



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

REBECA DOURADO GONÇALVES

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE
NANOTUBOS E NANOFITAS $B_xC_yN_z$: UM ESTUDO POR
PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

TESE DE DOUTORADO

JOÃO PESSOA, PB
20 DE SETEMBRO DE 2013

REBECA DOURADO GONÇALVES

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE
NANOTUBOS E NANOFITAS $B_xC_yN_z$: UM ESTUDO POR
PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

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 Doutora em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo

JOÃO PESSOA, PB

20 DE SETEMBRO DE 2013

G635p Gonçalves, Rebeca Dourado.

Propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos e nanofitas $B_xC_yN_z$: um estudo por primeiros princípios / Rebeca Dourado Gonçalves. - - João Pessoa, 2013.

104f.: il.

Orientador: Sérgio André Fontes Azevedo.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Física. 2. B-C-N. 3. Nanotubos. 4. Nanofitas.

UFPB/BC

CDU: 53(043)



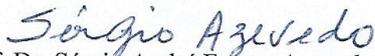
Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Física

DECLARAÇÃO DE TITULAÇÃO
Doutorado

A Comissão Examinadora que abaixo assina este documento, reunida no dia 20 de setembro de 2013, na Sala de Reuniões do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, APROVA **Rebeca Dourado Gonçalves** na defesa de sua tese intitulada “*Propriedades estruturais e eletrônicas de nanofitas BxCyNz: um estudo por primeiros princípios*”.

João Pessoa, 20 de setembro de 2013

Orientador:


Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo
(DF/UFPB)

1º Examinador:


Prof. Dr. Alexandre da Silva Rosas
(DF/UFPB)

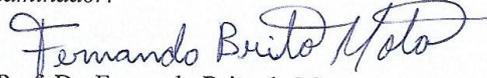
2º Examinador:


Prof. Dr. Silveira Coradi Guerini
(UFMA)

3º Examinador:


Prof. Dr. Eugênio Ramos Bezerra de
Melo
(DF/UFPB)

4º Examinador:


Prof. Dr. Fernando Brito da Mota
(UFBA)

À minha linda filha Luiza.

Agradecimentos

Agradeço ao professor Sérgio Azevedo pela orientação deste trabalho e por ter me incentivado desde os tempos de graduação. Obrigada por ter me ensinado não apenas com palavras mas muito mais com atitudes. Este aprendizado irei levar sempre comigo.

Ao professor Fernando Moraes por sempre ser tão solícito e por sempre ter me apoiado quando precisei.

À Eduardo por todo amor, por ter sempre acreditado em mim e por ter me dado Luiza, o anjinho da minha vida.

À minha mãe Nilvana por sempre ser tão amorosa e por ter sido sempre meu porto seguro. Aos meus irmãos Israel, Josué e Tiago pelo incentivo e apoio constante. Ao meu pai Pedro *in memoriam*, que com certeza estaria muito feliz em compartilhar esta conquista conosco.

À minha avó Mizinha e ao meu avô Natanael por terem sempre me incentivado e por todo carinho.

Aos meus tios e tias, primos e primas pelo carinho que sempre me receberam quando eu retornava para minha terrinha. Isso sempre me deu forças para continuar.

Aos meus sogros Carlos e Eloisia por terem se mudado para João Pessoa para me ajudar a cuidar de Luiza, tornando possível a conclusão do doutorado. Não tenho nem palavras para agradecer tanto carinho e tanta generosidade, serei eternamente grata.

À minha cunhada Daniela por ter me dado tanto auxílio no início do doutorado.

Aos amigos Raquel e Carlos pelo ótimo tempo de convívio.

À minha grande amiga Juliana por ter me dado o privilégio de contar com uma amizade tão sincera, por sempre ter sido tão amorosa comigo e com minha Luiza. Sua presença neste tempo de doutorado foi fundamental.

À minha amiga Jannaíra e família por terem recebido a mim e a Luiza de braços abertos em sua casa e pela amizade.

Aos professores da Univasf Rita, Elieser, Francine, Cristiane Galhardo, Cristiane Pereira, Neiton e sua esposa Cristina, Augusto e demais professores do CEAGRO, muito obrigada por terem apoiado prontamente minha decisão de terminar o doutorado e por terem me ajudado com tanta presteza sempre que precisei.

À minha prima Thiara por ter me recebido tão bem em sua casa, tornando possível essa jornada neste último ano e meio de doutorado quando tive que trabalhar em Petrolina. Obrigada

também às suas colegas de casa Laiane e Eloína.

À Lilika pelo carinho sempre presente, esta conquista sem dúvida tem sua importante contribuição. À Gislaine, aos colegas de sala Paulo, Luís e Herondy e aos integrantes do grupo de estrutura eletrônica Gilvan, Thiago e Elias, foi muito bom ter convivido com todos vocês.

À UFPB, à CAPES e à UNIVASF.

*“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 realizamos um estudo *ab-initio* da estabilidade energética e da estrutura eletrônica de nanotubos e nanofitas $B_xC_yN_z$ através do uso de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade implementado no código SIESTA. Primeiramente consideramos o nanotubo de carbono zigzag e armchair puro, e fomos adicionando um anel de BN até a quantidade de dez anéis. Em seguida, partimos do nanotubo de carbono com um anel de BN, e fizemos um estudo em função do diâmetro. Encontramos que a presença do anel de BN pode interferir nas propriedades eletrônicas dos nanotubos, podendo provocar abertura ou o fechamento do gap, de acordo com a quiralidade, o número de anéis e o diâmetro do nanotubo. Além da estabilidade e da estrutura eletrônica, também estudamos as propriedades magnéticas de fitas BC_2N saturadas com hidrogênio, com diferentes larguras e configurações. Em particular, para BC_2N compostas por ilhas de nitreto de boro rodeadas por átomos de carbono com bordas zigzag e armchair. Foi visto que fitas BC_2N zigzag e armchair podem ter um pequeno gap semiconductor ou ser metálica dependendo da largura da fita. Além disso, um comportamento magnético é observado para as estruturas zigzag, para todas as larguras consideradas, enquanto as armchair não mostram qualquer magnetização.

