

Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Física
Bacharelado em Física

Samuel Fabrício de Luna

**Estrutura Eletrônica de
Nanotubos Híbridos $B_xC_yN_z$**

João Pessoa

2021

Samuel Fabrício de Luna

Estrutura Eletrônica de Nanotubos Híbridos $B_xC_yN_z$

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
Curso de Física, do Departamento de Física, do
Centro de Ciências Exatas e da Natureza, da
Universidade Federal da Paraíba, como requisito
para obtenção do título de Bacharel em Física.
Orientador: Sérgio André Fontes Azevedo

Universidade Federal da Paraíba - UFPB

Centro de Ciências Exatas e da Natureza - CCEN

Departamento de Física - DF

Orientador: Sérgio André Fontes Azevedo

João Pessoa

2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

L961e Luna, Samuel Fabricio de.
Estrutura Eletrônica de Nanotubos Híbridos BxCyNz /
Samuel Fabricio de Luna. - João Pessoa, 2021.
39 f. : il.

Orientação: Sérgio André Fontes Azevedo.
TCC (Graduação) - UFPB/CCEN.

1. Física. 2. Aproximação de Born-Oppenheimer. 3.
Estrutura de bandas. 4. Nanotubos de Carbono. I.
Azevedo, Sérgio André Fontes. II. Título.

UFPB/CCEN

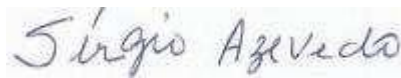
CDU 53 (043.2)

Samuel Fabrício de Luna

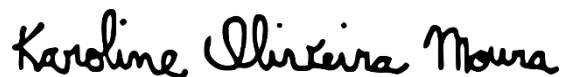
Estrutura Eletrônica de Nanotubos Híbridos $B_xC_yN_z$

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
Curso de Física, do Departamento de Física, do
Centro de Ciências Exatas e da Natureza, da
Universidade Federal da Paraíba, como requisito
para obtenção do título de Bacharel em Física.
Orientador: Sérgio André Fontes Azevedo

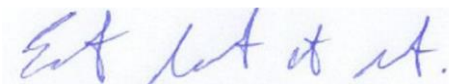
Trabalho aprovado em 19/11/2021.



Prof. Doutor Sérgio André Fontes Azevedo
Orientador
(UFPB/CCEN/DF)



Profa. Doutora Karoline Oliveira Moura
Membro Interno
(UFPB/CCEN/DF)



Prof. Doutor Edmundo Marinho do Monte
Membro Interno
(UFPB/CCEN/DF)

À minha família.

Agradecimentos

Ao senhor Deus pelo dom da vida, pelas oportunidades dadas ao longo destes 4 anos, pelas coisas materiais e imateriais dadas e retiradas, por me dar forças.

Aos meus pais, Severino e Maria José, por trabalharem incansavelmente para que eu tivesse a oportunidade de estudar, pelo incentivo a continuar sempre.

Aos meus irmãos, Saulo e Mariane, pelos momentos de descontração.

À minha namorada, Yasmin, por estar ao meu lado nos momentos fáceis e difíceis, por me incentivar nas escolhas que fiz durante esta trajetória.

Ao meu orientador, Sérgio, pela recepção no grupo de pesquisa, por me acolher como aluno de PIBIC, por me orientar neste trabalho.

Aos alunos da pós-graduação que conheci neste grupo, por nunca negarem ajuda, por me recepcionarem tão bem.

A todos os professores que me ajudaram na formação, pelo conhecimento dado.

Aos amigos que fiz durante o curso, por ajudarem a levar esta difícil tarefa à frente, em especial a João Francisco, que me ajudou constantemente com conhecimentos de computação.

Ao CNPq, pelo incentivo financeiro.

*“Em tudo dai graças;
porque esta é a vontade de Deus
em Cristo Jesus para convosco”
(Bíblia Sagrada, Tessalonicenses 5:18)*

Resumo

O trabalho em questão dedicou-se a estudar alguns Nanotubos de carbono, mais em específico, nanotubos que, propositalmente são dopados (são colocadas impurezas), e estas são átomos de Boro e Nitrogênio. O objetivo de colocar estas impurezas é justamente ver como as propriedades destes nanotubos irão mudar.

Para realizar as dopagens e verificar estas mudanças, foram utilizados programas computacionais, e estes foram o Jmol e o SIESTA, os quais foram essenciais para a obtenção de dados. O Jmol foi importante para a dopagem dos Nanotubos, já que, tínhamos os modelos de nanotubos de carbono prontos, mas queríamos introduzir impurezas com o intuito de modificá-los ao nosso objetivo, de modo a inserir átomos de Boro e Nitrogênio, construindo pequenas ilhas dentro destes nanotubos com estes átomos.

Após realizar esta aplicação de impurezas, apresentamos a nossa estrutura ao programa SIESTA, onde os nanotubos eram submetidos a processos descritos por teorias consistentes na física, como por exemplo, a teoria do funcional da densidade e, após um longo período, a depender do cálculo que estávamos submetendo e da complexidade da estrutura em questão, obtemos os resultados.

Após a obtenção dos resultados, partimos para a interpretação física dos dados, o que eles significavam e o que nos diziam acerca das propriedades eletrônicas destes nanotubos. Percebemos que a dopagem influencia de fato na estrutura de bandas dos nanotubos, porém não há uma relação clara de correspondência entre a variação do tamanho da ilha e o raio destas nanoestruturas.

Palavras-chave: Aproximação de Born-Oppenheimer. Estrutura de bandas. Nanotubos de Carbono.

Abstract

The work in question was dedicated to study some carbon nanotubes, more specifically, those that are purposely doped, which means that impurities are placed, and these are Boron and Nitrogen atoms. The purpose of placing these impurities is just to see how the properties of these nanotubes will change.

To perform the dopings and verify these changes, computational programs were used, and these were Jmol and SIESTA, which were essential for data obtaining. Jmol was important for the doping of the tubes, since we had the carbon nanotube models ready, but we wanted to introduce impurities in order to modify them to our objective, in order to insert boron and nitrogen atoms, building small islands inside these nanotubes with these atoms.

After performing this application of impurities, we present our structure to the SIESTA program, where the nanotubes were subjected to processes described by consistent theories in physics, such as the Density Functional Theory, which will be described later, and after a long period, depending on the calculation we are submitting and the complexity of the structure in mention, we get the results.

After obtaining the results, we proceeded to the interpretation of the data, what they meant and what they told us about the electronic properties of these nanotubes. We realize that doping indeed influences the band structure of the nanotubes, although there is not a clear corresponding relation between the island size and the radius of these nanostructures.

Keywords: Band structure. Born-Oppenheimer Approximation. Carbon Nanotubes.

Lista de ilustrações

Figura 1 – ENIAC (Electronic Numerical Integrator and Computer) [2]	11
Figura 2 – Circuito Integrado [3]	12
Figura 3 – Vetores de Rede e Vetor Quiral [6]	22
Figura 4 – (a) folha de grafeno, (b) e (c) moldando a folha e (d) nanotubo de carbono [8]	22
Figura 5 – (a) folha de grafeno, (b) SWCNT, (c) e (d) MWCNTs [9]	23
Figura 6 – Estrutura eletrônica [11]	24
Figura 7 – Nanotubos de Carbono Dopados com Boro e Nitrogênio Fonte : Autor através do Jmol	27
Figura 8 – Diâmetros de 2 Nanotubos estudados Fonte : Autor através do Jmol	28
Figura 9 – Estrutura de Bandas dos Nanotubos (6,0) Fonte : Autor	29
Figura 10 – Estrutura de Bandas dos Nanotubos (7,0) Fonte : Autor	30
Figura 11 – Estrutura de Bandas dos Nanotubos (8,0) Fonte : Autor	31
Figura 12 – Estrutura de Bandas dos Nanotubos (9,0) Fonte : Autor	32
Figura 13 – Estrutura de Bandas dos Nanotubos (10,0) Fonte : Autor	33
Figura 14 – Estrutura de Bandas dos Nanotubos (11,0) Fonte : Autor	34
Figura 15 – Estrutura de Bandas dos Nanotubos (12,0) Fonte : Autor	35

Lista de símbolos

Γ	Ponto central da Zona de Brillouin
Σ	Somatório
ψ	Função de Onda contendo apenas coordenadas do Elétron ou Próton
Ψ	Função de Onda Total do Átomo
∂	Derivada parcial
∇	Divergente
∇^2	Laplaciano
μ	Micro, corresponde a 10^{-6}
θ	Ângulo de abertura dos nanotubos
$\text{\AA}$	Ångström, unidade de medida correspondente a 10^{-10}m
K	Representa a temperatura em Kelvin
eV	Energia em Elétron-Volt

Sumário

1	INTRODUÇÃO	11
I	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	14
2	BASE TEÓRICA	15
2.1	A Equação de Schrödinger	15
2.2	A Aproximação de Born-Oppenheimer	16
2.3	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	18
2.4	Os Programas SIESTA e Jmol	19
2.5	Nanotubos de Carbono	20
2.6	Estrutura de Bandas	23
II	ANÁLISE DOS DADOS : DISCUSSÃO E CONCLUSÃO	26
3	ESTRUTURA DE BANDAS DOS NANOTUBOS HÍBRIDOS	27
3.1	Nanotubos e o Processo de Dopagem	27
3.2	Estrutura de Bandas	28
4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	36

1 Introdução

A mecânica quântica surgiu no começo do século passado com o estudo da radiação emitida por corpos negros[1], e com ela, além de mistérios e resultados nada esperados, contraintuitivos, até mesmo considerados bizarros, nos foi trazido também um avanço na tecnologia. Com a ajuda da mecânica quântica, hoje podemos trabalhar com dispositivos eletrônicos mais sofisticados, como, por exemplo, diodos e transistores, dispositivos essenciais para a elaboração de circuitos complexos e de grande utilidade para a sociedade atual.

