



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

REBECA DOURADO GONÇALVES

**ESTUDO DE IMPUREZAS DE CARBONO EM**  
**NANOESTRUTURAS DE BN**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JOÃO PESSOA, PB  
21 DE AGOSTO DE 2008

REBECA DOURADO GONÇALVES

**ESTUDO DE IMPUREZAS DE CARBONO EM  
NANOESTRUTURAS DE BN**

*Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação em Física do Departamento de Física da UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.*

Orientador:

*Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio Moraes*

Co-orientador:

*Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo*

JOÃO PESSOA, PB

21 DE AGOSTO DE 2008

G635e      Gonçalves, Rebeca Dourado  
              Estudo de Impurezas de Carbono em  
              Nanoestruturas de BN / Rebeca Dourado Gonçalves  
-- João Pessoa:UFPB, 2008.  
              90f. : il.  
              Orientador: Fernando Jorge Sampaio Moraes.  
              Co-orientador: Sérgio André Fontes Azevedo.  
              Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1 - Física 2 - Nitreto de Boro 3 - Dopagem  
4 - Polarização de Spin

UFPB/BC

CDU:

53(043)



Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Coordenação do Programa de Pós-graduação em Física

## DECLARAÇÃO

A Comissão Examinadora que abaixo assina este documento, reunida na data de 21 de agosto de 2008 na Sala de Reuniões do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, *aprova com distinção*, a Sr<sup>a</sup>. Rebeca Dourado Gonçalves na defesa de sua dissertação intitulada "Estudo de Impurezas de Carbono em Nanoestruturas e BN".

João Pessoa, Paraíba, 21 de agosto de 2008.

*Mário Sc. Mazzoni*

1º Examinador Prof. Dr. Mario Mazzoni  
(Universidade Federal de Minas Gerais)

*Fernando Moraes*

Presidente (Orientador)  
Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio  
Moraes  
(DF/UFPB)

*Claudio Furtado*

2º Examinador Prof. Dr. Claudio Furtado  
(DF/UFPB)

*Sergio Azevedo*

Co-orientador  
Prof. Dr. Sergio Fontes Azevedo  
(DF/UFPB)



*Aos meus queridos avós Natanael e Mizinha.*

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Professor **Sérgio Azevedo**, não apenas pela orientação recebida na realização deste trabalho, mas pela sua fundamental participação em toda minha formação acadêmica, e por ser para mim, acima de tudo, um exemplo de ser humano. Ao Professor **Fernando Moraes** pelo aprendizado, apoio constante e orientação recebida. Ao Professor Marildo pelo incentivo constante desde o segundo semestre de graduação. Agradeço aos Professores Ana Tereza, Nazareno, Jorge Kaschny, Álvaro e Zé Carlos, com certeza se não fosse pela competência de vocês não teria conseguido chegar até aqui.

Ao amigo Anibal, pela grande ajuda dispensada no difícil começo do curso de Mestrado, e pela amizade, muito obrigada. Aos colegas de sala, Cleverson e Marcelo. Aos colegas de pós graduação, pelas discussões, pelas preocupações compartilhadas e pelo convívio, Rubens, Daniel, Thiago, Farinaldo, Marco Aurélio, Herondy e Carlos. Às amigas "pano preto" Fabíola e Soraya, pela amizade, e pela grande ajuda nos difíceis momentos. Aos professores Eugênio e Alexandre Rosas pelo aprendizado. Aos colegas do GENM, Danilo, Marcelo, Jemima, Zé Roberto e Lilika pelas produtivas discussões e por ter tornado o ambiente de trabalho mais descontraído.

Agradeço em especial á minha mãe **Nilvana**, pelo grande amor e pelo apoio incondicional. Aos meus irmãos **Israel**, **Tiago** e **Josué** por todo amor e por sempre poder contar com vocês. Ao meu pai, **Pedro Filho**, *in memoriam*. Aos meus avós Natanael e Mizinha, pela grande importância que tem em minha vida. Agradeço de coração à minha tia Valquíria por estar sempre me ajudando de alguma maneira. Aos meus tios Sávio, Paulo, Júnior, Airton *in memoriam*, Luciano, Renata, Nádia, Lucila, Vera, Graça, Veima, Iraci e Isabel por terem sempre me ajudado por toda minha vida cada um do seu jeito. Aos primos queridos Naiara, Paulinha e Jakson, pelos ótimos momentos que tivemos nesse período de mestrado.

Agradeço ao meu namorado **Eduardo** por ser essa pessoa admirável e por ter me dado a minha princesinha **Luiza**, obrigada por estar presente em minha vida. A Matheus e Geane pela amizade sincera e por ter contado com vocês em muitos momentos.

Aos amigos de Irecê Sandro, Daniel, Thiago, Vinicinho, Ananias, Paulinha, Cezário, Edite, Michele e Hanaléia. A Aline e Meg pela amizade e pelo ótimo convívio nesses últimos meses, foi muito bom ter conhecido vocês.

À UFPB, ao CNPq e à UEFS.

*“Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil -  
e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos.”*

—ALBERT EINSTEIN (1879-1955)

## Resumo

Neste trabalho, fizemos uma análise da estabilidade estrutural e eletrônica de nanoestruturas de Nitreto de Boro (BN), tais como planos, tubos e cones, quando dopadas com carbono, através do uso de cálculos de primeiros princípios como implementado no código SIESTA. Encontramos que a dopagem substitucional de carbono por boro ou nitrogênio provoca mudanças significativas nas propriedades condutoras de cada material. Tais substituições transformam o material que antes era isolante, em condutor do tipo n, doador de elétrons, para o boro substituído pelo carbono, e do tipo p, receptor de elétrons, para a substituição do nitrogênio. Além disso, realizamos cálculos com polarização de spin e verificamos a ocorrência de um momento magnético de  $1\mu_B$  para todas as estruturas dopadas, com exceção do tubo (6,0) que apresentou um momento magnético de  $0,2\mu_B$ . Essa magnetização é atribuída ao elétron desemparelhado localizado no orbital  $p_z$  do carbono. Foi verificado também que os planos dopados se tornam mais estáveis energeticamente à medida que o número de átomos aumenta. Para os tubos, o aumento da estabilidade ocorre com o aumento do diâmetro combinado com o consequente aumento do número de átomos. Já nos cones, a estabilidade energética é diminuída com o aumento do ângulo de disclinação. Esses efeitos são fruto de uma combinação entre porcentagem de concentração do defeito e do maior ou menor grau de hibridização.

**Palavras-chave:** Nitreto de Boro, Dopagem, Polarização de Spin

# Abstract

In this work, we performed an analysis of the structural and electronic stability of nanostructures of Boron Nitride (BN), such as layers, tubes and cones, when doped with Carbon, through first-principles calculations as implemented in code SIESTA. We found that substitutional doping of Carbon for either a single Boron or a single Nitrogen atom produces significant changes in the conductive properties of each material. Such replacement process transforms the formerly insulating material, in a n-type conductor, donor of electrons, for Boron replaced by Carbon, and the p-type, acceptor of electrons, for the Nitrogen substitution. Furthermore, we also performed calculations with spin-polarization and found occurrence of spontaneous magnetization of  $1\mu_B$  for all doped structures, except for tube (6,0), which presented a magnetic moment of  $0,2\mu_B$ . This magnetization is attributed to the unpaired electron located in the  $p_z$  orbital of carbon. It was also noted that the doped layers become more energetically stable as the number of atoms increases. To the tubes, increased stability occurs with the increase in diameter combined with the consequent increase in the number of atoms. At the cones, stability energy is reduced with the increase in the angle of disclination. These effects are the result of a combination of percentage concentration of the defect and the greater or lesser degree of hybridization.

**Keywords:** Boron nitride, Doping, Spin-polarization

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>iv</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xii</b>
<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>1 NANOESTRUTURAS</b>	<b>3</b>
1.1 Introdução . . . . .	3
1.2 Nanotubo de Carbono . . . . .	6
1.2.1 Técnicas de Produção de Nanotubos de Carbono . . . . .	11
1.2.1.1 Descarga por Arco . . . . .	11
1.2.1.2 Ablação a laser . . . . .	13
1.2.1.3 Deposição química a vapor (CVD) . . . . .	14
1.3 Nanocone de Carbono . . . . .	15
1.4 Estruturas de BN . . . . .	16
<b>2 METODOLOGIA</b>	<b>19</b>
2.1 Introdução . . . . .	19
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	20
2.2.1 O Princípio de Exclusão de Pauli . . . . .	21
2.3 A aproximação de Hartree-Fock . . . . .	22
2.4 Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	23
2.5 As Equações de Kohn-Shan . . . . .	25
2.5.1 Aproximações na Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	27
2.6 Pseudopotencial . . . . .	28
2.7 Combinação Linear de Orbitais Atômicos - Método LCAO . . . . .	31
2.8 SIESTA . . . . .	32

<b>3</b>	<b>ESTUDO DE IMPUREZAS DE CARBONO EM NANOESTRUTURAS DE BN</b>	<b>33</b>
3.1	Introdução . . . . .	33
3.2	Planos . . . . .	34
3.2.1	Estabilidade do Defeito . . . . .	35
3.2.2	Estrutura de Bandas e DOS . . . . .	38
3.3	Tubos . . . . .	43
3.3.1	Estabilidade do Defeito . . . . .	43
3.3.2	Estrutura de Bandas e DOS . . . . .	48
3.4	Cones . . . . .	60
3.4.1	Estabilidade do Defeito . . . . .	60
3.4.2	DOS . . . . .	63
<b>4</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>65</b>
<b>A</b>	<b>O PRINCÍPIO VARIACIONAL</b>	<b>67</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>68</b>

# Lista de Figuras

1.1	Estrutura do diamante mostrando hibridização $sp^3$ . . . . .	3
1.2	Estrutura do grafite mostrando hibridização $sp^2$ . . . . .	4
1.3	Estrutura do fulereno mostrando hibridização $sp^2$ ligeiramente deformada. . . . .	4
1.4	Modelo para a molécula $C_{60}$ a esquerda e $C_{70}$ a direita. . . . .	5
1.5	Estrutura de um nanotubo de carbono, mostrando hibridização $sp^2$ ligeiramente deformada. . . . .	5
1.6	Modelos de nanotubos SWNT e MWNT da esquerda para direita. . . . .	6
1.7	Representação de uma folha de grafeno que ao ser enrolada forma um nanotubo. . . . .	6
1.8	Nanotubos de cadeia hexagonal: imagens TEM (a), (b) e (c) para três nanotubos de múltiplas camadas (MWNTs) da primeira descoberta feita por Ijima em 1991 [2]; imagem TEM (d) para um nanotubo de única camada (SWNT) da primeira descoberta feita por Ijima et al. em 1993 [3]; e imagem de resolução atômica STM (e) para um SWNT. . . . .	7
1.9	(a) Ilustração do grafeno no espaço real; $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ são os vetores unitários da rede no espaço real; (b) representação no espaço recíproco do grafeno. A região hachurada representa a Zona de Brillouin; $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$ são os vetores da rede recíproca. . . . .	7
1.10	Folha de grafeno. . . . .	8
1.11	Tipos de nanotubos: (a) armchair, (b) zigzag e (c) quiral. . . . .	9
1.12	Células unitárias dos nanotubos (8,0) e (4,4) determinadas pelos vetores $\mathbf{T}$ e $\mathbf{C}_h$ . . . . .	10
1.13	Resumo das propriedades condutoras para alguns tipos de nanotubo. Nesse vemos que a maior parte dos nanotubos apresenta um caráter semiconductor. . . . .	11
1.14	Representação esquemática do aparato experimental utilizado na descarga por arco para a síntese de nanotubo de carbono [10]. . . . .	12
1.15	Representação esquemática do aparato experimental de ablação a laser. . . . .	13
1.16	Representação esquemática de um sistema típico de deposição química na fase vapor. . . . .	14
1.17	Forma útil para visualizar a construção de um nanocone a partir do processo de "corte e colagem", conhecido como processo de Volterra [15]. . . . .	16
2.1	Localização dos elétrons e núcleos num sistema de coordenadas. . . . .	20
2.2	Esquema Autoconsistente . . . . .	26

2.3	Modelo do pseudopotencial. Os núcleos e os elétrons ligados fortemente ao núcleo são tratados como quimicamente inertes. O modelo do pseudopotencial descreve somente os elétrons de valência, quimicamente ativos. . . . .	29
2.4	Comparação entre a pseudofunção de onda e a função de onda real. . . . .	29
3.1	Representação esquemática de uma célula de monocamada de nitreto de boro. Os átomos de boro e nitrogênio são representados pela cor cinza e azul. O comprimento das ligações entre os átomos de B e N é 1,45 Å. Esta célula possui 80 átomos e corresponde ao nanotubo (10,0) desenrolado. . . . .	35
3.2	Representação esquemática de uma célula de monocamada de nitreto de boro com defeitos. Os átomos de boro, nitrogênio e carbono são representados pela cor cinza, azul e amarelo, respectivamente. As figuras mostram defeitos de carbono substitucional nos átomos de B em (a) e N em (b). Estas células possuem 80 átomos cada uma e correspondem ao nanotubo (10,0) desenrolado. . . . .	35
3.3	Energia de formação por átomo em função do número de átomos que compõe a célula, para os planos de BN sem dopagem ( $BN_{puro}$ ) e dopados ( $C_B$ e $C_N$ ) num ambiente rico em N (a) e num ambiente rico em B (b). . . . .	37
3.4	Estrutura de bandas calculadas para uma camada BN pura (a), com carbono substituindo um boro (b) e um nitrogênio (c). A linha tracejada corresponde ao nível de Fermi. . . . .	39
3.5	DOS referentes às bandas da figura 3.4, onde (a), (b) e (c) também correspondem às estruturas de BN pura, com um carbono no lugar do boro e no lugar do nitrogênio, respectivamente. A linha tracejada corresponde ao nível de Fermi. . . . .	39
3.6	Distribuição eletrônica referente ao intervalo de energia correspondente ao estado que aparece na banda (ver figura 3.4 (b)) com a dopagem $C_B$ . . . . .	40
3.7	Distribuição eletrônica referente ao intervalo de energia correspondente ao estado que aparece na banda (ver figura 3.4 (c)) com a dopagem $C_N$ . . . . .	40
3.8	Estrutura de bandas calculadas para uma camada BN pura (a), com carbono substituindo um boro (b) e um nitrogênio (c). As linhas mais preenchidas correspondem a spin-up e spin-down, juntas. A linha mais fina corresponde a spin-up, e a linha logo acima corresponde a spin-down. A linha tracejada corresponde ao nível de Fermi. . . . .	41
3.9	DOS referentes às bandas da figura 3.8, onde (a), (b) e (c) também correspondem às estruturas de BN pura, com um carbono no lugar do boro e no lugar do nitrogênio, respectivamente. A linha tracejada corresponde ao nível de Fermi. . . . .	41
3.10	Polarização de spin líquido com a dopagem $C_B$ . . . . .	42
3.11	Polarização de spin líquido com a dopagem $C_N$ . . . . .	42

3.12	Representação esquemática de um tubo de nitreto de boro. Os átomos de boro e nitrogênio são representados pela cor cinza e azul, respectivamente. Este tubo corresponde ao (10,0) e possui 80 átomos. . . . .	44
3.13	Representação esquemática de um tubo de nitreto de boro com defeitos. Os átomos de boro, nitrogênio e carbono são representados pela cor cinza, azul e amarelo, respectivamente. As figuras mostram defeitos de carbono substitucional nos átomos de B em (a) e N em (b). Estes tubos são do tipo (10,0) e possuem 80 átomos cada um. . . . .	44
3.14	Energia de formação por átomo em função do diâmetro, para os tubos de BN sem dopagem ( $BN_{puro}$ ) e dopados ( $C_B$ e $C_N$ ) num ambiente rico em N (a) e num ambiente rico em B (b). . . . .	46
3.15	Energia de strain por átomo em função do diâmetro dos tubos. . . . .	47
3.16	Estruturas de bandas calculadas para nanotubos zigzag de BN puro (BN), com carbono substituindo o boro ( $C_B$ ) e com carbono substituindo o nitrogênio ( $C_N$ ). As linhas pontilhadas correspondem ao nível de Fermi. O tipo do tubo é especificado logo acima do gráfico. . . . .	50
3.17	Estruturas de bandas calculadas para nanotubos zigzag de BN puro (BN), com carbono substituindo o boro ( $C_B$ ) e com carbono substituindo o nitrogênio ( $C_N$ ). As linhas pontilhadas correspondem ao nível de Fermi. O tipo do tubo é especificado logo acima do gráfico. . . . .	51
3.18	Densidade estados projetada (PDOS). As linhas verde, vermelha, azul e preta correspondem às densidades relativas ao carbono, nitrogênio, boro e total do nanotubo, respectivamente. As linhas pontilhadas correspondem ao nível de Fermi. . . . .	52
3.19	Densidade estados projetada (PDOS). As linhas verde, vermelha, azul e preta correspondem às densidades relativas ao carbono, nitrogênio, boro e total do nanotubo, respectivamente. As linhas pontilhadas correspondem ao nível de Fermi. . . . .	53
3.20	Distribuição eletrônica correspondente ao intervalo de energia do estado que corta o nível de Fermi que aparece no gráfico das bandas de energia correspondentes aos tubos especificados em cada figura. . . . .	54
3.21	Distribuição eletrônica correspondente ao intervalo de energia do estado que corta o nível de Fermi que aparece no gráfico das bandas de energia correspondentes aos tubos especificados em cada figura. . . . .	55

3.22	Estruturas de bandas calculadas para nanotubos zigzag de BN puro (BN), com carbono substituindo o boro ( $C_B$ ) e com carbono substituindo o nitrogênio ( $C_N$ ). As linhas pontilhadas correspondem ao nível de Fermi. O tipo do tubo é especificado logo acima do gráfico. . . . .	56
3.23	Estruturas de bandas calculadas para nanotubos zigzag de BN puro (BN), com carbono substituindo o boro ( $C_B$ ) e com carbono substituindo o nitrogênio ( $C_N$ ). As linhas pontilhadas correspondem ao nível de Fermi. O tipo do tubo é especificado logo acima do gráfico. . . . .	57
3.24	Densidade de estados de spin up e down para cada nanotubo. A linha tracejada corresponde ao nível de Fermi. . . . .	58
3.25	Densidade de estados de spin up e down para cada nanotubo. A linha tracejada corresponde ao nível de Fermi. . . . .	59
3.26	Representação esquemática de cones de nitreto de boro. Os átomos de boro e nitrogênio são representados pela cor cinza e azul, respectivamente. Os átomos azul claro na borda se referem ao hidrogênio. (a) corresponde ao cone com disclinação de $120^\circ$ com 112 átomos e (b) corresponde ao cone com disclinação $240^\circ$ com 140 átomos. . . . .	60
3.27	Representação esquemática de cones de nitreto de boro. Os átomos de boro, nitrogênio e carbono são representados pela cor cinza, azul e amarelo, respectivamente. Os átomos azul claro na borda se referem ao hidrogênio. (a) e (c) correspondem ao cone com disclinação de $120^\circ$ $C_B$ e $C_N$ respectivamente e (b) e (d) ao cone com disclinação de $240^\circ$ $C_B$ e $C_N$ respectivamente. . . . .	61
3.28	Energia de formação por átomo em função do ângulo de disclinação, para os cones sem dopagem ( $BN_{puro}$ ) e dopados ( $C_B$ e $C_N$ ) num ambiente rico em N (a) e num ambiente rico em B (b). . . . .	62
3.29	DOS correspondentes aos cones estudados. A linha tracejada corresponde ao nível de Fermi. . . . .	63
3.30	Distribuição eletrônica referente ao intervalo de energia correspondente ao estado que surge com a dopagem $C_B$ e $C_N$ . . . . .	64
3.31	DOS correspondentes aos cálculos com polarização de spin dos cones estudados. A linha tracejada corresponde ao nível de Fermi. . . . .	64

## Lista de Tabelas

1.1	A tabela abaixo mostra o número de pentágonos, 1ª coluna, ângulo de disclinação, 2ª coluna, e ângulo do cone, 3ª coluna. . . . .	16
3.1	Informações sobre os planos: Número de átomos das camadas de BN e respectivos $ \mathbf{C}_h $ . . . . .	34
3.2	Informações sobre os tubos: Tipos dos tubos e correspondentes números de átomos e diâmetros. . . . .	43
3.3	Dados das curvas traçadas nos gráficos da figura 3.14, onde em cada caso é obedecida a relação $aD^b$ . . . . .	45
3.4	Gap indireto entre os níveis spin-up ocupados e spin-down desocupados [Fig. 3.22 e 3.23]. . . . .	51

# INTRODUÇÃO

*“Nenhuma grande descoberta foi feita jamais sem um palpite ousado.”*

—ISAAC NEWTON

Nos últimos tempos, um número cada vez maior de cientistas despertaram para o estudo de estruturas do tamanho de uns poucos nanômetros, ou mais especificamente, para aquilo que chamamos de Nanociência. Dentre estes cientistas estão Biólogos, Químicos e Físicos que estão unindo as contribuições de cada disciplina num único campo de estudo, todas com um objetivo comum. Uma fração significativa de prêmios Nobel, nestes últimos anos, em Física, Química e Medicina, que foram oferecidos a descobertas realizadas por pesquisas na nanoescala são uma prova do quão promissor é os estudos nesta direção.

A história da Nanotecnologia teve início com a descoberta dos fulerenos[1] em 1985 por Harold Kroto, Richard Smalley e Robert Curl. Usando a mesma técnica de produção, mais tarde, em 1991 Sumio Ijima[2] conseguiu produzir em laboratório o nanotubo de múltiplas camadas (MWNT, do inglês *multi-walled nanotubes*) e pouco depois juntamente com Toshinari Ichihashi em 1993 [3] produziu o nanotubo de uma única camada (SWNT, do inglês *single-wall nanotubes*).

O grande interesse no estudo das nanoestruturas pode ser explicado pelo seu grande potencial de aplicabilidade dentre os quais é possível citar [4].

## ***Materiais***

- Catálise, purificação e separação química e biológica.
- Armazenamento de energia tal como células de combustível e bateria de lítio.
- Compostos para revestimento, preenchimento e estruturação de materiais.

## ***Dispositivos***

- Sondas, sensores e atuadores para imagem molecular.

- Transistores, memórias, dispositivo lógico e outros dispositivos nanoeletrônicos.
- Dispositivos de emissão de campo para instrumentos de raio-x, display de tela e outras aplicações nanoeletrônicas.

As vantagens dessas aplicações se devem principalmente ao seu pequeno tamanho, baixa energia, baixo peso e alta performance e foram comprovadas através de diversos trabalhos experimentais que têm sido realizados. Mas para que esses experimentos sejam feitos com o melhor aproveitamento possível, o estudo teórico de determinadas condições podem ser imprescindíveis, pois desta forma é possível prever de antemão em quais condições determinados materiais podem ser construídos e as suas propriedades correspondentes.

Em um dos focos das pesquisas recentes está o estudo teórico de estruturas dopadas. Este é um dos temas que mais têm recebido atenção de estudiosos principalmente devido a uma variedade de possibilidades de mudanças, que diversos materiais têm apresentado, em suas propriedades. Com essa motivação, nosso trabalho tem o objetivo de fazer uma análise das mudanças ocorridas, nas propriedades estruturais e eletrônicas, com a dopagem substitucional do B(N) por carbono em nanoestruturas de Nitreto de Boro (BN). Isso vai ser feito através de um estudo da estrutura eletrônica de planos, cones e nanotubos, com os dados fornecidos pelo SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) através de uma simulação computacional.

No capítulo 1 daremos ênfase a uma descrição detalhada das estruturas aqui trabalhadas. No capítulo 2 apresentaremos todo método usado na simulação computacional pelo SIESTA. No capítulo 3 apresentaremos os resultados obtidos e por fim no capítulo 4 as principais conclusões do trabalho.

# NANOESTRUTURAS

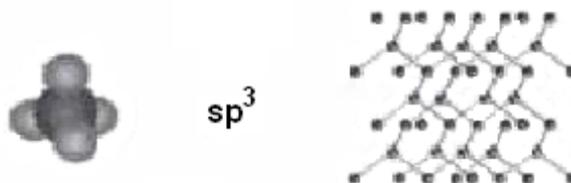
*“A vida sem ciência é uma espécie de morte.”*

—SÓCRATES (470 A.C. - 399 A.C.)

## 1.1 Introdução

O carbono é um dos elementos mais importantes da natureza pela sua versatilidade em realizar ligações químicas, com a capacidade de formar compostos totalmente diferentes, tanto na estrutura quanto nas propriedades. Ele é o primeiro elemento químico da família IV A, o que significa que, no seu estado fundamental, ele possui dois elétrons fortemente ligados ao nível  $1s^2$  e quatro elétrons na banda de valência da forma  $2s^2$  e  $2p^2$ . De todos os elementos da família IV A, é o único que pode ter hibridização  $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . Isto acontece porque apenas ele não contém elétrons internos tipo p, neste grupo. Estes tipos de ligações são responsáveis por estruturas do tipo diamante, grafite, fulerenos e nanotubos.

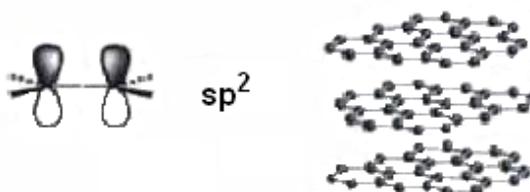
No diamante, os quatro elétrons de valência de cada átomo de carbono ocupam o orbital híbrido  $sp^3$  (ver Figura 1.1) e criam quatro ligações covalentes  $\sigma$  equivalentes que conectam a outros carbonos nas quatro direções tetraédricas. Ele é um material duro, resistente, tem alta condutividade térmica, e é um isolante.



**Figura 1.1** Estrutura do diamante mostrando hibridização  $sp^3$ .

No grafite, os átomos de carbono estão arranjados em camadas hexagonais com um átomo de carbono em cada vértice ligado a três outros vizinhos formando um ângulo de  $120^\circ$ . Podem formar ligações simples ou duplas em que os elétrons ocupam o orbital híbrido  $sp^2$  (ver Figura 1.2). Constituindo três ligações tipo  $\sigma$  no plano e, com os orbitais  $p_z$ , formam ligações tipo

$\pi$  com elétrons mais deslocalizados, distribuídos na superfície do grafeno. Esse orbital é o responsável pela ligação entre as camadas de grafite através das forças de van der Waals, que são muito fracas. Isso explica porque as camadas de grafite deslizam umas sobre as outras quando uma força externa é aplicada. O comprimento da ligação carbono-carbono nas camadas é de 1,42 Å e a distância entre as camadas é de 3,35 Å. O grafite é um bom condutor de calor e eletricidade ao longo das camadas, e tem várias aplicações incluindo contatos elétricos, equipamentos para altas temperaturas e lubrificantes, entre outras.



**Figura 1.2** Estrutura do grafite mostrando hibridização  $sp^2$ .

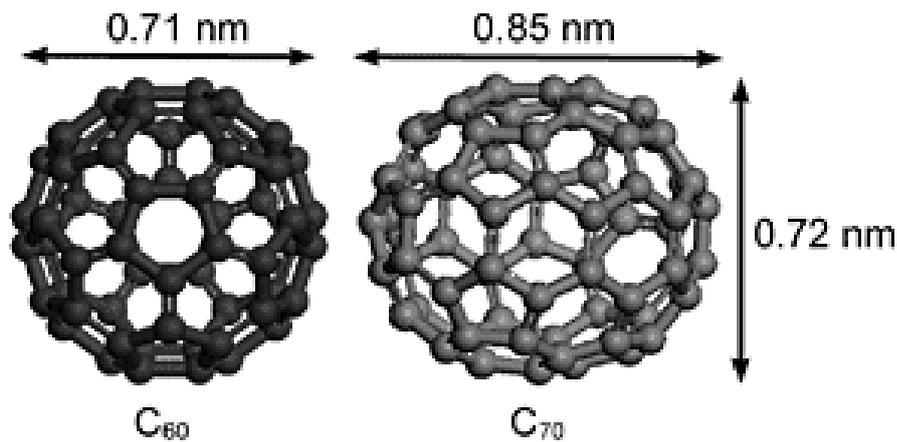
Até a metade da década de 1980, só eram conhecidos dois alótropos do carbono: o diamante e o grafite. Porém, em 1985 Harold Kroto, Richard Smalley e Robert Curl anunciaram a descoberta de uma nova forma alotrópica. Essa nova variedade era bem diferente das outras duas. Em vez de cristais com uma infinidade de átomos unidos (como o diamante e o grafite), o novo alótropo é constituído por moléculas com 60 átomos de carbono ( $C_{60}$ ) [1]. Foi nomeado *buckminsterfullereno*, porém é mais conhecido como fulereno.

A molécula de fulereno (conhecida como buckyball) se parece com uma bola de futebol microscópica formada por 20 faces pentagonais e 12 hexagonais. Seu diâmetro é de aproximadamente 0,7nm e a ligação é  $sp^2$  assim como no grafite mas com algumas ligações  $sp^3$  por causa da alta curvatura provocada pelos pentágonos (ver Figura 1.3). Desde essa descoberta, outros fulerenos já foram sintetizados, como por exemplo, o  $C_{70}$ . Sua molécula não é tão esférica como a do  $C_{60}$ , lembrando mais o aspecto de um ovo, ver Figura 1.4.



**Figura 1.3** Estrutura do fulereno mostrando hibridização  $sp^2$  ligeiramente deformada.

As estruturas especiais ligadas nas moléculas de fulereno têm apresentado várias surpresas, tais como transição metal-isolante, correlações magnética incomuns, uma variedade de estrutura de banda e propriedades óticas, funcionalizações químicas e empacotamento molecular. Devido



**Figura 1.4** Modelo para a molécula  $C_{60}$  a esquerda e  $C_{70}$  a direita.

a essas propriedades, os fulerenos têm sido amplamente explorado para aplicações eletrônica, magnética, ótica, química, biológica e médica.

Kroto, Smalley e Curl receberam o Prêmio Nobel em 1996 por suas pesquisas e descobertas com fulerenos.

