispersão de energia do grafeno em função do vetor de onda bidimensional k na primeira zona de Brillouin. Estas bandas se tocam somente nos pontos K (chamados de ponto de Dirac), de forma tal que a energia de Fermi é zero nestes seis pontos e é a razão pela qual o grafeno em $T = 0 \text{ K}$ é um semi-metal ou semicondutor de *gap* zero. Essa dispersão linear também mostra que, no grafeno apenas os elétrons próximos ao ponto K podem participar do mecanismo de condução elétrica.

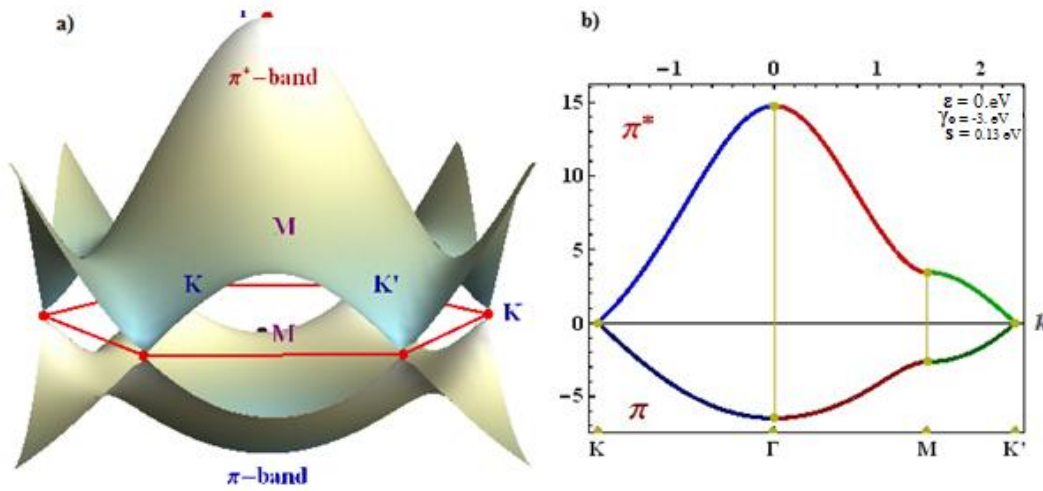


Figura 2.3. Relações de dispersão do grafeno na primeira zona de Brillouin. As superfícies inferior e superior denotam as bandas de valência π e de condução π^* respectivamente. A figura 2.3b mostra a relação de dispersão na direção dos pontos de alta simetria Γ , K e M , cujas coordenadas são $\Gamma = (0, 0)$, $K = (0, 2\pi/3a)$ e $M = (2\pi/\sqrt{3}a, 0)$

Expandindo a equação (2.6) em pontos próximos do ponto K , obtemos uma dependência linear de $\omega(\mathbf{k})$ com $k \equiv |\mathbf{k}|$. Nessa aproximação as relações de dispersão para o grafeno nas proximidades do ponto K [22] vem dadas por

$$E_{g2D}^{\pi, \pi^*} = \epsilon_{2p} \pm (\gamma_0 - s\epsilon_{2p})\omega(\vec{k}) \quad (2.8)$$

assim nesta aproximação, as bandas de valência e de condução são simétricas próximo dos pontos K , independentemente do valor de s , sendo mais conveniente utilizar esta expressão em lugar de (2.6) para interpretar os resultados, devido a que nos fenômenos físicos estudados somente as excitações de baixa energia, ou seja pequenos valores de k estão envolvidos.

A estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono de paredes simples pode ser obtida, em primeira aproximação, diretamente a partir da estrutura eletrônica do grafeno, utilizando

o método conhecido como dobramento de zona (*zone folding*). Neste caso também se pode construir os vetores da rede recíproca, tomando-se convenientemente um sistema de referência cilíndrico, isto é, ao longo da circunferência do tubo e na direção axial do nanotubo. Para esse fim, o vetor quiral \vec{C}_h e o vetor axial \vec{T} dos SWCNT fazem o papel dos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 do espaço real do grafeno, respectivamente, enquanto que os vetores do espaço recíproco dos nanotubos \vec{K}_1 e \vec{K}_2 fazem o papel dos vetores unitários \vec{b}_1 e \vec{b}_2 do espaço recíproco do grafeno. Então, considerando condições de contorno periódicas na direção da circunferência do nanotubo, caracterizada pelo vetor quiral \vec{C}_h , o vetor de onda associado com a direção \vec{C}_h estará quantizado, enquanto que o vetor de onda associado com a direção do vetor translacional \vec{T} (perpendicular ao vetor quiral) permanece contínuo considerando os nanotubos infinitamente compridos. Nestas condições, as bandas de energia estarão constituídas de um conjunto de relações de dispersão unidimensionais que são cortes transversais nas bandas de energia do grafeno [23].