Ademais, com o avanço da tecnologia, os nanomateriais têm estado presente de forma mais frequente, que por sua escala nanométrica, têm propriedades extremamente úteis que se mostram presentes. Estes materiais são muito importantes na construção de nanocircuitos, como os nanotubos de carbono.

A tecnologia computacional começou com computadores enormes, como o ENIAC, exibido na Figura 1. Sendo pouco acessíveis às pessoas comuns e utilizados apenas pelo governo com interesses políticos devido ao seu tamanho e custo, o primeiro computador não era chamativo para o público. Mas o tempo foi passando e os computadores foram diminuindo de tamanho, até hoje, quando podemos ter um dentro da nossa casa, como um notebook ou um celular.

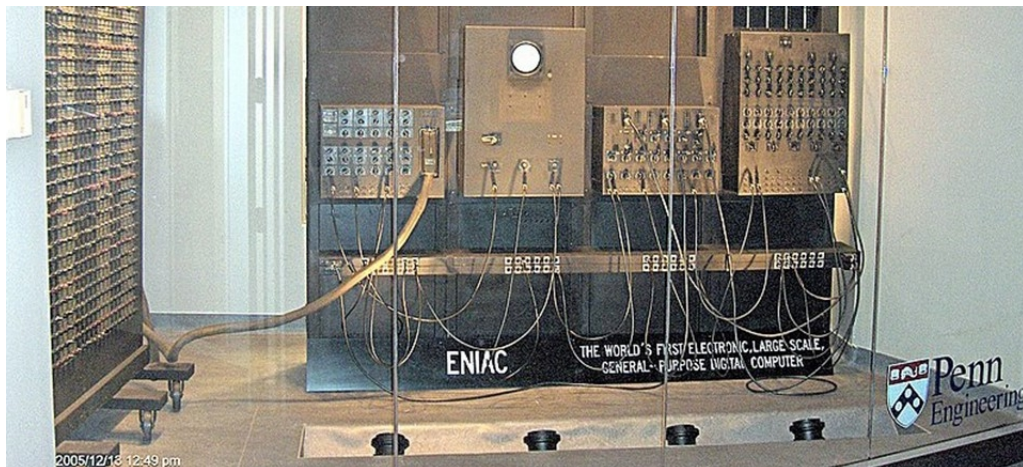


Figura 1 – ENIAC (Electronic Numerical Integrator and Computer)
[2]

Uma das razões que motivou as pessoas a aumentar a compatibilidade dos computadores cada vez mais com certeza foi a econômica, visto que empresários viram naquilo um motivo para ganhar dinheiro. Por outro lado, a comunidade científica da área também se interessou em diminuir o tamanho dos componentes necessários como forma de progredir neste setor da Física.

Um destes grandes momentos de progressão foi quando as válvulas foram substituídas por transistores. Um componente que era essencial para o funcionamento dos computadores, visto que controlava a passagem de corrente pelo circuito, fazendo o que o comandante do

computador ordenava, e tinha um tamanho enorme, agora seria substituído por seu sucessor, de tamanho completamente desprezível se comparado ao seu antecessor, além de diversas outras vantagens, como um menor custo, menor preço e maior durabilidade.

A partir daí a nanotecnologia começou. A invenção dos transistores e amplificadores operacionais modernos revolucionou o jeito com que eram feitos os circuitos e passaram-se a construir o que hoje chamamos de 'chips', que nada mais são que os circuitos feitos antigamente, porém em tamanhos incomparavelmente menores.

Os circuitos integrados ('chips') são a base para qualquer material eletrônico utilizado hoje, fazendo tudo o que era feito há aproximadamente 60 anos, porém em escalas bem menores. A advinda dos chips nos levou à nanotecnologia, que é a construção dos circuitos em escala nanométrica, assim como o exibido na Figura 2.

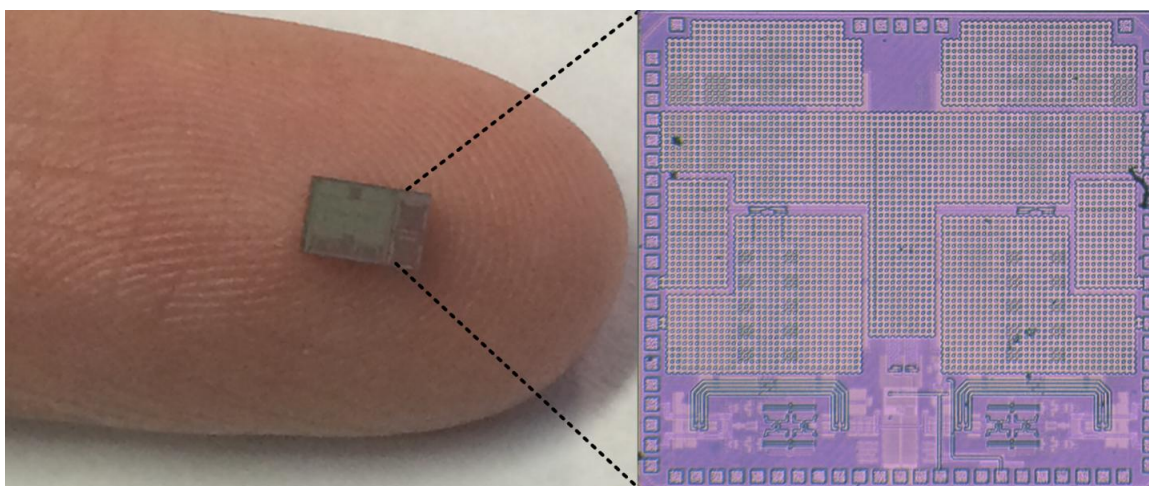


Figura 2 – Circuito Integrado
[3]

Para a construção de tais eletrônicos, são necessárias nanoestruturas, peças extremamente fundamentais para o funcionamento da tecnologia hoje em dia. Os nanotubos de carbono são responsáveis por fazer a corrente ser conduzida nestes circuitos nanométricos que, além de sua vantagem em questão de compatibilidade, dado seu tamanho extremamente reduzido, ainda temos a vantagem na condução de corrente, visto que os nanotubos de carbono conduzem corrente cerca de 1000 vezes mais eficiente que um fio de cobre convencional, utilizados para a construção de circuitos de tamanho comum.

A nanotecnologia está presente em muitas coisas que utilizamos hoje em dia graças ao avanço da Física, como celulares e notebooks, porém também é amplamente utilizada em outras áreas da ciência, como a medicina, onde nanopartículas são utilizadas para acompanhamento, diagnóstico e tratamento de doenças. Ainda que poucos sejam os estudos e investimentos nesta área, a nanotecnologia na medicina já avançou bastante em se tratando de detecção de doenças e sua prevenção.

Na engenharia, a nanotecnologia também é almejada e utilizada pois os nanomateriais

são de extrema utilidade, além do aumento da durabilidade dos equipamentos. Por exemplo, os nanotubos de carbono, mencionados anteriormente, além de suas propriedades eletrônicas, como a eficiência na condutividade de corrente, têm também propriedades mecânicas, como elasticidade e resistência extremamente elevadas. Para se ter uma ideia, um nanotubo de carbono é cerca de 120 vezes mais resistente que o aço e 30 vezes mais forte que o Kevlar, o qual é utilizado na confecção de coletes à prova de balas.

Nas energias renováveis, por exemplo, a nanotecnologia é amplamente utilizada. Recentemente, um estudo realizado pela Universidade de Kyoto [4] possibilitou dobrar a conservação de carga captada por placas solares, além é claro do reduzido tamanho das estruturas utilizadas, visto que tudo foi feito com a utilização de nanomateriais.

São muitos os exemplos de aplicações da nanotecnologia, que se mostra ser a escala que está sendo utilizada majoritariamente e que será utilizada ainda mais no futuro, novamente devido ao seu tamanho e vantagens obtidas com a diminuição da escala utilizada na confecção destes materiais.

Como vimos, os nanotubos de carbono são demasiadamente utilizados quando estamos tratando de nanotecnologia. Devido ao seu alto teor de aplicabilidade, os escolhemos como foco deste estudo, porém fazendo pequenas mudanças em sua estrutura para ver como se comportariam diante destas mudanças.

Os Nanotubos de Carbono utilizados foram dopados com Boro e Nitrogênio, afim de observar as alterações em suas estruturas de bandas, que são a base teórica para analisar e estudar sobre suas propriedades em se tratando de conduzir corrente elétrica.

A escolha de Boro e Nitrogênio e o porquê destas propriedades serem alteradas serão verificadas e explicadas ao longo deste trabalho, como veremos a seguir.

Parte I

Procedimientos Metodológicos

2 Base Teórica

2.1 A Equação de Schrödinger

Na mecânica quântica, a equação de Schrödinger é a responsável por nos informar acerca da mudança que um sistema físico sofrerá com o tempo. Consiste numa equação diferencial parcial de segunda ordem que envolve a função de onda Ψ , que, sozinha, não nos diz coisa útil, porém, a partir dela, conseguimos todas as informações do sistema quântico permitidas pelo princípio da incerteza, ou seja, com todas as limitações impostas pela natureza através da mecânica quântica. A equação de Schrödinger é a seguinte:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Que quer nos dizer que, ao aplicarmos o operador Hamiltoniano à função de onda Ψ , encontraremos o valor esperado para a energia da partícula que é descrita pela Ψ . Agora, explicitando H e E em seus operadores, temos a equação de Schrödinger propriamente dita :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} \quad (2.2)$$

Onde o termo $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$ é o operador Hamiltoniano do sistema, sendo $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ a parte cinética, e $V(\vec{r})$ o potencial. Este Hamiltoniano irá variar para cada sistema físico, a depender do seu potencial $V(\vec{r})$.