Os nanotubos de carbono são originados a partir de fulerenos alongados. Sua descoberta é atribuída a Sumio Ijima [2] que em 1991 os produziu utilizando o método de descarga por arco e conseguiu visualizá-los através do microscópio eletrônico de transmissão. As ligações dos nanotubos são essencialmente  $sp^2$  (ver Figura 1.5). Entretanto, a curvatura causa confinamento quântico e reibridização  $\sigma - \pi$  no qual o orbital  $\pi$  é mais deslocado para fora do tubo. Isto faz com que os nanotubos sejam mecanicamente fortes, eletricamente e termicamente mais condutores, e quimicamente e biologicamente mais ativos do que o grafite. Além disso, eles permitem defeitos topológicos tais como pentágonos e heptágonos incorporados podendo formar *caps* (estruturas que fecham os nanotubos) de nanotubos, dobras e nanotubos helicais onde os elétrons ficam localizados nos pentágonos e heptágonos devido à redistribuição dos elétrons  $\pi$ .

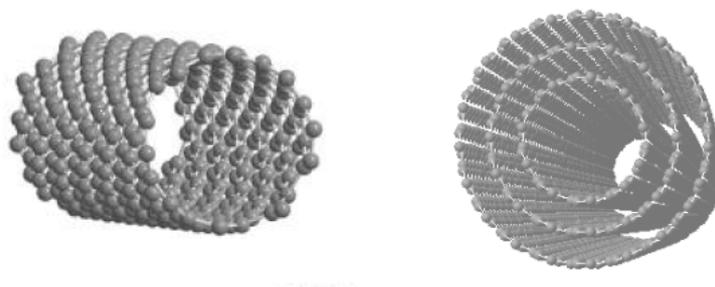
Na próxima seção faremos uma abordagem mais detalhada sobre os nanotubos.



**Figura 1.5** Estrutura de um nanotubo de carbono, mostrando hibridização  $sp^2$  ligeiramente deformada.

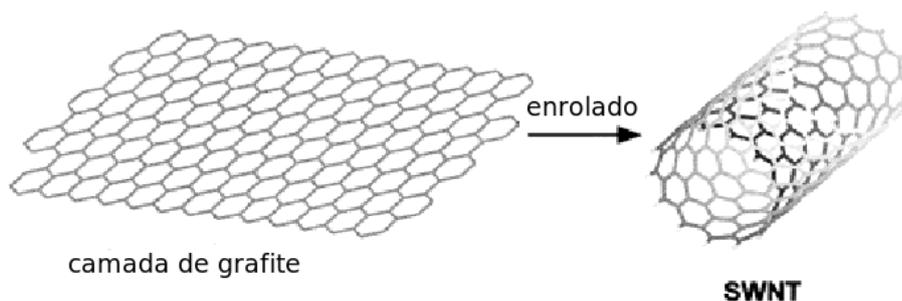
## 1.2 Nanotubo de Carbono

Existem dois tipos de nanotubos: o nanotubo de múltiplas camadas (MWNT, do inglês *multi-walled nanotubes*) [2] e o nanotubo de uma única camada (SWNT, do inglês *single-wall nanotubes*) [3] Figura 1.6.



**Figura 1.6** Modelos de nanotubos SWNT e MWNT da esquerda para direita.

O nanotubo de uma única camada pode ser visualizado como um cilindro, formado pelo enrolamento de uma folha de grafite sobre si mesma, também conhecida como grafeno, Figura 1.7. Ela é composta por hexágonos onde cada vértice possui um carbono ligado a outros três por ligações  $sp^2$ , formando um ângulo de  $120^\circ$  entre elas. A distância entre dois carbonos vizinhos é de  $1,42 \text{ \AA}$



**Figura 1.7** Representação de uma folha de grafeno que ao ser enrolada forma um nanotubo.

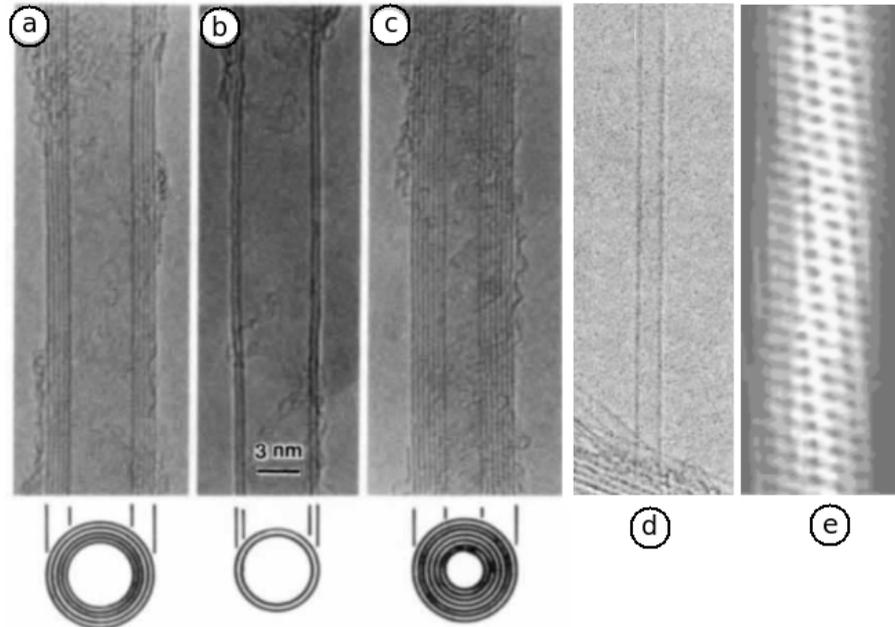
Existem diversas formas de visualizar os nanotubos, Figura 1.8,

- Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).
- Microscopia eletrônica de varredura (SEM).
- Microscopia de força atômica (AFM).
- Microscopia de varredura de tunelamento (STM).

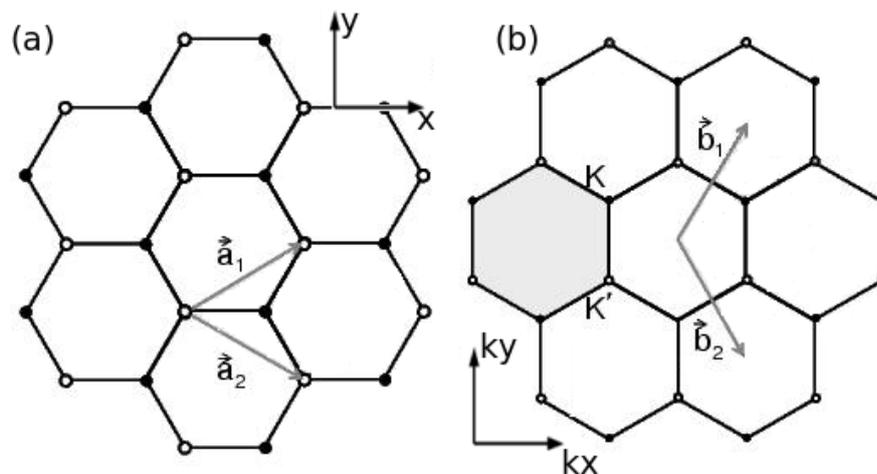
Alguns métodos utilizados para estudá-los incluem

- Difração de elétrons.

- Difração de raios-X.
- Espectroscopia Raman e outras espectroscopias óticas.



**Figura 1.8** Nanotubos de cadeia hexagonal: imagens TEM (a), (b) e (c) para três nanotubos de múltiplas camadas (MWNTs) da primeira descoberta feita por Ijima em 1991 [2]; imagem TEM (d) para um nanotubo de única camada (SWNT) da primeira descoberta feita por Ijima et al. em 1993 [3]; e imagem de resolução atômica STM (e) para um SWNT.



**Figura 1.9** (a) Ilustração do grafeno no espaço real;  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são os vetores unitários da rede no espaço real; (b) representação no espaço recíproco do grafeno. A região hachurada representa a Zona de Brillouin;  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  são os vetores da rede recíproca.

Na Figura 1.9a mostramos a célula unitária do grafeno e na Figura 1.9b a zona de Brillouin

correspondente. Os vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são vetores unitários no espaço real e  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  são vetores da rede recíproca. No plano (x,y) expressamos

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2}\right) \quad e \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2}\right), \quad (1.1)$$

onde  $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = d_{c-c}\sqrt{3}$  ( $d_{c-c} = 1,42\text{\AA}$ ). Usando 1.1, os vetores  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  da rede recíproca serão dados por

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a}\right) \quad e \quad \mathbf{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a}\right), \quad (1.2)$$

com uma constante de rede de  $4\pi/\sqrt{3}a$  no espaço recíproco.

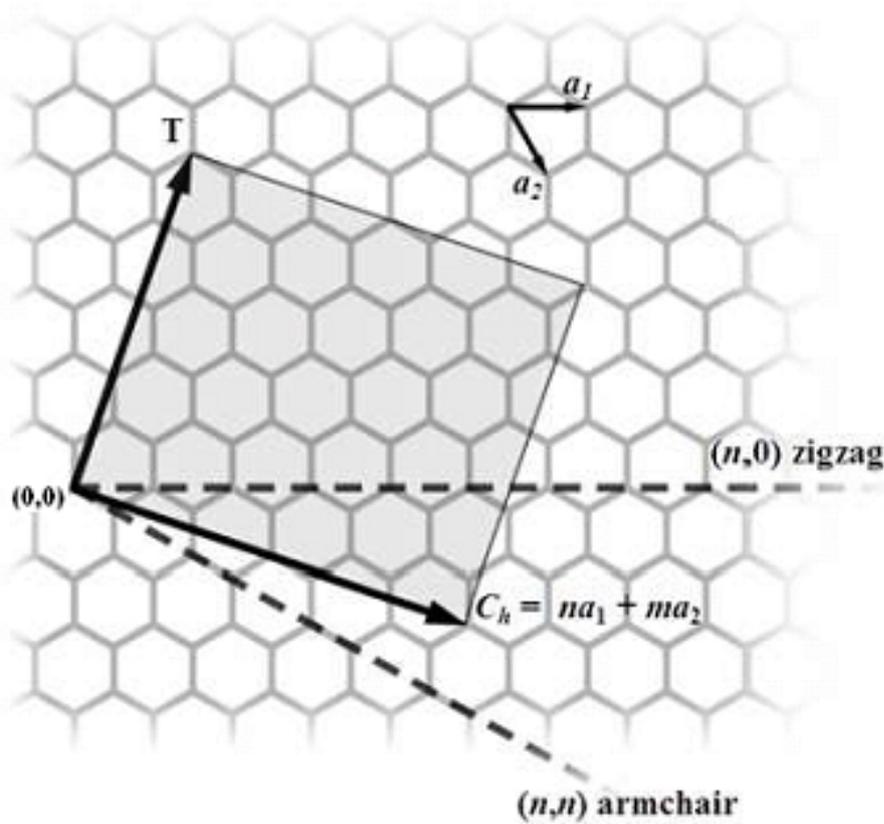


Figura 1.10 Folha de grafeno.

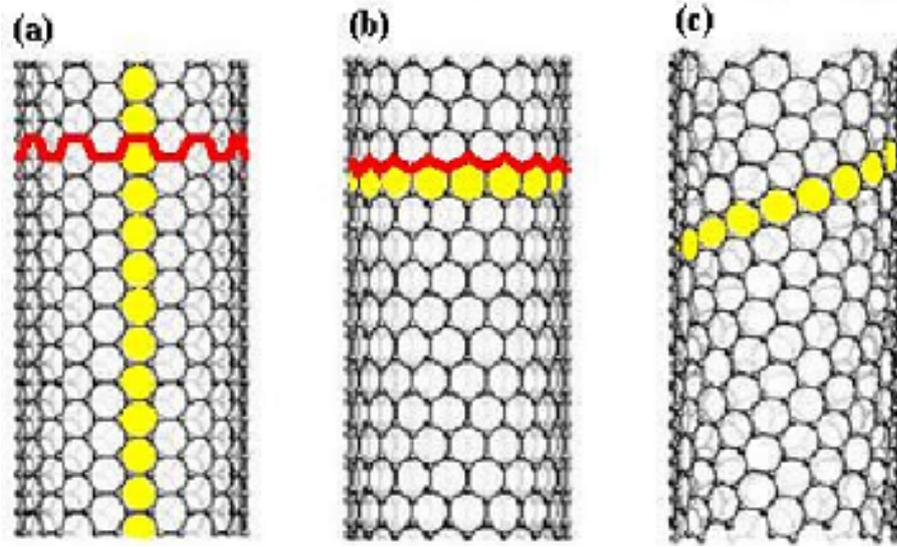
O nanotubo é caracterizado univocamente pelo vetor  $\mathbf{C}_h$ , chamado de vetor quirial, que é escrito em termos de um conjunto de dois números inteiros (n,m), Figura 1.10. Tal vetor pode ser escrito em termos dos vetores do grafite  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ , como

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2. \quad (1.3)$$

O nanotubo pode ser construído pelo enrolamento de uma folha, de tal forma que os dois pontos extremos do vetor  $\mathbf{C}_h$  se encontram, ou seja, a união do ponto (n,m) ao ponto (0,0). Este tubo é denotado como (n,m) com diâmetro dado por

$$D = |\mathbf{C}_h|/\pi = a(n^2 + nm + m^2)^{1/2}/\pi. \quad (1.4)$$

Podemos formar diferentes estruturas em função das coordenadas (n,m), Figura 1.11. Os tubos com  $m = n$  são comumente referidos como tubos armchair, por terem um formato parecido com o de uma poltrona no decorrer da circunferência. Os tubos com  $m = 0$  são chamados zigzag, por terem um formato zigzag. Os restantes, com  $m \neq n$  são chamados de tubos quirais e apresentam helicidades no decorrer do tubo ao longo do eixo. O ângulo  $\theta$ , em geral, é definido como aquele entre o vetor  $\mathbf{C}_h$  e a direção zigzag  $\mathbf{a}_1$ . Assim,  $\theta$  é 0 para os tubos zigzag ( $m = 0$ ) e  $30^\circ$  para os armchair ( $m = n$ ). Por convenção, é usado  $n \geq m$ .



**Figura 1.11** Tipos de nanotubos: (a)armchair , (b)zigzag e (c)quiral.

A célula unitária do nanotubo é definida pelo retângulo formado pelo vetor quiral  $\mathbf{C}_h$  e pelo vetor de translação  $\mathbf{T}$ , Figura 1.10. O vetor  $\mathbf{T}$  é dado por

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2), \quad (1.5)$$

com  $t_1$  e  $t_2$  inteiros e relacionados com (n,m) por

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R} \quad e \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}. \quad (1.6)$$

As coordenadas acima são obtidas usando o fato que  $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{T} = 0$ , e  $d_R$  é o máximo divisor comum (MDC) de  $(2m+n)$  e  $(2n+m)$ .

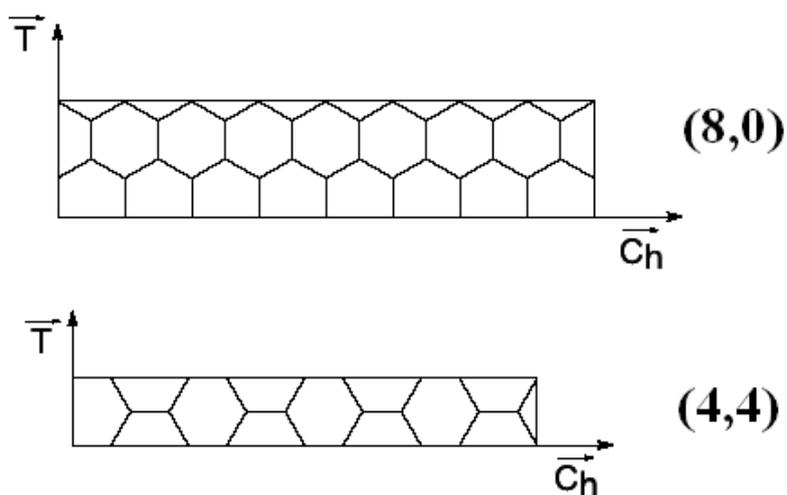
Tomando  $d$  como o MDC entre os índices  $n$  e  $m$ , podemos determinar  $d_R$  a partir de  $d$  pela seguinte relação

$$d_R = \begin{cases} d & \text{se } (n-m) \text{ não for múltiplo de } 3d \\ 3d & \text{se } (n-m) \text{ for múltiplo de } 3d. \end{cases} \quad (1.7)$$

Na Figura 1.12 podemos observar dois exemplos de células unitárias definidas pelos vetores  $\mathbf{C}_h$  e  $\mathbf{T}$ .

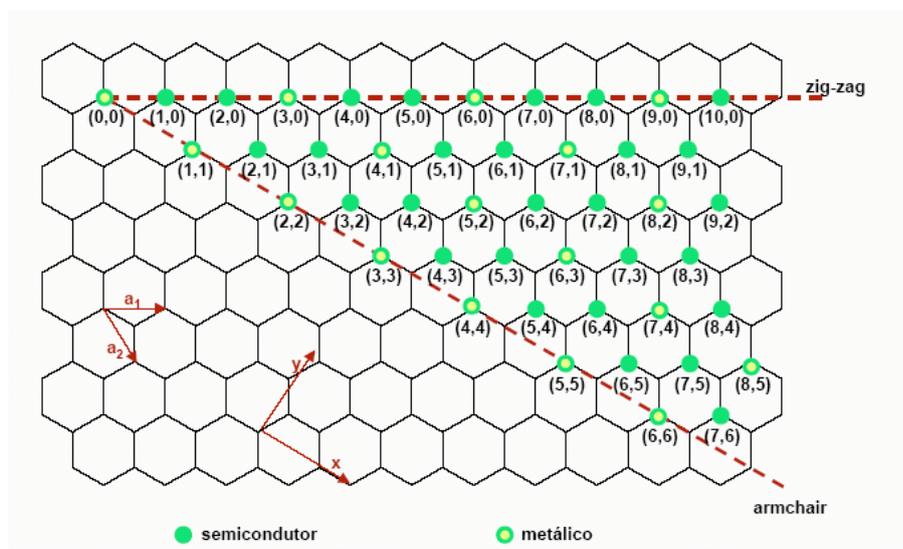
Para determinar o número de hexágonos por célula unitária para cada nanotubo, basta dividir o valor da área da célula unitária definida por  $|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|$ , pela área de um hexágono ( $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$ ). Ou seja,

$$\frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2}{d_R} (n^2 + nm + m^2) = N \quad (1.8)$$



**Figura 1.12** Células unitárias dos nanotubos (8,0) e (4,4) determinadas pelos vetores  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{C}_h$ .

Em geral, os nanotubos com índices quirais (n,m) onde  $\frac{n-m}{3}$  é um número inteiro, são metálicos. Assim, os tubos (n,n) têm caráter metálico e os (n,0) têm caráter semicondutor se n não for múltiplo de 3 [5]. na Figura 1.13 temos um diagrama mostrando alguns tubos metálicos e semicondutores.



**Figura 1.13** Resumo das propriedades condutoras para alguns tipos de nanotubo. Nesse vemos que a maior parte dos nanotubos apresenta um caráter semicondutor.

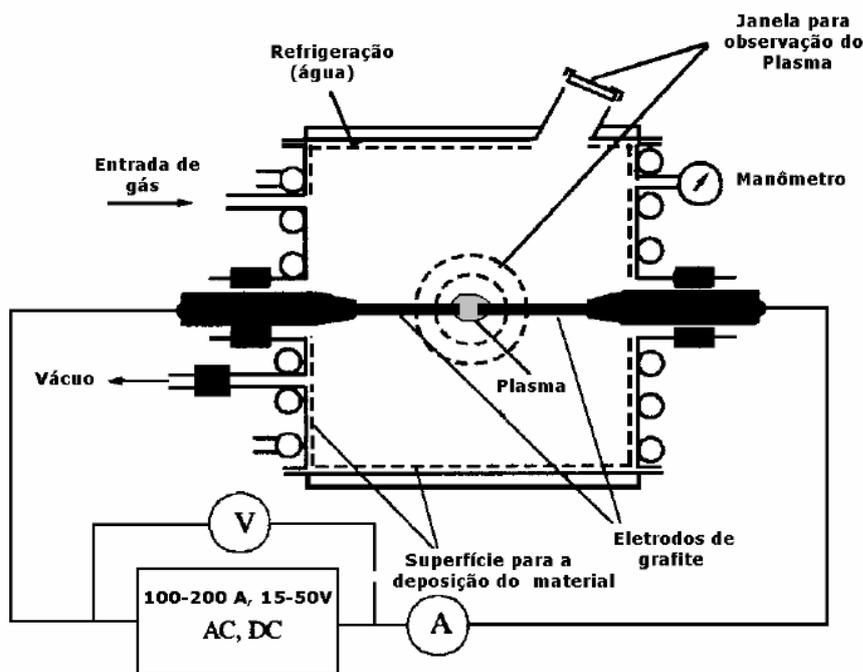
### 1.2.1 Técnicas de Produção de Nanotubos de Carbono

São três os principais métodos para a obtenção de nanotubos de carbono, o método de descarga por arco [2, 6], o de ablação a laser [7] e o método de deposição química a vapor (CVD do inglês *Chemical Vapor Deposition*) [8]. Os dois primeiros são métodos de altas temperaturas e são baseados na condensação de átomos de carbono gerados pela evaporação (sublimação) de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente, grafite de alta pureza. A temperatura de evaporação envolvida em tais processos aproxima-se da temperatura de fusão do grafite, de 3000 a 4000 °C. O último se baseia na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, sobre um metal catalisador. A decomposição, geralmente é realizada em temperaturas abaixo de 1000 °C [9].

#### 1.2.1.1 Descarga por Arco

O princípio deste método é baseado em uma descarga por arco elétrico, gerado entre dois eletrodos cilíndricos de grafite de 6-12 mm de diâmetro tipicamente, colocados horizontalmente ou verticalmente em uma câmara resfriada a água, geralmente contendo um gás inerte a baixa pressão (menor do que a pressão atmosférica), ver Figura 1.14

Os dois eletrodos de grafite (catodo e anodo) são mantidos a uma distância suficientemente pequena um do outro ( $< 1\text{mm}$ ), para que a corrente passe (ao ser aberto um arco) e desta maneira, gere um plasma entre eles. A temperatura na região do plasma é extremamente alta (3000-4000 °C). O grafite é sublimado do eletrodo positivo (anodo) e é depositado no catodo ou



**Figura 1.14** Representação esquemática do aparato experimental utilizado na descarga por arco para a síntese de nanotubo de carbono [10].

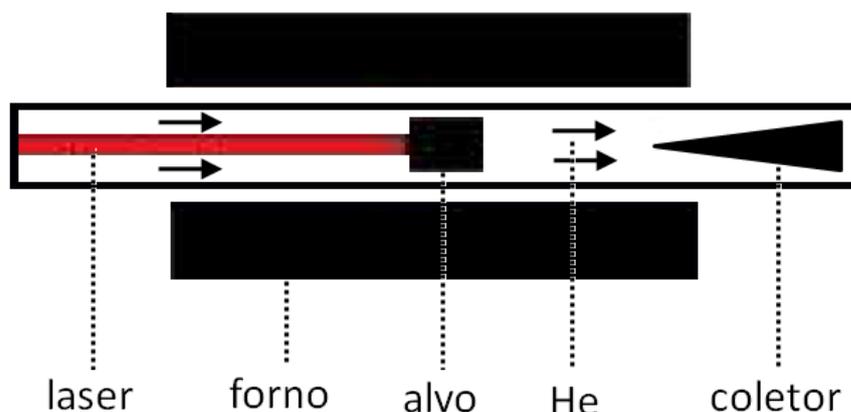
nas paredes da câmara produzindo nanotubos de carbono em grandes quantidades, dependendo da uniformidade do plasma e da temperatura a qual o produto é depositado no eletrodo e nas paredes da câmara. Por este motivo, o anodo deve ser movimentado continuamente, no sentido do catodo, a fim de evitar flutuações do plasma e manter uma distância constante entre os eletrodos.

Os nanotubos de única camada são obtidos quando o anodo é enriquecido com metais de transição, tipicamente Fe, Co, Ni, Y, ou uma combinação deles Ni/Y ou Co/Ni, e é submetido à descarga por arco [4]. Tais nanotubos se apresentam isolados ou na forma de feixes. As partículas metálicas atuam como catalisadores homogêneos na fase vapor, assistindo o crescimento dos nanotubos de carbono de parede simples [3].

O método de descarga por arco apresenta várias limitações para sua aplicação comercial, apesar dos bons resultados alcançados na síntese de nanotubos. A primeira é que o aumento de escala do sistema é limitado por considerações práticas, tais como, energia requerida, tamanho do anodo e dissipação do calor gerado. Além disso, este processo opera em domínios altamente energéticos onde o controle preciso é difícil de ser obtido ou mantido. Finalmente, o produto obtido apresenta várias impurezas o que necessitaria de processos de purificação. Entretanto, o método apresenta a vantagem de que os nanotubos obtidos possuem uma qualidade estrutural excelente, devido à presença de poucos defeitos tanto no seu corpo como em suas pontas. Tal característica é alcançada pelo fato dos tubos serem obtidos a altas temperaturas [10].

### 1.2.1.2 Ablação a laser

O método de ablação a laser assemelha-se em alguns aspectos ao método de descarga por arco. Neste método o grafite é vaporizado na presença de um gás inerte, Figura 1.15 [9, 10].



**Figura 1.15** Representação esquemática do aparato experimental de ablação a laser.

No método de ablação a laser, o carbono é vaporizado da superfície de um disco de grafite (1,25cm de diâmetro) em um fluxo de argônio ou hélio para manter uma pressão de 500 Torr [9, 10]. O grafite é colocado no meio de um tubo de quartzo e o tubo é levado para um forno tubular com temperatura controlada. Depois de fechar o tubo de quartzo este é evacuado e a temperatura elevada para 1200°C. O tubo, então é preenchido com o gás inerte e o laser é focalizado sobre o alvo de grafite, com auxílio de lentes para produzir um feixe de 3 – 6 mm de diâmetro. O laser varre toda a superfície do alvo de grafite para manter uma superfície de vaporização sempre lisa e uniforme. O fluxo de gás inerte arrasta as espécies de carbono geradas, na zona de alta temperatura e deposita tais espécies no coletor cônico de cobre, resfriado por água, localizado na extremidade oposta do tubo de quartzo [9, 10]. O laser utilizado, geralmente, é um laser pulsado Nd:YAG ou de onda contínua de  $CO_2$ .

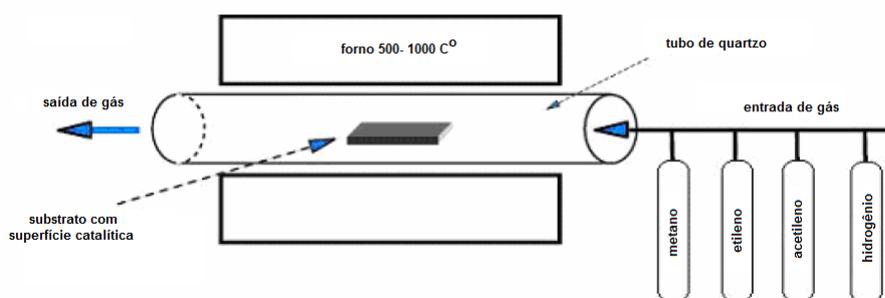
O método de ablação a laser produz nanotubos de parede simples e de paredes múltiplas. Os de paredes múltiplas são produzidos quando grafite puro é submetido à ablação [9, 10]. Os tubos obtidos apresentam de 4 a 24 cilindros concêntricos e comprimentos superiores a 300nm. Por outro lado, os nanotubos de carbono de parede simples são produzidos quando uma pequena quantidade de metal de transição, geralmente Co, Ni, Fe e Y ou uma combinação deles, é misturada ao grafite [9, 10]. Eles apresentam uniformidade de diâmetros e uma grande tendência a formar feixes, assim como os nanotubos do mesmo tipo obtidos através do método de descarga por arco elétrico. Foi observado que a maioria dos tubos *armchair*, porém tubos com outras quiralidades também foram obtidos. O metal, novamente, apresenta um papel fundamental para a obtenção dos nanotubos de única camada, entretanto o mecanismo ainda não é muito bem

estabelecido. As impurezas encontradas são partículas de grafite, carbono amorfo, fulerenos e partículas metálicas, levando à necessidade de uma etapa de purificação para remover essas espécies.

O método de ablação a laser é similar ao de descarga por arco, já que ambos utilizam o mesmo gás como atmosfera para o crescimento dos nanotubos e a mesma mistura de metais de transição como catalisadores. Também devido às similares condições de reação necessitadas e a probabilidade de acontecer sob o mesmo mecanismo. Apesar dos esforços nos últimos anos para produzir grandes quantidades de nanotubos de carbono pelos dois métodos de crescimento de altas temperaturas anteriormente descritos, ambos ainda não estão prontos para o uso em escala industrial [9].

### 1.2.1.3 Deposição química a vapor (CVD)

O método de deposição química a vapor (CVD) vem sendo largamente aplicado na obtenção de nanotubos de carbono. O que torna este método interessante é que os principais parâmetros são mais fáceis de serem controlados. O processo envolve a reação de decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, na presença de um catalisador metálico em atmosfera inerte. O catalisador empregado pode ser gerado *in situ* no processo ou ser suportado sobre um substrato. Mais uma vez, o catalisador tem um papel fundamental na obtenção dos nanotubos.



**Figura 1.16** Representação esquemática de um sistema típico de deposição química na fase vapor.

De forma mais detalhada este processo acontece da seguinte maneira: o substrato coberto com o catalisador é colocado dentro do forno e aquecido em um fluxo constante de um gás inerte (ar, por exemplo), Figura 1.16. Quando a temperatura de crescimento desejada é alcançada, o gás precursor contendo os átomos de carbono é adicionado. Os nanotubos de carbono são nucleados e crescidos pelos átomos de carbono advindos da decomposição desse precursor. Ramificações e a orientação dos tubos podem ser controladas de diferentes maneiras, como com um padrão de alumina, com um campo elétrico, ou magnético, um fluxo de gás, ou crescendo os

tubos de pilar em pilar. O Diâmetro e a localização dos tubos podem ser controlados utilizando padrões feitos litograficamente [9].