Palavras-chave: B-C-N, Nanotubo e Nanofitas.

Abstract

In this work, we have performed first-principles calculations to study the energetic and stability and electronic structure of $B_xC_yN_z$ nanotubes and nanoribbons through the use of calculations based on Density Functional Theory implemented in the SIESTA code. Firstly we have considered zigzag and armchair carbon nanotubes. Then, we have substituted carbon atoms by boron and nitrogen atoms; therefore it is generated an island of BN in carbon nanotube. It is found that BN island induces modifications on the electronic structure of such nanotubes, which can induce an opening or closing in the energy gap, depending on chirality, number of rings and diameter of these nanotubes. In addition, it is shown that the spin polarization of BC_2N nanoribbons depends on both widths and configurations of such nanostructures. It is also seen that zigzag and armchair BC_2N nanoribbons present a gap energy that strongly depends on width of nanoribbons. In addition, a magnetic behavior is observed for the zigzag structures for all widths considered as the armchair show no magnetization.

Keywords: B-C-N , Nanotube and Nanoribbons.

Sumário

Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xv
INTRODUÇÃO	1
1 NANOESTRUTURAS	4
1.1 Carbono	4
1.2 Estrutura dos materiais grafíticos	6
1.3 Grafeno	8
1.4 Nanotubos de carbono	11
1.4.1 Técnicas de produção de nanotubos de carbono	16
1.5 Nanofitas de grafeno	19
1.5.1 Técnicas de produção de nanofitas de grafeno	23
1.6 Nanoestruturas de nitreto de boro	26
1.7 Nanoestruturas $B_xC_yN_z$	29
2 METODOLOGIA	32
2.1 Introdução	32
2.2 Teoria do Funcional da Densidade	34
2.3 As equações Kohn-Sham	36
2.4 Funcional de troca-correlação	39
2.5 Bases	40
2.6 Pseudopotenciais	41
2.7 SIESTA	42
3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS E NANOFITAS $B_xC_yN_z$	44
3.1 Introdução	44
3.2 Nanotubos $B_xC_yN_z$ - parte I	46

3.2.1	Estabilidade	48
3.2.2	Estrutura eletrônica	48
3.3	Nanotubos $B_xC_yN_z$ - parte II	50
3.3.1	Estabilidade	50
3.3.2	Estrutura eletrônica	56
3.4	Nanofitas $B_xC_yN_z$	59
3.4.1	Estabilidade	61
3.4.2	Estrutura eletrônica	65
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	74
	Referências Bibliográficas	76

Lista de Figuras

1	Representação esquemática da escala nanométrica [1].	1
1.1	(a) Configuração do estado fundamental e (b) do estado excitado ou ativado do átomo de carbono [11].	5
1.2	(a) Configuração do carbono híbrido sp^3 . (b) Representação das ligações a serem formadas pelo carbono. (c) Configuração espacial do carbono híbrido [11].	5
1.3	(a) Configuração do carbono híbrido sp^2 . (b) Representação das ligações a serem formadas pelo carbono. (c) Configuração espacial do carbono híbrido [11].	5
1.4	(a) Configuração do carbono híbrido sp . (b) Representação das ligações a serem formadas pelo carbono. (c) Configuração espacial do carbono híbrido [11]. . .	6
1.5	Ilustração do (a) grafite e do (b) grafeno [13].	7
1.6	Estruturas de rede (a) da monocamada do grafeno, (b) do empilhamento tipo AB da bicamada de grafeno, (c) do empilhamento tipo ABA da multicamada de grafeno e (d) do empilhamento tipo ABC da multicamada de grafeno [14]. . . .	7
1.7	O grafeno é um material bidimensional que é a base para materiais de carbono de todas as outras dimensionalidades. Ele pode ser embrulhado em fulerenos, enrolado para formar nanotubos ou empilhados em grafite [32].	9
1.8	Dispersão eletrônica na rede hexagonal favo de mel (honeycomb). Esquerda: espectro de energia (em unidades de t) para valores finitos de t e t' , com $t=2,7$ eV e $t'=-0,2t$. Direita: Imagem ampliada das bandas de energia para os pontos de Dirac (K e K') [33].	9
1.9	(a) Estrutura de rede do grafeno, constituída de duas redes triangulares interpenetradas (\mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores unitários da rede, e $\delta_i, i = 1, 2, 3$ são os vetores entre vizinhos mais próximos); (b) Zona de Brillouin correspondente. Os cones de Dirac estão localizados nos pontos K e K' [33].	10
1.10	Modelos de nanotubos (a) SWNT e (b) MWNT [35].	12
1.11	Representação de uma folha de grafeno que ao ser enrolada forma um nanotubo [37].	12