A equação que acabou de ser apresentada, a depender do seu potencial, pode ser resolvida analiticamente sem grandes problemas, visto que estamos tratando apenas de uma partícula sujeita a um potencial $V(\vec{r})$.

A função de onda $\Psi(\vec{r},t)$ tem dependência da posição da partícula e tem um termo de propagação temporal, que mostra sua evolução através do tempo. A função de onda é complexa, o que não dá a ela uma característica física observável. Uma grandeza imaginária não pode ser medida por qualquer instrumento físico real. As funções de onda são instrumentos de cálculo que têm significado apenas no contexto da teoria de Schrödinger, da qual elas fazem parte, o que não significa que as funções de onda não tenham interesse físico.

A partícula em questão e a função de onda se relacionam através da densidade de probabilidade $P(\vec{r},t)$, que é a probabilidade por unidade de comprimento de se encontrar a partícula na vizinhança da coordenada r em um instante t . A densidade de probabilidade é:

$$P(\vec{r},t) = \Psi(\vec{r},t)^*\Psi(\vec{r},t) = |\Psi(\vec{r},t)|^2 \quad (2.3)$$

Onde $\Psi(\vec{r}, t)^*$ é o complexo conjugado de $\Psi(\vec{r}, t)$.

Agora, voltando à equação de Schrödinger, vale ressaltar que a (2.2) foi escrita para apenas uma partícula. Ao escrever a equação para o átomo de hidrogênio, quando consideramos apenas 2 partículas (o próton e o elétron) e a interação coulombiana entre elas, o nível de complicação da equação sobe consideravelmente, porém ainda é possível resolvê-la analiticamente. Para muitos átomos, que conseqüentemente trazem muitos elétrons, prótons e nêutrons, a solução analítica fica impossível, sendo necessário a introdução de aproximações e métodos computacionais. Uma destas é a aproximação de Born-Oppenheimer, que introduziremos a seguir.

2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

Como dito anteriormente, a equação (2.2) foi escrita para apenas uma partícula, o que, a depender do potencial $V(\vec{r})$, torna fácil a sua resolução. Porém, a equação de Schrödinger não possui solução analítica para sistemas com muitas moléculas, e para tornar sua solução possível, é necessário a introdução de aproximações. A aproximação de Born-Oppenheimer é uma divisão do Hamiltoniano do sistema, distinguindo o movimento da parte nuclear da parte eletrônica. Para isso, ao invés de resolver a equação para o sistema completo, resolvemos apenas para todos os elétrons considerando os núcleos estacionários. Ao resolver a parte eletrônica, passamos então para a parte do núcleo.

Para demonstrar a aproximação de Born-Oppenheimer, vamos considerar a equação (2.1) para os núcleos e os elétrons:

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) \quad (2.4)$$

Onde as coordenadas $\vec{R}$ referem-se aos núcleos e $\vec{r}$ aos elétrons.

O Hamiltoniano, como explicado no tópico 2.1, possui uma parte correspondente à energia cinética e outra relacionada ao potencial de interação entre os corpos. Como temos núcleos e elétrons, teremos 3 tipos de potenciais para descrever as interações, sendo elas:

- V_{NN} : que irá descrever as interações entre os núcleos;
- V_{Ne} : que irá descrever as interações entre os núcleos e os elétrons;
- V_{ee} : que irá descrever as interações entre os elétrons.

Ademais, para as energias cinéticas, teremos:

- T_N : energia cinética dos núcleos;

- T_e : energia cinética dos elétrons.

As expressões para cada termo ficarão o seguinte :

$$T_N = - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2M_i} \rightarrow \text{Energia Cinética dos Núcleos} \quad (2.5)$$

$$T_e = - \sum_k \frac{\nabla_k^2}{2M_k} \rightarrow \text{Energia Cinética dos Elétons} \quad (2.6)$$

$$V_{NN} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \rightarrow \text{Energia de Interação Coulombiana Núcleo-Núcleo} \quad (2.7)$$

$$V_{Ne} = - \sum_k \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_k|} \rightarrow \text{Energia de Interação Coulombiana Núcleo-Elétron} \quad (2.8)$$

$$V_{ee} = \sum_k \sum_{l>k} \frac{1}{|\vec{r}_k - \vec{r}_l|} \rightarrow \text{Energia de Interação Coulombiana Elétron-Elétron} \quad (2.9)$$

Até agora nós tratamos do problema real, considerando todas as energias e interações. A primeira aproximação virá agora, quando iremos considerar a função de onda total Ψ como um produto entre duas funções de onda ψ , onde uma descreverá o movimento dos elétrons, e a outra descreverá o movimento dos núcleos. Então, ficamos com o seguinte:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \psi_N(\vec{R}) \quad (2.10)$$

Agora, vamos substituir as equações (2.5), (2.6), (2.7), (2.8), (2.9) e (2.10) na equação (2.4) :

$$(T_N + T_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee}) \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \psi_N(\vec{R}) = E \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \psi_N(\vec{R}) \quad (2.11)$$

Consideraremos uma segunda aproximação, conhecida como aproximação adiabática, que será a não atuação do operador de energia cinética do núcleo na função de onda que descreve o movimento dos elétrons. Como a massa dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons, iremos considerar o termo $T_N \psi_e(\vec{r}; \vec{R})$ desprezível. Então, a aproximação será a seguinte:

$$T_N \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \psi_N(\vec{R}) \approx \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) T_N \psi_N(\vec{R}) \quad (2.12)$$

Isto posto, vamos seguir com a manipulação da equação (2.11):

$$\psi_e(\vec{r}; \vec{R}) T_N \psi_N(\vec{R}) + (T_e \psi_e(\vec{r}; \vec{R})) \psi_N + (V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee}) \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \psi_N(\vec{R}) = E \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \psi_N(\vec{R}) \quad (2.13)$$

A partir daqui iremos suprimir a dependência das funções de onda para uma melhor visualização. Agora, vamos dividir a equação por $\psi_e \psi_N$ e reorganizar os termos:

$$\frac{1}{\psi_e} T_e \psi_e + (V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee}) = E - \frac{1}{\psi_N} T_N \psi_N \quad (2.14)$$

Como dito anteriormente, nós fixamos valores de $\vec{R}$ para os núcleos permanecerem estacionários, e com o método de separação de variáveis para solução de equações diferenciais parciais, chegamos a duas equações com dependências funcionais distintas que, para obedecerem à igualdade da equação (2.14), necessitam ser iguais a uma constante, esta constante será $E(R)$, que representa o potencial para o movimento nuclear. Haverá uma equação para elétrons, o lado esquerdo da equação (2.14), e uma para os núcleos, que é o lado direito da equação (2.14). Ficamos com o seguinte:

$$(T_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee}) \psi_e = E(R) \psi_e \rightarrow \text{Equação para os Elétrons} \quad (2.15)$$

$$[T_N + E(R)] \psi_N = E \psi_N \rightarrow \text{Equação para os Núcleos} \quad (2.16)$$

Com a aproximação de Born-Oppenheimer, conseguimos através da equação (2.15) soluções para funções de onda de muitos elétrons na presença de núcleos atômicos e outros elétrons. Ainda, suas respectivas energias. É uma aproximação bastante consistente e que traz bons resultados.

Na equação (2.16), o termo $E(R)$ se parece muito com o termo de energia potencial da equação de Schrödinger, mas não é, visto que está relacionada com a energia dos elétrons. Porém, somos levados a pensar que os núcleos estão se movendo influenciados por um potencial efetivo, e este potencial chama-se Superfície de Energia Potencial. A solução da equação (2.16) nos fornecerá os níveis de energia para vibrações e rotações moleculares, que são resultados extremamente importantes quando estivermos tratando de outros assuntos, como espectroscopia, porém não serão o foco do atual estudo.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade (sigla em inglês DFT) é uma aproximação auto-consistente utilizada em cálculos de primeiros princípios com o intuito de exibir a estrutura eletrônica dos materiais na Física do Estado Sólido. Estes cálculos de estrutura eletrônica são

feitos com base na Mecânica Quântica, utilizando-se da Equação de Schrödinger. Porém, ela só tem solução exata para sistemas simples, então, para problemas mais complexos, devemos fazer certas aproximações. Algumas delas são:

- Potencial de Hartree: a interação elétron-elétron é aproximada através de um Potencial de Coulomb, após considerarmos os elétrons fixos;
- Aproximação de Hartree-Fock: aqui, além de considerarmos o potencial de Hartree, consideramos o ‘spin’ dos elétrons, ainda, levando em conta a interação entre eles;
- Pseudopotenciais ou Potencial Efetivo: adiciona ao potencial dos elétrons o potencial da rede cristalina e um termo de repulsão, para simular o princípio de Pauli;

A DFT é estabelecida a partir do Teorema de Hohenberg & Kohn, que diz que toda a informação que pode ser obtida da função de onda está contida na densidade eletrônica. Então, sabendo a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema com muitos elétrons nos permite deduzir o potencial externo onde os elétrons estão inseridos.