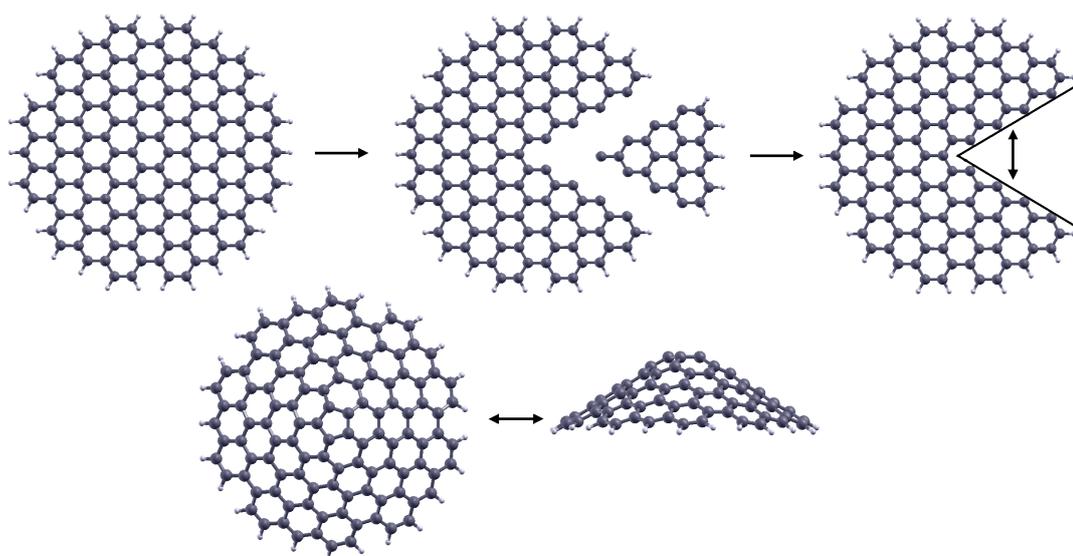
O método CVD é um método que permite produzir nanotubos de carbono de um modo contínuo e utilizável para grandes produções, o que não ocorre com o método de descarga por arco e o método de ablação a laser. Além disso é um método mais barato, produz nanotubos relativamente de alta pureza quando comparado com os outros dois métodos citados, e requer temperaturas de deposição relativamente baixas 500 – 1000°C.

A menor temperatura empregada em tal método, tende a produzir nanotubos com defeitos estruturais em suas pontas e paredes. Se os defeitos forem prejudiciais à aplicação desejada, um pós-tratamento a altas temperaturas e em atmosfera inerte pode ser realizado para sua eliminação [9, 10].

### 1.3 Nanocone de Carbono

Uma das maneiras de se modelar as pontas dos nanotubos é através de estruturas conhecidas como nanocones. Feitos de carbono, foram observados pela primeira vez em 1992 [3, 11]. Eles são construídos através da incorporação de defeitos do tipo anéis atômicos pentagonais, entre outros defeitos topológicos, e apresentam propriedades diferentes para cada defeito específico [12]. Uma estrutura cônica pode ser geometricamente construída pelo processo de "corte e colagem", conhecido como processo de Volterra [15], como mostra a Figura 1.17, onde a partir de uma folha de grafeno faz-se um corte semelhante ao realizado em uma fatia de pizza, com ângulos múltiplos de 60°, e une-se as extremidades. Essas estruturas cônicas podem existir tanto como caps quanto como estruturas isoladas [13, 14], e têm atraído considerável interesse, uma vez que estados eletrônicos peculiares (picos ressonantes), relacionados a esses defeitos topológicos na rede do grafite, foram previstos teoricamente [16]. Tais picos ressonantes na densidade de estados foram subsequentemente observados em nanotubos de paredes únicas [17] e múltiplas [18]. Nanocones de carbono com ângulos ( $\theta$ ) de 19°, 39°, 60°, 85° e 113° foram observados em uma amostra de carbono gerada por pirólise de hidrocarbonetos [19]. As disclinações totais de todas essas microestruturas gráficas cônicas são múltiplas de +60°, correspondentes à presença de um dado número ( $P > 0$ ) de pentágonos nos ápices dos cones. Considerando-se a simetria da folha de grafite e o teorema de Euler, apenas cinco tipos de cones (no que tange ao valor do ângulo) podem ser criados a partir de uma folha contínua de grafite, correspondente aos valores de  $P$  entre um e cinco. O ângulo do cone ( $\theta$ ) é dado por  $\sin(\theta/2) = 1 - P/6$ , conforme tabela 1.1.

Uma das mais promissoras aplicações dos nanocones de carbono, envolve a sua utilização como minúsculas pontas emissoras de elétrons para uso nos chamados mostradores por emissão



**Figura 1.17** Forma útil para visualizar a construção de um nanocone a partir do processo de "corte e colagem", conhecido como processo de Volterra [15].

**Tabela 1.1** A tabela abaixo mostra o número de pentágonos, 1ª coluna, ângulo de disclinação, 2ª coluna, e ângulo do cone, 3ª coluna.

Número de pentágonos	Ângulo de disclinação	Ângulo do cone
0	0°	180°
1	60°	112.86°
2	120°	83.62°
3	180°	60°
4	240°	38.94°
5	300°	19.19°
6	360°	0°

de campo. Nesse tipo de dispositivo, elétrons são arrancados pelos altíssimos campos elétricos criados nas pontas dos nanotubos e acelerados até colidirem com uma tela de fósforo, que, com o choque, se iluminam, um processo semelhante ao que ocorre nos tubos de televisão [20].

## 1.4 Estruturas de BN

Similarmente ao carbono, os compostos III-V da tabela periódica podem ser encontrados na estrutura hexagonal, podendo levar às mesmas estruturas microscópicas tubulares formadas por carbono [22]. O material III-V mais semelhante ao carbono é o nitreto de boro (BN), o qual, assim como o carbono é encontrado formando estruturas com ligações  $sp^2$  e  $sp^3$ . O boro é

um elemento da família IIIA e precisa de três elétrons para atingir a estabilidade. O nitrogênio faz parte da família VA e também precisa de três elétrons na última camada para se tornar estável. Além disso, combinações estequiométricas de C, B e N podem ser usadas para criar híbridos grafíticos de carbono e BN [24]. Por causa da grande ionicidade do BN e do grande gap ( $\sim 5,8$  eV na fase hexagonal [25]), os tubos e os cones correspondentes são mais uniformes nas propriedades eletrônicas do que os correspondentes de carbono.

A quiralidade e o diâmetro dos tubos de BN são univocamente especificados pelo vetor  $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ , com os dois pontos extremos conectados, onde  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são os vetores unitários da folha de BN. O diâmetro do tubo é definido por  $d = |\mathbf{C}_h|/\pi = a\sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}/\pi$ , onde  $a = 1,45\text{\AA}$  é a distância boro-nitrogênio na folha de BN hexagonal. Os tubos não quirais, correspondem a  $(n, 0)$ , onde  $n$  significa que a circunferência do tubo contém  $n$  hexágonos. No tubo  $(n, n)$ , o número de átomos é a mesma para o tubo  $(n, 0)$ , mas o raio do tubo é maior. Em cálculos para nanotubos de carbono, [5, 26, 27] os tubos  $(n, n)$  são todos metálicos, enquanto que os tubos  $(n, 0)$  oscilam entre metálicos e semicondutores com gap pequeno a médio.

Existem várias rotas de síntese para formação de nanoestruturas de BN, tais métodos são semelhantes aqueles utilizados na obtenção dos nanotubos de carbono. Alguns deles foram sucintamente descritos anteriormente: descarga por arco, ablação a laser e deposição química a vapor. Na obtenção dos nanotubos de BN através do método de descarga por arco [30, 31, 32] e ablação a laser [33, 34], podemos ter em ambos os casos, ambientes ricos em boro, carbono ou nitrogênio, dependendo do reservatório atômico empregado. No método CVD, vapor de óxido de boro reage com o gás nitrogênio na presença de nanotubos de carbono para formar nanotubos de BN [35, 36].

A incorporação de anéis atômicos pentagonais e outros defeitos topológicos em uma cadeia hexagonal de nanotubos de carbono, modifica a curvatura local, levando ao fechamento de nanotubos [11]. A estrutura do cap depende do defeito incluso, mas geralmente tem o aspecto de uma superfície cônica com propriedades eletrônicas que são diferentes das do material sem o defeito. O mesmo se aplica a nanocones de BN, os quais podem formar caps em nanotubos de BN [30] ou como estruturas livres.

Diversos trabalhos têm sido realizados com o intuito de investigar as propriedades eletrônicas e estruturais de nanocones de BN [37]. Eles são particularmente interessantes, devido ao fato de possuírem dois tipos de elementos na formação de sua estrutura, possuindo assim mais possibilidades de configurações do que os compostos de carbono.

Entre as diversas propriedades de interesse, no estudo de nanoestruturas, está o efeito provocado pela dopagem substitucional. Alguns trabalhos teóricos e experimentais já foram realizados com a dopagem de nanotubos de carbono com boro e nitrogênio [38 – 43]. Nanotubos de carbono, dopados com nitrogênio são todos metálicos e exibem fortes estados doadores de elétrons perto do nível de Fermi. Eles têm sido sintetizados através do processo de pirólise.

Também tem sido mostrado que a dopagem com boro em nanotubos de carbono de múltiplas camadas, resulta na adição de estados aceitadores perto da banda de valência [44, 45]. Outros métodos, tais como dopagem através de defeitos topológicos, resultam na introdução de estados eletrônicos do defeito [46, 47]. Esses dopantes têm sido preditos teoricamente como responsáveis pelo surgimento dos estados doadores e aceitadores perto do nível de Fermi [48].

# METODOLOGIA

*“Duvidar de tudo ou crer em tudo. So duas solues igualmente cmodas, que nos dispensam ambas de refletir.”*

—HENRI POINCAR (1854-1912)

## 2.1 Introdução

A equação de Schroendiger independente do tempo para uma molécula poliatômica composta por N elétrons e M núcleos é

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano total não relativístico,  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  é a função de estado do sistema,  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  e  $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$  são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. A expressão do hamiltoniano, em unidades atômicas, é

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N, \quad (2.2)$$

onde

$$\hat{T}_N = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2, \quad (2.3)$$

é o operador energia cinética nuclear com  $M_A$  representando a massa do núcleo A.

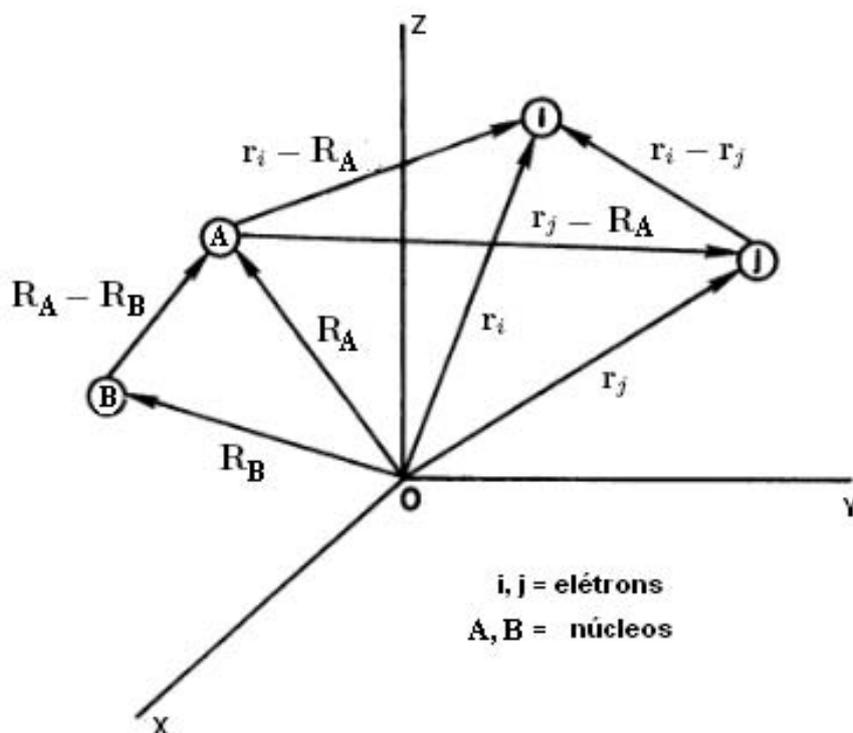
O operador de energia cinética eletrônica é dado por

$$\hat{T}_e = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2. \quad (2.4)$$

Com  $\nabla_i^2 = \nabla_{r_i}^2$  e  $r_i$  sendo a posição do elétron i.

O terceiro, quarto e quinto termos do lado direito da equao 2.2 so dados por

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}, \quad (2.5)$$



**Figura 2.1** Localização dos elétrons e núcleos num sistema de coordenadas.

$$\hat{V}_e = \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_N = \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (2.7)$$

onde o  $\hat{V}_{Ne}$  é o operador referente a atração elétron-núcleo,  $Z_A$  a carga do núcleo A,  $\hat{V}_e$  o operador da energia potencial repulsiva elétron-elétron e  $\hat{V}_N$  o operador de energia potencial repulsiva núcleo-núcleo.

A equação de Schroendiger pode ser resolvida exatamente para o átomo de hidrogênio, mas não pode ser resolvida analiticamente para nenhuma molécula, pois a molécula mais simples,  $H_2^+$ , é constituída por três partículas (dois núcleos e um elétron). Para superar esta dificuldade, adotaremos a aproximação de Born-Oppenheimer, a qual leva em consideração a grande diferença entre as massas dos núcleos e elétrons.

## 2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A hipótese básica da aproximação de Born-Oppenheimer, é que a razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena de forma que os núcleos não acompanham

a rápida mudança dos elétrons e podem ser considerados fixos. Considera-se que os elétrons são os responsáveis pela energia cinética do sistema e que estão sujeitos à energia potencial devido às interações elétron-elétron e à energia potencial externa, devida aos núcleos. Dentro desta aproximação, o termo de energia cinética nuclear em 2.3,  $\hat{T}_N$  é muito menor que os outros termos e tem-se, para  $M_A \rightarrow \infty$ ,

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \rightarrow \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N = \hat{H}_T \quad (2.8)$$

ou seja, o hamiltoniano total é

$$\hat{H}_T = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_N \quad (2.9)$$

onde

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e \quad (2.10)$$

é denominado hamiltoniano eletrônico.

Na aproximação de Born-Oppenheimer, a função de onda total é escrita como um produto da função de onda dos núcleos,  $\psi_n$ , multiplicada pela função de onda dos elétrons.

$$\Phi = \psi_n \psi_e \quad (2.11)$$

A equação de Schrodinger para a parte eletrônica pode ser escrita como

$$\hat{H}_{ele} \psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A) = E_{ele}(\mathbf{R}_A) \psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A), \quad (2.12)$$

onde  $E_{ele}(\mathbf{R}_A)$  é a energia eletrônica. A energia total do sistema, inclui a constante de repulsão nuclear e ser dada por:

$$E_{total} = E_{ele} + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (2.13)$$

### 2.2.1 O Princípio de Exclusão de Pauli

Para uma completa descrição de um estado eletrônico é necessário incluir também sua quantização de spin. No contexto da teoria não relativística, isto é feito introduzindo duas funções de spin  $\alpha$  e  $\beta$ , que devem ser consideradas como graus de liberdade internos do sistema com dois possíveis estados, spin up e spin down, respectivamente. Desta forma um elétron é descrito não somente pelas coordenadas espaciais  $\mathbf{r}$ , mas também por uma coordenada de spin. Denotamos por spin-orbital,  $\phi(\mathbf{x})$ , a função de onda, para um elétron, que descreve ambas coordenadas espaciais e de spin, onde  $\mathbf{x}$  indica as coordenadas espaciais e de spin. Entretanto, para que as funções spin-orbital dos elétrons tenham um significado físico, essas devem obedecer o *Princípio de Exclusão de Pauli*, que diz que um orbital não pode ser ocupado por mais do que dois

elétrons, e no caso de estar com dois elétrons, os spins destes elétrons devem estar emparelhados (com spins opostos).

Para cada orbital espacial,  $\psi(\mathbf{r})$ , pode-se formar dois diferentes spin-orbitais, um correspondendo a spin up e outro a spin down, multiplicando o orbital espacial pela função de spin  $\alpha$  ou  $\beta$ , respectivamente, isto é,

$$\phi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r}) \begin{cases} \alpha \\ \text{ou} \\ \beta. \end{cases} \quad (2.14)$$

Devido ao tratamento não relativístico, o operador hamiltoniano não faz referência ao spin. Neste formalismo, para se obter as funções spin-orbital obedecendo ao Princípio de Pauli, as funções de onda dos elétrons devem ser anti-simétricas com respeito a trocas da coordenada em  $\phi(\mathbf{x})$  de quaisquer dois elétrons,

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (2.15)$$

de acordo com o fato que elétrons são partículas indistinguíveis obedecendo a estatística de Fermi-Dirac.

## 2.3 A aproximação de Hartree-Fock

O problema quântico de muitos corpos obtido desta primeira aproximação (Aproximação de Born-Oppenheimer) é muito mais simples que o original, no entanto ainda é de difícil solução. Existem vários métodos para tornar a solução da equação encontrada na seção anterior a uma forma que seja tratável computacionalmente. Uma das abordagens para resolv-la é a aproximação de Hartree-Fock (HF), cujas técnicas foram propostas por *D. R. Hartree* e depois modificadas por *V. Fock*, para levar em conta, corretamente, o Princípio de Pauli. Nesta abordagem, a função de onda é assumida como sendo um determinante dos orbitais de partícula única (determinante de Slater).

O método de Hartree-Fock transforma o problema de N corpos em N problemas de um corpo. Mas ele não dá a solução exata da equação de Schrödinger para os N elétrons. O erro na aproximação de Hartree-Fock é conhecido como “correlação”, pois perde-se o efeito de correlação, entre os elétrons, já que o potencial coulombiano exato visto por um elétron varia quando os outros se movem. Existem vários métodos que permitem incluir os efeitos de correlação eletrônica, dentre eles podemos citar a teoria do Funcional da Densidade (DFT).

## 2.4 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade (sigla inglesa DFT) é uma técnica *ab initio* (livre de parâmetros empíricos ou arbitrários). Tem sido reconhecida nos últimos anos como uma das técnicas mais amplamente utilizadas nos cálculos de estrutura molecular. Suas vantagens incluem um menor esforço computacional, consumindo menos tempo de computação e, em alguns casos, um melhor acordo com os valores experimentais que o obtido por procedimentos baseados no método de Hartree-Fock. Neste método, a função de onda não é mais o objeto fundamental, o foco central da DFT está na densidade eletrônica,  $\rho$ . O termo *funcional*, vem do fato de a energia de uma molécula ser uma função da densidade eletrônica, representada por  $E[\rho]$ . A densidade eletrônica, por sua vez, é uma função da posição,  $\rho(\mathbf{r})$ .

A teoria do funcional da densidade está alicerçada em dois teoremas propostos em 1964 por Hohenberg e Kohn [49]. Tais teoremas, são enunciados e provados a seguir.

**Teorema 1.** *O potencial externo  $v(\mathbf{r})$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , ou seja*

$$v(\mathbf{r}) = v[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.16)$$

Para a prova deste teorema supõe-se o contrário, ou seja, que dois potenciais externos diferentes,  $v(\mathbf{r})$  e  $v'(\mathbf{r})$ , levam à mesma densidade  $\rho(\mathbf{r})$  para o estado fundamental. Os dois potenciais definem os hamiltonianos  $H$  e  $H'$  os quais têm como função de onda do estado fundamental  $\psi$  e  $\psi'$ , respectivamente. Temos então que  $\langle \psi | H | \psi \rangle = E$  e  $\langle \psi' | H' | \psi' \rangle = E'$ . Pelo teorema variacional descrito no apêndice A, escrevemos:

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle \\ E' &= \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi \rangle \end{aligned}$$

ou

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle \quad (2.17)$$

Lembrando que:

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle \quad e \quad \hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (2.18)$$

Assim,

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \psi^*(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) v(\mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) \\ &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_i v(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \int d^3 r_{i+1} \dots \int d^3 r_N \psi^* \psi \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3 r. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Utilizando o resultado (2.17), temos:

$$E < E' + \int [\nu(\mathbf{r}) - \nu'(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d^3r. \quad (2.20)$$

Se repetirmos o procedimento para  $\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle$ , teremos:

$$E' < E + \int [\nu'(\mathbf{r}) - \nu(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d^3r. \quad (2.21)$$

Somando-se as desigualdades acima temos,

$$E + E' < E' + E \quad (2.22)$$

o que absurdo. Ou seja, a proposição inicial de que dois potenciais externos diferentes  $\nu(\mathbf{r})$  e  $\nu'(\mathbf{r})$  podem corresponder à mesma densidade  $\rho(\mathbf{r})$  mostrou-se incompatível.  $\nu(\mathbf{r})$  é funcional único de  $\rho(\mathbf{r})$ . Do ponto de vista prático, um observável físico qualquer  $\hat{O}$  é determinado por  $O = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho(\mathbf{r})]$ , sendo portanto um funcional único da densidade.

**Teorema 2.** A energia do estado fundamental  $E_0[\rho]$  é mínima para densidade  $\rho(\mathbf{r})$  exata,

$$E_0[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle. \quad (2.23)$$

A prova desse teorema também é bastante direta. Como já foi mostrado pelo primeiro teorema, qualquer observável de um sistema é um funcional único da densidade. Sendo assim, a energia total pode ser escrita como

$$E[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{T} + \hat{U} | \psi[\rho] \rangle + \langle \psi[\rho] | \hat{V} | \psi[\rho] \rangle \text{ ou } E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi[\rho] | \hat{V} | \psi[\rho] \rangle, \quad (2.24)$$

onde  $F[\rho]$  é um funcional universal (o mesmo para qualquer sistema coulombiano de  $N$  elétrons) e o termo  $\langle \psi[\rho] | \hat{V} | \psi[\rho] \rangle$  depende do sistema em questão. Para o estado fundamental do sistema, a energia é dada por

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle, \quad (2.25)$$

onde  $\psi[\rho_0]$  é a função de onda do estado fundamental. Como  $\rho_0$  determina  $\psi_0$  e  $\rho$  determina  $\psi$ , assumindo que tanto  $\rho_0$  como todos os  $\rho$  são determinados por algum potencial externo (ou seja, que são  $\nu$ -representáveis), então podemos aplicar o teorema variacional,

$$\begin{aligned} E[\psi_0] &< E[\psi] \\ \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle &< \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \\ F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle &< F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \\ E[\rho_0] &< E[\rho]. \end{aligned} \quad (2.26)$$

A energia calculada para qualquer densidade  $\rho$  que não a densidade do estado fundamental sempre será maior ou igual a energia do estado fundamental, ou seja, se calcularmos o valor

esperado da energia do estado fundamental usando uma densidade que não a do estado fundamental, nunca obteremos uma energia que seja menor que a energia do estado fundamental. Há um infinito número de densidades possíveis, no entanto apenas uma, a densidade do estado fundamental, é a densidade que minimiza  $E[\rho]$ . Isso acontecerá se a forma para  $F[\rho]$  for conhecida. Mas, tendo encontrado  $\rho$ , todo conhecimento a respeito do sistema estará ao alcance. Assim, minimizando a energia em relação à densidade, teremos a energia do estado fundamental.

Os dois teoremas mostram que é possível, a partir da densidade eletrônica, obter as informações relevantes do estado fundamental de um sistema de  $N$  partículas, mas ainda resta o problema de saber como escrever os operadores como função da densidade. Essa dificuldade foi abordada por Kohn e Sham [50], que propuseram o esquema Kohn-Sham, considerado um dos maiores avanços para a aplicabilidade da DFT<sup>1</sup>.

## 2.5 As Equações de Kohn-Shan

Motivado pelo fato que as interações de Coulomb são de longo alcance, é possível escrever o funcional universal  $F[\rho]$ ,

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho], \quad (2.27)$$

tal que

$$E[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho]. \quad (2.28)$$

Aqui  $G[\rho]$  também é um funcional universal e pode ser escrito na forma

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.29)$$

onde  $T_0[\rho]$  é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade  $\rho(\mathbf{r})$ , e  $E_{xc}[\rho]$  contém as energias de *exchange* e correlação de um sistema interagente com densidade  $\rho(\mathbf{r})$ .

Usando a condio

$$\int \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0, \quad (2.30)$$

e a propriedade estacionria da eq.2.28, obtemos

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \xi(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \right\} d\mathbf{r} = 0, \quad (2.31)$$

<sup>1</sup>A demonstração desses teoremas podem ser encontrados nos artigos originais de Kohn, Hohenberg e Sham. Neste trabalho utilizamos como base os artigos originais e a demonstração no livro [51]

onde

$$\xi(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.32)$$

e

$$\mu_{xc}(\rho) = d(\rho \epsilon_{xc}(\rho))/d\rho \quad (2.33)$$

é a contribuição de troca e correlação do potencial químico do gás de elétrons uniforme de densidade  $\rho$ .

Dados  $\xi$  e  $\mu$ , podemos obter as densidades  $\rho(\mathbf{r})$  que satisfazem as equações 2.30 e 2.31 simplesmente resolvendo a equação de Schrodinger para uma única partícula, ou seja

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + [\xi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))] \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i, \quad (2.34)$$

onde

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (2.35)$$

e  $N$  é o número de elétrons.

As equações 2.32-2.35 podem ser resolvidas autoconsistentemente. Inicialmente assumimos uma densidade  $\rho(\mathbf{r})$ , a seguir constrói-se  $\psi(\mathbf{r})$  de 2.32 e  $\mu_{xc}$  de 2.33, e acha-se uma nova densidade  $\rho(\mathbf{r})$  de 2.34 e 2.35 como podemos visualizar através do esquema na figura 2.2.

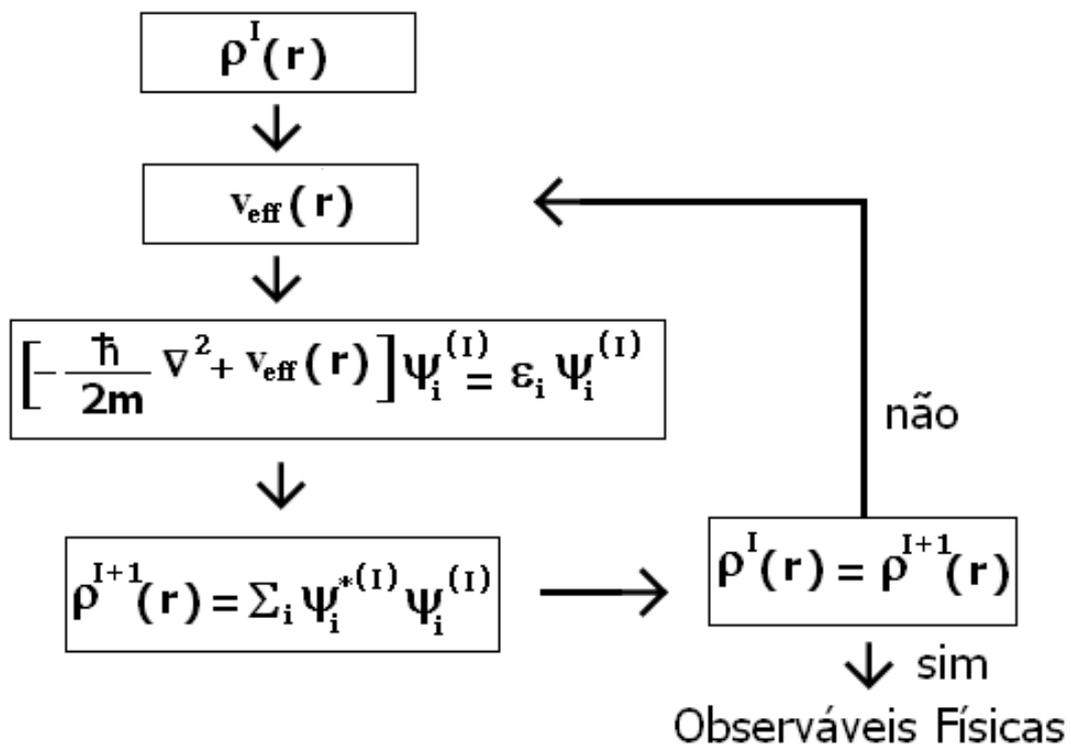


Figura 2.2 Esquema Autoconsistente

A energia final será dada por

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int \rho(\mathbf{r})[\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) - \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))]d\mathbf{r}. \quad (2.36)$$

### 2.5.1 Aproximações na Teoria do Funcional da Densidade

Apesar de fornecer resultados muito melhores do que a teoria de Hartree-Fock, a teoria do funcional da densidade não fornece a expressão exata do funcional da energia de troca e correlação. Dentre as aproximações utilizadas para se calcular o termo de troca e correlação estão a LDA (Local Density Approximation) e os vários tipos de GGA (Generalized Gradient Approximation).

A aproximação LDA assume que  $E_{xc}$  depende somente do valor local de  $\rho$ . Neste caso, considera-se o sistema de muitos corpos não homogêneo, similar aos sistemas homogêneos de gás de elétrons interagentes. Assim, escrevemos

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}^{LDA} d^3r, \quad (2.37)$$

onde  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$  é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade  $\rho = \rho(\mathbf{r})$ . Dentro da aproximação LDA, a densidade de energia de troca e correlação,  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$ , é determinada a partir do valor da densidade eletrônica em cada ponto  $r$ .

Como pode ser visto a partir da equação 2.37, a aproximação LDA descreve bem sistemas em que a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme, mas em alguns casos este método apresenta algumas discrepâncias. Por exemplo: (i) usualmente a energia total das superfícies metálicas na aproximação LDA, é menor que a energia experimental; (ii) no caso atômico as energias de *exchange*, dentro da aproximação LDA, são usualmente menores (da ordem de 15% a 20%) e as energias de correlação chegam a ser superestimadas da ordem de 100%; (iii) quase todos os íons negativos estáveis experimentalmente como  $H^-$ ,  $O^-$  e  $F^-$  são preditos instáveis; (iv) os gaps de energia para isolantes apresentam valores menores que os experimentais da ordem de até 100% no caso de óxidos de metais de transição. Os problemas envolvendo (i) e (ii) podem ser quase que totalmente resolvidos com os métodos GGAs. Entretanto (iii) e (iv) melhoram muito pouco com GGAs surgindo então a proposta de correção da auto-interação (SIC) que não será aqui abordado [51].

A aproximação GGA leva em conta não somente o valor da densidade eletrônica no ponto  $r$ , mas também o gradiente da densidade eletrônica no ponto  $r$ , onde a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada. Em outras palavras, dentro da aproximação GGA, o termo de troca e correlação é uma função da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , e seu gradiente  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  é

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d^3r. \quad (2.38)$$

Entre as várias propostas para o funcional  $E_{xc}^{GGA}$ , atualmente as mais utilizadas são baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof, de Lee-Yang-Parr-Becke, de Perdew e Wang, de Perdew e de Becke [51].