Expressões para os vetores da rede recíproca, \vec{K}_2 ao longo do eixo do nanotubo, $(\vec{C}_h \bullet \vec{K}_2 = 0, \vec{T} \bullet \vec{K}_2 = 2\pi)$, e \vec{K}_1 na direção da circunferência, $(\vec{C}_h \bullet \vec{K}_1 = 2\pi, \vec{T} \bullet \vec{K}_1 = 0)$ são dadas por:

$$\vec{K}_1 = -\frac{1}{N}(t_2\vec{b}_1 - t_1\vec{b}_2), \quad \vec{K}_2 = -\frac{1}{N}(n_1\vec{b}_2 - n_2\vec{b}_1), \quad (2.9)$$

Desta forma, pode-se pensar no espaço recíproco de um nanotubo como o resultado de um seccionamento da zona de Brillouin do grafeno em um conjunto de N zonas de Brillouin unidimensionais chamadas de linhas de corte [24], de forma tal que os possíveis valores do vetor de onda \mathbf{k} na zona de Brillouin de um SWCNT são dados por:

$$\vec{k} = \mu \vec{K}_1 + k_z \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} \quad \text{com } \mu = 1, \dots, N \text{ e } -\frac{\pi}{T} \leq k_z \leq \frac{\pi}{T} \quad (2.10)$$

para qualquer \vec{k} também se verifica que:

$$\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi\mu \quad (2.11)$$

que representa a condição de contorno periódica do confinamento quântico ao redor da circunferência do tubo. Isto significa que só estados estacionários com um número inteiro μ de comprimentos de onda com período $k = 2\pi/\lambda$ são permitidos ao longo da circunferência. De (2.10) também pode-se ver que os possíveis valores do número quântico azimutal μ são discretos, enquanto que o momento linear k_z varia continuamente ao longo das linhas de corte como consequência das condições de contorno periódicas de translação ao longo do eixo do tubo, ver figura 2.4.

Assim as relações de dispersão de um nanotubo de carbono de paredes simples podem ser obtidas a partir de (2.5) e (2.8) de forma tal que estas podem ser escritas como:

$$E_{SWCNTs}^\mu(\vec{k}) = E_{g2D} \left(\mu \vec{K}_1 + k_z \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} \right) \quad (2.12)$$

onde $-\pi/T < \vec{k} < \pi/T$ é um vetor de onda unidimensional quantizado ao longo do eixo do nanotubo e $\mu = 1, \dots, N$. Os N pares de curvas de dispersão de energia dados pela equação (2.9) correspondem a seções transversais da relação de dispersão do grafeno.