A Teoria do Funcional da Densidade é principalmente utilizada para estudar a estrutura eletrônica do estado fundamental de sistemas com muitos corpos. A partir dela as propriedades de um sistema com N elétrons, sendo N um número grande, podem ser determinadas utilizando-se de funcionais (funções de outras funções), que, neste caso, é a densidade eletrônica.

2.4 Os Programas SIESTA e Jmol

O SIESTA (Spanish Initiative for Eletronic Simulations with Thousands of Atoms) é um código computacional muito utilizado pelos físicos que estudam a Física do Estado Sólido para cálculos de primeiros princípios em estruturas eletrônicas e simular dinâmicas moleculares dos sólidos, estruturas e moléculas de seu interesse.

Além de utilizar de algumas teorias autoconsistentes na física, como a DFT e o Pseudo-potencial, explicados de forma breve anteriormente, o SIESTA também fornece outros dados do sistema caso o programador solicite, como:

- Funções de Onda;
- Autovalores das funções de onda;
- Densidade de Estados;
- Dentre outros.

O SIESTA funciona quando colocamos um arquivo de entrada (arquivo em formato .fdf), em que nele nós inserimos nossa estrutura descrita através das coordenadas dos átomos e condições a que ela deve ser submetida, como campos elétricos e/ou magnéticos externos, forças externas, dentre outras. Os dados que estamos solicitando também podem ser controlados a nosso desejo, pois, para poupar tempo de cálculo e custo computacional, podemos pedir que ele nos dê apenas as informações que desejamos, deixando de lado algumas que não seriam úteis para o objetivo fim.

Dados os resultados obtidos através dos cálculos computacionais, basta analisá-los e interpretá-los.

Com o Jmol, nós podemos realizar manipulações a nível atômico, modificando a composição dos nanotubos ao substituir átomos de Carbono por átomos de Boro e Nitrogênio. O intuito desta codopagem é justamente o objetivo do trabalho: verificar a variação nas estruturas de bandas.

2.5 Nanotubos de Carbono

O carbono, pertencente ao grupo 14 (antiga família 4A) da tabela periódica, é um elemento deveras notável, tanto por sua versatilidade, quanto por suas propriedades químicas e físicas. Dependendo da forma que o carbono esteja interagindo com outros dele, podemos encontrar um material extremamente frágil (grafite, por exemplo), como também um extremamente resistente (grafeno, por exemplo).

Este átomo possui 4 elétrons na camada $n=2$, o que faz com que eles possam se organizar de maneiras divergentes, afim de formar ligações covalentes, o que nos leva a 3 tipos de hibridizações: sp^3 , sp^2 e sp , que correspondem justamente ao preenchimento dos orbitais s e p pelos elétrons. São estas hibridizações que nos levarão às diferentes estruturas de carbono.

As formas alotrópicas do carbono são:

- Grafite: é bastante utilizado no cotidiano, principalmente por estudantes, riscando suas folhas nos cadernos. A estrutura cristalina do grafite consiste numa superposição de grafenos, sendo "folhas" compostas apenas de átomos de carbono, com espessura de apenas 1 átomo. O grafite é extremamente rígido no plano (sendo justamente o grafeno), porém a superposição dessas folhas torna o material bastante frágil, pois elas podem deslizar uma sobre as outras.
- Fulereo: são moléculas esféricas de carbono, formadas por pentágonos, hexágonos e possivelmente heptágonos de carbono em sua superfície. O exemplo mais famoso é o Fulereo C_{60} , que se parece com uma bola de futebol, tendo cerca de 7Å de diâmetro.

- Diamante: cada átomo de carbono forma fortes ligações simples com outros 4 átomos de carbono. É um exemplo de ligação sp^3 , pois os orbitais s , p_x , p_y e p_z são preenchidos, formando esta estrutura considerada mais dura da natureza, já que tem fortes ligações σ .
- Nanotubos: são tubos de diâmetro nanométrico moldados a partir do grafeno, invisíveis a olho nu, necessário a utilização de microscópios eletrônicos para sua visualização. São estruturas interessantíssimas, pois suas propriedades (sejam elétricas, mecânicas, térmicas ou ópticas) variam consideravelmente apenas com a forma que o grafeno é dobrado, alvo de estudos desde sua descoberta até hoje, e prometendo revolucionar a forma com que fazemos tecnologia.

Os nanotubos de carbono (sigla em inglês CNTs) foram descobertos (também pode-se dizer inventados) em 1991 por um físico chamado Sumio Iijima [5], inspirado pela descoberta do fulereno, e deu este nome intuitivamente por seu formato parecer um canudo, ou um tubo. Estas estruturas são cilíndricas e possuem diâmetros da ordem de menos de 1 nm, e comprimento da ordem de μm .

Os nanotubos podem ser divididos em duas classes :

- Nanotubos de parede única (SWNT, que vem do inglês, "single-wall nanotube"), que são formados por apenas uma camada de grafite;
- Nanotubos de múltiplas paredes (MWNT, que vem do inglês, "multi-walls nanotube"), que são formados por várias camadas de grafite, enroladas em cilindros concêntricos.

Os nanotubos que iremos focar serão os SWNT, visto que se fôssemos estudar os MWNT, teríamos modificações pouco previsíveis nos dados, pois como estamos estudando estruturas nanométricas, a função de onda do conjunto seria extremamente modificada com a adição de mais átomos próximos uns dos outros, o que consequentemente alteraria a escala dos resultados. Para simplificar, os SWNT nos mostrarão esta modificação na energia e na estrutura de bandas de maneira mais direta.

Os nanotubos são feitos da maneira exibida na Figura 3, tomando uma folha de grafite, nós escolhemos um ponto e, a partir dele, temos 2 vetores chamados "Vetores de Rede", que irão por si só definir qual será o formato do nanotubo que se pretende construir. O vetor resultante da soma desses 2 Vetores de Rede é chamado de Vetor Quiral, e ele aponta na direção que iremos enrolar a folha de grafite para obtermos o nosso nanotubo. O Vetor Quiral $\vec{C}_h$ tem a seguinte forma :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.17)$$

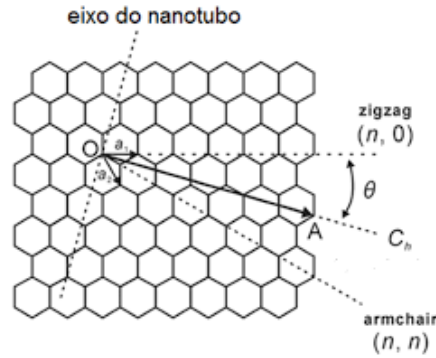


Figura 3 – Vetores de Rede e Vetor Quiral
[6]

Onde n e m são os coeficientes de Hamada, características que diferenciam os nanotubos, sendo eles classificados como "Nanotubo (n,m) ", e para cada valor de n e m , os nanotubos apresentam diferentes propriedades óticas, mecânicas, eletrônicas, dentre outras. Há também algumas terminologias para classificar os nanotubos, sendo eles "zigzag" quando tivermos $(n,0)$, pois sua borda tem um formato característico parecido com uma linha em zigzag, se o ele for (n,n) , dizemos que ele é um nanotubo "armchair", que, novamente, leva este nome por sua borda ter um formato próprio. Demais nanotubos, em que $n \neq m$, mas sempre com $m < n$, são chamados nanotubos quirais.

O ângulo quiral θ , o ângulo de abertura dos nanotubos, é baseado apenas em seus coeficientes [7] sendo dado pela seguinte equação:

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{m\sqrt{3}}{2n+m} \right), 0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ \quad (2.18)$$

Nosso objetivo ao estudar os nanotubos de carbono foi verificar a estabilidade destas estruturas (estudar a energia de formação) e o comportamento da estrutura de bandas quando adicionamos átomos de Boro e Nitrogênio à sua composição, e verificar como estes fatores variam quando aumentamos o raio destes nanotubos.

Para moldar um nanotubo, precisamos apenas unir as duas extremidades de uma folha de grafeno finita, formando um cilindro, assim como mostrado na Figura 4.

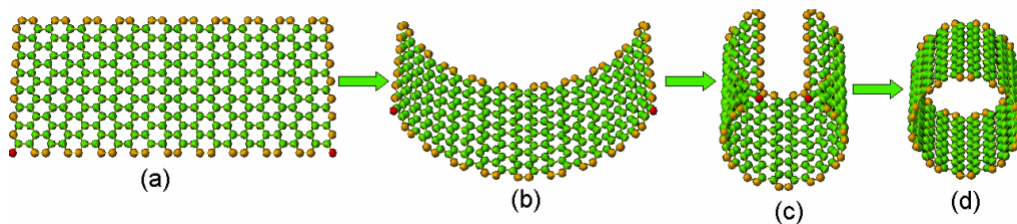


Figura 4 – (a) folha de grafeno, (b) e (c) moldando a folha e (d) nanotubo de carbono
[8]

Neste caso, estamos falando dos Nanotubos de Carbono de Parede Única (Single Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs), apenas um nanotubo de carbono. Também existem os Nanotubos de Carbono de Múltiplas Paredes (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs), formados por várias camadas de grafeno (grafite), enroladas em cilindros concêntricos, assim como exibido na Figura 5.