A DFT apresenta algumas limitações, além das que já foram citadas acima,

## 2.6 Pseudopotencial

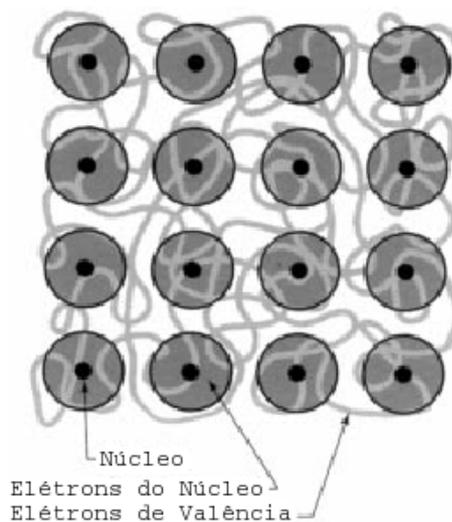
A teoria do pseudopotencial foi desenvolvida para simplificar cálculos de estrutura eletrônica. Essa teoria é sustentada fisicamente no fato que os elétrons mais internos dos átomos são quimicamente inertes, ou seja, ela elimina os estados eletrônicos de caroço. Um átomo é constituído pelo núcleo positivo (prótons e nêutrons) e pela eletrosfera negativa (elétrons). Grande parte das propriedades dos sistemas físicos e químicos dependem quase que unicamente dos elétrons de valência. Então, além de reduzir os cálculos computacionais, costuma-se tratar o átomo como sendo constituído por um caroço interno acrescido dos elétrons de valência. Este caroço é formado pelo núcleo atômico e pelos elétrons internos (ver Figura 2.3). Este tratamento reduz em muito o custo computacional dos cálculos, já que somente os elétrons de valência são tratados explicitamente, ao conjunto elétrons internos + núcleo - o caroço - atribui-se um pseudopotencial. Este pseudopotencial deve reproduzir os estados de valência do átomo real. O pseudopotencial de norma conservada deve satisfazer às seguintes características, independente da energia [52]:

1. os autovalores, real e pseudo, devem concordar para uma certa configuração atômica escolhida;
2. as funções de onda atômica, real e pseudo, concordam além de um certo raio de corte  $r_c$ ,  
Figura 2.4;

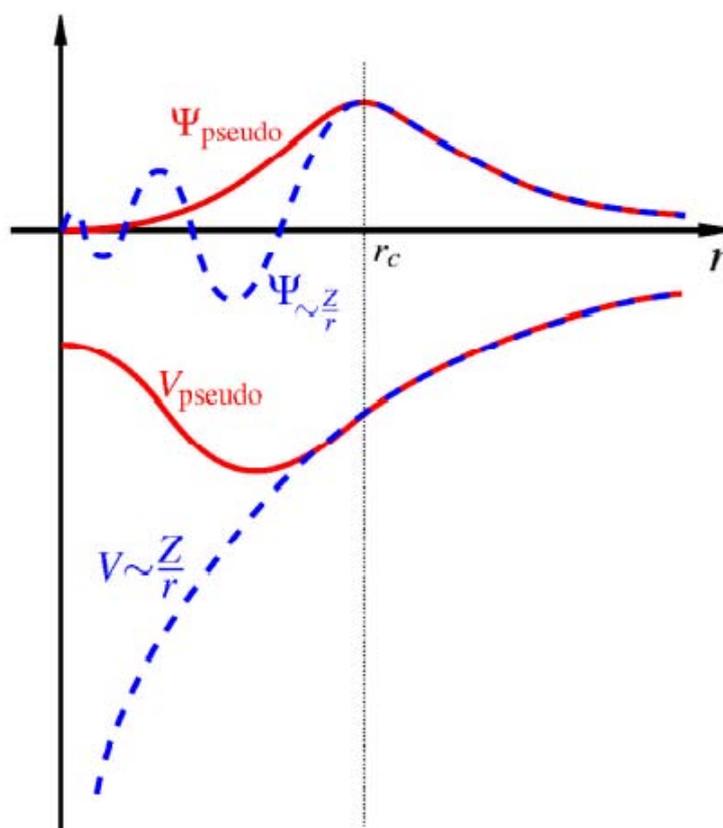
$$\psi^{PP}(\mathbf{r}) = \psi^{real}(\mathbf{r}), \quad r > r_c, \quad (2.39)$$

3. as integrais de 0 a  $r$  das densidades de carga real e pseudo concordam para  $r > r_c$  para cada estado de valência (norma conservada);
4. as derivadas logarítmicas das funções de onda real e pseudo e suas derivadas primeiras em relação à energia concordam para  $r > r_c$ .

Um teste da transferibilidade dos pseudopotenciais atômicos (onde ele é determinado) para um sistema cristalino, envolvendo as propriedades (3) e (4) é dado através da comparação dos estados excitados dos átomos real e pseudo. Para que o pseudopotencial possa ser usado em cálculos cristalinos autoconsistentes é necessário que as propriedades (3) e (4) sejam satisfeitas, isso garantirá uma boa transferibilidade através de diferentes ambientes químicos.



**Figura 2.3** Modelo do pseudopotencial. Os núcleos e os elétrons ligados fortemente ao núcleo são tratados como quimicamente inertes. O modelo do pseudopotencial descreve somente os elétrons de valência, quimicamente ativos.



**Figura 2.4** Comparação entre a pseudofunção de onda e a função de onda real.

Os pseudopotenciais podem ser construídos dentro do formalismo da DFT, utilizando-se tanto LDA quanto GGA. Se desejarmos construir o pseudopotencial para um átomo isolado, então primeiramente utilizamos as equações de Kohn e Sham para um elétron para este átomo.

Para um átomo de número atômico  $Z$  teríamos

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + V_H(r) + V_{xc}[\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r})] \right] \psi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n \psi_n(\mathbf{r}), \quad (2.40)$$

onde  $V_H$  é o conhecido potencial de Hartree ou potencial Coulombiano, e  $V_{xc}$  é o potencial de troca e correlação, que podem ser determinados a partir da densidade de carga eletrônica, e os autovalores  $\epsilon_i$  e as autofunções  $\psi_i$ , podem ser usados para determinar a energia eletrônica total do átomo. Sabemos que a densidade é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = -e \sum_{n, \text{ocupad}} |\psi_n(\mathbf{r})|^2,$$

sendo a soma sobre os estados ocupados. O potencial de Hartree é então determinado por

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi e \rho(\mathbf{r}), \quad (2.41)$$

que descreve a interação eletrostática de um elétron com a densidade de carga do sistema<sup>2</sup>.

Para LDA, geralmente, separa-se o termo de troca do termo de correlação, onde o termo de correlação é obtido a partir de Simulações Monte Carlo para um gás de elétrons livres. Conhecidos esses termos, calcula-se então a equação de Kohn-Sham para este átomo, utilizando um procedimento autoconsistente para os potenciais de Hartree e troca e correlação. As pseudofunções são construídas de tal forma que a equação 2.39 seja satisfeita, garantindo que as pseudofunções de onda tenham as propriedades idênticas a função de onda real (de todos os elétrons). Para  $r < r_c$ , altera-se a função de onda de todos os elétrons, garantindo que nesta região ela não tenha nós e singularidades.

Há portanto uma certa flexibilidade para construir os pseudopotenciais, pois a construção para  $r < r_c$  não é única, e isto pode ser explorado para otimizar a convergência de pseudopotenciais para bases de interesse. É necessário saber qual o critério para construir um pseudopotencial “ótimo”. Um pseudopotencial ótimo é o que minimiza o número de funções de bases necessárias para encontrar a meta desejada, que encontre a energia total convergida sem prejudicar a transferabilidade entre o átomo e ambientes de matéria condensada [53].

Uma aproximação direta para otimizar o pseudopotencial é impor certos vínculos ao polinômio  $p(r)$  supondo que,

$$p(r) = c_0 + \sum_{n=1}^N c_n r^n. \quad (2.42)$$

Assim, teremos que truncar a série em algum ponto, e este ponto é escolhido de acordo com o problema a ser escolhido (por exemplo impor uma convergência mais rápida do pseudopotencial no espaço recíproco). Em [54] foi sugerido uma diferente aproximação para  $p(r)$ ,

$$p(r) = c_0 + \sum_{2n}^6 c_{2n} r^{2n}, \quad (2.43)$$

---

<sup>2</sup>escrito em unidades gaussianas

vinculando-se os coeficientes para a conservação da norma. Além disso, exigiu a continuidade das pseudofunções de onda, da primeira e quarta derivada em  $r_c$ , e exigiu um pseudopotencial de curvatura zero na origem. Assim esses potenciais são suaves e convergem muito rapidamente no espaço recíproco.

De posse das funções de onda inverte-se a equação de Kohn-Sham e obtém-se o pseudopotencial para o núcleo e os elétrons do núcleo,  $V_{ion,PP}$ :

$$V_{ion,PP}^n = \epsilon_n - V_H - V_{xc} + \frac{\hbar^2 \nabla^2 \Psi_{n,PP}}{2m\Psi_{n,PP}} \quad (2.44)$$

que é resolvido autoconsistentemente com a pseudodensidade de carga dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = -e \sum_{n,ocupad} |\Psi_{n,PP}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.45)$$

e dando um autovalor  $\epsilon_n$  e uma pseudofunção de onda  $\Psi_{n,PP}$ , que por construção concorda com a função de onda real.

Nesta construção dos pseudopotenciais, encontramos o potencial que depende do estado do sistema (depende do número quântico  $n$ ), e os potenciais são diferentes para cada subcamada (elétrons  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ). A não localidade aparece na dependência angular do potencial, mas não na dependência radial. As interações entre os elétrons de valência e o núcleo e os elétrons do núcleo, podem ser separadas em um potencial local não dependente de  $l$  (número quântico do momento angular), e uma forma do pseudopotencial não-local de Kleinman e Bylander no espaço real dependente de  $l$ ,

$$V_{ion,PP}(\mathbf{r}) = V_{ion,local} + \sum_l V_{n-local,l}^{KB}(\mathbf{r}) \quad (2.46)$$

com

$$V_{n-local,l}^{KB}(\mathbf{r}) = \frac{|V_{n-local,l} u_l^{PP}(\mathbf{r}) \langle u_l^{PP}(\mathbf{r}) | V_{n-local,l} | \rangle|}{\langle u_l^{PP}(\mathbf{r}) | V_{n-local,l} | u_l^{PP}(\mathbf{r}) \rangle} \quad (2.47)$$

onde  $u_l^{PP}(\mathbf{r})$  é a pseudofunção de onda para o qual  $V_{n-local,l}$  foi calculado.

## 2.7 Combinação Linear de Orbitais Atômicos - Método LCAO

A grande maioria dos cálculos de estrutura eletrônica é baseada na teoria de orbitais moleculares em que os estados são escritos em uma dada base [56]. Encontrar uma base que represente bem um orbital molecular pode ser uma barreira pouco trivial. Para resolver esse problema, J. J. Roothaan (1951) propôs um método conhecido como combinação linear de orbitais atômicos (LCAO, Linear Combination of Atomic Orbitals). No método LCAO expandimos os autoestados que satisfazem a equação de Kohn-Shan em uma combinação linear de funções semelhantes

a orbitais atômicos localizadas sobre os sítios atômicos. Assim, podemos escrever:

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{\mu}^n C_{i\mu} |\phi_{\mu}\rangle, \quad (2.48)$$

onde  $C_{i\mu}$  correspondem aos coeficientes da combinação linear que representarão os orbitais e  $|\phi_{\mu}\rangle$  o  $\mu$ -ésimo orbital atômico. O objetivo é encontrar um conjunto de coeficientes  $C_{i\mu}$  de forma que o funcional energia eletrônica encontre um mínimo, aplicando o teorema variacional. Utilizando a expansão 2.48 e aplicando o princípio variacional, obtemos

$$HC_i = \sum_{\mu}^n SC_{i\mu} \epsilon_{i\mu}, \quad (2.49)$$

onde  $S$  é a matriz de sobreposição, dada por

$$S_{\mu\eta} = \int \phi_{\mu} \phi_{\eta} d\mathbf{v}, \quad (2.50)$$

escrevendo na forma matricial:

$$[H - \epsilon_i S] C_i = 0. \quad (2.51)$$

O problema tem solução quando o sistema tiver solução não trivial:

$$[H - \epsilon S] = 0. \quad (2.52)$$

A equação secular 2.52 fornece os autovalores  $\epsilon_i$  para um dado  $k$ . Dados os autovalores é possível encontrar os coeficientes  $C_j$ .

## 2.8 SIESTA

O SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) é um programa de computador que implementa um método para executar cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de moléculas e sólidos [57]. Todo seu formalismo é fundamentado na teoria do funcional da densidade, usando como padrão pseudopotenciais de norma conservada e um conjunto de bases numéricas obtidas da combinação linear de orbitais atômicos. O termo de *exchange* e correlação são tratados com a aproximação da densidade de spin local ou pela aproximação do gradiente generalizado.

Em nosso estudo, usamos o pseudopotencial de norma-conservada de Troullier-Martins [54] na forma fatorizada por Kleinman e Bylander [55] e um conjunto de bases double  $\zeta$  compostas de orbitais numéricos atômicos de cadeia finita. A polarização de orbitais são inclusos para todos os átomos. Para o potencial de *exchange*-correlação fizemos uso da aproximação generalizada do gradiente de Perdew *et al* [60]. As estruturas dopadas e não dopadas foram obtidas pela minimização da energia total usando força de Hellman-Feynman. A otimização estrutural foi feita usando o procedimento do gradiente conjugado até obter uma força residual com valores menores do que  $0.1eV/\text{\AA}$ .

# ESTUDO DE IMPUREZAS DE CARBONO EM NANOESTRUTURAS DE BN

*“Os conceitos e princípios fundamentais da ciência são invenções livres do espírito humano.”*

—ALBERT EINSTEIN (1879-1955)

## 3.1 Introdução

Similarmente ao que ocorre em estruturas de carbono, estruturas de nitreto de boro não são livres de defeitos. Recentemente, com o uso da microscopia eletrônica de alta resolução foi mostrado "in situ", sob irradiação eletrônica, a formação de pontos e defeitos estendidos em nanotubos de única camada [80]. Além disso, Jimenez *et al.* [81, 82] em um trabalho experimental investigou e identificou a presença de vacâncias de nitrogênio e intersítios em h-BN, após o bombardeamento de  $N_2^+$ . Tais defeitos têm sido estudado teoricamente em outros trabalhos [83, 84, 85]. Foi verificado que os defeitos nativos, em condições de crescimento ricas em B ou N, o átomo de C substitucional é o mais favorável de ser incorporado numa camada de BN [61].

O intuito do presente trabalho é, usando cálculos de primeiros princípios baseados na DFT, realizar uma investigação da estabilidade energética e estrutura eletrônica em nanoestruturas de BN. Estudaremos o efeito da substituição de B(N) por átomos de carbono em tubos com os diâmetros diferentes, em camadas de BN, e em cones. Também analisaremos a possível ocorrência de magnetização devido à presença da impureza de carbono.

Recentemente, alguns grupos experimentais têm descoberto ferromagnetismo em fulerenos [62, 63] e em sistemas de grafite [68]. Alguns estudos teóricos tentando encontrar magnetismo em sistemas potencialmente não magnéticos também tem sido levado em consideração [71].

Porém a origem do ferromagnetismo nestes sistemas está ainda sob debate em ambos os campos experimental e teórico [62, 77]. Este interesse é justificado principalmente pelo potencial de aplicação como ímãs em altas temperaturas, uma vez que ímãs metálicos perdem seu ferromagnetismo em altas temperaturas. Esquinazi *et al.* [86], detectou um sinal ferromagnético de um grafite orientado, que se comporta completamente diferente das impurezas magnéticas

conhecidas, sugerindo uma origem intrínseca do magnetismo no grafite. Na tentativa de entender o magnetismo inesperado no sistema de carbono, alguns cálculos de DFT foram realizados por Lehtinen *et al.* [87, 88], através de cálculos *ab initio* com aproximação da densidade de spin local (LSDA), para estudar as propriedades de uma folha de grafite e um nanotubo de carbono com átomos de carbono adicionados e foi encontrado que estes são spin polarizados em ambos os casos. Isto foi importante no entendimento do magnetismo observado experimentalmente no grafite. Mais recentemente, Ma *et al.* [72] estudou as propriedades magnéticas de vacâncias em grafite e nanotubos de carbono. Para o grafite, a vacância é spin polarizada com uma momento magnético de  $1\mu_B$ . A vacância nos nanotubos de carbono também podem induzir magnetismo, dependendo da quiralidade dos nanotubos e da configuração com relação ao eixo do tubo.

Um outro modelo produzido recentemente é o nanotubo C-BN heteroestruturado [89], onde foi calculada a estrutura eletrônica de nanotubos  $(9,0) C_1(BN)_1$ , e  $C_2(BN)_2$  usando DFT, e foi encontrada a ocorrência de magnetismo nos tubos zigzag no contorno conectando carbono e nitreto de boro. Entretanto, devido às condições de crescimento dos nanotubos de nitreto de boro e carbono, a sua fabricação pode ser impraticável.

Também através de cálculos baseados na DFT [90] foi realizado o estudo do efeito da substituição de carbono em dois tipos de nanotubos de BN, o  $(5,5)$  e o  $(9,0)$ . Foi encontrado que a substituição do boro ou do nitrogênio pelo carbono induz magnetização no sistema dopado, com um momento magnético total de  $1\mu_B$ . Comparado a modelos prévios de materiais não metálicos, os nanotubos de BN dopados com carbono são experimentalmente acessíveis na medida em que a configuração estrutural é construída. Faremos um trabalho análogo, mas analisaremos o efeito da dopagem em diversos diâmetros de tubos, além de planos e cones como já foi dito.

## 3.2 Planos

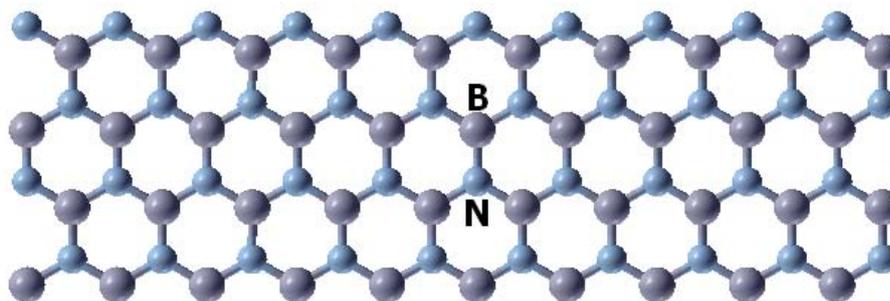
Em nosso trabalho, estudamos monocamadas de BN de diferentes tamanhos. A célula unitária é mostrada na figura 3.1. Tais estruturas correspondem aos tubos desenrolados de módulo  $T = 8,65\text{Å}$ , e o módulo de  $C_h$  é mostrado na tabela 3.1. Assim com o número de átomos correspondentes. As células foram escolhidas de tal forma para que haja garantia de que os defeitos estejam isolados um do outro, a fim de evitar possíveis interações defeito-defeito.

**Tabela 3.1** Informações sobre os planos: Número de átomos das camadas de BN e respectivos  $|C_h|$ .

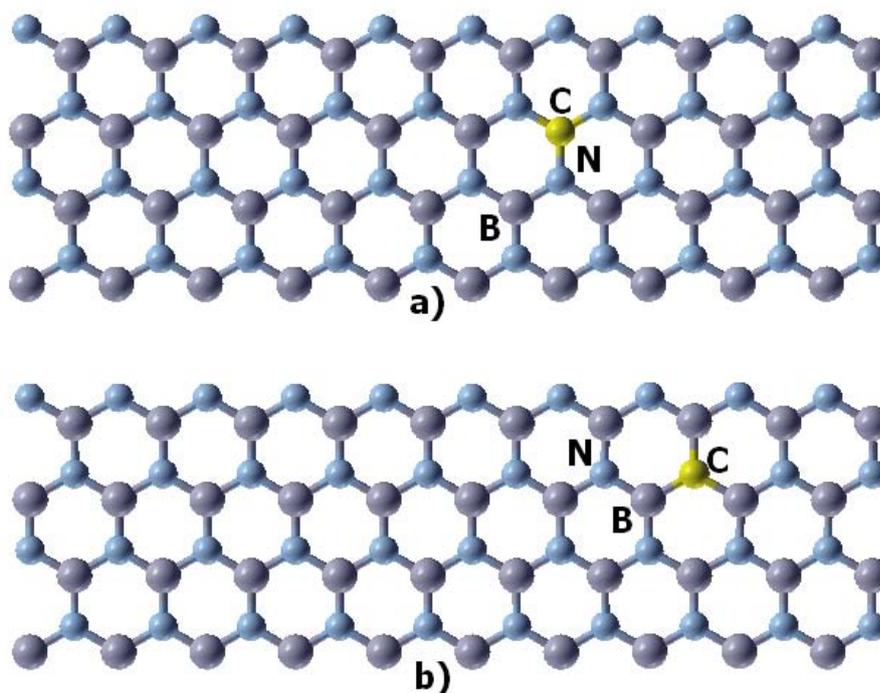
<b>Número de átomos</b>	48	56	64	72	80	88	96	104	112
<b><math> C_h (\text{Å})</math></b>	15,07	17,58	20,09	22,60	25,11	27,63	30,14	32,65	35,16

### 3.2.1 Estabilidade do Defeito

Realizamos uma análise comparativa da estabilidade energética de estruturas com defeitos, tomando como referência o plano sem defeito, como ilustrado nas figuras 3.1 e 3.2. Usaremos a abordagem termodinâmica, de temperatura zero, baseado na determinação do potencial químico como descrita nas referências [91-94]. Temos um ambiente rico em boro ou em nitrogênio, dependendo do reservatório atômico empregado especificamente.



**Figura 3.1** Representação esquemática de uma célula de monocamada de nitreto de boro. Os átomos de boro e nitrogênio são representados pela cor cinza e azul. O comprimento das ligações entre os átomos de B e N é 1,45 Å. Esta célula possui 80 átomos e corresponde ao nanotubo (10,0) desenrolado.



**Figura 3.2** Representação esquemática de uma célula de monocamada de nitreto de boro com defeitos. Os átomos de boro, nitrogênio e carbono são representados pela cor cinza, azul e amarelo, respectivamente. As figuras mostram defeitos de carbono substitucional nos átomos de B em (a) e N em (b). Estas células possuem 80 átomos cada uma e correspondem ao nanotubo (10,0) desenrolado.

No meio rico em N,  $\mu_N$  é obtido do nitrogênio na fase gasosa e é igual a  $-270,51$  eV, enquanto o boro metálico na fase  $\alpha - \beta$  é usado como reservatório para o ambiente rico em B onde teremos  $-77,22$  eV. Em ambos os casos  $\mu_N$  e  $\mu_B$  obedecem à relação termodinâmica

$$\mu_N + \mu_B = \mu_{BN}^{camada}, \quad (3.1)$$

onde  $\mu_{BN}^{camada}$  é o potencial químico por par BN em uma camada planar infinita de BN e é igual a  $-350,75$  eV. Similar ao par BN, o potencial químico para o par CC é obtido do cálculo de uma camada de carbono infinita, o qual resulta em  $\mu_{CC}^{camada} = -309,72$  eV, logo  $\mu_C = -154,86$  eV. Portanto, a energia de formação da monocamada com defeitos nativos pode ser escrita como

$$E_{form} = E_{tot} - n_B \mu_B - n_N \mu_N - n_C \mu_C + q(\mu_e + e_v), \quad (3.2)$$

onde  $E_{tot}$  é a energia total calculada da estrutura de nitreto de boro com um defeito nativo, e  $n_B$ ,  $n_N$  e  $n_C$  são o número de átomos de B, N e C, respectivamente. Na equação 3.2,  $\mu_e$  é o potencial químico medido com relação ao topo da banda de valência ( $e_v$ ) e  $q$  é a carga do sistema. Além disso, no presente caso, é assumido que o sistema é neutro ( $q = 0$ ). Considerando apenas o estado de carga neutra, não levamos em conta em nossos cálculos a dependência da energia de formação no potencial químico eletrônico. Portanto, podemos reescrever a equação 3.2 como

$$E_{form} = E_{tot} - n_B \mu_B - n_N \mu_N - n_C \mu_C. \quad (3.3)$$

A energia de formação por átomo, num ambiente rico em nitrogênio é dada por

$$E_{form} = (E_{tot} - n_B \mu_B - n_N \mu_N - n_C \mu_C) / n_B. \quad (3.4)$$

Por outro lado, num ambiente rico em boro, temos

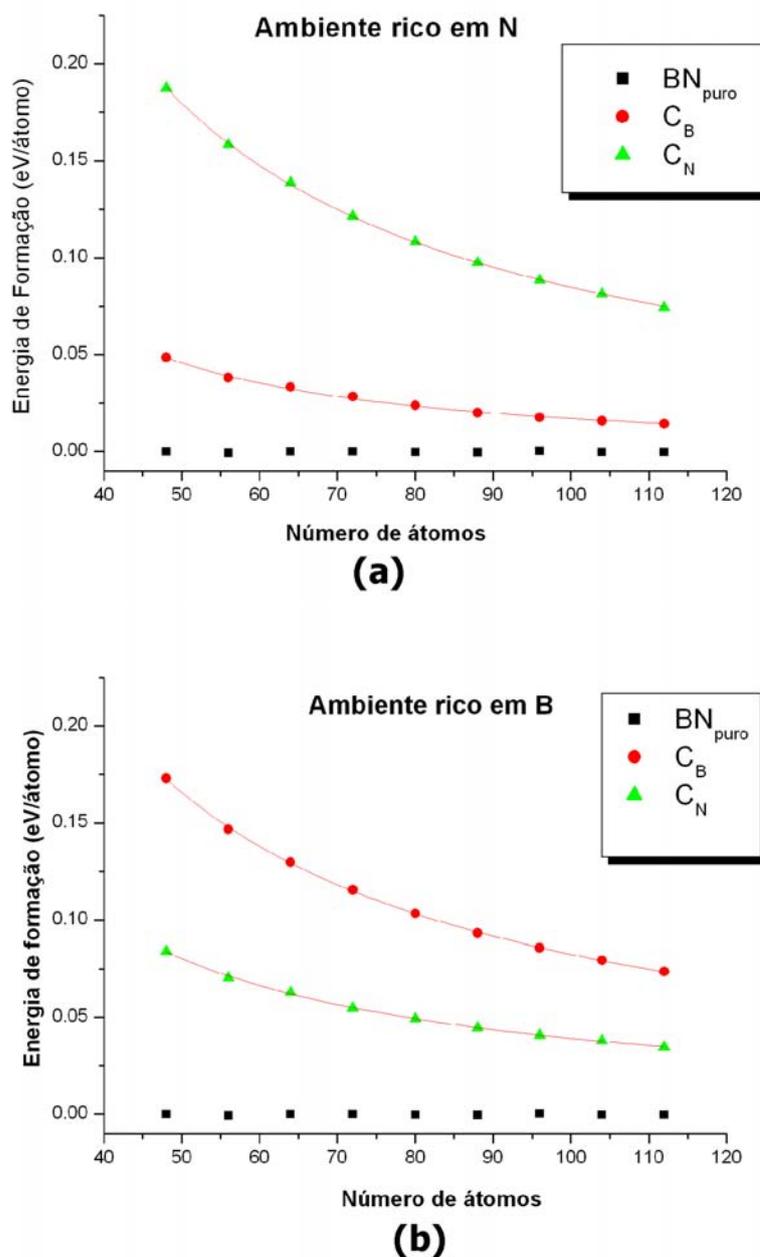
$$E_{form} = (E_{tot} - n_B \mu_B - n_N \mu_N - n_C \mu_C) / n_N. \quad (3.5)$$

Onde as duas estruturas são consideradas tanto num ambiente rico em boro, quanto num ambiente rico em nitrogênio.

É importante frisar que estamos usando uma camada planar infinita, sem defeito, de nitreto de boro como referência, atribuindo um valor nulo para esta energia de formação.

Através dos resultados obtidos, empregando cálculos de primeiros princípios para a energia de formação de monocamadas de BN com impurezas substitucionais de carbono, construímos os gráficos mostrados na figura 3.3.

Podemos observar que a energia de formação para os planos de BN, sem dopagem, condiz com o que foi adotado, resultando num valor nulo em todas as estruturas. Analisando o gráfico (a), figura 3.3, vemos que a energia de formação para as estruturas  $C_B$ , num ambiente rico em nitrogênio, é menor do que para as estruturas  $C_N$ . Observamos ainda que à medida que a



**Figura 3.3** Energia de formação por átomo em função do número de átomos que compõe a célula, para os planos de BN sem dopagem ( $BN_{puro}$ ) e dopados ( $C_B$  e  $C_N$ ) num ambiente rico em N (a) e num ambiente rico em B (b).

porcentagem de concentração de defeitos diminui, fato que ocorre quando o número de átomos de BN é aumentado, a energia de formação decresce tanto para  $C_B$  quanto para  $C_N$ . Quando traçamos uma curva, encontramos que ambas decaem obedecendo a relação  $aN^b$  onde  $N$  o número de átomos da supercélula, com  $a = 11,7$  e  $b = -1,4$  para  $C_B$  e  $a = 12,5$  e  $b = -1,1$  para  $C_N$ . Consequentemente, tal resultado permite concluir que a estrutura  $C_B$ , num ambiente rico em N, é mais estável do que  $C_N$ .

Podemos observar da figura 3.3 que, no ambiente rico em B, ocorre o contrário do que ocorre no ambiente rico em N. Nesse caso, a energia de formação, é menor para  $C_N$  do que para  $C_B$ . Neste ambiente, a energia de formação também decai com o aumento do número de átomos e a curva obedece a relação  $aN^b$ , com  $b$  aproximadamente igual a  $-1$  nas duas configurações, e  $a = 8,5$  para  $C_B$  e  $a = 4,6$  para  $C_N$ . Agora a curva de  $C_B$  cai mais depressa do que para  $C_N$ , também tendendo a zero à medida que o número de átomos cresce.