1.12	Esquema de uma folha de grafeno bidimensional ilustrando os vetores de rede \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , e o vetor quirial $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$. Os casos dos tubos zigzag $(n,0)$ e armchair (n,n) estão indicados pelas linhas tracejadas. Da forma que está representado aqui, o ângulo entre a configuração zigzag e o vetor \mathbf{C}_h , é negativo [36]. O vetor \mathbf{T} fornece o comprimento da célula unitária do tubo.	13
1.13	Nanotubos (a) zigzag, (b) armchair e (c), (d) e (e) quirais [38].	13
1.14	Células unitárias dos nanotubos $(8,0)$ e $(4,4)$ determinadas pelos vetores \mathbf{T} e \mathbf{C}_h [40].	14
1.15	Resumo das propriedades condutoras para alguns tipos de nanotubo. Neste diagrama podemos observar que a maior parte dos nanotubos apresenta um caráter semiconductor [41].	15
1.16	Representação esquemática do aparato experimental utilizado na descarga por arco para a síntese de nanotubo de carbono [46].	16
1.17	Representação esquemática do aparato experimental de ablação a laser [49].	17
1.18	Representação esquemática de um sistema típico de deposição química na fase vapor [50].	19
1.19	Estrutura das nanofitas zigzag e armchair [51].	20
1.20	Diagrama esquemático de nanofitas de grafeno quirais obtidos do corte da folha de grafeno ao longo da direção da borda: (a) GNR $(5, 1)$ com ângulo quirial $\theta = 8,9^\circ$, (b) GNR $(5, 2)$ com ângulo quirial $\theta = 16,1^\circ$ [52].	20
1.21	(a) Densidade de spin para nanofitas de grafeno zigzag com $N_z = 12$, vermelho e azul representam diferentes direções de spin. (b) Gaps de banda das fitas de grafeno zigzag com $N_z = 12$, spin-up e spin-down são degenerados em todas as bandas de energia. (c) Variação do gap de energia e do “splitting” de energia em função da largura da fita de grafeno zigzag [53].	22
1.22	Densidade de spin para nanofitas de grafeno zigzag com $N_z = 10$, para o caso antiferromagnético (a) e o caso ferromagnético (b). A cor vermelha representa a densidade de spin up, e a azul a densidade de spin down [26].	22
1.23	Variação dos gaps de banda de N_a -AGNR como função da largura, obtida através (a) de cálculos TB e (b) cálculos DFT [53].	23
1.24	Passo a passo da fabricação de nanofita de grafeno através do processo bottom-up. Cinza, carbono; branco, hidrogênio; vermelho, halogêneos; os átomos da superfície são representados pelas esferas maiores [63].	25
1.25	(a) Imagem STM de nanofitas com borda armchair e nanofitas em forma de V. (b) Imagem HR-TEM de uma nanofita armchair muito estreita, onde em azul é mostrado um modelo molecular e em cinza a densidade eletrônica obtida por cálculos de primeiros princípios [63].	25

1.26	(a) Figura esquemática do desenrolamento de um nanotubo de carbono. (b) Processo químico seguido pelo corte longitudinal ou em espiral ao longo do nanotubo. (c) Imagem TEM de nanotubos de carbono (esquerda) e de uma nanofita (direita) produzida por este método [61].	26
1.27	(a) Processo físico para a obtenção de nanofitas a partir de nanotubos de carbono. (b) Imagem obtida por AFM de nanofitas obtidas com larguras variando entre 10 nm e 50 nm (a borda tem comprimento de 1 μm). Largura das nanofitas: (c) 7 nm, (d) 8 nm, (e) 13 nm, (f) 15 nm, (g) 17 nm, (h) 33 nm, (i) 45 nm e (j) 51 nm [62].	26
1.28	(a) Imagem TEM e (b) imagem HREM de nanotubos de BN [73].	27
1.29	Nanofitas de BN preparadas utilizando nanofitas de ZnS como molde [72]. Baixa (a) e alta (b) ampliação das imagens SEM de nanofitas de BN [72]. . . .	27
1.30	Estrutura das nanofitas de BN zigzag (a) e armchair(b).	28
1.31	Variação do gap de energia em função da largura da fita $N_{z(a)}$ para (a) ZBNNRs e (b) ABNNRs [74].	28
1.32	(a) Configurações de fitas $C_i\text{BN}$. Verde, rosa, cinza e azul turquesa denotam os átomos de carbono, boro, nitrogênio, e hidrogênio, respectivamente. Estrutura de bandas para (b) $C_1\text{BN}$, (c) $C_2\text{BN}$ e (d) $C_3\text{BN}$ com $N_z = 8$: As linhas vermelhas representam as bandas spin-up, enquanto as azuis representam as bandas spin-down [91].	30
1.33	Nanofita BC_2N zigzag com $N_z=10$. (a) Modelo de estrutura onde as ligações das bordas são todas saturadas com átomos de hidrogênio. A linha retangular hachurada indica a célula unitária. (b) Estrutura de bandas com nível de Fermi em 0 eV [93].	31
2.1	Localização dos elétrons e núcleos num sistema de coordenadas.	33
2.2	Quadro esquemático do processo seguido para resolver as equações de Kohn-Sham.	37
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 [104].	41
2.4	Ilustração esquemática de potenciais <i>all-electron</i> (linha azul pontilhada) e pseudopotenciais (linha vermelha) e suas funções de onda correspondentes [108]. . .	42
3.1	Ilustração dos nanotubos zigzag (10,0). De (a) a (k) temos nanotubos de carbono com 0 a 10 anéis de BN . Em (l) temos o nanotubo de BN (10,0).	46
3.2	Ilustração dos nanotubos armchair (6,6). De (a) a (k) temos nanotubos de carbono com 0 a 10 anéis de BN. Em (l) temos o nanotubo de BN (10,0).	47

3.3	Energia de formação por átomo do tubo em função do número de anéis de BN.	49
3.4	Bandas de energia e respectivas densidades de estado correspondentes aos nanotubos zigzag representados na Figura 3.1. A linha vermelha tracejada corresponde à energia de Fermi (E_F) e os valores das energias estão da forma $(E - E_F)$.	51
3.5	Bandas de energia e respectivas densidades de estado correspondentes aos nanotubos armchair representados na Figura 3.2. A linha vermelha tracejada corresponde à energia de Fermi (E_F) e os valores das energias estão da forma $(E - E_F)$.	52
3.6	Gap de energia (E_g), dos nanotubos como função do número de anéis.	53
3.7	Ilustração dos nanotubos de carbono zigzag: (a) (6,0), (b) (7,0), (c) (8,0), (d) (9,0), (e) (10,0), (f) (11,0), (g) (12,0), (h) (13,0) e (i) (14,0). Cada nanotubo possui um anel de BN.	53
3.8	Ilustração dos nanotubos de carbono armchair do (a) (4,4), (b) (5,5), (c) (6,6), (d) (7,7), (e) (8,8), (f) (9,9) e (g) (10,10). Cada nanotubo possui um anel de BN.	54
3.9	Energia de formação por átomo em função do diâmetro do tubo.	55
3.10	Bandas de energia e respectivas densidades de estado correspondentes aos nanotubos zigzag representados na Figura 3.7. A linha vermelha tracejada corresponde à energia de Fermi (E_F) e os valores das energias estão da forma $(E - E_F)$.	57
3.11	Bandas de energia e respectivas densidades de estado correspondentes aos nanotubos armchair representados na Figura 3.8. A linha vermelha tracejada corresponde à energia de Fermi (E_F) e os valores das energias estão da forma $(E - E_F)$.	58
3.12	Gap de energia (E_g) dos nanotubos como função do diâmetro do tubo.	58
3.13	Ilustração das nanofitas zigzag $B_xC_yN_z$. De a) a d) temos diferentes configurações das células unitárias das fitas mais estreitas BC_2N , compostas por 32 átomos (16 C (amarelo) + 8 B (cinza) + 8 N (azul)). Em a) e b) temos as configurações das ilhas de C e BN, respectivamente. Em e) e f) temos as fitas BCN , enquanto em g) e h) temos duas diferentes estruturas $B_3N_3C_2$	59
3.14	Ilustração das nanofitas armchair $B_xC_yN_z$. De a) a d) temos diferentes configurações das células unitárias das fitas mais estreitas BC_2N , compostas por 32 átomos (16 C (amarelo) + 8 B (cinza) + 8 N (azul)). Em a) e b) temos as configurações das ilhas de C e BN, respectivamente. Em e) e f) temos as fitas BCN , enquanto em g) e h) temos duas diferentes estruturas $B_3N_3C_2$. Os átomos de hidrogênio são representados pelas esferas azul turquesa.	60