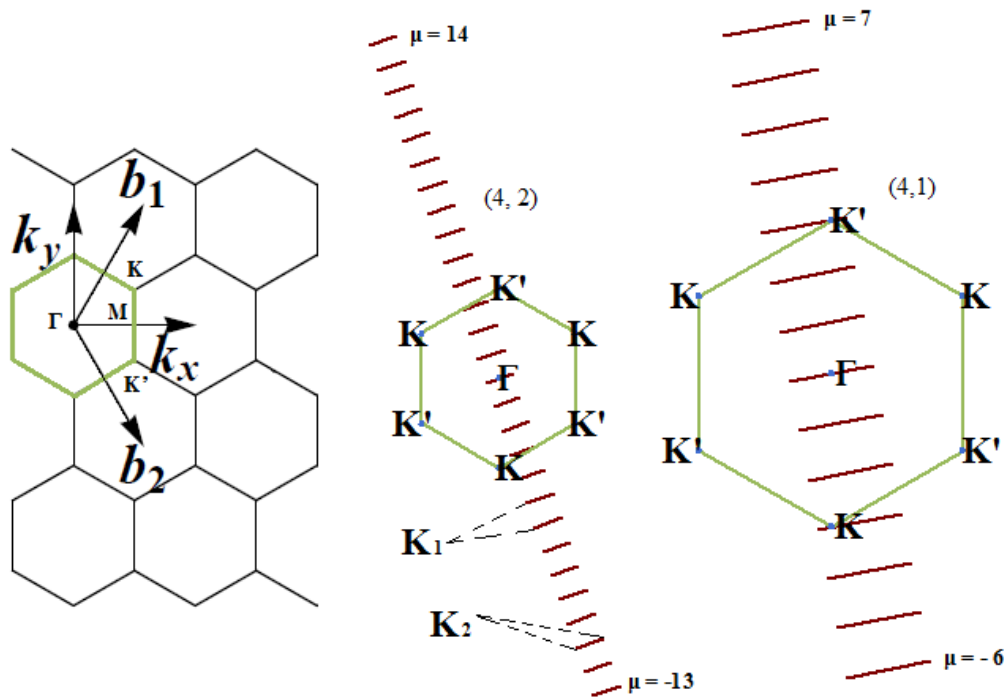


Figura 2.4. A primeira zona de Brillouin de um nanotubo de paredes simples (4, 2) está representada por um conjunto de $N = 28$ linhas de corte, neste caso sobrepostas na primeira zona de Brillouin do grafeno. Estas linhas estão identificadas pelo índice das linhas de corte μ com valores que variam desde $1 - N/2 = -13$ até $N/2 = 14$, sendo estas as bordas da zona de Brillouin do SWCNT. Os módulos dos vetores da rede recíproca do nanotubo \vec{K}_1 e \vec{K}_2 são a separação entre as linhas de corte e o comprimento de cada linha de corte, respectivamente. A primeira zona de Brillouin de um nanotubo (4, 1) dada por um conjunto de $N = 14$ linhas de corte também é mostrada. A separação e comprimento entre as linhas de corte variam em função do tipo de nanotubo.

Na figura 2.5 são mostradas várias linhas de corte próximas de um ponto K.

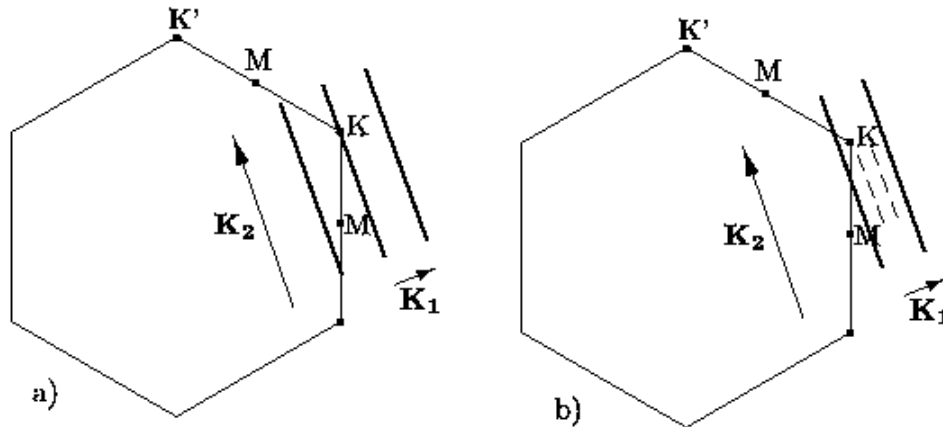


Figura 2.5. Vetores de onda unidimensionais k na zona de Brilloüin do grafeno. Nanotubos de carbono, a) metálico e b) semicondutor [23].

A separação entre duas linhas adjacentes e o comprimento das linhas de corte são dados por $|\vec{K}_1| = 2/d_t$ e $|\vec{K}_2| = 2\pi/T$, respectivamente. Mostrando-se que a separação entre as linhas de corte aumenta com a diminuição do diâmetro do nanotubo. Para nanotubos com diâmetro muito grande a separação entre os vetores de onda fica tão próxima que praticamente desaparece o efeito de quantização da zona de Brilloüin.

Quando as linhas de corte passam pelo ponto K da zona de Brilloüin do grafeno (figura 2.5a) o nanotubo é metálico (apresenta *gap* zero de energia), uma vez que as bandas de valência e de condução do grafeno se tocam nesse ponto. Quando o ponto K está localizado entre duas linhas de corte, K está sempre localizado a uma distância de $1/3$ entre duas linhas \mathbf{K}_1 adjacentes (figura 2.5b) [23] e assim teremos um nanotubo semicondutor, sendo possível mostrar geometricamente que $2/3$ dos nanotubos são semicondutores e $1/3$ são metálicos. Se para um nanotubo (n_1, n_2) , $n_1 - n_2$ é um múltiplo de 3, o nanotubo de carbono é metálico (condutor). Desta forma pode-se conferir que todos os nanotubos armchair ($n_1 = n_2$) são metálicos. Caso a divisão de $n_1 - n_2$ por 3, tenha como resíduo 1 ou 2 o nanotubo é