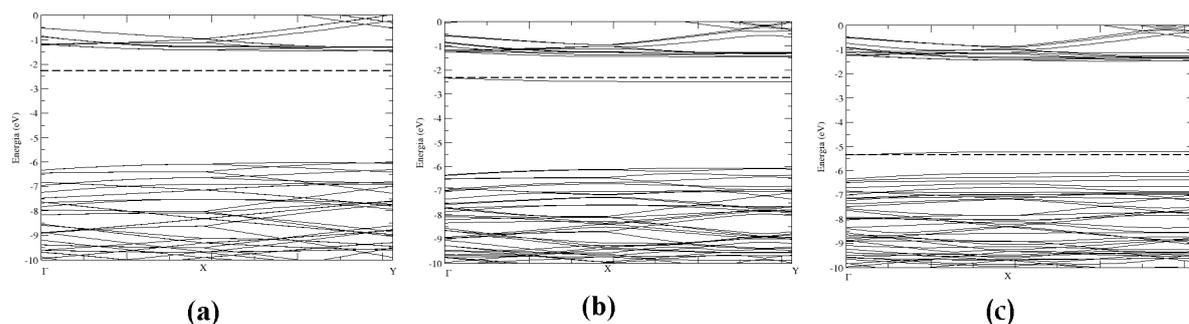
Temos então que do ponto de vista energético, é mais favorável obter uma dada camada de BN dopada com carbono no lugar do boro, num ambiente rico em nitrogênio, e no lugar do nitrogênio, num ambiente rico em boro, o que já foi previsto por Azevedo *et al.* [61]. E entre estas duas estruturas, a energia de formação é mínima para estruturas  $C_B$  num ambiente rico em nitrogênio.

Um outro ponto que podemos observar é que a substituição de carbono tanto no lugar do N quanto no lugar do B faz com que haja um pequeno deslocamento ao longo das ligações no local da substituição. O comprimento das ligações com o átomo de C são levemente diferentes das distâncias BN numa camada ideal. Essas mudanças podem ser entendidas com uma combinação de um efeito local e um efeito eletrônico.

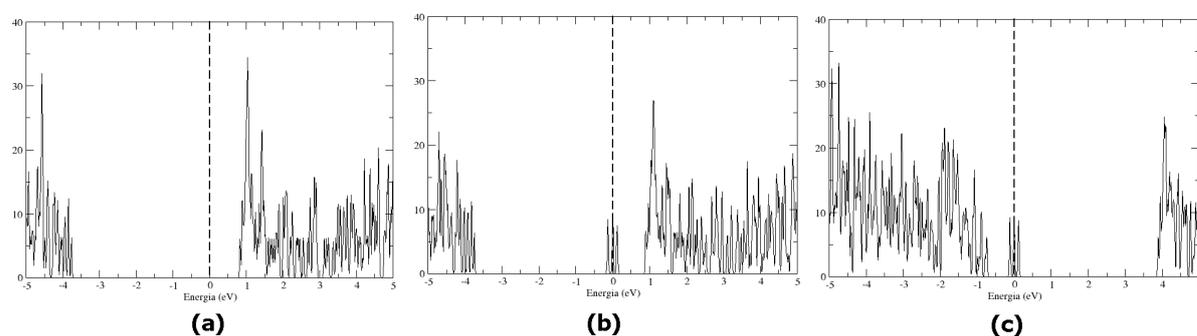
### 3.2.2 Estrutura de Bandas e DOS

Nesta seção, faremos um estudo da estrutura eletrônica das monocamadas de BN com impurezas de carbono. Podemos observar as bandas, para as estruturas sem polarização de spin, através da figura 3.4. Em (a) temos uma estrutura de BN sem defeito, onde é apresentado um gap de 4,6 eV, aproximadamente. Quando um boro é substituído pelo carbono, aparece um estado que cruza o nível de Fermi, figura 3.4 (b), o que nos faz concluir que o plano passa de isolante a metal com a dopagem. Isso acontece, porque quando o boro é retirado e o carbono é colocado no lugar, há um acréscimo de um elétron na estrutura, surgindo um estado ocupado na região do gap de energia, o que faz com que o material se torne um condutor tipo n, ou seja, doador de elétrons. Pela DOS (densidade de estados eletrônicos), figura 3.5 (b), podemos ver que a estrutura eletrônica destes planos foram fortemente modificadas pela inclusão desses estados doadores de elétron perto do fundo da banda de condução. Já quando substituímos um nitrogênio por um carbono, figura 3.4 (c), neste caso há ausência de um elétron. Também há um surgimento de um estado que cruza o nível de Fermi, o que nos leva a concluir que esta configuração também faz com que esta se torne um metal. Esta ausência do elétron faz ainda com que um estado que antes estava ocupado passe a ficar desocupado, fazendo com que o material se torne um condutor do tipo p, ou seja, receptor de elétrons. Através da DOS, figura 3.5 (c), vemos que a estrutura eletrônica destes planos foram fortemente modificadas pela inclusão desses estados aceitadores de elétron perto do topo da banda de valência. Podemos observar

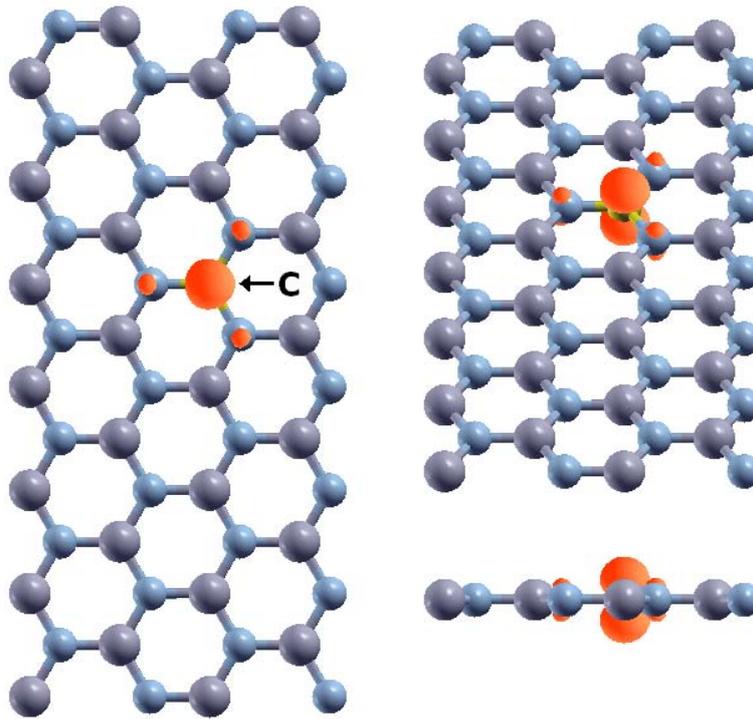
ainda que o nível de Fermi diminui, isto acontece porque há diminuição do número de elétrons. Através das figuras 3.6 e 3.7 é mostrado a distribuição do estado que aparece na região do gap. É possível verificar que os estados que aparecem nessa região para ambos os defeitos, estão fortemente localizados no átomo de carbono e estão associados ao orbital  $p_z$ .



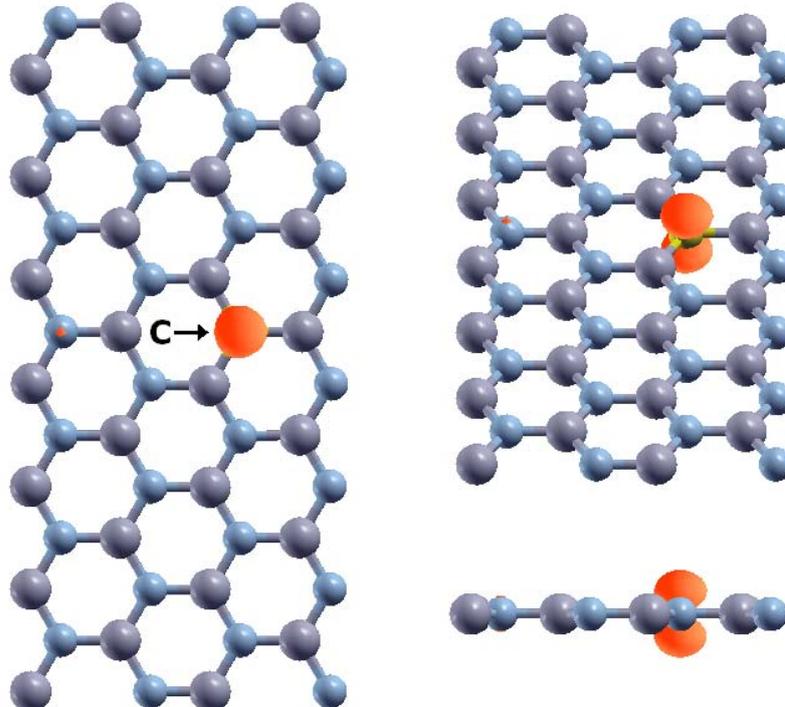
**Figura 3.4** Estrutura de bandas calculadas para uma camada BN pura (a), com carbono substituindo um boro (b) e um nitrogênio (c). A linha tracejada corresponde ao nível de Fermi.



**Figura 3.5** DOS referentes às bandas da figura 3.4, onde (a), (b) e (c) também correspondem às estruturas de BN pura, com um carbono no lugar do boro e no lugar do nitrogênio, respectivamente. A linha tracejada corresponde ao nível de Fermi.

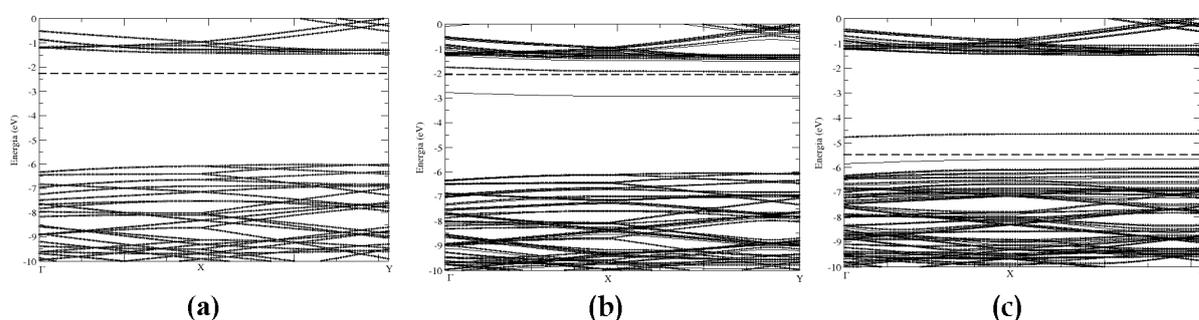


**Figura 3.6** Distribuição eletrônica referente ao intervalo de energia correspondente ao estado que aparece na banda (ver figura 3.4 (b)) com a dopagem  $C_B$ .

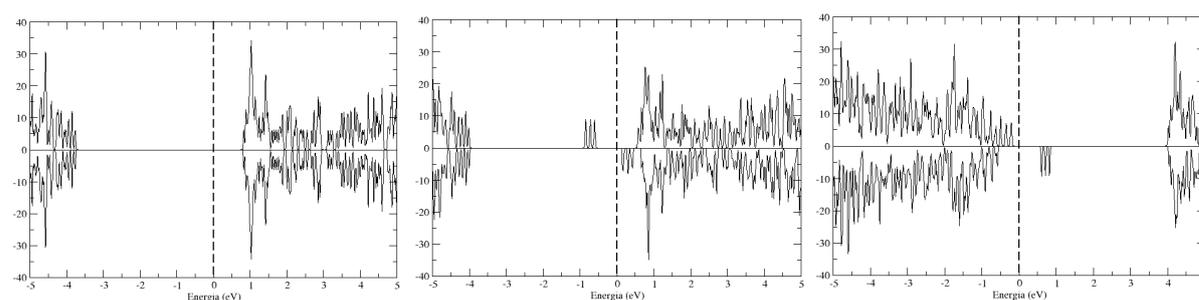


**Figura 3.7** Distribuição eletrônica referente ao intervalo de energia correspondente ao estado que aparece na banda (ver figura 3.4 (c)) com a dopagem  $C_N$ .

As monocamadas de BN, onde o átomo de carbono substitui um átomo de B ou N, apresentam um elétron desemparelhado, que induz um estado ocupado localizado entre a banda de valência e a de condução, para  $C_B$  e  $C_N$ , como podemos ver através das bandas de energia com spin-polarização, conforme exibido na figura 3.8. O defeito  $C_B$  introduz dois níveis na região do gap, sendo que o nível ocupado (spin-up) está cerca de 2,7eV acima da energia da banda de valência enquanto o nível desocupado (spin-down) aparece 3,5eV acima da banda de valência. Neste caso, todos os níveis abaixo de  $-6,0$  eV estão totalmente ocupados, e portanto não contribuem para a polarização de spin. O defeito  $C_N$  introduz um par de níveis de um elétron na região do gap: um nível ocupado (spin-up) perto do topo da banda de valência, e um nível desocupado (spin-down) afastado do ocupado por 0,9 eV, conforme figura 3.8 (c).



**Figura 3.8** Estrutura de bandas calculadas para uma camada BN pura (a), com carbono substituindo um boro (b) e um nitrogênio (c). As linhas mais preenchidas correspondem a spin-up e spin-down, juntas. A linha mais fina corresponde a spin-up, e a linha logo acima corresponde a spin-down. A linha tracejada corresponde ao nível de Fermi.

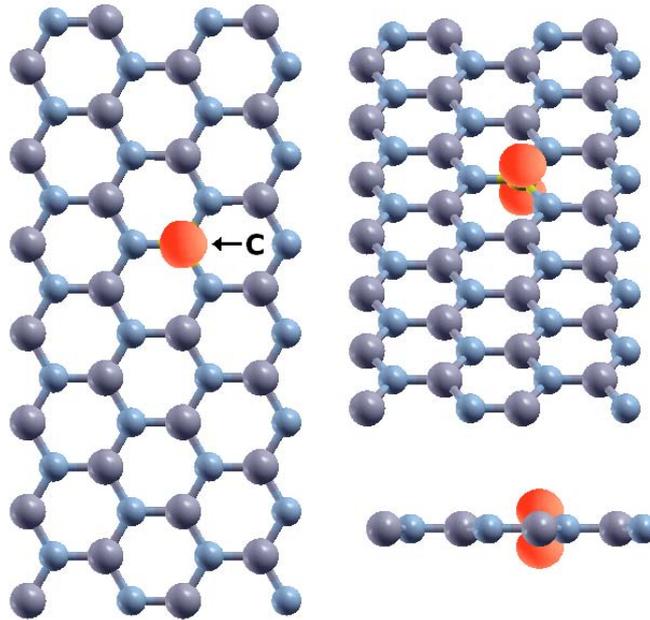


**Figura 3.9** DOS referentes às bandas da figura 3.8, onde (a), (b) e (c) também correspondem às estruturas de BN pura, com um carbono no lugar do boro e no lugar do nitrogênio, respectivamente. A linha tracejada corresponde ao nível de Fermi.

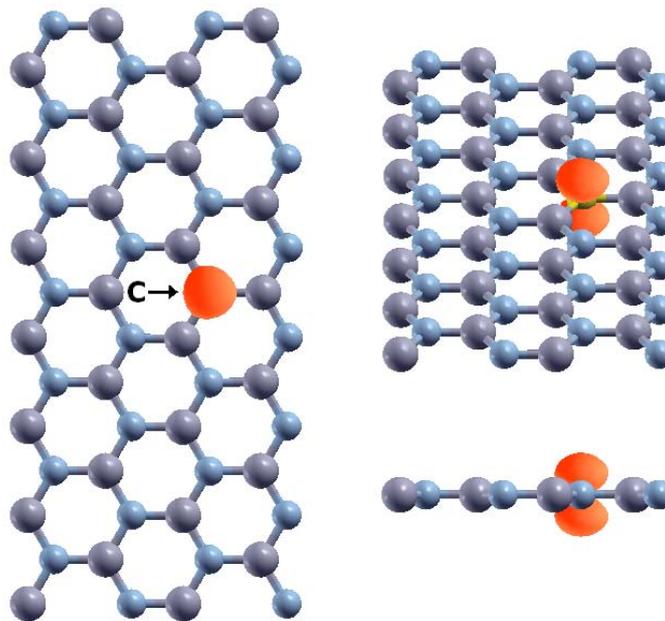
A polarização de spin também pode ser claramente vista da DOS, como mostrado na figura 3.9. Para o carbono substituindo o boro [Fig. 3.9 (b)], há alguns picos de estados ocupados spin-up logo abaixo do nível de Fermi. Abaixo deste picos, as densidade de estados spin-up e spin-down são essencialmente idênticas. Algo análogo acontece para a estrutura com um

carbono substituindo um nitrogênio [Fig.3.9 (c)], aqui também observamos que perto do nível de Fermi, a DOS do spin-up excede a do spin-down.

A substituição do carbono, em ambos os casos, induz polarização de spin no sistema dopado, com um momento magnético total de  $1\mu_B$ , que está localizado no orbital  $p_z$  do carbono tanto para  $C_B$  quanto para  $C_N$ , como podemos ver através das figuras 3.10 e 3.11, que mostram a densidade eletrônica de spin-up - spin-down.



**Figura 3.10** Polarização de spin líquido com a dopagem  $C_B$ .



**Figura 3.11** Polarização de spin líquido com a dopagem  $C_N$ .

### 3.3 Tubos

Realizamos uma análise de tubos de BN zigzag com diâmetros diferentes, como podemos ver através da tabela 3.2. Esses tubos correspondem aos planos, vistos na seção anterior, enrolados. Nosso intuito principal é verificar as relações entre as propriedades dos tubos com o diâmetro quando dopados substitucionalmente com carbono substituindo o boro ( $C_B$ ) e substituindo o nitrogênio ( $C_N$ ).

**Tabela 3.2** Informações sobre os tubos: Tipos dos tubos e correspondentes números de átomos e diâmetros.

Tubos	Nº de átomos	Diâmetro (Å)
(6,0)	48	4,80
(7,0)	56	5,60
(8,0)	64	6,40
(9,0)	72	7,20
(10,0)	80	7,99
(11,0)	88	8,79
(12,0)	96	9,59
(13,0)	104	10,39
(14,0)	112	11,19

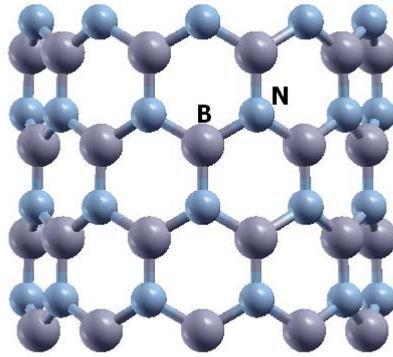
#### 3.3.1 Estabilidade do Defeito

Usando a abordagem termodinâmica e temperatura zero, baseado na determinação do potencial químico conforme referências [91-94], fizemos uma análise comparativa da estabilidade energética de estruturas com defeitos, relativa aos tubos sem defeito, como ilustrado nas figuras 3.12 e 3.13. Devido ao número de átomos de boro ser diferente do de nitrogênio, usamos um ambiente rico em boro ou em nitrogênio, dependendo do reservatório atômico empregado especificamente.

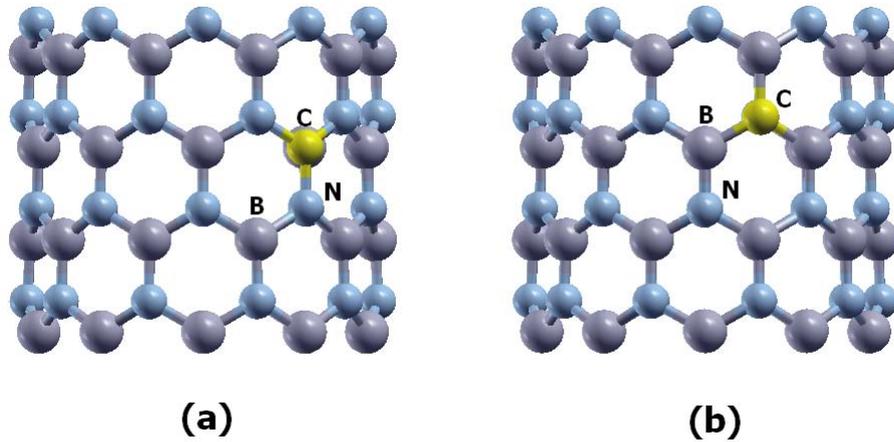
Análogo ao que foi feito para os planos, no meio rico em N,  $\mu_N$  é obtido do nitrogênio na fase gasosa e é igual a  $-270,51$  eV, enquanto o boro metálico na fase  $\alpha - \beta$  é usado como reservatório para o ambiente rico em B onde temos para  $\mu_B$ ,  $-77,22$  eV. Em ambos os casos  $\mu_N$  e  $\mu_B$  obedecem a relação termodinâmica da equação 3.1

$$\mu_N + \mu_B = \mu_{BN}^{camada},$$

onde  $\mu_{BN}^{camada}$  é o potencial químico por par BN em um camada infinita de BN e é igual a  $-350.75$  eV. Similar ao par BN, o potencial químico para o par CC é obtido do cálculo de



**Figura 3.12** Representação esquemática de um tubo de nitreto de boro. Os átomos de boro e nitrogênio são representados pela cor cinza e azul, respectivamente. Este tubo corresponde ao (10,0) e possui 80 átomos.



**Figura 3.13** Representação esquemática de um tubo de nitreto de boro com defeitos. Os átomos de boro, nitrogênio e carbono são representados pela cor cinza, azul e amarelo, respectivamente. As figuras mostram defeitos de carbono substitucional nos átomos de B em (a) e N em (b). Estes tubos são do tipo (10,0) e possuem 80 átomos cada um.

uma camada de carbono infinita, o qual resulta em  $\mu_{CC}^{camada} = -309,72$  eV, resultando num  $\mu_C = -154,86$  eV. A energia de formação do tubo com defeitos, assim como para os planos na equação 3.2, pode ser escrita como

$$E_{form} = E_{tot} - n_B \mu_B - n_N \mu_N - n_C \mu_C + q(\mu_e + e_v),$$

onde  $E_{tot}$  é a energia total calculada da estrutura de nitreto de boro com um defeito nativo, e  $n_B$ ,  $n_N$  e  $n_C$  são o número de átomos de B, N e C, respectivamente. Nesta equação,  $\mu_e$  é o potencial químico medido com relação ao topo da banda de valência ( $e_v$ ) e  $q$  é a carga do sistema. Além disso, aqui também, é assumido que o sistema é neutro ( $q = 0$ ). Considerando apenas o estado de carga neutra, não levamos em conta em nossos cálculos a dependência da

energia de formação no potencial químico eletrônico. Portanto, podemos reescrever a equação acima como 3.3

$$E_{form} = E_{tot} - n_B\mu_B - n_N\mu_N - n_C\mu_C.$$

De acordo as equações 3.4 e 3.5, a energia de formação, num ambiente rico em N, é dada por

$$E_{form} = (E_{tot} - n_B\mu_B - n_N\mu_N - n_C\mu_C)/n_B,$$

num ambiente rico em B

$$E_{form} = (E_{tot} - n_B\mu_B - n_N\mu_N - n_C\mu_C)/n_N.$$

É importante frisar que para os cálculos com os tubos, também usamos uma camada planar infinita sem defeito de nitreto de boro como referência, atribuindo um valor nulo para esta energia de formação.

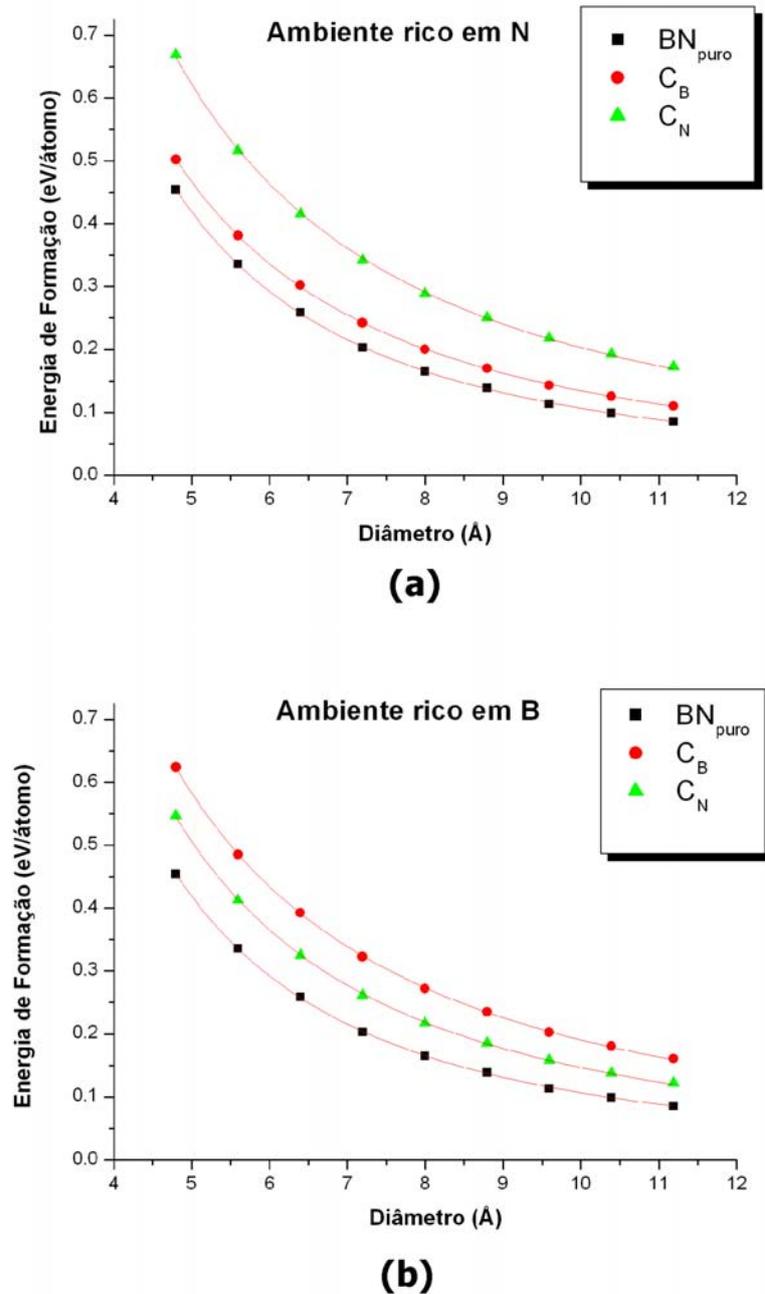
Através dos resultados obtidos de cálculos de primeiros princípios, construímos dois gráficos com a energia de formação para os nove tubos em função do diâmetro, nas três configurações, como podemos ver através da figura 3.14.

Analisando os dois gráficos, observamos que em qualquer ambiente as estruturas de BN puras têm menor energia de formação. Semelhante ao que ocorre aos planos, num ambiente rico em nitrogênio [Fig. 3.14 (a)], as estruturas com carbono substituindo o boro, têm energia de formação menor do que para o carbono substituindo o nitrogênio para um dado diâmetro. Por outro lado, se observarmos o gráfico (b) da figura 3.14, vemos que acontece o contrário, num ambiente rico em boro a energia de formação é menor para os tubos com carbono substituindo um nitrogênio, do que para um tubo com carbono substituindo um boro, se ambos tiverem o mesmo diâmetro. Traçamos uma curva para o conjunto de pontos de cada estrutura dopada, a fim de verificar a relação que rege seu comportamento e verificamos que em ambos os gráficos é obedecida a relação  $aD^b$ , onde D corresponde ao diâmetro do tubo. As informações de a e b correspondentes à cada configuração estão contidas na tabela 3.3.

**Tabela 3.3** Dados das curvas traçadas nos gráficos da figura 3.14, onde em cada caso é obedecida a relação  $aD^b$ .

	Rico-N			Rico-B		
	BN	C <sub>B</sub>	C <sub>N</sub>	BN	C <sub>B</sub>	C <sub>N</sub>
<b>a</b>	10,07	8,41	8,39	10,07	7,81	8,99
<b>b</b>	-1,98	-1,80	-1,61	-1,98	-1,61	-1,78

Pela tabela 3.3, podemos verificar que para as estruturas dopadas que apresentam energia de formação menor, ambas decaem com o diâmetro com  $-1,80$  aproximadamente, enquanto as

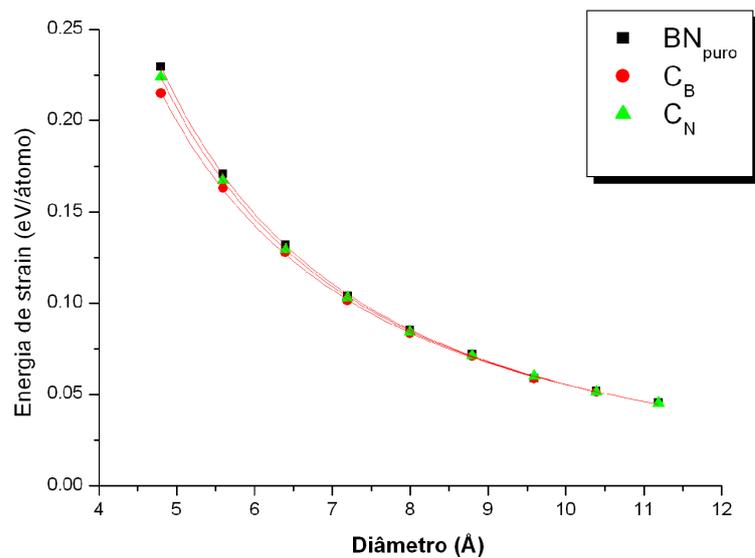


**Figura 3.14** Energia de formação por átomo em função do diâmetro, para os tubos de BN sem dopagem ( $BN_{puro}$ ) e dopados ( $C_B$  e  $C_N$ ) num ambiente rico em N (a) e num ambiente rico em B (b).

outras duas decaem com  $-1,61$ . Podemos concluir que quanto maior for o diâmetro do tubo, menor será sua energia de formação para qualquer estrutura, havendo ainda uma tendência, com o crescimento do diâmetro, em se aproximar da energia de formação primeiramente do tubo sem dopagem, continuando a decair até atingir a energia de formação do plano, que é zero. Analisando a tabela 3.3 e os gráficos na figura 3.14, podemos inferir ainda que dos tubos dopados, para um dado diâmetro, que a estrutura  $C_B$  num ambiente rico em nitrogênio é mais

favorável energeticamente do que uma estrutura  $C_N$  num ambiente rico em boro, uma vez que esta última possui uma energia de formação maior.