- 3.15 Ilustração das nanofitas zigzag BC_2N estudadas: a) A célula unitária, da fita, mais estreita, composta por 32 átomos (16 C (amarelo) + 8 B (cinza) + 8 N (azul)), b) e c) a duplicação e a triplicação (ao longo do eixo x) de a). Todas as ligações faltantes nas bordas das fitas são saturadas com átomos de H (azul turquesa). Na parte de baixo do lado esquerdo da figura temos a representação dos eixos x e z. 60
- 3.16 Ilustração das nanofitas armchair BC_2N estudadas: a) A célula unitária, da fita, mais estreita, composta por 32 átomos (16 C (amarelo) + 8 B (cinza) + 8 N (azul)), b) e c) a duplicação e a triplicação (ao longo do eixo x) de a). Todas as ligações faltantes nas bordas das fitas são saturadas com átomos de H (azul turquesa). 61
- 3.17 Energia de formação (E_{form}), de nanofitas BC_2N como função: a) do número de ilhas BN e C e b) da largura da fita (em Angstrom). 65
- 3.18 Bandas de energia e respectivas densidades de estado correspondentes às nanofitas zigzag representadas na Figura 3.13. A linha vermelha tracejada corresponde à energia de Fermi (E_F) e os valores das energias estão da forma $(E - E_F)$. 66
- 3.19 Bandas de energia e respectivas densidades de estado correspondentes às nanofitas armchair representadas na Figura 3.14. A linha vermelha tracejada corresponde à energia de Fermi (E_F) e os valores das energias estão da forma $(E - E_F)$. 67
- 3.20 Estrutura de bandas e densidades de estado das nanofitas zigzag e armchair BC_2N b) estudadas (ver Figuras 3.13 e 3.14): a) e d) das células unitárias (u.c.) das fitas mais estreitas, b) e e), e c) e f) da duplicação e da triplicação de a) e d) ao longo do eixo x, respectivamente. A linha vermelha tracejada corresponde à energia de Fermi (E_F) e os valores das energias estão da forma $(E - E_F)$ 68
- 3.21 Densidades de carga parcial do mais alto orbital ocupado e mais baixo orbital desocupado para nanofitas BC_2N b) zigzag (lado esquerdo) e armchair (lado direito) para os sistemas com 1, 2 e 3 células unitárias. A cor verde (magenta) representa a densidade de carga do mais alto (baixo) orbital ocupado (desocupado). 69
- 3.22 Gap de energia (E_g), de nanofitas BC_2N como função: a) do número de ilhas BN e C e b) largura da fita (em Angstrom). 70
- 3.23 Densidade de estados (spin up e down) das fitas BC_2N b) estudadas. Os gráficos (a), (b) e (c) ((d), (e) e (f)) correspondem ao sistema zigzag (armchair) com 1, 2 e 3 células unitárias respectivamente. A diferença entre as contribuições up e down está representada pela linha vermelha. A linha tracejada representa o nível de Fermi. 71

- 3.24 Diferença entre as densidades de estados (spin down menos up) das fitas zigzag BC_2N b) estudadas. Em a), b), c) temos, respectivamente, os sistemas com 1, 2 e 3 células unitárias. Podemos ver claramente que a polarização é devido aos átomos de carbono nas bordas das fitas. 72
- 3.25 Densidade de estados eletrônicos total (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) spin up e down das fitas zigzag BC_2N b) estudadas. Em a), b), c) temos, respectivamente, a DOS Total e a PDOS para os sistemas com 1, 2 e 3 células unitárias. A linha tracejada representa o nível de Fermi. A energia está da forma $E - E_F$ 72
- 3.26 Gaps de energia das estruturas de banda spin-up e spin-down em função do número de ilhas. 73
- 3.27 Estrutura de bandas spin polarizadas correspondentes às fitas zigzag BC_2N b) estudadas. Em a) e b), c) e d), e) e f) temos, respectivamente, as bandas spin up (linhas pretas) e spin down (linhas vermelhas) para os sistemas com 1, 2 e 3 células unitárias. A linha tracejada corresponde à energia de Fermi (E_F). 73

Lista de Tabelas

1.1	Coordenadas cartesianas dos pontos espaciais Γ , K e M da primeira zona de Brillouin do grafeno.	11
3.1	Energias de formação (E_{form}) e gap (E_g) referente às estruturas ilustradas nas Figuras 3.1 e 3.2.	49
3.2	Informações sobre os tubos correspondentes às Figuras 3.7 e 3.8.	50
3.3	Energias de formação (E_{form}) e gap (E_g) referente às estruturas ilustradas nas Figuras 3.7 e 3.8.	55
3.4	Dados das curvas traçadas no gráfico da Figura 3.9, onde em cada caso é obedecida a relação aD^b	56
3.5	Energias de formação (E_{form}) e gap (E_g) para as nanofitas $B_xC_yN_z$ zigzag e armchair estudadas. Na terceira coluna maior temos, por comparação, as energias de formação e o gap das camadas com estequiometrias idênticas às das fitas. . .	63
3.6	Número de ligações BH, NH, e CH para as nanofitas zigzag e armchair estudadas.	64