semicondutor, definindo-se assim duas classes diferentes de nanotubos semicondutores S_1 e S_2 e uma metálica M_0 . Existem outras classificações para os nanotubos, mas como somente os M_0 , S_1 e S_2 têm mostrado propriedades óticas distintas através de medições espectroscópicas, por motivos práticos é suficiente utilizar a classificação mostrada anteriormente. Nesta nova notação baseada em outras relações geométricas, podemos classificar os nanotubos metálicos como M_1 e M_2 para $d_R = d$ e $d_R = 3d$, respectivamente, assim no caso geral de nanotubos quirais estes podem ser do tipo M_1 , M_2 , S_1 ou S_2 [24].

A análise da estrutura eletrônica dos SWCNT pode ser simplificada se considerarmos a sua densidade de estados (DOS) unidimensional. Isto é porque as singularidades de van Hove (VHSs) presentes na DOS dos nanotubos de carbono têm um grande impacto em suas propriedades eletrônicas, tais como, processos de transporte, absorção ótica, interação elétron-fônon, etc. Geralmente, é observado um aumento significativo na resposta do sistema quando a energia de excitação coincide com as VHSs na DOS nas bandas de valência e condução de um nanotubo. Por exemplo, a absorção ótica é fortemente aumentada quando a energia do fóton está em ressonância com as transições permitidas entre duas VHSs.

As singularidades de van Hove na densidade de estados eletrônica foram previstas em 1953 [25] e já foram observadas em muitos experimentos desde então. A densidade de estados para um sistema d -dimensional com relação de dispersão $E(\vec{k})$ é por definição

$$D(E) = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^d} \delta(E - E(\vec{k})) \quad (2.13)$$

Agora utilizando a relação de dispersão de energia (2.12) podemos obter que

$$D(E) = \frac{T}{2\pi N} \sum_{\pm} \sum_{\mu=1}^N \int \frac{1}{\left| \frac{dE_{\mu}^{\pm}(k)}{dk} \right|} \delta(E_{\mu}^{\pm}(k) - E) \quad (2.14)$$

onde a somatória é tomada para as N bandas unidimensionais, (+) para as de condução e (-) para as de valência. A grandeza no denominador é basicamente a velocidade de grupo e esta pode ser zero para determinados valores de \mathbf{k} devido às simetrias no cristal e assim temos divergência na equação (2.14). Estes pontos são chamados de singularidades de van Hove. Como a relação de dispersão próxima do nível de Fermi é linear (eq. 2.8), a densidade de estados para nanotubos metálicos é constante no nível de Fermi: $D(E_F) = a/(2\pi^2\gamma_0d_t)$, e é inversamente proporcional ao diâmetro do nanotubo. Na figura 2.6 (a) e (b) são mostradas as densidades de estados eletrônicos para nanotubos semicondutores e metálicos, respectivamente, onde observamos a presença das singularidades de van Hove [26] (picos na DOS), resultado da quantização dos estados eletrônicos ao longo da circunferência do nanotubo. A presença das singularidades de van Hove na densidade de estados tem sido comprovada através de medições por espectroscopia de tunelamento por varredura (STM) em nanotubos de paredes simples isolados [27].