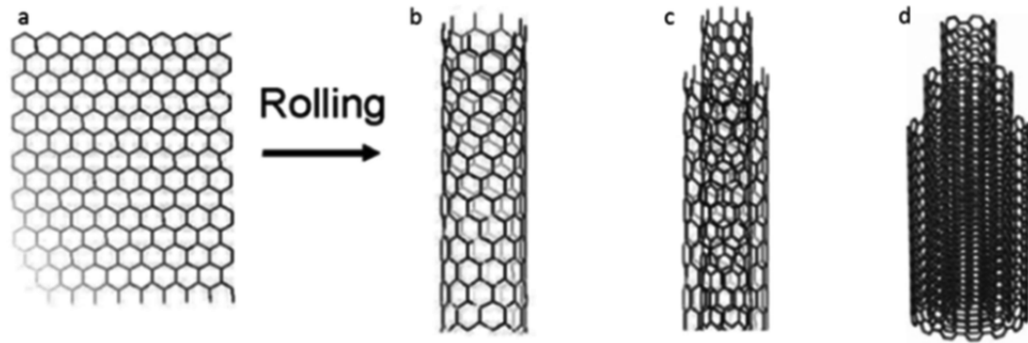


Figura 5 – (a) folha de grafeno, (b) SWCNT, (c) e (d) MWCNTs
[9]

2.6 Estrutura de Bandas

É verdade que todos nós sabemos que alguns materiais conduzem a eletricidade melhor do que outros. Por exemplo, se uma pessoa pensa em montar um circuito, caso ela tenha algum conhecimento ou experiência na área, irá pegar fios de cobre para conduzir a eletricidade por este circuito (não só porque é barato, mas também por o cobre ser um ótimo condutor) e não um pedaço de madeira ou um elástico. Por quê? A resposta para essa pergunta está na estrutura de bandas dos materiais.

A corrente num fio nada mais é do que a movimentação de elétrons por este material, mas o que faz os elétrons se movimentarem através dele é a facilidade que eles têm de sair das camadas de energia mais baixas (mais próximas ao núcleo) e irem às mais distantes, rompendo a ligação com os átomos e se movimentando pelo sólido.

Estas camadas de energia são o que chamamos "bandas de energia", e elas são preenchidas da mais baixa (mais próxima do núcleo) até a mais alta (a banda de valência), o último estado em que os elétrons estão ligados ao núcleo, também é o estado em que os elétrons estão "dispostos" a deixar o átomo e seguir caminho livremente pelo sólido.

O que diferencia um isolante de um semicondutor e de um condutor é justamente sua estrutura de bandas, mais precisamente a distância energética da banda de valência até a banda de condução. Esta é a junção dos estados possíveis que o elétron poderá ocupar caso venha algum agente externo e forneça energia para tal, porém, inicialmente, elas não estão ocupadas por cargas, estando ali apenas para nos direcionar acerca de quanta energia o agente deve fornecer para que o elétron salte de nível.

A banda de valência e a banda de condução distinguem-se através da Energia de Fermi E_F , sendo a energia do nível ocupado mais energético à temperatura do zero absoluto ($0K$) [10]. É uma medida teórica que serve como norte para saber se aquele material é um isolante, semicondutor ou um condutor. Em isolantes, além de existir uma diferença energética imensa da banda de valência à banda de condução, a banda de valência estará sempre preenchida por elétrons.

A distância energética entre as bandas acima citada é chamada "Gap", e é esta medida que diferencia os tipos de materiais em isolantes, semicondutores ou condutores. Um isolante tem um Gap muito alto, sendo necessária muita energia fornecida para que o elétron saia da banda de valência e passe para a banda de condução, o que torna inviável e inútil a utilização destes materiais com fim de condução de corrente.

Sólidos isolantes possuem um Gap extremamente alto, o que não impossibilita a condução de corrente por eles, porém a energia a ser fornecida é muito alta para que esta corrente de fato aconteça. Materiais que consideramos isolantes, como borracha, madeira e cerâmica, são de fato isolantes, porém, com a quantidade certa de energia fornecida, pode acontecer condução de corrente sobre eles.

Materiais semicondutores possuem Gap pequeno, essenciais em circuitos por serem muito úteis no controle da passagem de corrente, comumente utilizados devido ao seu potencial em dar mais controle a quem comanda o circuito. O Gap pequeno faz com que seja necessária uma energia não muito grande nem muito pequena para que os elétrons passem da banda de valência para a banda de condução.

Já os condutores apresentam Gap nulo ou, na maior parte dos casos, misturam a banda de valência com a banda de condução, sendo necessária pouquíssima energia para que estes materiais conduzam corrente. Esta energia fornecida por um agente externo funciona mais como um direcionamento para a corrente do que uma necessidade que o condutor tem para conduzir a eletricidade.

A Figura 6 mostra um exemplo intuitivo de estrutura de bandas:

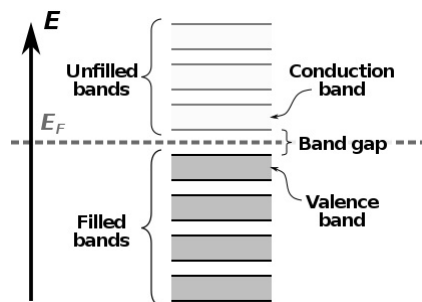


Figura 6 – Estrutura eletrônica
[11]

Como a Energia de Fermi é calculada à temperatura $0K$ e a temperatura ambiente

é aproximadamente $300K$, haverá uma alteração significativa na estrutura de bandas obtida teoricamente. Então, algumas estruturas que poderiam ser consideradas semicondutores através da análise teórica dos resultados, podem vir a se comportar como condutoras ao realizarmos o experimento.

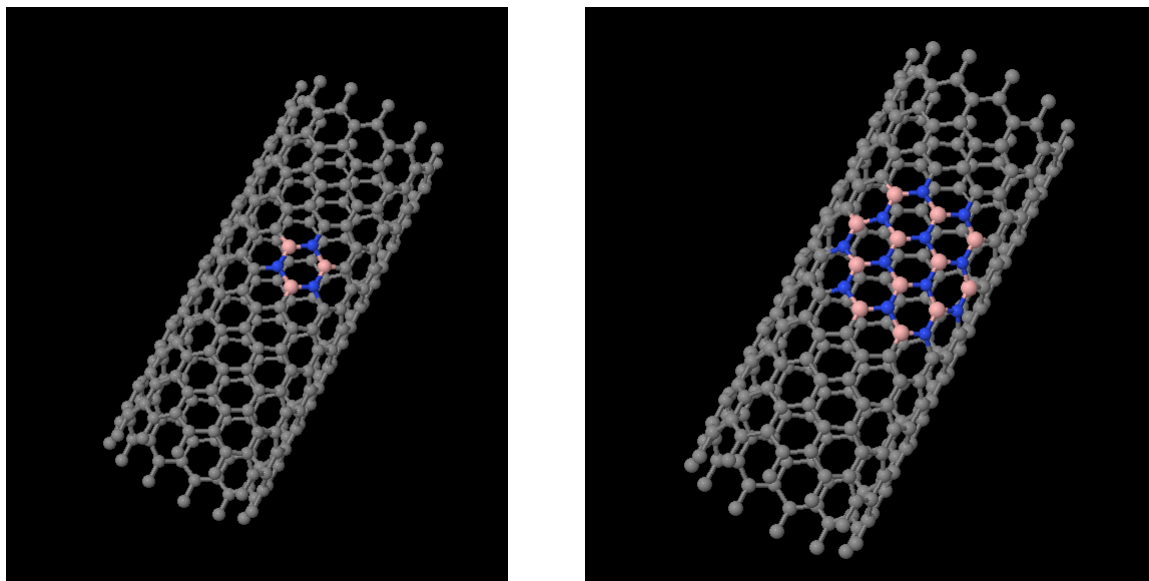
Parte II

Análise dos Dados : Discussão e Conclusão

3 Estrutura de Bandas dos Nanotubos Híbridos

3.1 Nanotubos e o Processo de Dopagem

O nosso estudo foi focado nos Nanotubos de Carbono de parede única dopados com Boro e Nitrogênio, exatamente os da Figura 7.



(a) Ilha Inicial $\rightarrow$ Nanotubo $(n,0)_1$

(b) Ilha Final $\rightarrow$ Nanotubo $(n,0)_2$

Figura 7 – Nanotubos de Carbono Dopados com Boro e Nitrogênio

Fonte : Autor através do Jmol

O objetivo deste trabalho foi verificar o comportamento das energias de formação e da estrutura de bandas dos nanotubos conforme variamos o diâmetro e o tamanho da ilha de átomos estranhos à estrutura. Como esta estrutura é feita de átomos de carbono (átomos de cor cinza, na figura), os átomos estranhos seriam os de Boro (átomos de cor nude, na figura) e Nitrogênio (átomos de cor azul, na figura).

O processo de Dopagem [12] é a introdução de impurezas ao semiconductor com a finalidade de melhorar sua capacidade de conduzir corrente elétrica. Este procedimento é feito com o intuito de adicionar elétrons à banda de condução (dopagem do tipo *N*) para termos mais elétrons livres, fazendo uma corrente mais forte, ou com o intuito de retirar elétrons da camada de valência (dopagem do tipo *P*), o que deixa "buracos" nas camadas de valência (como se estivéssemos diminuindo o número de carros numa via), fazendo com que os elétrons percorram mais facilmente para a banda de condução.

Este processo é amplamente utilizado em semicondutores para melhorar a capacidade

deles de conduzir corrente elétrica num circuito. As categorias de dopagens vão depender da finalidade de quem está realizando, tornando o número de possibilidades muito grande em se tratando com estruturas de milhares de átomos, podendo variar até com o local em que a dopagem é realizada no material.

Neste caso, os átomos de Nitrogênio fazem o papel da dopagem do tipo *N*, enquanto os átomos de Boro fazem o papel da dopagem do tipo *P*.