INTRODUÇÃO

O prefixo “nano” de nanômetro se refere à milésima parte de um micrômetro, que é a milésima parte de um milímetro. Para termos uma ideia de tais dimensões, a espessura média de um fio de cabelo é de 75.000 nanômetros, um comparativo pode ser visto na Figura 1. A nanotecnologia abrange o estudo, a criação, o desenvolvimento, a síntese, a manipulação e a aplicação de materiais controlados em escala nanométrica. Isto significa que esses materiais são fabricados com precisão atômica, e isto é possível quando se pode acessar e manipular as estruturas moleculares e seus átomos, ou seja, a nanotecnologia possibilita o desenvolvimento de materiais a partir do reordenamento de átomos e moléculas.

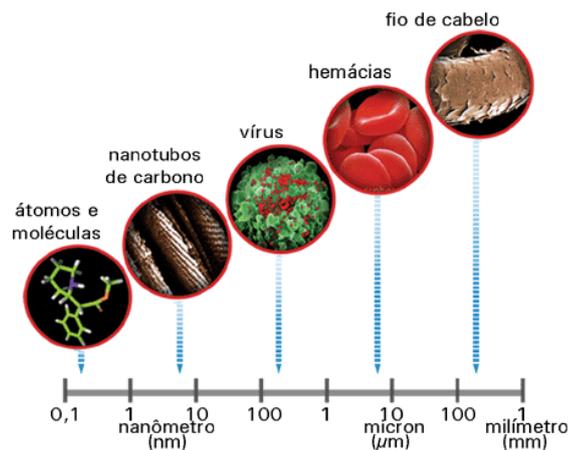


Figura 1 Representação esquemática da escala nanométrica [1].

As propriedades dos materiais dependem de como estão ordenados os átomos que os constituem. Dependendo da configuração dos átomos de carbono podemos ter grafite ou diamante. Além disso, quando se manipula na escala de átomos e moléculas pode-se fazer surgir fenômenos e propriedades totalmente novas. Os efeitos quânticos são particularmente relevantes. Pedacos de um material de tamanho nanométrico podem apresentar propriedades completamente diferentes em relação às de maior tamanho. Por exemplo, se partirmos uma lâmina de alumínio e extrairmos pequenos pedaços, estes seguirão comportando-se como o alumínio ainda que sejam pedaços muito pequenos, de tamanho de milímetros. No entanto, partes da ordem de nanômetros apresentam propriedades completamente diferentes: são muito instáveis e explodem com facilidade.

Os três grandes setores da nanotecnologia que até o momento tem despertado maior inte-

resse são a nanoeletrônica, a nanobiotecnologia e os nanomateriais. A nanoeletrônica visa a fabricação de dispositivos eletrônicos e computadores em baixa escala. A diminuição do tamanho dos dispositivos eletrônicos está ligada geralmente a um aumento de sua velocidade de operação, e a uma diminuição nos custos. Temos assistido como os chips e os computadores têm sido fabricados cada vez menores. No entanto, na atualidade, uma diminuição dos dispositivos supõe sua fabricação na escala nanométrica, e nesta escala, seu comportamento deixa de ser o habitual. Se simplesmente reduzíssemos o tamanho não obteríamos um dispositivo funcional. E é por isso que se faz necessário o estudo da eletrônica molecular, que consiste no uso de moléculas individuais ou pequenos aglomerados destas (nanoestruturas moleculares) tanto para armazenamento de informação quanto para computação.

A nanobiotecnologia combina a engenharia em nanoescala com a biologia para manipular sistemas vivos ou para fabricar materiais de inspiração biológica a nível molecular. O objetivo é desenvolver melhores medicamentos, sensores de diagnósticos mais especializados, melhores materiais para implantes cirúrgicos, nanomáquinas capazes de viajar dissolvidas no sangue no interior do corpo humano para acessar as células individuais e assim diagnosticar seu estado e facilitar seu tratamento.

Com respeito ao desenvolvimento dos nanomateriais, se trata de controlar com toda precisão a morfologia em dimensões nanoescalares e possibilitar assim a fabricação de novos materiais com novas propriedades. Apesar da divisão em setores, todos têm muito em comum, e se utilizam dos mesmos métodos para medir e manipular estruturas tão pequenas, como por exemplo, os microscópios com resolução nanoescalar.

Um tipo particular de nanoestrutura bastante interessante e que fará parte do foco deste trabalho, é a nanofita. As nanofitas são estruturas unidimensionais, bastante finas e lisas, são estruturalmente uniformes e são produzidas praticamente sem defeitos [2]. As primeiras nanofitas foram sintetizadas no ano de 2001 e eram compostas por óxidos de metais semicondutores: ZnO, SnO, InO, CdO e GaO [2]. Desde então, fitas com larguras variando de poucos nanômetros até centenas de nanômetros já foram produzidas [3–5]. Este trabalho tem como um dos objetivos estudar nanofitas compostas por diferentes concentrações de Boro (B), Carbono (C) e Nitrogênio (N). O que motivou este estudo foram as recentes pesquisas realizadas onde houve a constatação teórica e experimental de que em estruturas heterogêneas de B, C e N, há uma preferência na formação ilhas de carbono e ilhas de BN, também chamadas de nanodomínios [6–8]. Este estudo será realizado tomando os planos estudados em [9] e saturando as bordas de forma a adquirir uma fita zigzag e uma fita armchair com a mesma estequiometria. Serão realizados cálculos através do programa computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Eletronic Simulations with Thousands of Atoms*) [10] que realiza cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), onde entre outros fornece a estrutura de bandas e a energia total do sistema.