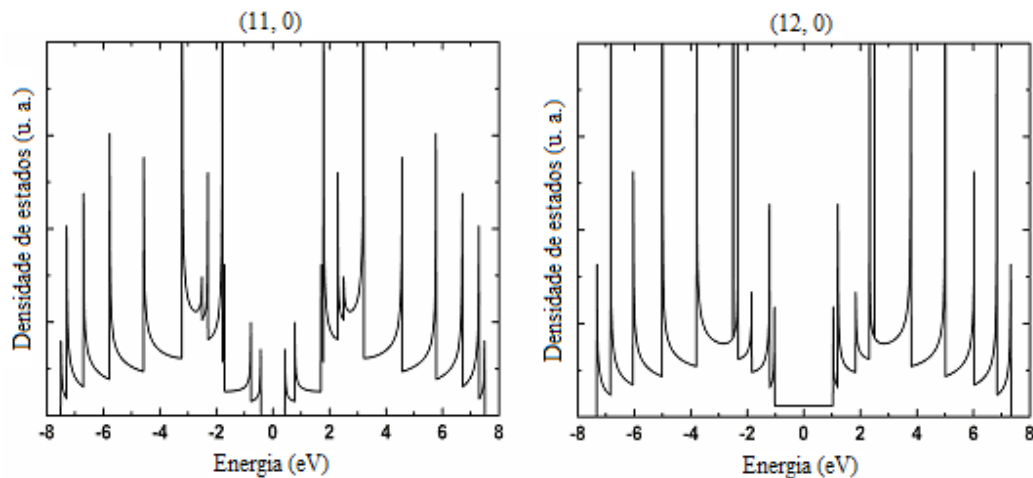


Figura 2.6. Densidade de estados para um nanotubo semicondutor (11, 0) e um nanotubo metálico (12, 0) calculada a partir do método de primeiros vizinhos (*tight-binding*). As singularidades de van Hove também são mostradas [28].

Para nanotubos semicondutores, a densidade de estados é zero no nível de Fermi, existindo um *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução, que corresponde à energia de transição entre as primeiras singularidades de van Hove. Para os nanotubos metálicos, o nível de Fermi é ocupado e não existe nenhum *gap* de energia entre os níveis vazios e preenchidos. Como a separação entre as linhas de corte na zona de Brillouin do nanotubo diminui com o aumento do diâmetro do nanotubo ($2/d_t$), a separação entre as VHSs também diminui com o aumento do diâmetro ($1/d_t$).

2.3. Nanotubos de carbono de paredes Múltipla

Os nanotubos de carbono constituídos por mais de duas camadas simples de cilindros coaxiais são conhecidos como nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Estes podem ter um alto grau de ordem e uma cristalinidade tridimensional. Cada cilindro ou camada de grafeno do MWCNTs está aninhada perfeitamente na estrutura com um espaçamento entre eles similar à distância interplanar do grafite cristalino. Porém, a interação eletrônica entre estas camadas é mínima, devido ao fato da separação entre as camadas ser muito grande para que exista uma superposição significativa entre os orbitais π de duas camadas adjacentes. Esta separação é da ordem de 0,34 nm, cerca de 3-5 % maior que o espaçamento entre duas camadas de grafeno no grafite que é de aproximadamente 0,335 nm. Essa diferença pode ser atribuída à curvatura dos tubos e a interação de Van der Waals entre camadas sucessivas de grafeno [1, 29]. Somente os defeitos podem aumentar o acoplamento entre as camadas, embora acredita-se que as camadas mais internas dos MWCNTs tenham densidades de defeitos muito baixas [30]. Como resultado, as camadas individuais de um MWCNTs podem ser modeladas como nanotubos independentes paralelos com as propriedades descritas anteriormente. No entanto, os MWCNTs são fios excepcionalmente complexos. A sua configuração de cilindros concêntricos impõe restrições no diâmetro de uma camada particular, mas não na sua quiralidade. Assim, as camadas podem ir alternando-se aleatoriamente entre semicondutoras e metálicas em função dos diferentes tipos de quiralidades dos tubos [16], formando algo parecido a um cabo coaxial, mas com muito mais camadas internas. Assim descascando as diferentes

camadas de um MWCNTs uma por uma, as suas características poderiam ser investigadas. A relação de dependência do “*gap*” de um SWCNT com seu diâmetro deve ser mantida. Na ausência de quiralidades metálicas os MWCNTs exibirão uma variação radial do “*gap*” de camada a camada [16]. O comprimento dos MWCNTs pode variar desde décimos de nanômetros até vários micrômetros, e o diâmetro de suas camadas desde um valor tão pequeno quanto 2 nm até 20 nm ou mais, correspondendo a *gaps* de energia de 0,3 eV e 0,03 eV para os diâmetros interior e exterior, respectivamente. Porém, à temperatura ambiente, a camada exterior de um MWCNTs conduz independentemente de sua quiralidade, devido a que as excitações térmicas são maiores que os menores gaps de energias ($KT > \text{energia do “gaps” } E_g$). Outro aspecto a ser considerado nos MWCNTs é a presença de sub-bandas de energia espaçadas muito próximas umas das outras [31]. Em SWCNT, E_g é suficientemente grande de forma tal que as sub-bandas somente tem um papel nas propriedades óticas. Por outro lado, nos MWCNTs estão separadas apenas por dezenas de meV, assim muitas sub-bandas podem ser termicamente preenchidas à temperatura ambiente. Além disso, devido à alta sensibilidade dos MWCNTs ao ambiente, pequenas quantidades de dopagens químicas [32], podem mudar a posição do nível de Fermi e assim eliminar muitas sub-bandas eletrônicas.