Ainda fazendo uma análise da estabilidade energética das estruturas, fizemos um gráfico [Fig. 3.15] com a energia de strain para cada estrutura, em função do diâmetro. A energia de strain é o custo energético envolvido no dobramento da camada, e é definida como a diferença entre a energia do nanotubo e a energia da camada correspondente que o forma. Assim, como para os tubos grafíticos, foi encontrado que a energia de strain decresce proporcionalmente ao inverso do quadrado do diâmetro, sendo que para os três nanotubos de menor diâmetro seu valor é de pouco mais de 0.2 eV/átomo como pode ser visto no gráfico da figura 3.15. A energia de strain para as três configurações, é praticamente a mesma para um dado diâmetro sendo um pouco maior apenas para tubos de BN seguidos dos tubos  $C_N$  para diâmetros bem pequenos, com essa diferença tendendo a zero à medida que este cresce.



**Figura 3.15** Energia de strain por átomo em função do diâmetro dos tubos.

Muitos autores têm usado o valor de  $E_{strain}$  como critério para definir a possibilidade de obtenção de estruturas tubulares. A idéia é comparar o seu valor com o obtido para nanotubos de carbono. Este tipo de comparação entre a  $E_{strain}$  de nanotubos de carbono e de BN foi feita por Blase *et al.* [23]. Chegou-se à conclusão que para um mesmo diâmetro, a energia de strain calculada de nanotubos de BN é menor que a energia de strain de tubos grafíticos. Desta forma, é energeticamente mais favorável dobrar uma camada h-BN em uma geometria de nanotubo do que formar um nanotubo de carbono de uma camada de grafite.

### 3.3.2 Estrutura de Bandas e DOS

Fizemos uma análise da estrutura de bandas sem e com spin-polarização. Nas figuras 3.16 e 3.17 é mostrado a estruturas de bandas, sem polarização de spin, para todos os tubos. Foram realizados para cada tubo com diferentes diâmetros, as bandas de BN puros,  $C_B$  e  $C_N$ . Podemos observar que todos os tubos puros apresentam um gap direto variando de 3,7 a 5,3 eV, o que confirma que todos são isolantes independente do raio. A não constância do gap, se deve ao fato dos tubos terem o diâmetro muito pequeno o que provoca hibridização  $\pi^*$ - $\sigma^*$  fazendo reduzir significativamente o gap. Com o decréscimo da curvatura do tubo, o efeito de hibridização é menos importante. Para tubos  $(n,0)$  com  $n > 12$  (o qual corresponde ao diâmetro maior que 9,5 Å), o estado híbrido não desempenha qualquer papel na determinação do gap de tubos BN [23].

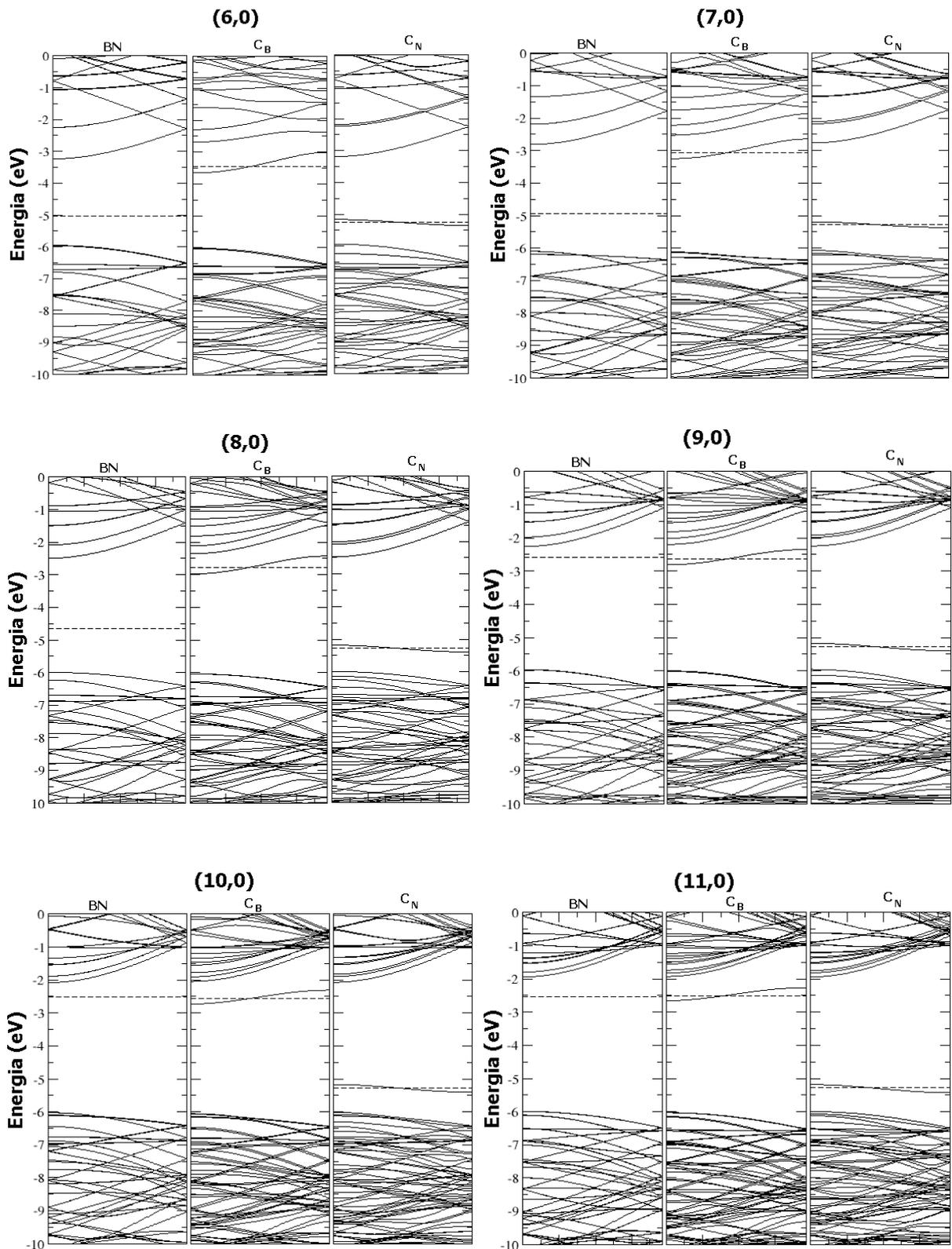
Observamos ainda através dos gráficos das figuras 3.16 e 3.17, que a dopagem  $C_B$  e  $C_N$  em todos os nanotubos faz surgir um estado que cruza o nível de Fermi, ou seja, em tais casos os nanotubos passam de isolante a metal com a dopagem. No caso  $C_B$ , isso acontece porque quando o boro é substituído pelo carbono, há um acréscimo de um elétron na estrutura, o que vai fazer com que o material se torne um condutor tipo n, ou seja, doador de elétrons. Para o  $C_N$  há diminuição de um elétron com a dopagem, fazendo com que o material tipo p, ou seja, aceitador de elétrons. Analisando os gráficos da densidade de estados projetada (sigla inglesa PDOS), nas figuras 3.18 e 3.19, podemos ver que em ambos os casos há uma concentração no carbono do estado correspondente ao que aparece cortando o nível de Fermi nas bandas de energia para nanotubos dopados com qualquer diâmetro. Tudo isso nos mostra, que a curvatura não desempenha qualquer papel no efeito provocado pela dopagem. Ele se deve exclusivamente à substituição do átomo pelo carbono.

As figuras 3.20 e 3.21 mostram a densidade eletrônica, para cada nanotubo dopado, referente ao intervalo de energia do estado que surge na região dopada, como é possível se observar nos gráficos das bandas. Os estados que aparecem para ambos os defeitos, como nos planos, estão fortemente localizados na impureza de carbono e correspondem ao orbital  $p_z$  em todos os nanotubos.

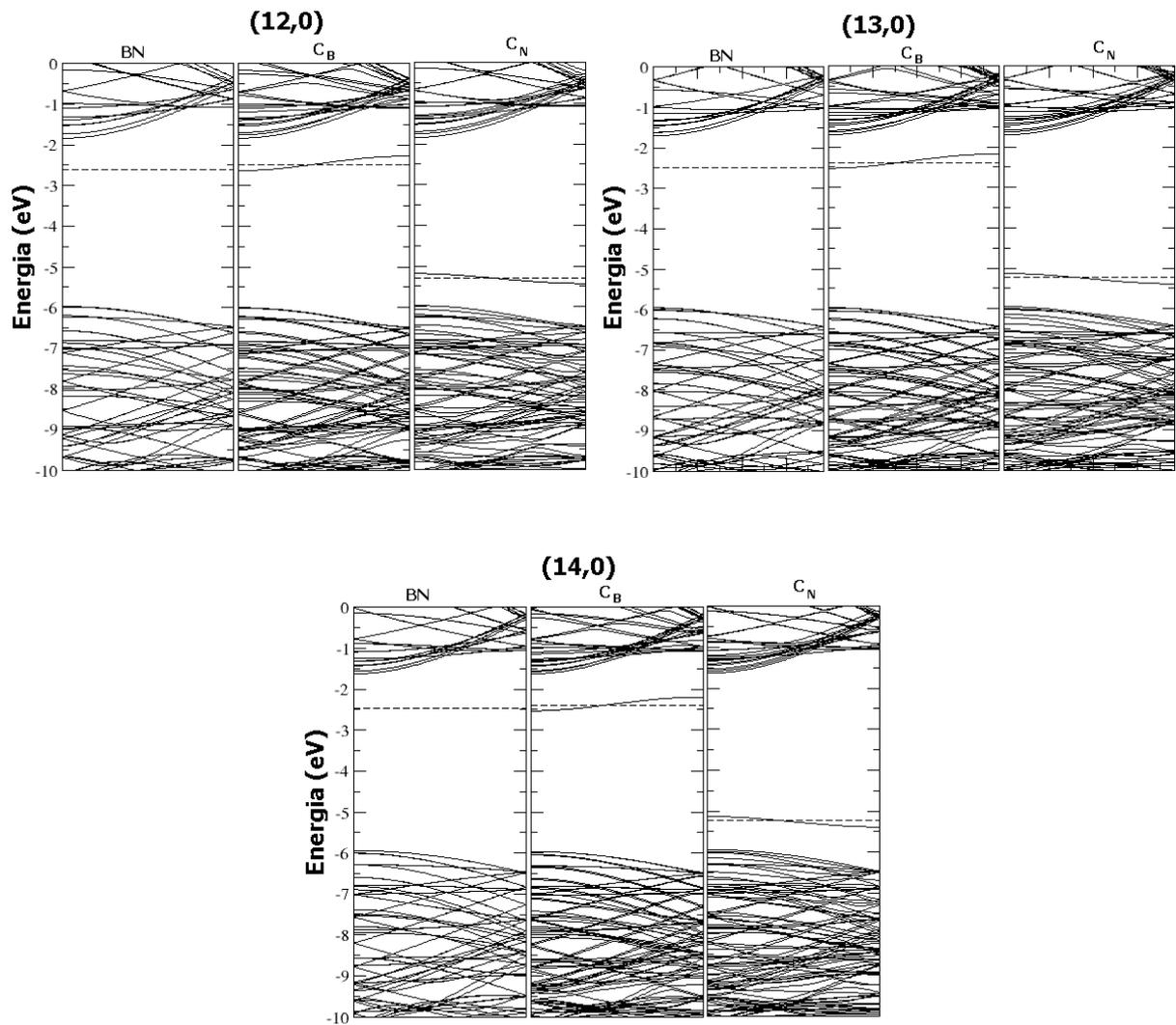
Também para os nanotubos as células com defeitos exibem um elétron desemparelhado devido à impureza, ocupando o estado localizado entre a banda de valência e a de condução, para  $C_B$  e  $C_N$ , como podemos ver através das bandas construídas a partir de cálculos com polarização de spin, nas figuras 3.22 e 3.23. O defeito  $C_B$  introduz dois níveis no gap de banda. O nível ocupado (spin-up) está dentro do gap da banda enquanto o nível desocupado (spin-down) aparece alguns eV acima, perto do fundo da banda de condução, como é mostrado nas figuras. Neste caso, todas as bandas abaixo de  $-5,0$  eV são spin degeneradas e estão ocupadas totalmente, e portanto não contribuem para a spin-polarização. O defeito  $C_N$  introduz um par de níveis de um

elétron no gap de banda: um nível ocupado (spin-up) perto do topo da banda de valência e um nível desocupado (spin-down) afastado do ocupado, como pode ser visto através das figuras. A tabela 3.4 apresenta os gaps indiretos para todos os nanotubos dopados. Para as estruturas  $C_B$ , o gap aumenta à medida que o diâmetro aumenta, já nas estruturas  $C_N$  acontece o inverso, o gap diminui à medida que o diâmetro aumenta. Se observarmos as bandas de energia do nanotubo  $(6,0)$ , para o caso  $C_B$ , na figura 3.16, vemos que não há uma separação significativa entre spin-up e spin-down na região do gap, como acontece para os demais casos. O momento magnético é de  $0,2\mu_B$ , ou seja, a substituição do boro pelo carbono para nanotubo com o diâmetro correspondente ao  $(6,0)$  provoca uma polarização muito pequena.

A polarização de spin também pode ser claramente vista da DOS, como mostrado nas figuras 3.24 e 3.25. Para o carbono substituindo o boro, há alguns picos de estado ocupados spin-up, logo abaixo do nível de Fermi. Abaixo deste picos, as densidade de estados spin-up e spin-down são essencialmente idênticas. Algo análogo acontece para a estrutura com um carbono substituindo um nitrogênio, aqui também observamos que perto do nível de Fermi, a DOS do spin-up excede a do spin-down. A substituição do carbono, em ambos os casos, induz magnetização, no sistema dopado, com um momento magnético total de  $1\mu_B$ , exceto para o nanotubo  $(6,0)$  com carbono substituindo o boro como já comentado.



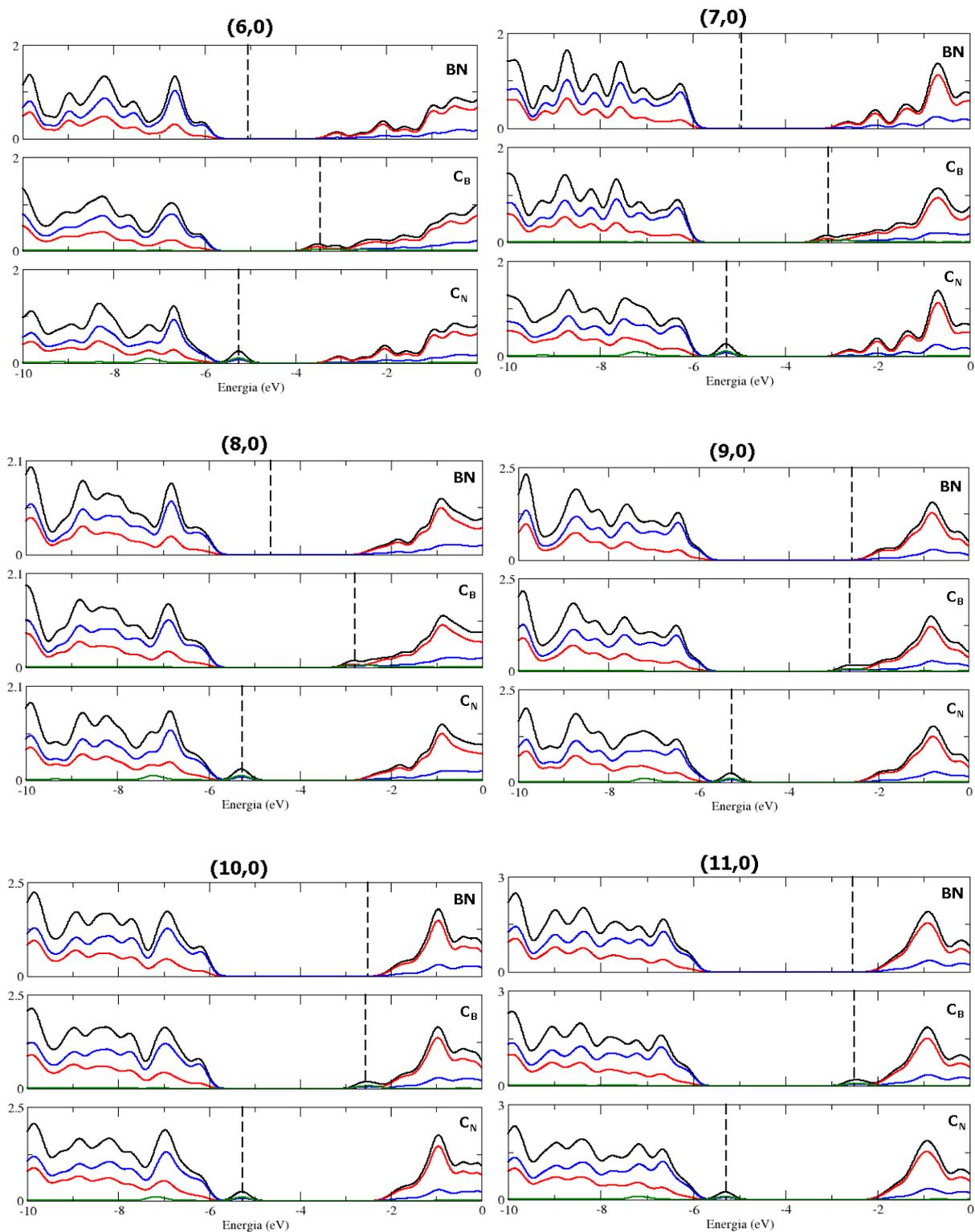
**Figura 3.16** Estruturas de bandas calculadas para nanotubos zigzag de BN puro (BN), com carbono substituindo o boro ( $C_B$ ) e com carbono substituindo o nitrogênio ( $C_N$ ). As linhas pontilhadas correspondem ao nível de Fermi. O tipo do tubo é especificado logo acima do gráfico.



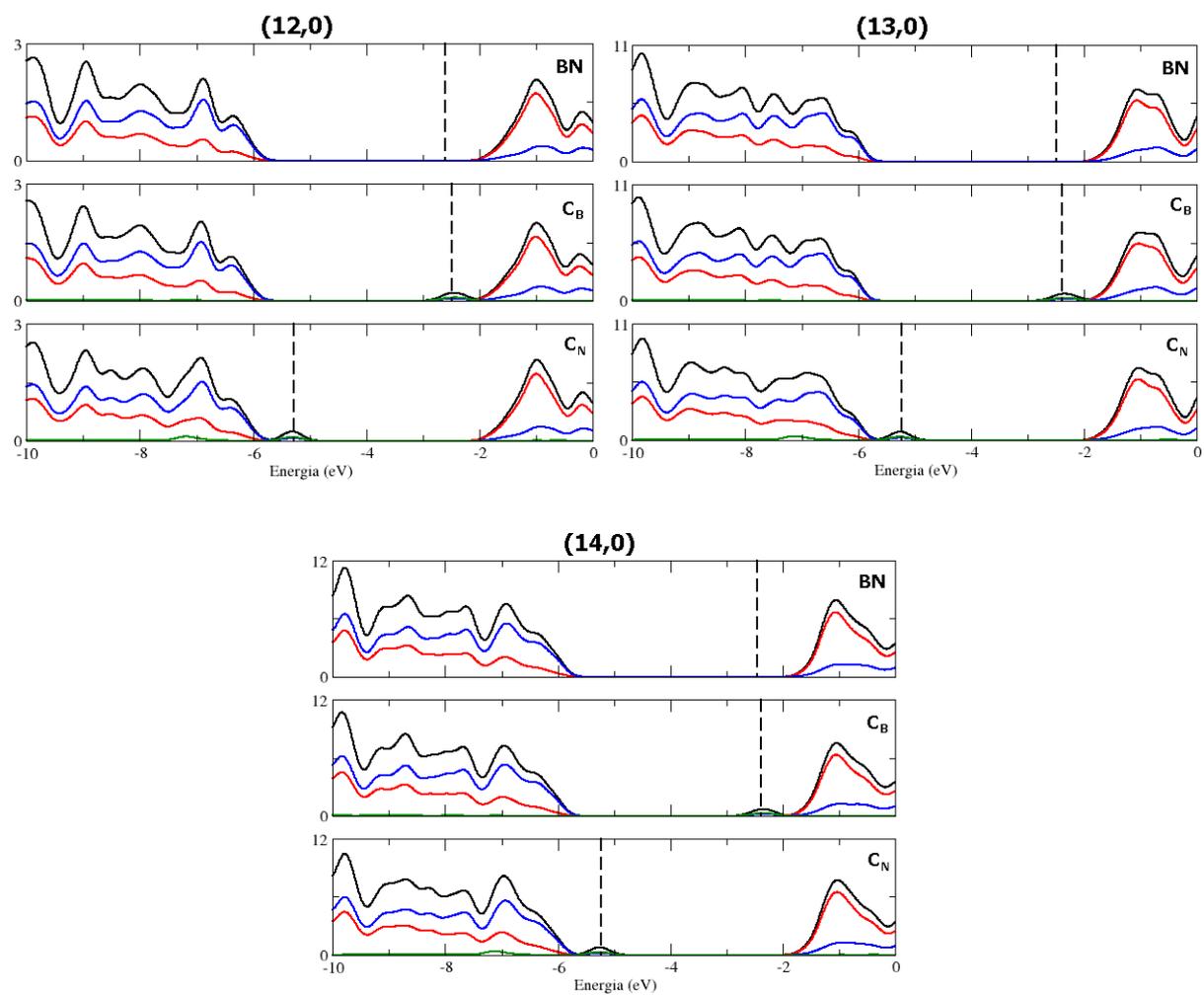
**Figura 3.17** Estruturas de bandas calculadas para nanotubos zigzag de BN puro (BN), com carbono substituindo o boro ( $C_B$ ) e com carbono substituindo o nitrogênio ( $C_N$ ). As linhas pontilhadas correspondem ao nível de Fermi. O tipo do tubo é especificado logo acima do gráfico.

**Tabela 3.4** Gap indireto entre os níveis spin-up ocupados e spin-down desocupados [Fig. 3.22 e 3.23].

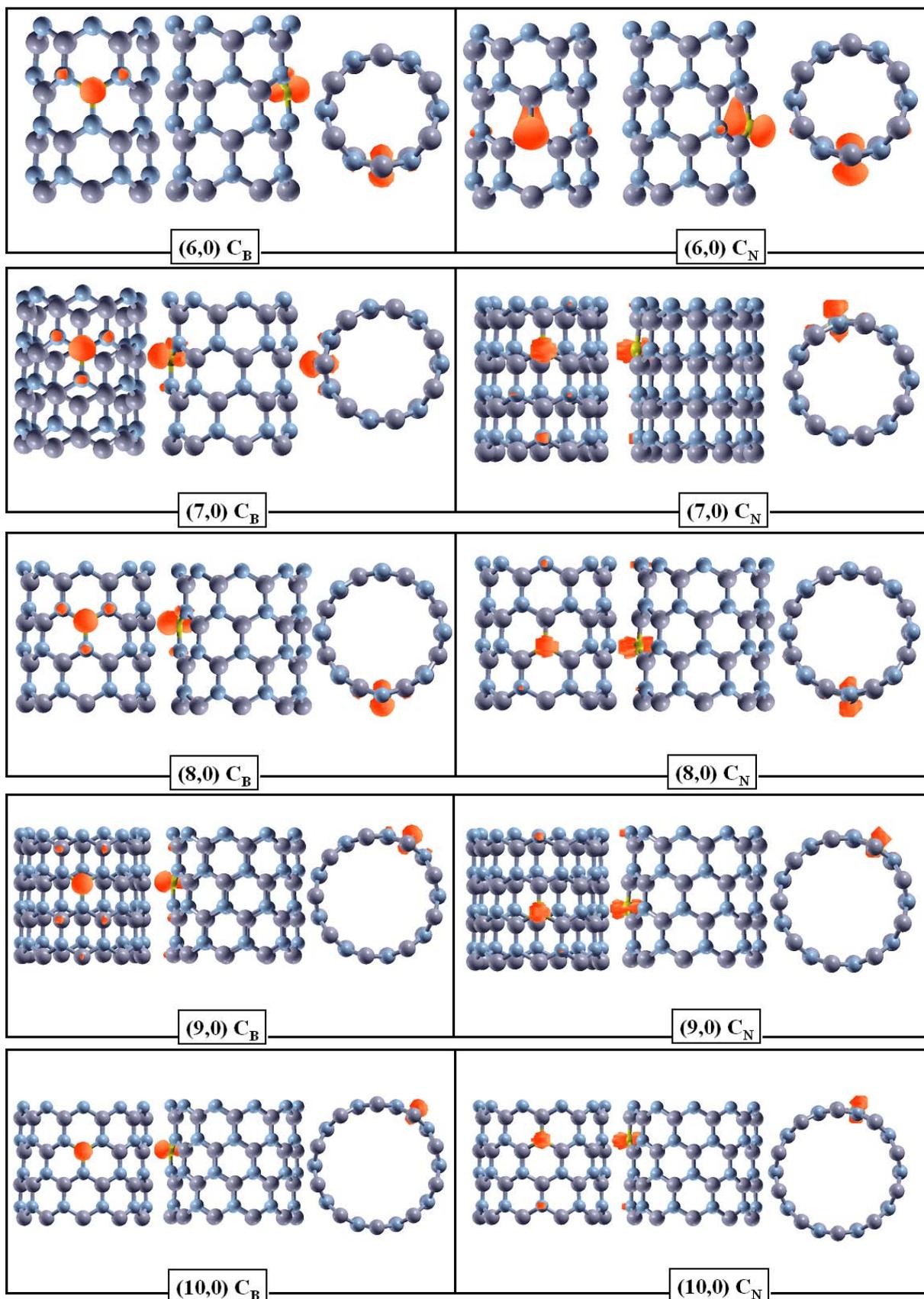
Tubos	gap (eV) $C_B$	gap (eV) $C_N$
(6,0)	—	0,97
(7,0)	0,39	0,98
(8,0)	0,64	0,90
(9,0)	0,81	0,89
(10,0)	0,92	0,87
(11,0)	0,98	0,85
(12,0)	0,99	0,84
(13,0)	1,00	0,84
(14,0)	1,02	0,82



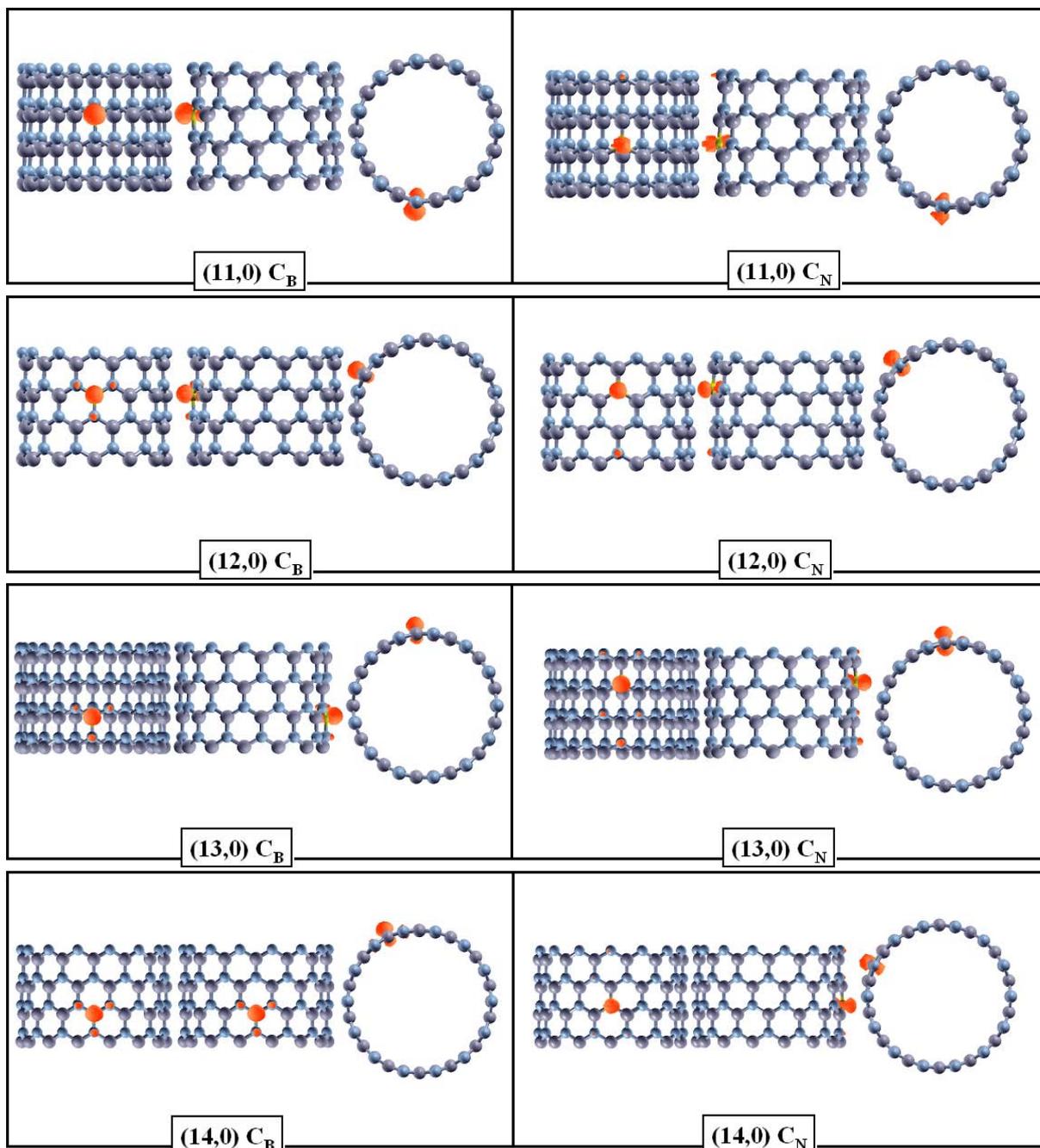
**Figura 3.18** Densidade estados projetada (PDOS). As linhas verde, vermelha, azul e preta correspondem às densidades relativas ao carbono, nitrogênio, boro e total do nanotubo, respectivamente. As linhas pontilhadas correspondem ao nível de Fermi.