No capítulo 1 daremos ênfase a uma descrição detalhada das estruturas objeto de estudo: nanotubos e nanofitas de Carbono, Nitreto de Boro e do tipo $B_xC_yN_z$. No capítulo 2 apresentaremos todo método usado na simulação computacional pelo SIESTA. No capítulo 3 apresentaremos os resultados obtidos para nanotubos com ilhas de BN em duas partes: na primeira parte estudaremos o efeito da adição de ilhas em um nanotubo com diâmetro fixo e na segunda parte estudaremos a relação entre a presença de um anel de BN em nanotubos e o seu diâmetro, apresentaremos também o estudo de nanofitas de BN com ilhas de Carbono onde os resultados estão publicados em forma de artigo na revista *Solid State Communications* (GONÇALVES, R. D.; AZEVEDO, S.; MACHADO, M. Structural and electronic properties of nanoribbons: A first principles study. *Solid State Communications*, Special Issue: Graphene V: Recent Advances in Studies of Graphene and Graphene analogues. v. 175–176, p. 132–138, dez. 2013) e por fim no capítulo 4 as principais conclusões do trabalho.

NANOESTRUTURAS

1.1 Carbono

O carbono é um elemento químico de símbolo “C”, número atômico 6, massa atômica 12u e faz parte da família IVA da tabela periódica. Bastante versátil, pode se arranjar de diversas formas; o carvão, o grafite e o diamante são algumas das suas formas alotrópicas encontradas na natureza. Devido à sua capacidade de formar compostos com características tão diferentes e por estar presente em quase todos os seres vivos, sempre foi objeto de estudo tanto teórico quanto experimental.

O carbono pode formar ligações simples, duplas e triplas. As ligações são feitas apenas pelos elétrons de valência localizados na última camada que está incompleta. A configuração eletrônica do átomo de carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$ quando o átomo se encontra isolado e em seu estado fundamental de mínima energia, Figura 1.1 (a). A princípio, apenas dois elétrons que ocupam o orbital 2p estão disponíveis para formar ligações, de modo que o carbono seria bivalente. No entanto, devido a diferença de energia entre os orbitais 2s e 2p ser muito pequena, os tipos diferentes de hibridização são possíveis quando há uma interação do átomo de carbono com outros átomos de carbono vizinhos, uma vez que a energia total para formar tais ligações é menor do que no átomo isolado. O processo de hibridização começa quando um dos elétrons do orbital 2s é promovido para o orbital 2p, de modo que o átomo de carbono se encontra em um estado excitado antes da hibridização, Figura 1.1 (b). Finalmente, se produz uma mistura de orbitais puros em um estado excitado formando orbitais híbridos equivalentes. Dependendo da quantidade de orbitais envolvidos no processo de mistura existem vários tipos de hibridizações possíveis, nos quais os orbitais híbridos resultantes possuem orientações especiais muito bem definidas, dando lugar a fortes ligações covalentes denominadas ligações σ .

Na denominada hibridização sp^3 ou tetragonal, se formam quatro orbitais híbridos orientados no espaço formando um tetraedro para minimizar a repulsão. Esta hibridização é a base da formação de compostos alifáticos e da estrutura do diamante, Figura 1.2.

A segunda forma de hibridização é conhecida como sp^2 trigonal, e envolve a formação de três orbitais híbridos, Figura 1.3. Estes se encontram formando um plano com uma separação angular de 120° entre si, origem da estrutura em forma de colméia de abelha, característica dos materiais grafíticos. O elétron que permanece sem hibridar ocupa um orbital perpendicular

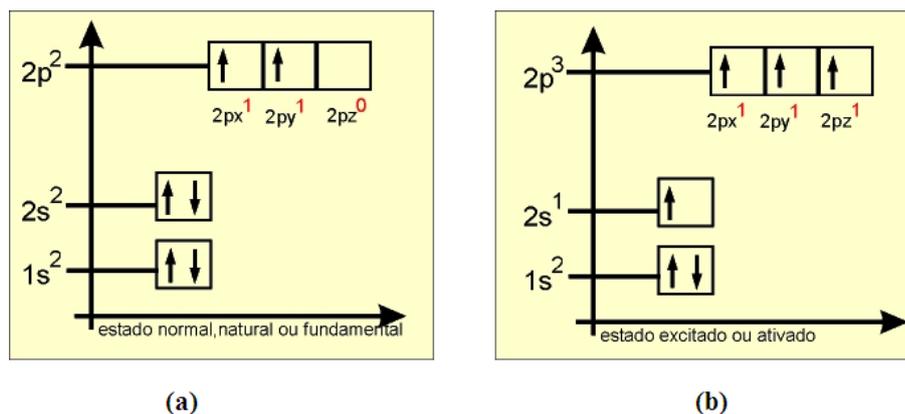


Figura 1.1 (a) Configuração do estado fundamental e (b) do estado excitado ou ativado do átomo de carbono [11].

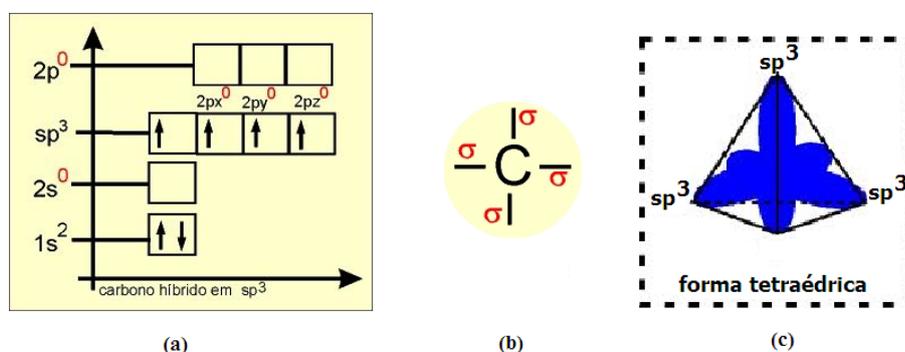


Figura 1.2 (a) Configuração do carbono híbrido sp^3 . (b) Representação das ligações a serem formadas pelo carbono. (c) Configuração espacial do carbono híbrido [11].

ao plano formado pelos orbitais hibridizados, e está disponível para formar uma ligação π com outros átomos. A hibridização sp^2 dá origem à estrutura mais estável do carbono à temperatura e pressão ambiente, o grafite [12], e é também a base de todas as estruturas gráficas e compostos aromáticos.