Quando se pensa em dispositivos feitos com MWCNTs, um aspecto importante a ter presente é a descrição correta dos contatos elétricos. Um MWCNTs fisicamente conectado a um eletrodo metálico, somente terá a camada mais externa de carbono realmente conectada do ponto de vista elétrico. As camadas mais internas não estão conectadas ohmicamente, mas podem se comunicar por meio de efeito túnel, espalhamento difusivo e outros mecanismos. A baixas temperaturas e polarização esses mecanismos podem ser minimizados e as medições de condutância serão exclusivamente devido às propriedades da camada mais externa. Nestas condições, um MWCNTs se comportará como se fosse um SWCNT de diâmetro grande, com condução quase-balística, bloqueio de Coulomb e até interferência quântica nos estados circunferenciais, advindas do efeito Aharonov–Bohm [33]. Por outro lado, com alta polarização a injeção de elétrons nos contatos faz com que muitas camadas contribuam na condução com uma ou mais sub-bandas. Medições feitas a

temperatura ambiente, claramente indicam a contribuição de muitas camadas mesmo no limite de baixa polarização [34]. Um comportamento preciso de um determinado MWCNTs é difícil de generalizar devido aos diferentes tipos que estes podem experimentar. Modificando-os de diferentes formas seria possível aproveitar completamente as suas camadas de carbono internas. Uma destas maneiras pode ser atacando quimicamente as suas extremidades de forma tal que todas suas camadas fiquem expostas e assim um eletrodo metálico contataria cada uma delas, mesmo que seja com uma pequena área de contato. Alternativamente, feixes energéticos de elétrons ou átomos podem ser utilizados para introduzir defeitos e assim contatos elétricos entre as camadas [35]. Este objetivo também poderia conseguir-se através de dopagens substitucionais ou intersticiais por átomos de impureza como nitrogênio, boro e fósforo. Assim os MWCNTs seriam melhores condutores, devido à contribuição das camadas internas. Entretanto, com a introdução de dopantes teríamos a perda simultânea de cristalinidade, o que poderia degradar a sua condutividade introduzindo desordens por espalhamento, podendo assim exibir uma polarização e dependência com a temperatura não usuais [31].

2.4. Dopagem em Nanotubos de Carbono

A adição de átomos de outros elementos na estrutura cristalina de um material é chamada dopagem, enquanto que os átomos adicionados são chamados de impurezas (doadoras ou aceitadoras de elétrons). Esta é uma técnica bem estabelecida na tecnologia dos semicondutores, utilizada para aumentar a sua condutividade, porém, de forma controlada. A presença dos átomos de impureza introduz estados permitidos na banda de energia proibida ou buracos na banda de valência, alterando assim a posição do nível de Fermi. É neste contexto, que os nanotubos de carbono vêm sendo muito estudados nos anos recentes como candidatos para aplicações eletrônicas não-baseadas na tecnologia do silício ou na inserção destes nessa tecnologia. Porém, um controle otimizado de suas propriedades eletrônicas está ainda longe de ser alcançado. Uma das soluções propostas seria através da dopagem por átomos de impureza (átomos com um número diferente de elétrons de

valência) para assim introduzir estados adicionais na sua densidade de estados e consequentemente mudar as suas propriedades eletrônicas de uma forma controlada.

A morfologia única dos nanotubos de carbono é a peça fundamental para que existam muitas possíveis opções de abordagem na dopagem dos nanotubos e desta forma, de mudar as suas propriedades físicas e químicas. A figura 2.7 mostra as diferentes opções de dopagens nos nanotubos. Esta pode ser do tipo substitucional, onde os heteroátomos tomam o lugar do carbono na rede hexagonal do nanotubo, por intercalação ou exoédrica, quando há absorção dos átomos de impureza nas paredes externas dos tubos e do tipo endoédrica produto do preenchimento do interior dos tubos [5, 36].