Ademais, a escolha dos átomos N e B é devido aos resultados experimentais que mostram que estes átomos interagem muito bem com o carbono, provocando mudanças significativas na sua estrutura de bandas e em outros aspectos devido à natureza química dos agentes dopantes [13].

O diâmetro destes nanotubos variou de $\approx 4.74\text{\AA}$ até $\approx 9.72\text{\AA}$, indo do Nanotubo (6,0) até o (12,0), conforme podemos ver na Figura 8.

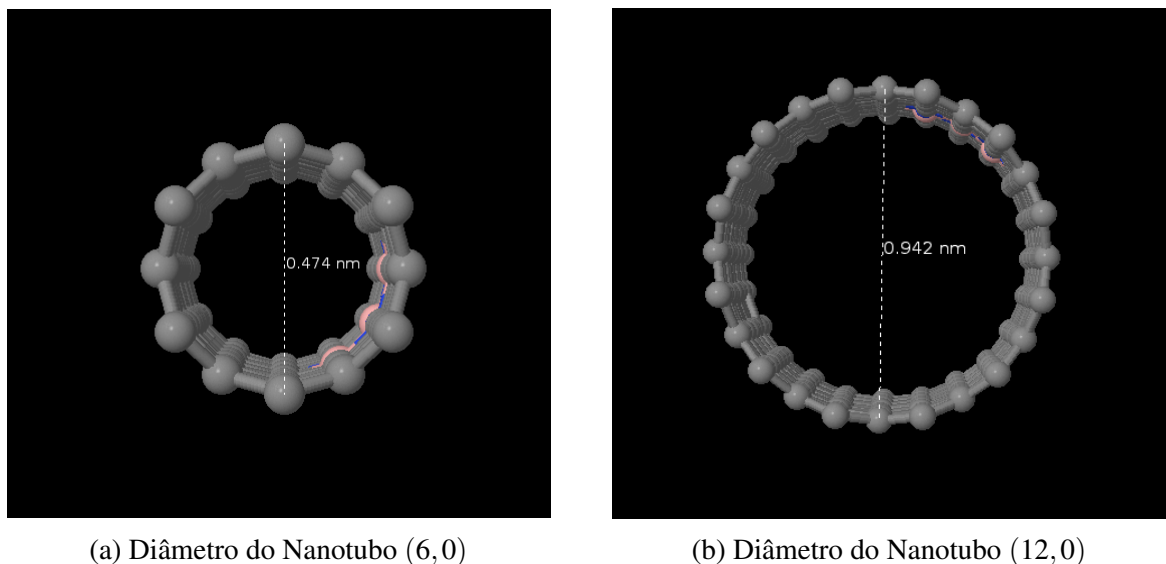


Figura 8 – Diâmetros de 2 Nanotubos estudados

Fonte : Autor através do Jmol

3.2 Estrutura de Bandas

As estruturas de bandas são calculadas a partir de pontos de alta simetria. Como estamos trabalhando com um nanotubo que se parece com um cilindro, a simetria é cilíndrica no eixo Z, portanto, definimos um ponto Γ no centro da estrutura e calculamos todos os pontos acessíveis aos elétrons percorrendo as Zonas de Brillouin [14], áreas permitidas aos elétrons, até o ponto Z final. As áreas proibidas são os *Gaps*.

As estruturas de bandas dos nanotubos estudados serão apresentadas a seguir:

- Para os Nanotubos (6,0), os resultados estão exibidos na Figura 9.

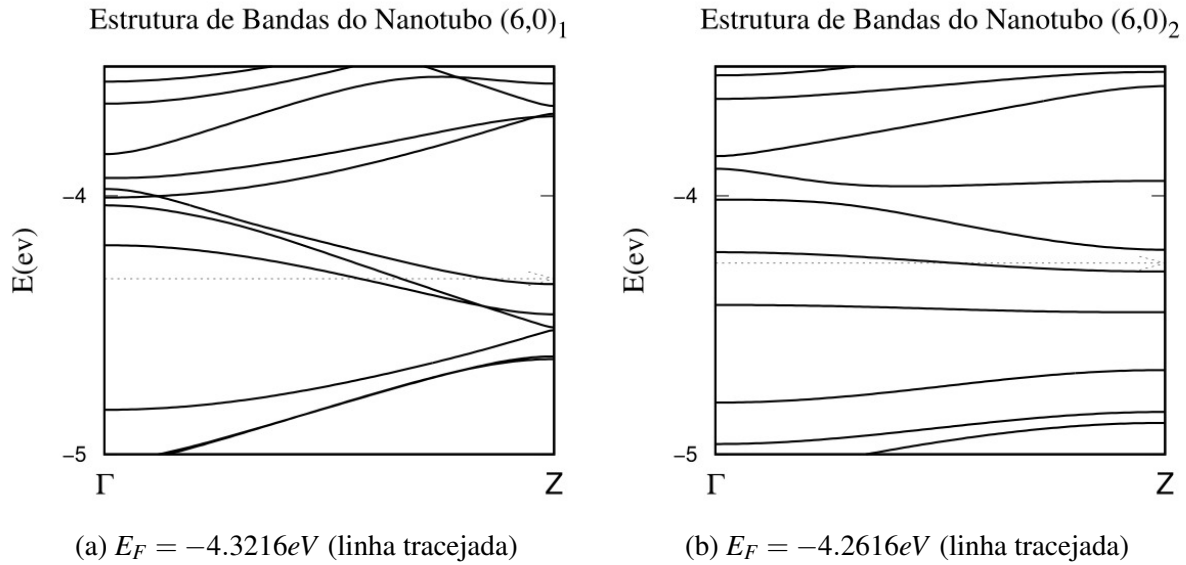


Figura 9 – Estrutura de Bandas dos Nanotubos (6,0)

Fonte : Autor

Podemos observar que o Nanotubo (6,0) foi altamente afetado em sua estrutura de bandas devido ao aumento de número de átomos de Boro e Nitrogênio, passando de uma estrutura praticamente condutora, pois seu *Gap* pode ser considerado nulo, para semicondutora com bandas mais "mal-comportadas", pois não observamos um padrão para diferenci-las, a não ser pela Energia de Fermi E_F .

Como o Nanotubo (6,0) é muito comprimido devido ao seu pequeno diâmetro, o que faz com que os átomos sintam mais a presença dos átomos diametralmente opostos a ele, as mudanças em sua estrutura atômica tendem a influenciar bastante em sua estrutura eletrônica, como visto acima.

- Para os Nanotubos (7,0), os resultados estão exibidos na Figura 10.

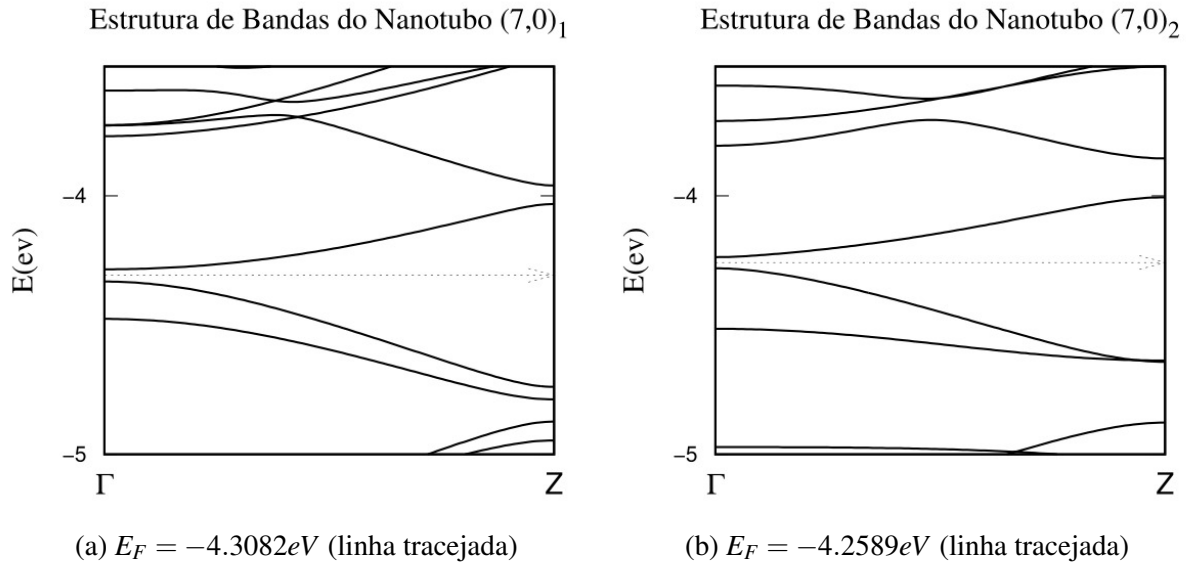


Figura 10 – Estrutura de Bandas dos Nanotubos (7,0)

Fonte : Autor

Já com o nanotubo (7,0), esta mudança não foi tão significativa. O aumento de seu diâmetro permite à estrutura um maior relaxamento, pois os átomos estão mais afastados uns dos outros. A dopagem de fato influenciou em sua estrutura eletrônica, podemos notar que elas diferem, porém, não ao ponto de mudar significativamente sua estrutura.

O material continuou com uma estrutura de bandas bem definida e sendo um semicondutor de *Gap* quase nulo, o que demonstra a sua facilidade em conduzir eletricidade.

- Para os Nanotubos (8,0), os resultados estão exibidos na Figura 11.