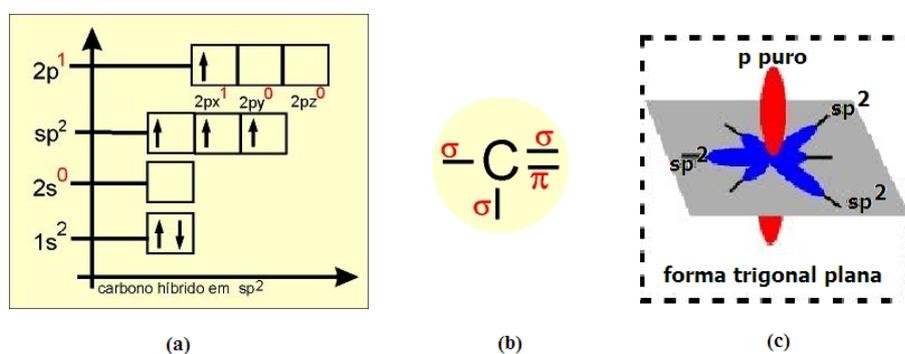


Figura 1.3 (a) Configuração do carbono híbrido sp^2 . (b) Representação das ligações a serem formadas pelo carbono. (c) Configuração espacial do carbono híbrido [11].

Um terceiro tipo de hibridização, conhecido como sp ou diagonal, se produz dos orbitais hibridizados formando entre si um ângulo de 180° devido à repulsão mútua, Figura 1.4. Isto faz com que as moléculas que se formam sejam lineares. Além dos orbitais hibridizados há dois orbitais deslocalizados que não estão dentro do processo de hibridização. Exemplos de hibridização sp são encontrados nas moléculas de acetileno. Convém ressaltar que o processo de hibridização não se produz em átomos isolados e sim da interação do átomo de carbono com outros átomos que o cercam, que pode ser carbono ou outra espécie, por exemplo o hidrogênio.

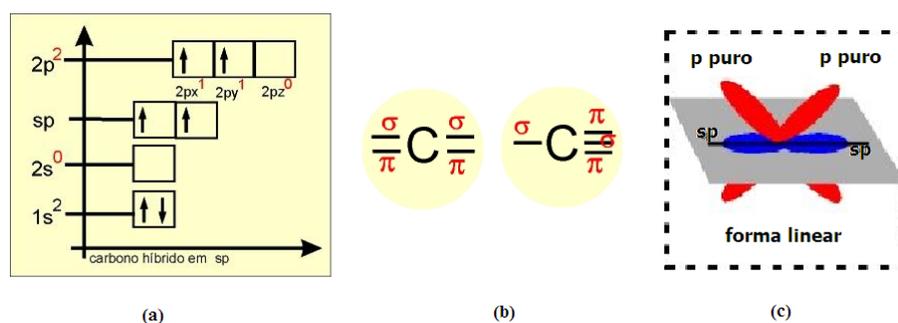


Figura 1.4 (a) Configuração do carbono híbrido sp . (b) Representação das ligações a serem formadas pelo carbono. (c) Configuração espacial do carbono híbrido [11].

O átomo de carbono isolado possui uma meia vida muito curta, estabilizando-se em uma variedade de estruturas com diferentes configurações moleculares, que são as suas formas alotrópicas. Esta diversidade no ordenamento espacial do carbono está intimamente ligada aos três tipos possíveis de hibridização do átomo de carbono. Assim, embora sejam compostas unicamente deste elemento, as diversas formas alotrópicas do carbono apresentam estruturas bem distintas que são devidas a diferenças na disposição espacial dos orbitais nos diferentes tipos de hibridização. Por exemplo, no diamante a hibridização do carbono é sp^3 , já no grafite a hibridização é sp^2 . Devido às suas diferentes estruturas atômicas, assim como as diferentes naturezas das ligações provenientes das diferentes hibridizações, as propriedades eletrônicas e mecânicas das diferentes formas alotrópicas variam muito entre si.

1.2 Estrutura dos materiais grafítcos

Tanto a estrutura como as propriedades do grafite são uma consequência direta da hibridização sp^2 do átomo de carbono. O grafite tem uma estrutura planar, Figura 1.5 (a), na qual cada um dos planos é conhecido como grafeno, Figura 1.5 (b). O grafeno consiste de átomos de carbono que formam uma rede hexagonal plana como pode ser observado através da Figura 1.6 (a).

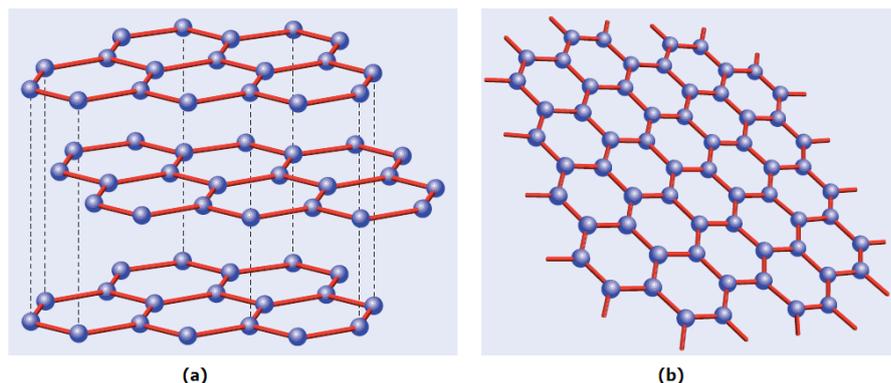


Figura 1.5 Ilustração do (a) grafite e do (b) grafeno [13].