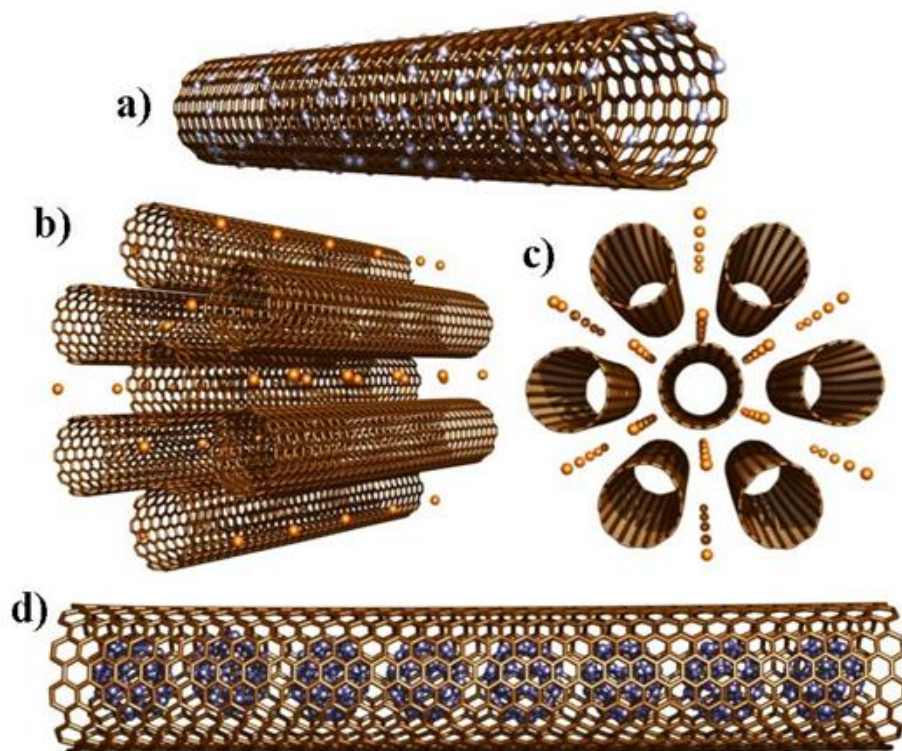


Figura 2.7. Diferentes formas de modificar quimicamente os nanotubos de carbono. (a) dopagem substitucional de SWCNT. (b), (c) vista lateral e frontal de intercalação ou dopagem exoédrica de átomos de impurezas em um feixe de nanotubos. (d) dopagem endoédrica, preenchimento de nanotubos de carbono com diferentes estruturas moleculares. Devemos notar que em (b) e (c) pode existir também funcionalização covalente.

Os elementos dopantes mais usados em nanotubos de carbono são o boro (B) e o nitrogênio (N), por terem somente um elétron a menos e um a mais que o carbono, respectivamente, incorporando buracos ou elétrons ao sistema. As propriedades eletrônicas das estruturas de carbono tipo *bulk* dopados [37, 38] com estes elementos diferem drasticamente das observadas nos nanotubos dopados, devido ao confinamento quântico e a curvatura dos cilindros que resultarão em novas propriedades, químicas, mecânicas e eletrônicas. Existem relatos na literatura de que a presença do boro permite o crescimento de nanotubos até 10 vezes mais compridos e de maior diâmetro comparados aos tubos não dopados [39]. Estes tubos também mostraram através de medidas por difração de elétrons uma preferência para o crescimento com quiralidade tipo “zigzag” [40].

A introdução do nitrogênio nos nanotubos de carbono pode dar origem a diferentes tipos de configurações estruturais e induzir defeitos regulares que mudam o comportamento químico dos tubos. A reatividade eletroquímica e porosidade de suas paredes aumenta melhorando assim a sua possível funcionalização com nanopartículas ou grupos químicos. Isso faz dos nanotubos dopados com nitrogênio componentes ideais em possíveis aplicações como sensores de resposta rápida [41] e dispositivos de emissão de campo [42]. Os átomos de N podem substituir os átomos de carbono para gerar assim um tubo semicondutor tipo *n* ou estes simplesmente podem remover um ou dois átomos de carbono de forma tal que os átomos de nitrogênios fiquem posicionados ao redor destas vacâncias. Então, estaremos na presença de uma estrutura tipo piridina [43] quando três átomos de nitrogênio formam um anel em torno de uma vacância de átomo de carbono ou de uma estrutura tipo porfirina, como mostrado recentemente [44, 45], caso se tenham quatro átomos de nitrogênio ao redor de duas vacâncias de carbono. Neste último caso, os autores mostraram que este tipo de configuração é energeticamente mais estável que a do tipo piridina. A presença dos átomos de nitrogênio induz desordem nos planos hexagonais das estruturas de carbono de tal forma que no caso dos MWCNTs isto se manifesta na formação de uma estrutura tipo bambu [46] formando compartimentos produto do fechamento de algumas camadas, muito diferente da observada nos MWCNTs puros que é

completamente oca. Nestes tubos chega a se alcançar concentrações de nitrogênio desde valores menores que 1 % atômico até 20 % [47]. Em SWCNT este tipo de estruturas não é observado, pois por serem tubos de paredes simples a formação de uma estrutura tipo bambu implicaria na interrupção do crescimento e o possível fechamento de suas pontas.