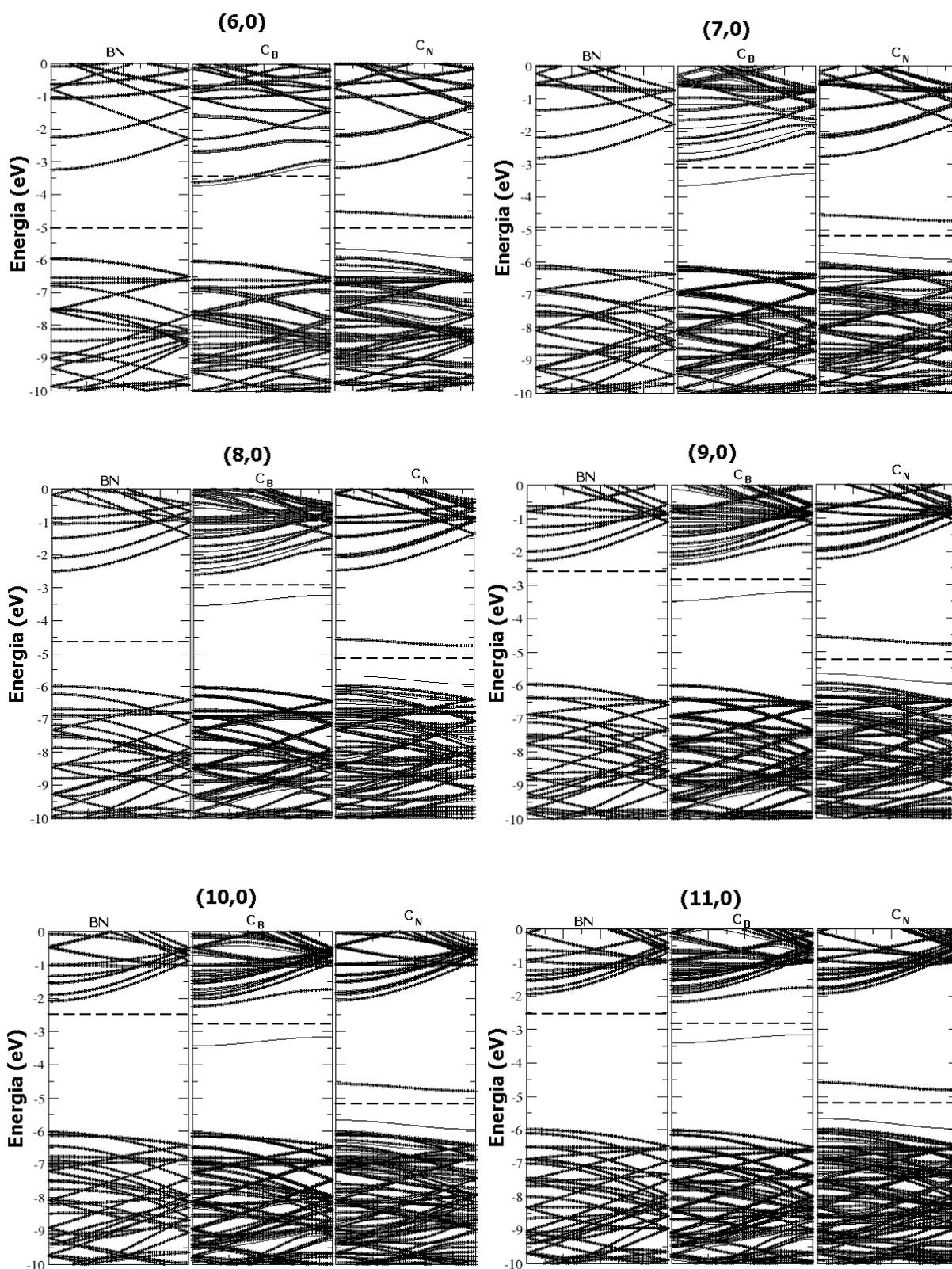
**Figura 3.19** Densidade estados projetada (PDOS). As linhas verde, vermelha, azul e preta correspondem às densidades relativas ao carbono, nitrogênio, boro e total do nanotubo, respectivamente. As linhas pontilhadas correspondem ao nível de Fermi.



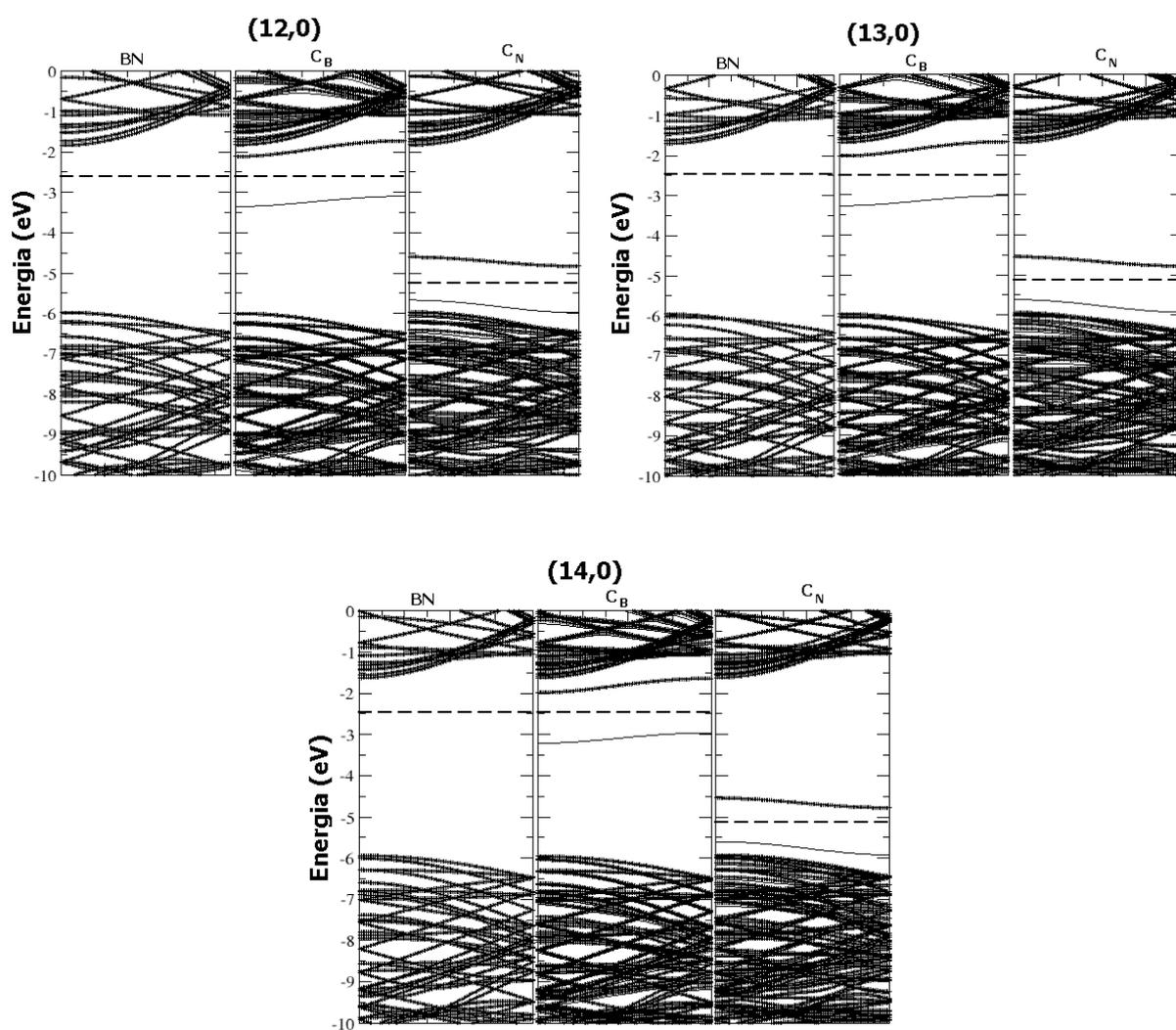
**Figura 3.20** Distribuição eletrônica correspondente ao intervalo de energia do estado que corta o nível de Fermi que aparece no gráfico das bandas de energia correspondentes aos tubos especificados em cada figura.



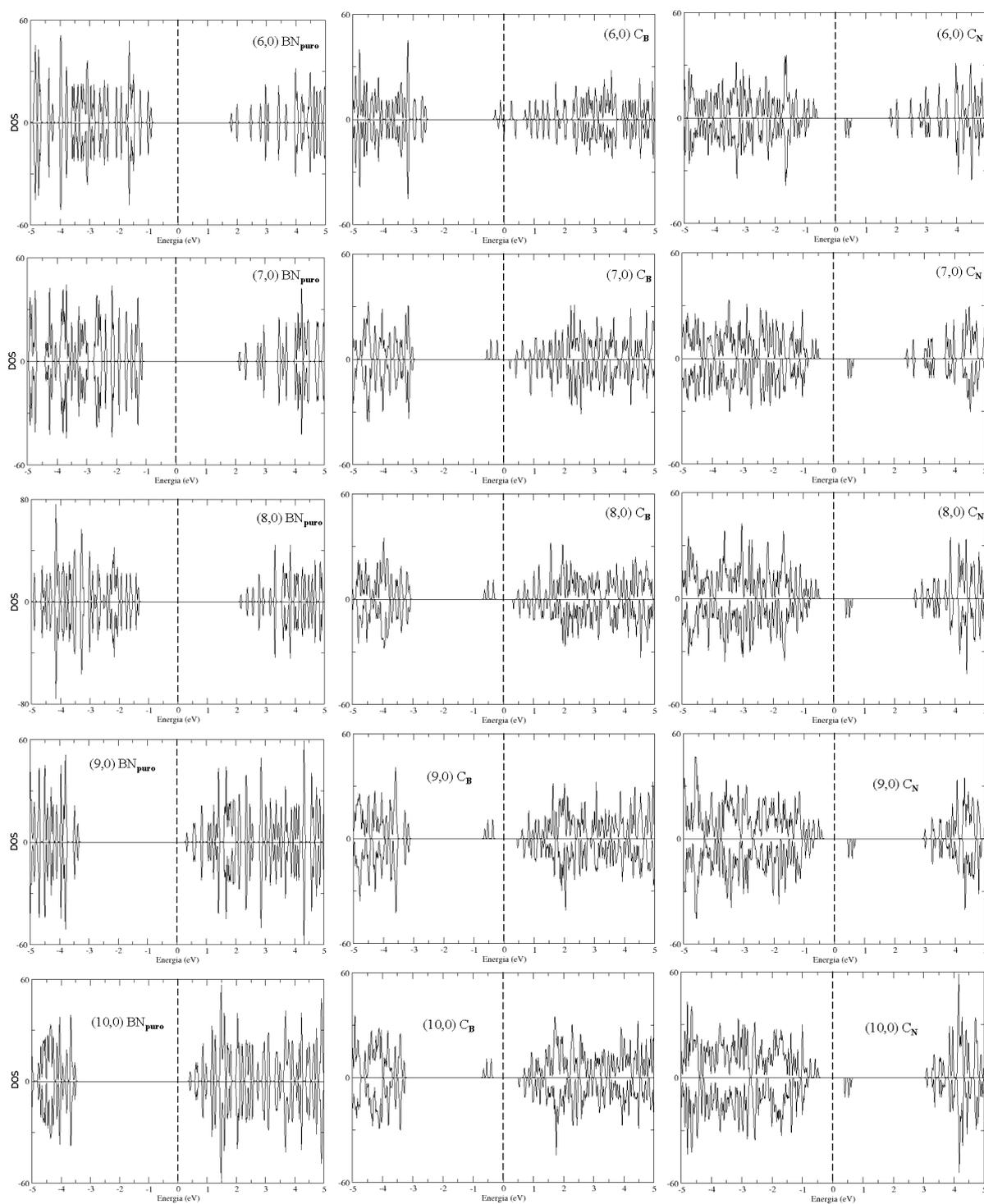
**Figura 3.21** Distribuição eletrônica correspondente ao intervalo de energia do estado que corta o nível de Fermi que aparece no gráfico das bandas de energia correspondentes aos tubos especificados em cada figura.



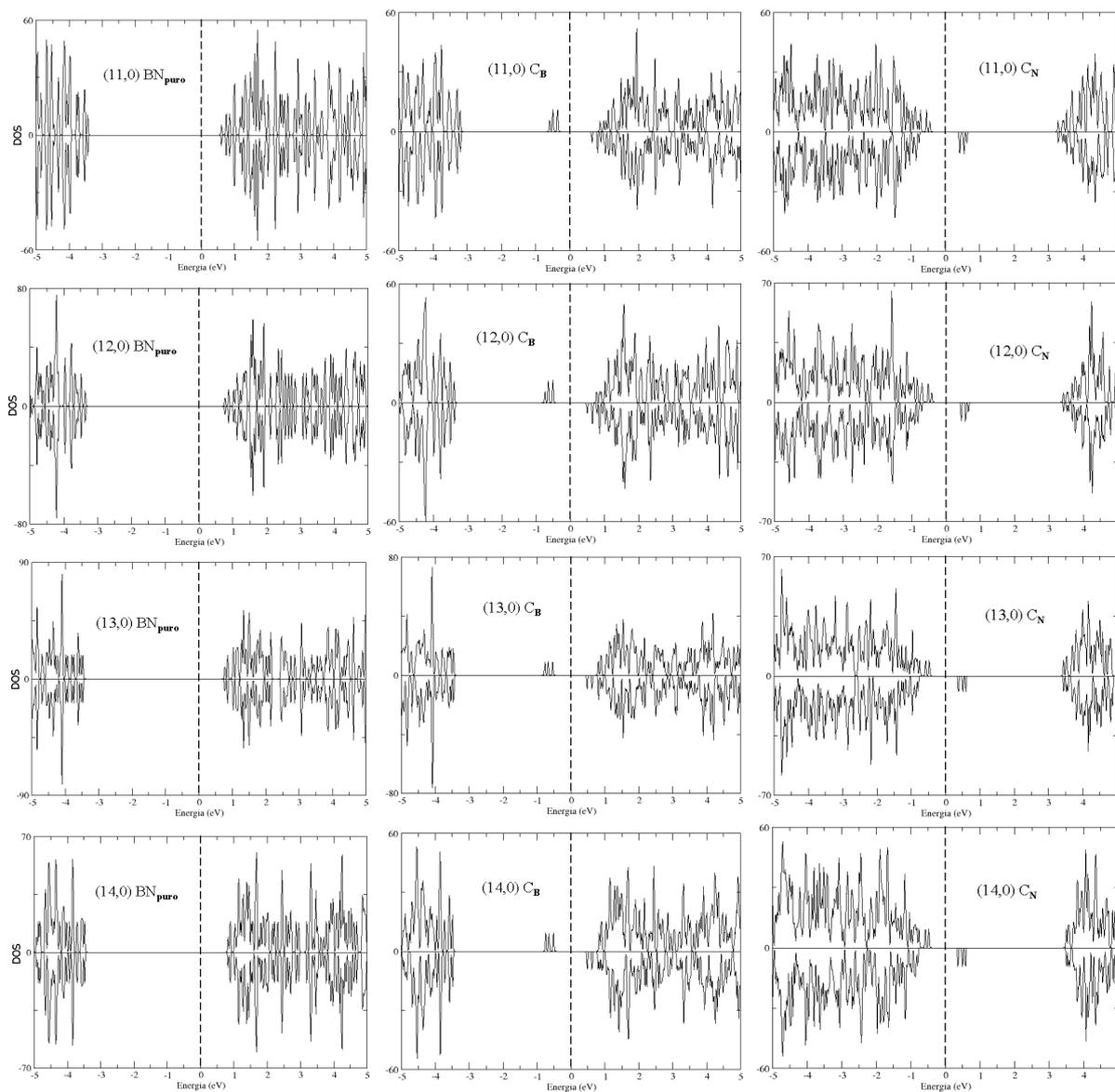
**Figura 3.22** Estruturas de bandas calculadas para nanotubos zigzag de BN puro (BN), com carbono substituindo o boro ( $C_B$ ) e com carbono substituindo o nitrogênio ( $C_N$ ). As linhas pontilhadas correspondem ao nível de Fermi. O tipo do tubo é especificado logo acima do gráfico.



**Figura 3.23** Estruturas de bandas calculadas para nanotubos zigzag de BN puro (BN), com carbono substituindo o boro ( $C_B$ ) e com carbono substituindo o nitrogênio ( $C_N$ ). As linhas pontilhadas correspondem ao nível de Fermi. O tipo do tubo é especificado logo acima do gráfico.



**Figura 3.24** Densidade de estados de spin up e down para cada nanotubo. A linha tracejada corresponde ao nível de Fermi.



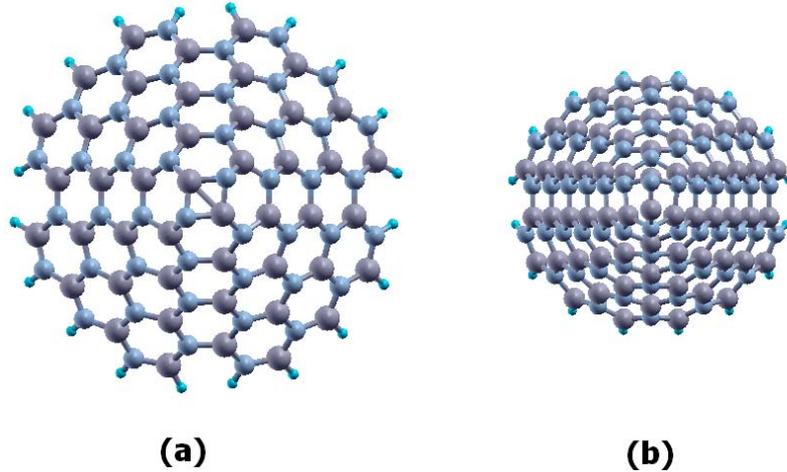
**Figura 3.25** Densidade de estados de spin up e down para cada nanotubo. A linha tracejada corresponde ao nível de Fermi.

### 3.4 Cones

Nesta seção investigaremos cones de BN que não apresentem ligações B-B ou N-N. Conseqüentemente, faremos cálculos para estruturas com disclinações de 120° e outro com disclinação de 240°, como representado na figura 3.26.

#### 3.4.1 Estabilidade do Defeito

Faremos cálculos para fazermos uma análise da estabilidade dos cones, representados na figura 3.27. Para tal, introduziremos os potenciais químicos teoricamente calculado  $\mu_N$ ,  $\mu_B$ , e  $\mu_C$  para o nitrogênio, o boro e o carbono, respectivamente. O potencial químico  $\mu_N$ , é obtido do nitrogênio sólido na fase  $\alpha$  para um ambiente rico em nitrogênio, enquanto um  $\alpha - \beta$  metálico é usado para obter o potencial químico  $\mu_B$  para um ambiente rico em boro. O potencial químico  $\mu_C$  é obtido de uma camada planar de carbono. Conforme descrito nas referências [80-83], usaremos os valores para os potenciais químicos obtidos anteriormente.

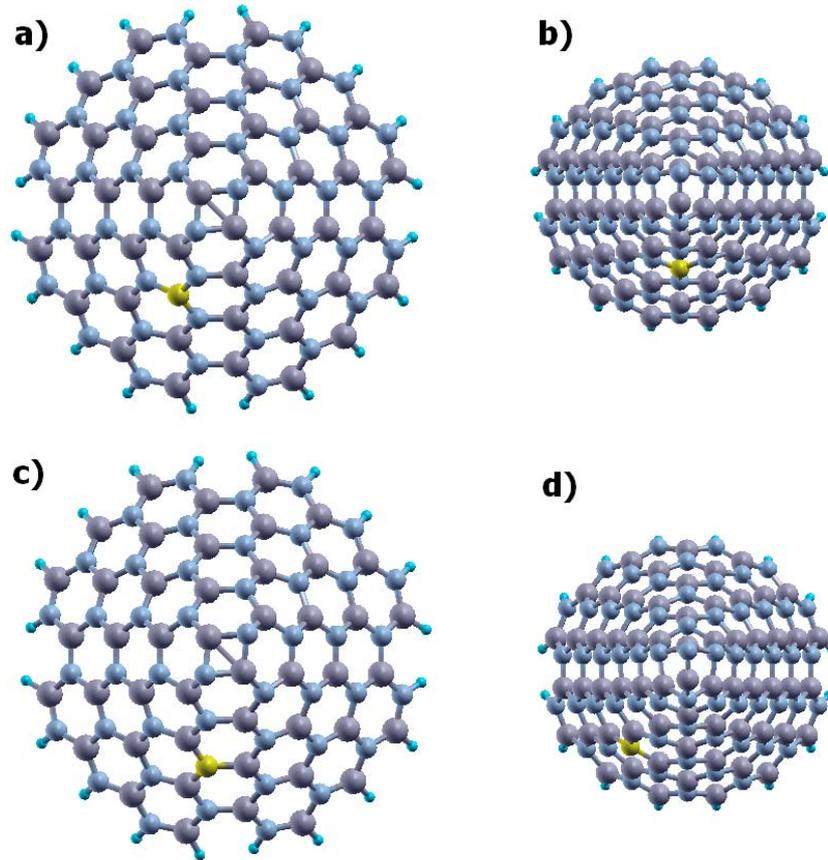


**Figura 3.26** Representação esquemática de cones de nitreto de boro. Os átomos de boro e nitrogênio são representados pela cor cinza e azul, respectivamente. Os átomos azul claro na borda se referem ao hidrogênio. (a) corresponde ao cone com disclinação de 120° com 112 átomos e (b) corresponde ao cone com disclinação 240° com 140 átomos.

Como estamos investigando estruturas com tamanhos finitos, usaremos átomos de hidrogênio para saturar as ligações nas bordas. Para levar as ligações HN e HB, introduzimos os respectivos potenciais químicos,  $\mu_{HN}$  e  $\mu_{HB}$ , o que nos permite escrever a energia de formação

$$E_{form} = E_{tot} - n_B\mu_B - n_N\mu_N - n_C\mu_C - n_{HB}\mu_{HB} - n_{HN}\mu_{HN}, \quad (3.6)$$

onde  $E_{tot}$  é a energia total do cone, obtida dos cálculos de primeiros princípios. Na expressão acima,  $n_B$  e  $n_N$  são os números de átomos de boro e nitrogênio respectivamente e  $n_C$  é o número



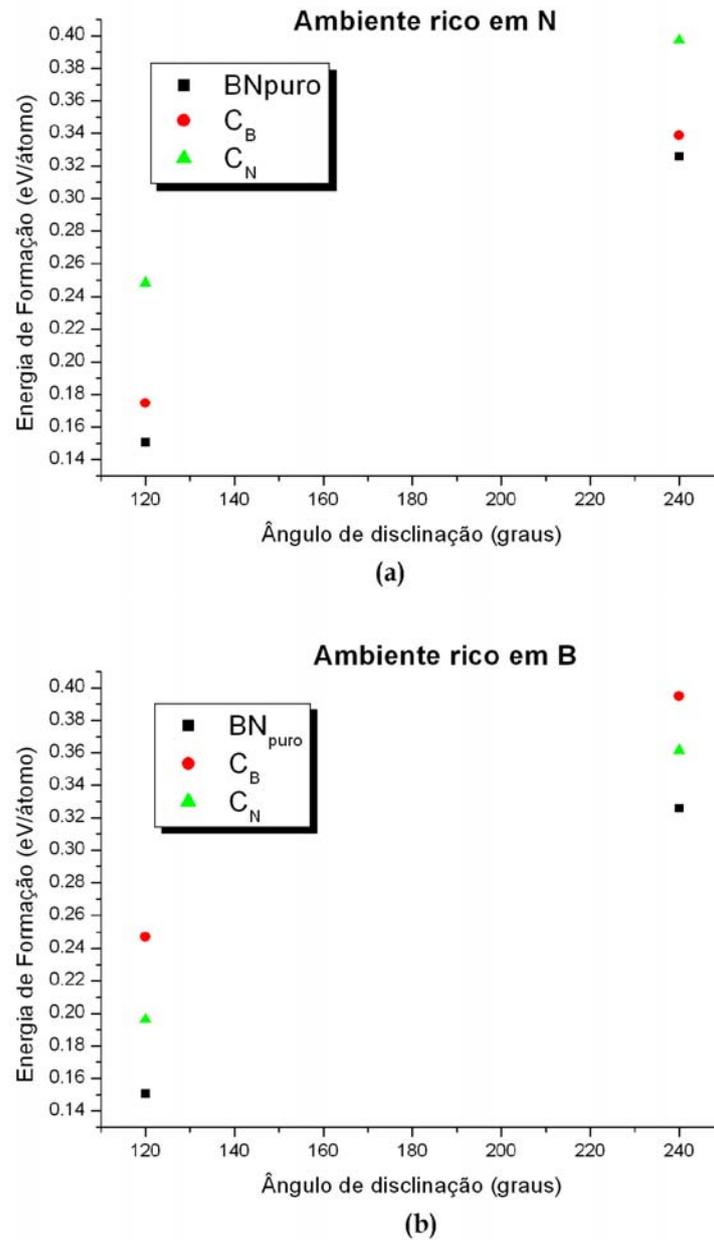
**Figura 3.27** Representação esquemática de cones de nitreto de boro. Os átomos de boro, nitrogênio e carbono são representados pela cor cinza, azul e amarelo, respectivamente. Os átomos azul claro na borda se referem ao hidrogênio. (a) e (c) correspondem ao cone com disclinação de  $120^\circ$   $C_B$  e  $C_N$  respectivamente e (b) e (d) ao cone com disclinação de  $240^\circ$   $C_B$  e  $C_N$  respectivamente.

de átomos de carbono.  $n_{HB}$  e  $n_{HN}$  são os números de ligações H-B e H-N, respectivamente. Também aqui tomamos o plano de BN como referência, atribuindo um valor nulo para a mesma.

Através dos resultados obtidos de cálculos de primeiros princípios, obtivemos a energia de formação para os dois cones, em função do ângulo de disclinação, nas três configurações, como podemos ver através dos gráficos na figura 3.28.

Analisando os gráfico (a), Fig. 3.28, podemos verificar que a energia de formação para as estruturas  $C_B$ , num ambiente rico em nitrogênio, é menor do que para as estruturas  $C_N$ . Além disso, observamos que há um aumento no valor da energia com o ângulo de disclinação, ou seja, a energia de formação aumenta quando a curvatura do cone é aumentada. Isto é facilmente explicado pelo fato de que é mais fácil, dobrar uma folha de BN com disclinação de  $120^\circ$  do que com o ângulo de  $240^\circ$ .

No gráfico (b) da figura 3.3, observamos que no ambiente rico em B ocorre o contrário do que ocorre no ambiente rico em N, a energia de formação, neste caso, é menor para  $C_N$ . Neste ambiente, a energia de formação também aumenta com o aumento do ângulo de disclinação.



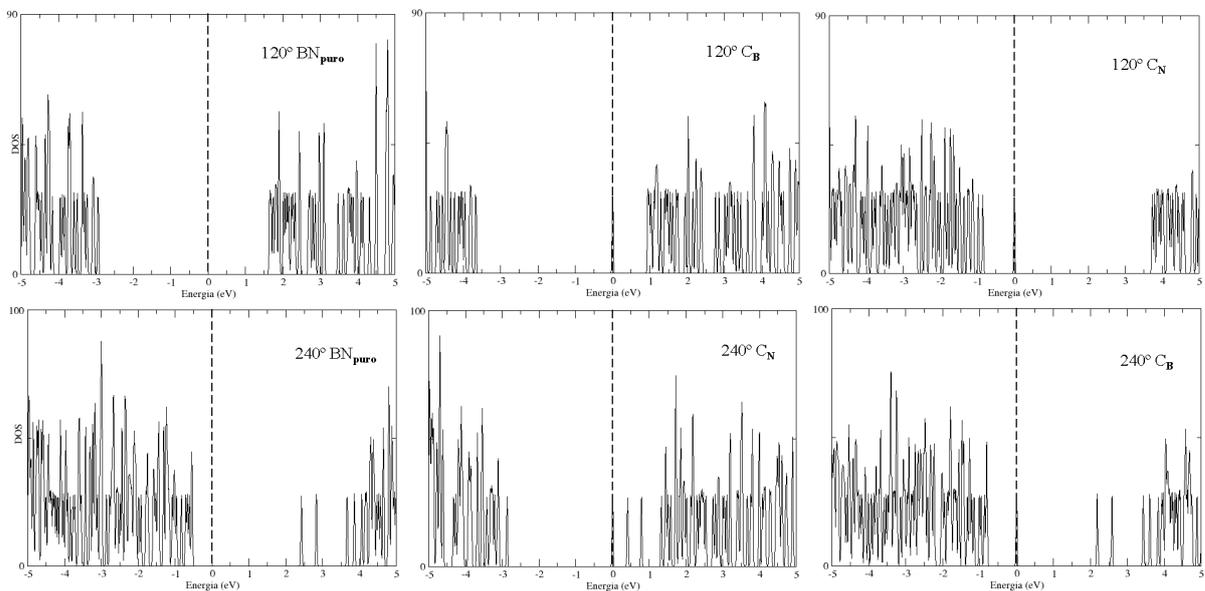
**Figura 3.28** Energia de formação por átomo em função do ângulo de disclinação, para os cones sem dopagem ( $BN_{puro}$ ) e dopados ( $C_B$  e  $C_N$ ) num ambiente rico em N (a) e num ambiente rico em B (b).

Em ambos os casos a energia de formação é menor para o cone de BN sem dopagem.

Temos então que do ponto de vista energético, é mais favorável obter um dado cone de BN dopado com carbono no lugar do boro num ambiente rico em nitrogênio, e no lugar do nitrogênio num ambiente rico em boro. E entre estas duas estruturas dopadas, a energia de formação é mínima para estruturas  $C_B$  num ambiente rico em nitrogênio.