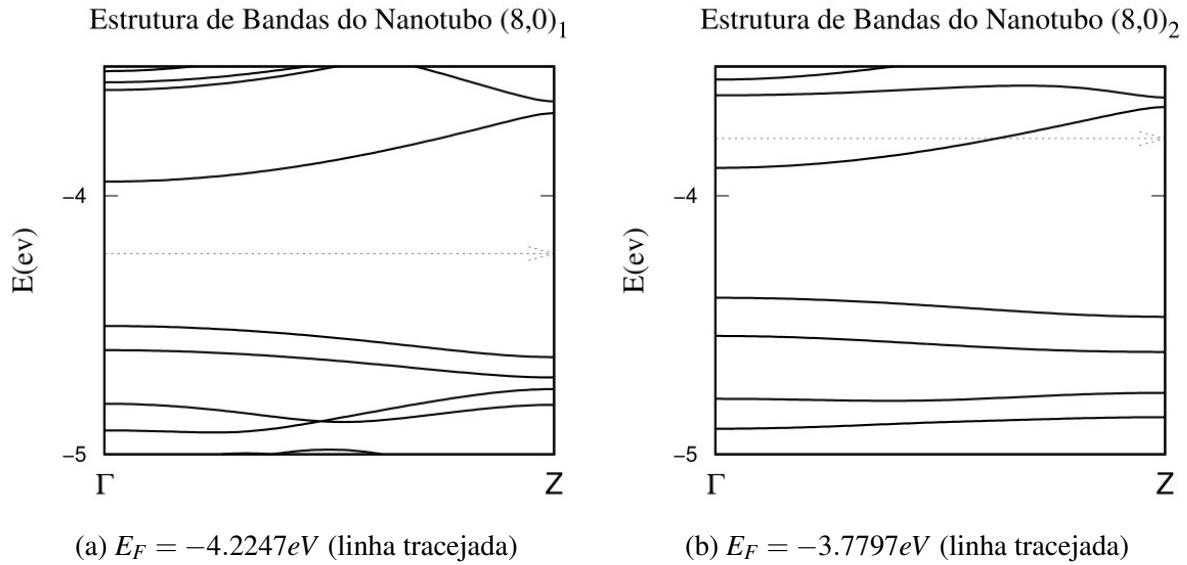


Figura 11 – Estrutura de Bandas dos Nanotubos (8,0)

Fonte : Autor

Para o Nanotubo (8,0) inicial, ou seja, com uma ilha simples (ver Figura 7a), o *Gap* aumentou cerca de 10 vezes em relação ao Nanotubo (7,0), e através de uma dopagem mais presente, a eficiência em condução de corrente elétrica se tornou maior, tendo em vista a diminuição do *Gap*.

O que nos leva a concluir que se esta dopagem intercalada de átomos de Boro e Nitrogênio nos Nanotubos de carbono aumente, pois, como vemos na Figura 7, não são ilhas grandes demais - de fato tornariam o fluxo de corrente maior, o que intentávamos desde o início com a dopagem P e N.

- Para os Nanotubos (9,0), os resultados estão exibidos na Figura 12.

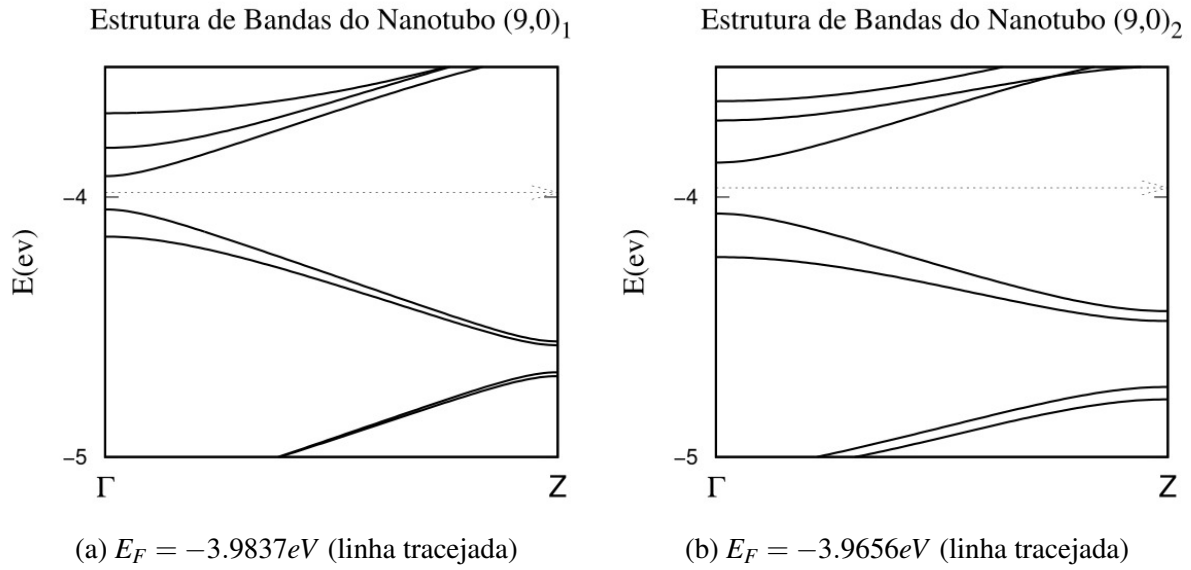


Figura 12 – Estrutura de Bandas dos Nanotubos (9,0)

Fonte : Autor

Com o Nanotubo (9,0) algo curioso aconteceu, pois, seu *Gap* aumentou, mesmo que de maneira ínfima, com a dopagem, sendo justamente o contrário do que nós queríamos fazer. Além disso, as linhas, que representam os estados que o elétron pode ocupar, ficaram mais afastadas.

- Para os Nanotubos (10,0), os resultados estão exibidos na Figura 13.

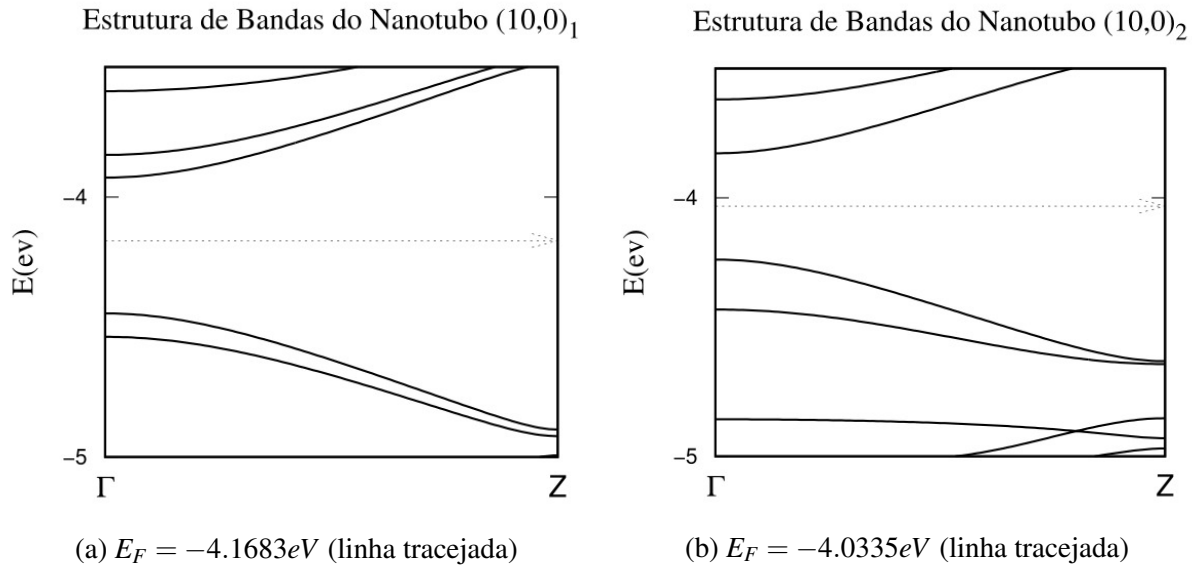


Figura 13 – Estrutura de Bandas dos Nanotubos (10,0)

Fonte : Autor

Já com o Nanotubo (10,0), o resultado também ficou explícito sobre o quão a dopagem ajuda na condução de corrente. A banda de valência se aproximou da banda de condução, diminuindo o *Gap* da estrutura. A mudança mais significativa foi na Energia de Fermi E_F , que aconteceu um aumento. Isto significa que o último estado mais ocupado se aproximou da banda de condução, o que demonstra mais uma vez a eficiência da dopagem do Nanotubo.

- Para os Nanotubos (11,0), os resultados estão exibidos na Figura 14.