O elemento fósforo (P) é pouco estudado como dopante alternativo ao nitrogênio em nanotubos de carbono. O fósforo se localiza no terceiro período e na mesma família do nitrogênio na tabela periódica, portanto tem a distribuição de elétrons de valência ($3s^23p^3$) semelhante à do nitrogênio ($2s^22p^3$). Porém, além da similaridade nas estequiometrias de compostos como NH_3 e PH_3 , há pouca semelhança entre a química de N e P. Os principais fatores responsáveis pelas diferenças são aqueles mesmos fatores responsáveis pelas diferenças entre a química de C e de Si, ou seja, a pequena habilidade do elemento do terceiro período formar ligações múltiplas e a possibilidade de utilizar orbitais 3d [48]. Devido a menor eletronegatividade do P em relação às do nitrogênio e o do carbono, as suas ligações com o carbono são diferentes das ligações entre N-C. A preferência dos átomos de P pela coordenação tetraédrica, bem como hibridização com os seus orbitais d (sp^3d com geometria bipirâmide trigonal), favorecem um maior número de configuração de ligações do que o nitrogênio, sendo assim um bom candidato para formar estruturas do tipo CPx nos nanotubos de carbono. Um outro fator para o P induzir deformações mais pronunciadas no grafeno é o seu raio covalente (110,5 pm) significativamente maior do que o do nitrogênio (54,9 pm), favorecendo interligações mais fortes no plano basal do carbono e fazendo com que a ligação C-P fique fora do plano da rede de hexágonos do nanotubo.

Trabalhos teórico-experimentais recentes têm reportado a síntese de nanotubos de carbono dopados com fósforo e nitrogênio simultaneamente [49, 50]. Eles mostraram que tanto o P e o N podem coexistir como dopantes na estrutura, sendo a configuração PN a mais estável. A presença do P ou do PN na estrutura dos tubos cria estados localizados próximos ao nível de Fermi fazendo com que estes tubos sejam mais reativos e mais promissores em aplicações como sensores de gases. Também seriam bons candidatos a serem utilizados em reações de redução de oxigênio com maior atividade eletrocatalítica, apresentando maior resistência ao envenenamento por monóxido de carbono e mais estabilidade a longo tempo, mesmo quando comparado com os disponíveis comercialmente

ou similares baseadas em eletrodos de platina [51]. Os resultados obtidos por estes autores baseiam-se em análises feitas fundamentalmente por mapas de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS) e mapas de linha (*line scans*) por microscopia eletrônica de transmissão varredura (STEM do inglês) mostrando a possível presença do fósforo entre as paredes dos nanotubos. Outras análises feitas por EELS mostraram-se insuficientes para detectar a presença do fósforo numa quantidade suficiente para garantir a dopagem substitucional nos nanotubos. Os estudos teóricos foram limitados unicamente ao caso de dopagem simultânea por átomos de P e N, encontrando-se como configuração mais estável aquela na qual um átomo de N sempre está ligado ao P. Desta forma, o átomo de P fica fora do plano da rede hexagonal do nanotubo, pois a ligação C-C varia de 1,44 Å para 1,79 Å no P-C fazendo com que o diâmetro dos tubos aumente de 8,3 para 9,3 Å nos sítios onde se encontra o fósforo. Conseqüentemente, os ângulos entre as ligações variam de 119° no C-C-C para 96,54° no C-P-N e 96,71° em C-P-C, que correspondem a uma ligação tetragonal típica de uma hibridização sp^3 do P, muito próximas dos 98° na trifenilfosfina.

Outros autores [52] têm utilizado o fósforo como co-catalisador no crescimento de nanotubos de carbono pelo método de deposição química na fase de vapor (CVD), encontrando que o P se liga ao catalisador agindo como um redutor da atividade catalítica das nanopartículas propiciando assim a formação de um nanotubo de tipo compartimentalizado. Este trabalho será discutido com mais detalhe na seção de mecanismos de crescimento no capítulo de produção de nanotubos.