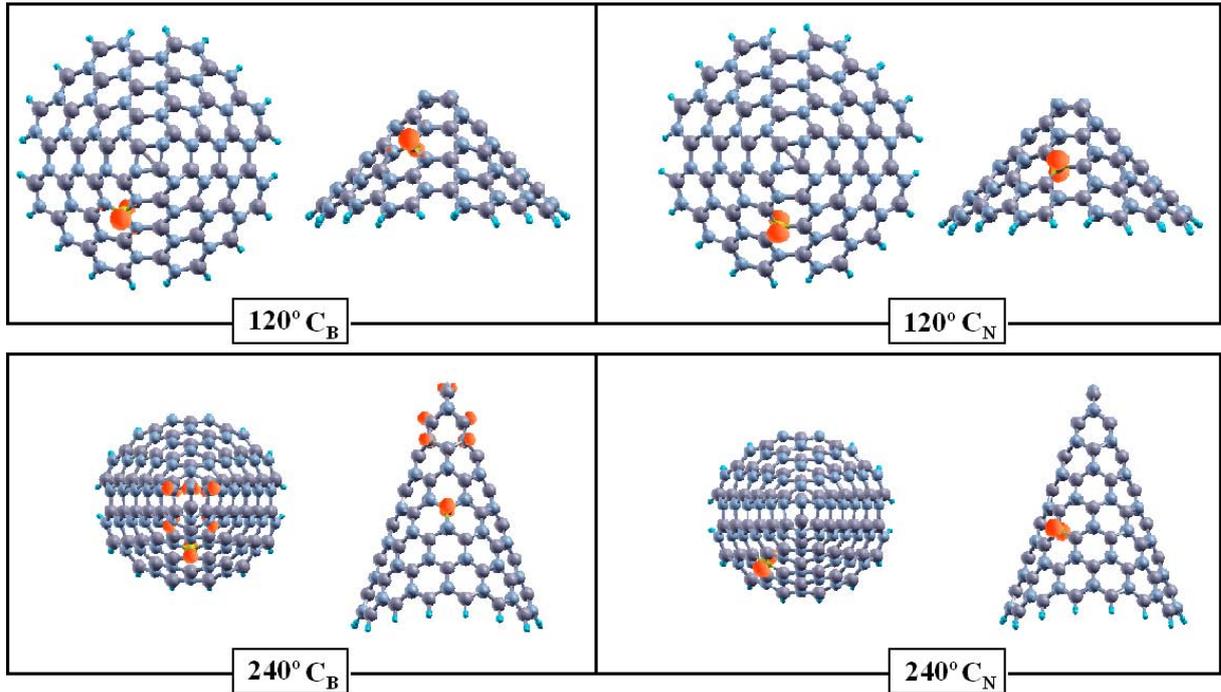
### 3.4.2 DOS

Através da DOS, figura 3.29, podemos ver que quando substituímos um boro por um carbono, surge um estado que cruza o nível de Fermi, o que nos leva a concluir que esta configuração faz com que o cone de BN se torne um metal. Podemos também observar que neste caso, a estrutura eletrônica dos cones  $C_B$  foram fortemente modificadas pela inclusão de estados doadores de elétron perto do fundo da banda de condução. No outro caso, quando substituímos um nitrogênio por um carbono, também surge um estado que cruza o nível de Fermi, o que nos leva a concluir que esta configuração também faz com que este se torne um metal. Esta ausência do elétron, faz ainda com que um estado que antes estava ocupado passe a ficar desocupado, fazendo com que o material se torne um condutor do tipo p, ou seja, receptor de elétrons. Através da DOS, figura 3.29, vemos que a estrutura eletrônica destes cones foram fortemente modificadas pela inclusão desses estados aceitadores de elétron perto do topo da banda de valência. Podemos observar ainda que o nível de Fermi diminui, pois há diminuição do número de elétrons. Através da figura 3.30, é possível observar que os estados eletrônicos que aparecem na região do gap para ambos os defeitos, estão fortemente localizados na impureza de carbono e correspondem ao orbital  $p_z$ .



**Figura 3.29** DOS correspondentes aos cones estudados. A linha tracejada corresponde ao nível de Fermi.

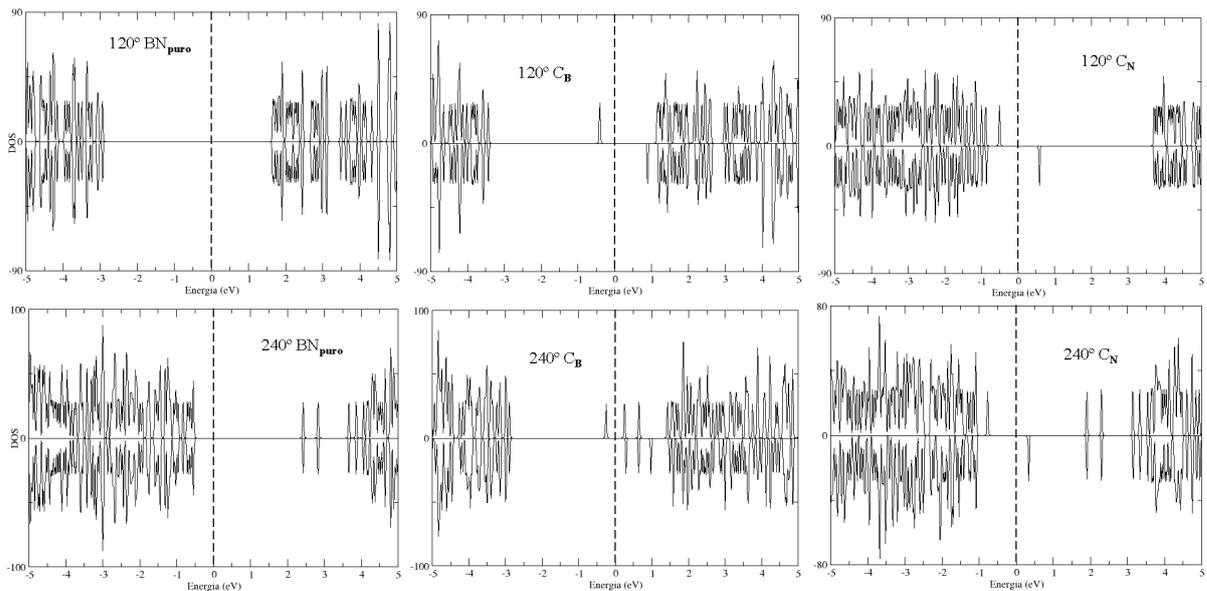
A polarização de spin é outra propriedade que pode ser claramente vista na DOS, como mostrado na figura 3.31. Para o carbono substituindo o boro  $C_B$ , há alguns picos de estado ocupados spin-up, logo abaixo do nível de Fermi. Abaixo deste picos, as densidade de estados spin-up e spin-down são essencialmente idênticas. Algo análogo acontece para a estrutura com



**Figura 3.30** Distribuição eletrônica referente ao intervalo de energia correspondente ao estado que surge com a dopagem  $C_B$  e  $C_N$ .

um carbono substituindo um nitrogênio  $C_N$ , aqui também observamos que perto do nível de Fermi, a DOS do spin-up excede a do spin-down.

A substituição do átomo de boro ou nitrogênio por um átomo de carbono, induz um elétron desemparelhado provocando o aparecimento de um momento magnético total com valor de  $1\mu_B$ .



**Figura 3.31** DOS correspondentes aos cálculos com polarização de spin dos cones estudados. A linha tracejada corresponde ao nível de Fermi.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

*“Não tenho receio de considerar como questão final se, por fim no futuro distante, nós pudermos arranjar os átomos da maneira que quisermos (...). O que aconteceria se pudéssemos arranjar os átomos, um por um, do jeito que quiséssemos?”*

—RICHARD FEYNMAN (1918-1988)

Em nosso trabalho, realizamos cálculos de primeiros princípios baseado na teoria do funcional da densidade para investigar o efeito da dopagem substitucional de carbono, na estrutura eletrônica e energética de nanoestruturas de BN com, e sem curvatura. Foi encontrado que a dopagem modifica tais propriedades de todas as nanoestruturas. Todas elas possuem um gap considerável entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, quando puros, mas quando dopados com carbono no lugar do boro ( $C_B$ ) por exemplo, surge um estado cortando o nível de Fermi. O mesmo acontecendo para o caso da substituição de nitrogênio por carbono ( $C_N$ ). Aqui também surge um estado cortando o nível de Fermi. Tal ocorrência nos leva a concluir que a estrutura passa de isolante a metal quando a dopagem  $C_B$  ou  $C_N$  é feita. Com a dopagem  $C_B$ , há o aumento de um elétron em relação à estrutura de BN sem defeito, fazendo com que o material se torne um condutor do tipo n, ou seja, doador de elétrons. Já com a dopagem  $C_N$  há diminuição de um elétron, o que faz com que o material seja um condutor tipo p, ou seja, receptor de elétrons. Chegamos à conclusão também de que o estado que surge com a dopagem está localizado sobre o carbono, como pode ser verificado pelas figuras da DOS referente à esse intervalo de energia correspondente, o que reforça a importância do carbono nas mudanças ocorridas.

Através dos gráficos da energia de formação das estruturas encontramos que do ponto de vista energético, é mais favorável obter uma dada estrutura de BN dopada com carbono no lugar no boro, num ambiente rico em nitrogênio, e no lugar no nitrogênio num ambiente rico em boro. E entre estas duas configurações, a energia de formação é mínima para estruturas  $C_B$  num ambiente rico em nitrogênio. Nos planos, a energia de formação decresce com o número de átomos, e nos tubos decresce com o diâmetro. Uma possível explicação é que a energia de formação dos planos diminui com a porcentagem da concentração de carbono. Nos tubos,

a diminuição acontece também por esse motivo e por causa do aumento do diâmetro, e com a diminuição na curvatura, os efeitos de hibridização diminuem. Para os cones, verificamos que a energia de formação cresce com o ângulo de disclinação, ou seja, mesmo diminuindo a porcentagem da concentração do carbono na estrutura, com o aumento do número de átomos, o efeito da curvatura se sobrepõe, tornando mais difícil, do ponto de vista energético, formar cones com alto grau de disclinação.

Ainda fazendo uma análise da estabilidade energética dos tubos, foi encontrado que assim como para os tubos grafíticos, a energia de strain decresce proporcionalmente ao inverso do quadrado do diâmetro, sendo que para os três nanotubos de menor diâmetro seu valor é de pouco mais de 0.2 eV/átomo. A energia de strain para as três configurações é praticamente a mesma, para um dado diâmetro, sendo um pouco maior apenas para tubos de BN seguidos dos tubos  $C_N$  para diâmetros bem pequenos, com essa diferença tendendo a zero à medida que este cresce.

Um outro aspecto analisado, foi a ocorrência de polarização de spin com a dopagem. Foi encontrado que, exceto para o tubo (6,0) com defeito  $C_B$ , que apresentou um momento magnético de  $0,2\mu_B$ , todas as estruturas dopadas apresentaram um momento magnético de  $1\mu_B$ . Essa polarização de spin, conforme verificamos independe do local da substituição e do tipo de estrutura. Voltando ao tubo (6,0)  $C_B$ , concluímos que esta estrutura apresenta um momento magnético inferior em relação aos demais, devido a combinação do tipo de substituição,  $C_B$ , com o pequeno diâmetro do tubo, fazendo com que houvesse grande aumento da curvatura e conseqüente re-hibridização de orbitais, fazendo com que a polarização de spin fosse minimizada.

Em resumo foi verificado, através da análise da estrutura eletrônica dos compostos BN, que o efeito da substituição de B ou N, por átomos de carbono, é o mesmo para planos, tubos e cones. Ou seja, aparentemente, a curvatura não induz estados eletrônicos na região do gap, ou polarização de spin. Tais efeitos deve-se apenas, ao elétron livre que surge, devido à incorporação do carbono.

# O PRINCÍPIO VARIACIONAL

Se desejarmos calcular a energia do estado fundamental  $E_0$  para um sistema descrito pelo operador Hamiltoniano  $\hat{H}$ , sem estar habilitado para resolver a equação de Schroedinger independente do tempo, utilizamos o princípio varacional.

**Teorema A.0.2.1.** *Dada uma função de onda normalizada  $\Phi$  que satisfaz as condições de contorno apropriadas, então o valor esperado do hamiltoniano é o limite superior para a energia do estado fundamental exato, isto é, se*

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1 \quad (\text{A.1})$$

então

$$E_0 \leq \langle \Phi | H | \Phi \rangle. \quad (\text{A.2})$$

A igualdade só é satisfeita quando  $\Phi$  é idêntica a  $\Phi_0$ . Para provar o teorema acima devemos considerar o fato de que as autofunções desconhecidas de  $\hat{H}$  formam um conjunto completo, pois podemos expressar  $\Phi$  como uma combinação linear delas:

$$\Phi = \sum_n c_n \phi_n, \quad \text{com} \quad \hat{H} \phi_n = E_n \phi_n.$$

Como  $\Phi$  é normalizada temos

$$1 = \langle \Phi | \Phi \rangle = \left\langle \sum_m c_m \phi_m \middle| \sum_n c_n \phi_n \right\rangle = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \langle \phi_m | \phi_n \rangle = \sum_n |c_n|^2.$$

Além disso,

$$\langle \hat{H} \rangle = \left\langle \sum_m c_m \phi_m \middle| \hat{H} \sum_n c_n \phi_n \right\rangle = \sum_m \sum_n c_m^* E_n c_n \langle \phi_m | \phi_n \rangle = \sum_n E_n |c_n|^2.$$

Mas a energia do estado fundamental é por definição, o autovalor mais baixo, assim  $E_0 \leq E_n$ , e consequentemente

$$\langle \hat{H} \rangle \geq E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0.$$

O princípio variacional permite-nos concluir que a energia de uma autofunção aproximada é sempre mais alta. Portanto quanto menor a energia, “melhor” a função de onda. A base do método variacional é, portanto, testar uma função de onda normalizada  $\Phi$ , que depende de certos parâmetros e variar esses parâmetros até que  $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$  seja mínimo, o valor mínimo de  $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$  será portanto a energia do estado fundamental estimada.

## Referências Bibliográficas

- [1] KROTO, H. W. et al. C<sub>60</sub> Buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318, p. 162-163, 1985.
- [2] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, p.56-58, 1991.
- [3] IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, v. 363, p. 603-605, 1993.
- [4] MEYYAPPAN, M. *Carbon nanotubes: science and applications*. CRC Press LLC, 2005, 289 p.
- [5] HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. New One-Dimensional Conductor: Graphitic Microtubules. *Physical Review Letters*, v. 68, p. 1579-1581, 1992.
- [6] ZHAO, X. et al. Smallest Carbon Nanotube Is 3 Å in Diameter. *Physical Review Letters*, v. 92, p. 125502-125505, 2004.
- [7] GUO, T. et al. Uranium Stabilization of C<sub>28</sub>: A Tetravalent Fullerene. *Science*, v. 257, p. 1661-1664, 1992.
- [8] UCHINO, T. et al. Metal catalyst-free low-temperature carbon nanotube growth on SiGe islands. *Applied Physics Letters*, v. 86, p. 233110.1-233110.3, 2005.
- [9] LARRUDÉ, D. R.G. Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto. *Dissertação de Mestrado*, 100 pp. 2007.
- [10] FERREIRA, O. P. Nanotubos de carbono: preparação e caracterização. *Monografia - Exame Geral de Qualificação de Doutorado*, 38 pp. 2003.
- [11] IJIMA, S.; ICHIHASHI, T.; ANDO, Y. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. *Nature*, v. 356, p. 776-778, 1992.
- [12] CHARLIER, J.; RIGANESE, G. Electronic Structure of Carbon Nanocones. *Physical Review Letters*, v. 86, p. 5970-5973, 2001.
- [13] GE, M.; SATTLER, K. Bundles of carbon nanotubes generated by vapor-phase growth. *Applied Physics Letters*, v. 64, p. 710-711, 1994.

- [14] GE, M.; SATTLER, K. Observation of fullerene cones. *Chemical Physics Letters*, v. 220, p. 192-196, 1994.
- [15] KATANAEV, M.; VOLOVICH, I. Theory of Defects in Solids and Three-dimensional Gravity. *Annals of Physics*, v. 216, p. 1-28, 1992.
- [16] TAMURA, R.; TSUKADA, M. Electronic states of the cap structure in the carbon nanotube. *Physical Review B*, v. 52, p.6015-6026, 1995.
- [17] KIM, P.; ODOM T. W.; HUANG, J.; LIEBER, C. M. Electronic Density of States of Atomically Resolved Single-Walled Carbon Nanotubes: Van Hove Singularities and End States. *Physical Review Letters*, v. 82, p.1225-1228 , 1999.
- [18] CARROL, D. L.; REDLICH, P.; AJAYAN, P. M.; CHARLIER, J. C.; BLASE, X.; DE VITA, A.; CAR, R. Electronic Structure and Localized States at Carbon Nanotube Tips. *Physical Review Letters*, v. 78, p.2811-2814 , 1997.
- [19] KRISHNAN, A.; DUJARDIN, E.; TREACY, M. M. J.; HUGDAHL, J.; LYNUM, S.; EBBESEN, T. W. Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces. *Nature(London)*, v. 388, p.451-454, 1997.
- [20] BAYLOR, L. et al. Field emission from isolated individual vertically aligned carbon nanocones. *Journal of Applied Physics*, v. 91, p. 4602-4606, 2002.
- [21] AZEVEDO, S. Effect of substitutional atoms in carbon nanocones. *Physics Letters A*, v. 325, p. 283-286, 2004.
- [22] RUBIO, A.; CORKILL, J. L.; COHEN, M. L. Theory of graphitic BN nanotubes. *Physical Review B*, v. 49, p. 5081-5084, 1994.
- [23] BLASE, X.; RUBIO, A.; LOUIE, S.G.; COHEN, M. L. Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes. *Europhysics Letters*, v. 28, p. 335-340, 1994.
- [24] LIU, A. Y; WENTZCOVITCH, R. M.; COHEN, M. L.. Atomic arrangement and electronic structure of  $BC_2N$ . *Physical Review B*, v. 39, p. 1760-1765, 1989.
- [25] ZUNGER, A.; KATZIR, A.; HALPERIN, A. Optical properties of hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, v. 13, p. 5560-5573, 1976.
- [26] SAITO, R.; FUJITA, M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters*, v. 60, p. 2204-2206, 1992.
- [27] MINTMIRE, J. W.; DUNLAP, B. I.; WHITE, C. T. Are fullerene tubules metallic? *Physical Review Letters*, v. 68, p. 631-634, 1992.

- [28] WENTZCOVITCH, R. M.; FAHY, S. F.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Ab initio study of graphite  $\rightarrow$  diamondlike transitions in BN. *Physical Review B*, v. 38, p. 6191-6195, 1988.
- [29] WENTZCOVITCH, R. M.; LAM, P. K.; COHEN, M. L. High density phases of boron nitride. *Materials Science Forum - Synthesis and Properties of Boron Nitride*, v. 54-55, p.165-192, 1990.
- [30] LOISEAU, A.; WILLAIME, F.; DEMONCY, N.; HUG, G.; PASCARD, H. Boron Nitride Nanotubes with Reduced Numbers of Layers Synthesized by Arc Discharge. *Physical Review Letters*, v. 76, p. 4737-4740, 1996.
- [31] CHOPRA, N. G. et al. Boron Nitride Nanotubes. *Science*, v. 269, p. 966-967, 1995.
- [32] TERRONES, M. et al. Metal particle catalysed production of nanoscale BN structures. *Chemical Physics Letters*, v. 259, p. 568-573, 1996.
- [33] YU, D. P. et al. Synthesis of boron nitride nanotubes by means of excimer laser ablation at high temperature. *Applied Physics Letters*, v. 72, p. 1966-1968, 1998.
- [34] GOLBERG, D. et al. Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure. *Applied Physics Letters*, v. 69, p. 2045-2047, 1996.
- [35] IVANOV, V. et al. The study of carbon nanotubules produced by catalytic method. *Chemical Physics Letters*, v. 223, p. 329-335, 1994.
- [36] DAI, H. et al. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, v. 260, p. 471-475, 1996.
- [37] AZEVEDO, S.; MAZZONI, M.; CHACHAM, H.; NUNES R. Electron states in boron nitride nanocones. *Applied Physics Letters*, v. 82, p. 2323-2325, 2003.
- [38] REDLICH, P. et al. B-C-N nanotubes and boron doping of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v. 260, p. 465-470, 1996.
- [39] ESFARJANI, K.; CHEN, Z.; KAWAZOE, Y. Electronic properties of magnetically doped nanotubes. *Bulletin of Materials Science*, v. 26, p. 105-107, 2003.
- [40] CZERW, R. et al. Identification of electron donor states in N-doped carbon nanotubes. *Nano Letters*, v. 1, p. 457-460, 2000.
- [41] CHOI, J.; KIM, Y.; CHANG, K. J.; TOMANEK, D. Itinerant ferromagnetism in heterostructured C/BN nanotubes. *Physical Review B*, v. 67, p. 125421.1-125421.5, 2003.

- [42] GOLBERG, D.; BANDO, Y.; HAN, W.; KURASHIMA, K.; SATO, T. Single-walled B-doped carbon, B/N-doped carbon and BN nanotubes synthesized from single-walled carbon nanotubes through a substitution reaction. *Chemical Physics Letters*, v. 308, p. 337-342, 1999.
- [43] ZHOU, Z.; GAOB, X.; YANB, J.; SONG, D.; MORINAGAA, M. A first-principles study of lithium absorption in boron- or nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, v. 42, p. 2677-2682, 2004.
- [44] CARROLL, D. L. et al. Effects of Nanodomain Formation on the Electronic Structure of Doped Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, v. 81, p. 2332-2335, 1998.
- [45] BLASE, X.; CHARLIER, J. C.; DE VITA, A.; CAR, R. Boron-Mediated Growth of Long Helicity-Selected Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, v. 83, p. 5078-5081, 1999.
- [46] CRESPI, V. H.; COHEN, M. L.; RUBIO, A. In Situ Band Gap Engineering of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, v. 79, p. 2093-2096, 1997.
- [47] TERRONES, H. et al. New Metallic Allotropes of Planar and Tubular Carbon. *Physical Review Letters*, v. 84, p. 1716-1719, 2000.
- [48] CHOI, H. J.; IHM, J.; LOUIE, S. G.; COHEN, M. L. Defects, Quasibound States, and Quantum Conductance in Metallic Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, v. 84, p. 2917-2920, 2000.
- [49] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, v. 136, p. B864-B871, 1964.
- [50] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140(4A), p. A1133-A1138, 1965.
- [51] VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004, 401 p.
- [52] HAMANN, D.R.; SCHLÜTER M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, v. 43, p. 1494-1497, 1979.
- [53] CHELIOKOWSKY, J.R. The pseudopotential-density functional method applied to nanostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 33, p. R33-R50, 2000.
- [54] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for planewave calculations. *Physical Review B*, v.43, p. 1993-2006, 1991.

- [55] KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, v.48, p. 1425-1428, 1982.
- [56] MARTINS, J. R. Efeitos da desordem e segregação nas propriedades eletrônicas de camadas de  $B_xC_yN_z$ . *Dissertação de Mestrado*, 69 pp. 2007.
- [57] ARTACHO, E. et al. The SIESTA method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v.14, p. 2745-2779, 2002.
- [58] ARTACHO, E. et al. Users Guide SIESTA 2.0. Disponível em <<http://www.uam.es/siesta>>, 2006, 86 p.
- [59] SANCHEZ-PORTAL, D.; ORDEJON, P.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M. Density-functional method for very large systems with lcao basis sets. *International Journal of Quantum Chemistry*, v.65, p. 453-461, 1997.
- [60] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v.77, p. 3865-3868, 1996.
- [61] AZEVEDO, S.; KASCHNY, J. R.; CASTILHO, C. M. C.; MOTA, F. B. M. A theoretical investigation of defects in a boron nitride monolayer. *Nanotechnology*, v.18, p. 495707-495710, 2007.
- [62] MAKAROVA, T. L. et al. Magnetic carbon. *Nature*, v.413, p. 716-718, 2001. Entretanto, há uma retratação em MAKAROVA, T. L. et al., *ibid.* v.440, p. 707-707, 2006.
- [63] TAMURA, M. et al. Bulk ferromagnetism in the phase  $\beta$ -crystal of the p-nitrophenyl nitronyl nitroxide radical. *Chemical Physics Letters*, v.186, p. 401-404, 1991.
- [64] ALLEMAND, P. M. et al. Organic Molecular Soft Ferromagnetism in a Fullerene  $C_{60}$ . *Science*, v.253, p. 301-302, 1991.
- [65] MURAKAMI, Y.; SUEMATSU, H. Magnetism of  $C_{60}$  induced by photo-assisted oxidation. *Pure and Applied Chemistry* v.68, p. 1463-1467, 1996.
- [66] OWENS, F. J.; IQBAL, Z.; BELOVA, L.; RAO, K. V. Evidence for high-temperature ferromagnetism in photolyzed  $C_{60}$ . *Physical Review B* v.69, p. 033403-033406, 2004.
- [67] KVYATKOVSKII, O. E.; ZAKHAROVA, I. B.; SHELANKOV, A. L.; MAKAROVA, T. L. Spin-transfer mechanism of ferromagnetism in polymerized fullerenes: Ab initio calculations. *Physical Review B* v.72, p. 214426-214433, 2005.
- [68] ESQUINAZI, P. et al. Ferromagnetism in oriented graphite samples. *Physical Review B*, v.66, p. 024429-024438, 2002.

- [69] ESQUINAZI, P. et al. Induced Magnetic Ordering by Proton Irradiation in Graphite. *Physical Review Letters* v.91, p. 227201-227204, 2003.
- [70] KOPELEVICH, Y.; ESQUINAZI, P.; TORRES, J. H. S.; MOEHLECKE, S. Ferromagnetic- and Superconducting-Like Behavior of Graphite. *Journal of Low Temperature Physics* v.119, p. 691-702, 2000.
- [71] KIM, Y.; CHOI, J.; CHANG, K. J.; TOMANEK, D. Defective fullerenes and nanotubes as molecular magnets: An ab initio study. *Physical Review B*, v.68, p. 125420-125423, 2003.
- [72] MA, Y.; LEHTINEN, P. O.; FOSTER, A. S.; NIEMINEM, R. M. Magnetic properties of vacancies in graphene and single-walled carbon nanotubes. *New Journal of Physics* v.6, p. 68, 2004.
- [73] XIANG, H. J.; YANG, J.; HOU, J. G.; ZHU, Q. Half-metallic ferromagnetism in transition-metal encapsulated boron nitride nanotubes. *New Journal of Physics* v.7, p. 39, 2005.
- [74] KANG, H. S. Theoretical Study of Boron Nitride Nanotubes with Defects in Nitrogen-Rich Synthesis. *Journal of Physical Chemistry B* v.110 p. 4621-4628, 2006.
- [75] WU, R. Q. et al. Evidence of spin-dependent quantum transport effects in CuO nanowires. *Journal of Physics: Condensed Matter* v. 18, p. 9135-91542, 2006.
- [76] SI, M. S.; XUE, D. S. First-principles study of silicon-doped (5,5) BN nanotubes. *Europhysics Letters* v.76 p. 664-669, 2006.
- [77] ANDRIOTIS, A. N.; MENOM, M.; SHEETZ, R. M.; CHERNOZATONSKII, L. Magnetic Properties of  $C_{60}$  Polymers. *Physical Review Letters*, v.90, p. 026801-026804, 2003.
- [78] ESQUINAZI, P. et al. Induced Magnetic Ordering by Proton Irradiation in Graphite. *Physical Review Letters*, v.91, p. 227201-227204, 2003.
- [79] LEHTINEN, P. O. et al. Irradiation-Induced Magnetism in Graphite: A Density Functional Study. *Physical Review Letters*, v.93, p. 187202-187205, 2004.
- [80] KRAHENINNIKOV, A.; LEHTINEN, P.; FOSTER, A.; NIEMINEN, R. Bending the rules: Contrasting vacancy energetics and migration in graphite and carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v.418, p. 132-136, 2006.
- [81] JIMENEZ, I. et al. Near-edge x-ray absorption fine structure study of bonding modifications in BN thin films by ion implantation. *Applied Physics Letters*, v.68, p. 2816-2818, 1996.

- [82] JIMENEZ, I. et al. Core-level photoabsorption study of defects and metastable bonding configurations in boron nitride. *Physical Review B*, v.55 , p. 12025-12037, 1997.
- [83] ORELLANA, W.; CHACHAM, H. Stability of native defects in hexagonal and cubic boron nitride. *Physical Review B*, v.63 , p. 125205-125211, 2001.
- [84] LU, A. J.; PAN, B. C. Nature of Single Vacancy in Achiral Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, v.92 , p. 105504-105507, 2004.
- [85] ZOBELLI, A.; EWELS, C. P.; CLOTER, A.; SEIFERT, G. Vacancy migration in hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, v.75, p. 094104-094110, 2007.
- [86] ESQUINAZI, P. et al. Ferromagnetism in oriented graphite samples. *Physical Review B*, v.66, p. 024429-024438, 2002.
- [87] LEHTINEN, P. O. et al. Magnetic Properties and Diffusion of Adatoms on a Graphene Sheet. *Physical Review Letters*, v.91, p. 017202-017205, 2003.
- [88] LEHTINEN, P. O. et al. Structure and magnetic properties of adatoms on carbon nanotubes. *Physical Review B*, v.69, p. 155422-155426, 2004.
- [89] CHOI, J.; KIM, Y. H.; CHANG, K. J.; TOMENEK, D. Itinerant ferromagnetism in heterostructured C/BN nanotubes. *Physical Review B*, v.67 , p. 125421-125425, 2003.
- [90] WU, R. Q.; LIU, L.; PENG, G. W.; FENG, Y. P. Magnetism in BN nanotubes induced by carbon doping. *Applied Physics Letters*, v.86, p. 122510.1-122510.3, 2005.
- [91] SCHMIDT, T. M.; BAIERLE, R. J.; PIQUINI, P.; FAZZIO, A. Theoretical study of native defects in BN nanotubes. *Physical Review B*, v.67, p. 113407-113410, 2003.
- [92] AZEVEDO, S.; MAZZONI, M. S. C.; NUNES, R. W.; CHACHAM, H. Stability of antiphase line defects in nanometer-sized boron nitride cones. *Physical Review B*, v.70, p. 205412-205417, 2004.
- [93] AZEVEDO, S.; DE PAIVA, R.; KASCHNY, J. R. Stability and electronic structure of  $B_xN_yC_z$  nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v.18, p. 10871-10879, 2006.
- [94] BAIERLE, R. J.; FAGAN, S. B.; MOTA, R.; DA SILVA, A. J. R.; FAZZIO, A. Electronic and structural properties of silicon-doped carbon nanotubes. *Physical Review B*, v.64, p. 085413-085416, 2001.
- [95] MAZZONI, M. S. C.; NUNES, R. W.; AZEVEDO, S.; CHACHAM, H. Electronic structure and energetic of  $B_xC_yN_z$  layered structures. *Physical Review B* v. 73, p. 073108-073111, 2006.

- [96] AZEVEDO, S. Energetic and structure of  $BC_2N$  compounds. *The European Physical Journal B*, v. 44, pp 203-207, 2005.