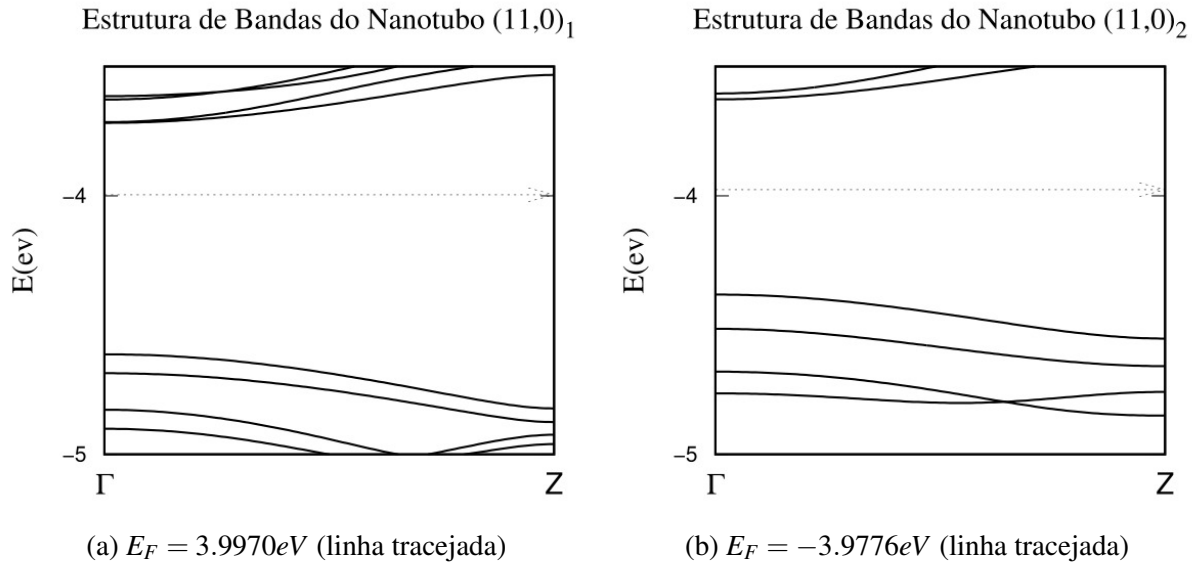


Figura 14 – Estrutura de Bandas dos Nanotubos (11,0)

Fonte : Autor

O Nanotubo (11,0) foi o que se mostrou mais explícito em mostrar a eficiência da dopagem de sólidos com o intuito de melhorar a condução de corrente. O *Gap* nesta estrutura diminuiu significativamente com a dopagem, tornando mais eficiente a condução de corrente neste Nanotubo.

O que seria interessante de analisar nesta estrutura em específico num estudo futuro seria até qual tamanho de ilha nós conseguiríamos melhorar consideravelmente a condução de corrente nela, pois, como podemos observar, nem sempre o aumento do raio ou o aumento da ilha consegue nos proporcionar uma melhoria na condução de corrente dos Nanotubos. Ainda, talvez, encontrar uma relação entre raio e tamanho da ilha de dopagem, caso exista.

- E para os Nanotubos (12,0), os resultados estão exibidos na Figura 15.

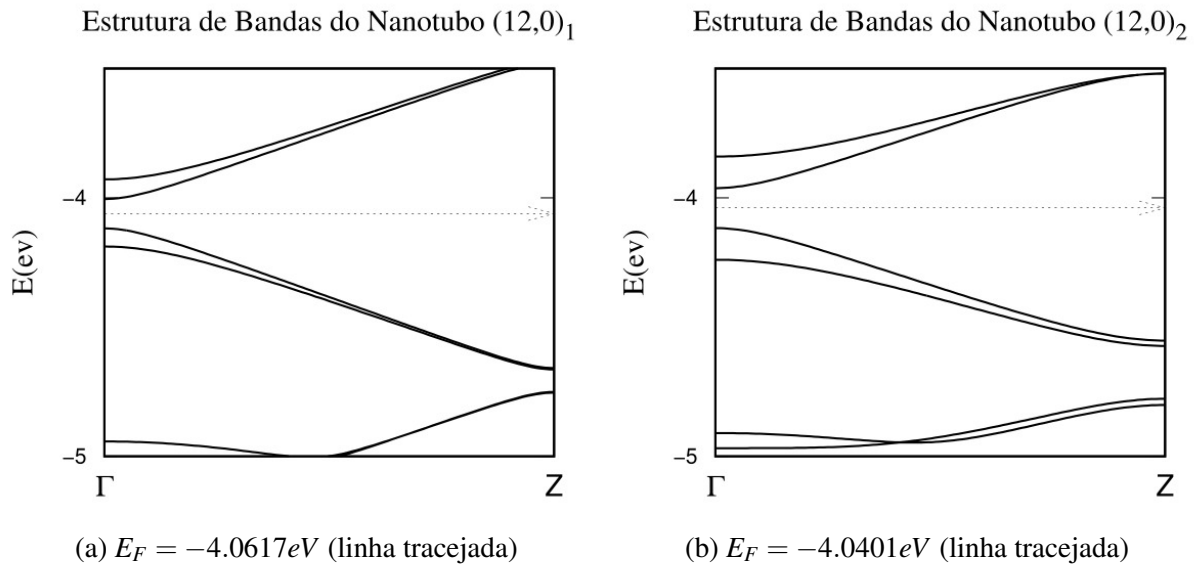


Figura 15 – Estrutura de Bandas dos Nanotubos (12,0)

Fonte : Autor

No Nanotubo (12,0) obtivemos um comportamento parecido com o Nanotubo (9,0), ocorrendo um aumento, novamente ínfimo, no seu *Gap*. Isto nos mostra que talvez não exista uma relação entre aumento de raio e aumento do tamanho da ilha, pois não nos é mostrado explicitamente um padrão entre estas duas grandezas.

Talvez um estudo com mais nanotubos e com mais ilhas seja melhor para analisar esta relação (caso exista), porém, o que nós temos aqui nos mostra o contrário.

4 Conclusões e Perspectivas

A mecânica quântica trouxe consigo um leque de novas possibilidades a serem estudadas, dentre elas, a nanotecnologia. Propriedades extremamente notáveis foram visualizadas nesta área da Física, que estão sendo aprimoradas até hoje.

O objetivo deste trabalho foi obter conhecimento sobre de Física do Estado Sólido, analisar propriedades eletrônicas de nanomateriais, entender conceitos teóricos importantes para o estudo de Física da Matéria Condensada e ter contato com simulações computacionais importantíssimas para obter resultados com cálculos de primeiros princípios.

Começamos estudando a mecânica quântica, entendendo conceitos básicos. Avançamos para o estudo de tópicos importantes em Física do Estado Sólido, como estrutura de bandas e a aproximação de Born-Oppenheimer, que são extremamente usadas para a obtenção de resultados e estudos nesta área da Física.

Após compreender os conceitos teóricos, partimos para as simulações computacionais, onde foram obtidos e interpretados os resultados que almejamos obter ao longo da pesquisa. As estruturas de bandas dos nanotubos de carbono foram o resultado principal do trabalho, o objetivo desde o início era obtê-las e analisá-las para assimilar de melhor forma os conceitos aprendidos durante o processo.

As estruturas de bandas foram modificadas e pudemos analisar a eficácia da troca de átomos de Carbono por átomos de Nitrogênio e Boro. Alguns Nanotubos foram mais afetados do que outros, talvez pela proximidade dos átomos devido ao pequeno raio, como no Nanotubo (6,0) (ver Figura 9b). Mas, de maneira geral, a alteração dos átomos resultou majoritariamente num afastamento dos níveis permitidos entre os elétrons na estrutura de bandas, fruto da adição de átomos de Boro e Nitrogênio.

Apesar de ser interessante, para nossa surpresa, o comportamento das estruturas de bandas com a dopagem não ocorreu 100% conforme o esperado, havendo nanotubos em que a dopagem não foi eficiente. Isto abre brecha para uma investigação mais profunda sobre como a estrutura de bandas de cada nanotubo varia : se com a forma da ilha, o raio, a maneira como os átomos estranhos à estrutura são postos nela, ou algum outro fator imprevisto.

Referências

- [1] **EISBERG, R. Martin; RESNICK, Robert**; Física Quântica. 1ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1979.
- [2] CARVALHO, Alfredo. Há 75 anos, ENIAC otimizou a maneira de otimizar cálculos. **Leia Já**. 15 Fev 2021. Disponível em : <<https://www.leiaja.com/tecnologia/2021/02/15/ha-75-anos-eniac-otimizou-maneira-de-realizar-calculos/>>. Acesso em : 01 Nov 2021.
- [3] Sensor-embedded prosthetic monitors gait, detects infection. **ApplySci**, 9 Out 2017. Disponível em: <<https://applysci.com/sensor-embedded-prosthetic-monitors-gait-detects-infection/>>. Acesso em: 01 Nov 2021.
- [4] ASANO, Takashi. et al. A big nano boost for solar cells. **Kyoto University**. 20 Jan 2017. Disponível em: <<https://www.kyoto-u.ac.jp/en/research-news/2017-01-20>>. Acesso em: 01 Nov 2021.
- [5] **HARRIS, Peter J. F.** Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- [6] FONSECA E TRINDADE, Jorge. **ResearchGate**. Nov 2011. Disponível em: <https://www.researchgate.net/figure/Figura-3-Representacao-do-vector-quiral-no-plano-grafitico_fig2_234004691>. Acesso em: 20 Out 2021.
- [7] **MEYYAPPAN, Meyya. et al.** Carbon Nanotubes: Science and Applications. 1ª Ed. Florida : CRC Press, 2004.
- [8] **COUTO, G. G. do.** Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2006.
- [9] **Carbon Nanotubes**. Disponível em: <nanopartikel.info/en/knowledge/materials/carbon-nanotubes/>. Acesso em: 20 Out 2021.
- [10] **KITTEL, Charles**. Introduction to Solid State Physics. 8ª Ed. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc, 2004.
- [11] SAVIGNANO, Verónica. estrutura de bandas. **SBPMat**, 30 Nov 2018. Disponível em: <<https://www.sbpmat.org.br/pt/artigo-em-destaque-pontos-quanticos-com-regras-unicas/estrutura-de-bandas/>>. Acesso em: 20 Out 2021.
- [12] **REZENDE, Sérgio M.** Materiais e Dispositivos Eletrônicos. 2ª Ed. São Paulo : Livraria da Física, 2004.
- [13] **YAP, Y.K. et al.** B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures: Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology. Vol 6. Houston: Springer, 2009.

[14] **ASHCROFT, Neil W. ; MERMIN, N. David;** Solid State Physics. Massachusetts: Cengage Learning, 1976.