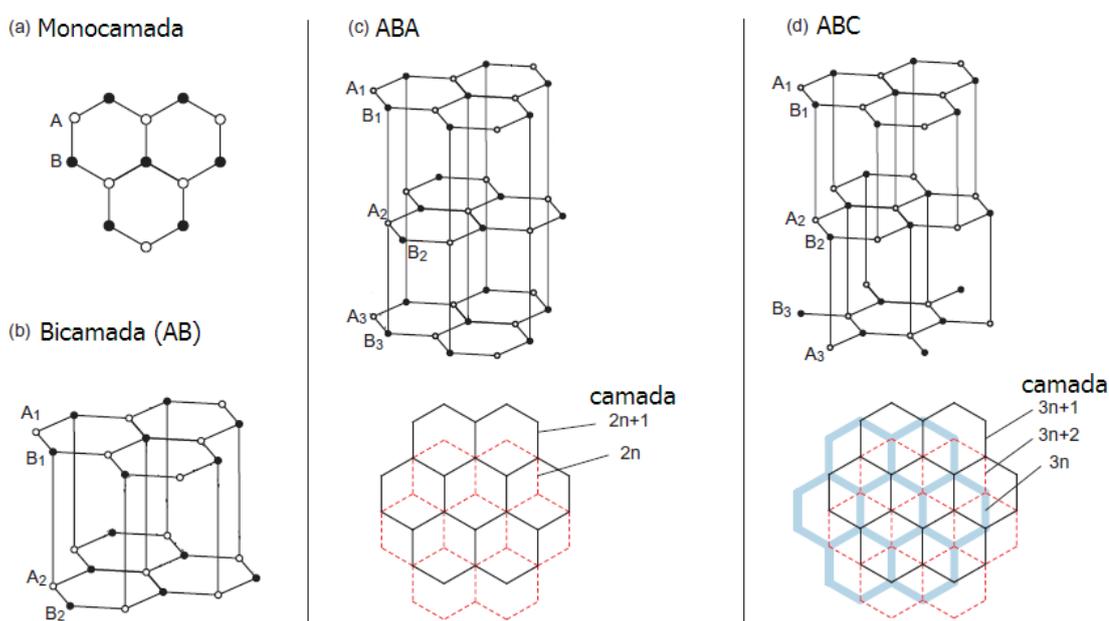


Figura 1.6 Estruturas de rede (a) da monocamada do grafeno, (b) do empilhamento tipo AB da bicamada de grafeno, (c) do empilhamento tipo ABA da multicamada de grafeno e (d) do empilhamento tipo ABC da multicamada de grafeno [14].

Mediante o empilhamento de duas folhas de grafeno se obtém uma bicamada de grafeno, com uma separação de $3,4 \text{ \AA}$ entre as camadas, Figura 1.6 (b). Esta separação é grande quando comparada com a distância entre carbonos da mesma camada que é de $1,42 \text{ \AA}$, porque o acoplamento entre as camadas, que surge a partir da interação de van der Waals entre os átomos de ambas, é relativamente fraca [15]. Ainda assim a bicamada de grafeno possui algumas características eletrônicas distintas do grafeno. No empilhamento das duas folhas, os átomos de ambas não coincidem nas mesmas posições, em geral as folhas se encontram ligeiramente deslocadas entre si, de modo que o centro de um dos hexágonos do grafeno superior se encontra em um átomo do carbono inferior, como pode ser visto na Figura 1.6 (b), este empilhamento

é conhecido como empilhamento tipo AB. Em uma pilha de grafeno de mais de três camadas, existem duas formas possíveis: empilhamento do tipo ABA (hexagonal ou Bernal) e empilhamento do tipo ABC (romboédrica), como mostrado nas Figuras 1.6 (c) e (d), respectivamente. No empilhamento tipo ABA há uma assimetria entre as duas diferentes posições dos átomos de carbono, uma vez que apenas a metade dos átomos de uma camada vizinha tem a mesma posição da camada adjacente, já no empilhamento tipo ABC uma das camadas está rotacionada de 60° , com o seu centro num dos átomos de carbono. A fase ABA é a mais estável e a mais comum, enquanto que apenas uma pequena porcentagem do grafite natural se constitui da fase ABC.

A estrutura de banda do grafeno multicamadas depende sensivelmente do arranjo do empilhamento. No empilhamento tipo AB na bicamada de grafeno [16–20], a banda de dispersão de baixa energia se torna quadrática ao contrário do cone de Dirac linear em uma única camada [21–28]. No empilhamento de multicamadas do tipo ABA, o espectro é constituído por bandas quadráticas análogas à da bicamada de grafeno e da banda linear da monocamada [22, 24–29], enquanto que o empilhamento tipo ABC tem um espectro completamente diferente, com um par de bandas de baixa energia na energia zero [22, 29].

1.3 Grafeno

O grafeno é uma material bidimensional que pode ser considerado como o constituinte básico de outros materiais de carbono grafíticos, que abrange desde os fulerenos adimensionais [30] até o grafite tridimensional, passando pelos nanotubos unidimensionais [31], como pode ser visto na ilustração da Figura 1.7. Devido às excelentes propriedades que possui, o grafeno é considerado como um material promissor em um grande número de aplicações e conforme discutido na seção anterior, a hibridização sp^2 do carbono é a origem desses diferentes materiais grafíticos.

Os átomos de carbono que formam uma folha de grafeno têm seus orbitais s , p_x e p_y em hibridização sp^2 formando ligações σ no plano da folha. Estas ligações resultam numa rede hexagonal plana de átomos de carbono com distância entre os primeiros vizinhos de $1,42 \text{ \AA}$ e são responsáveis em grande parte pelas propriedades mecânicas e elásticas do grafeno. O orbital p_z não hibridizado se superpõe com os orbitais p_z dos três átomos vizinhos, formando-se uma banda de orbitais ocupados π conhecida como banda de valência, assim como uma banda de orbitais vazios π^* , denominada banda de condução (ver Figura 1.8). As propriedades óticas e eletrônicas de materiais grafíticos são fortemente determinados pelos elétrons π deslocalizados, os quais possuem uma grande mobilidade em direções paralelas ao plano. Devido à falta de

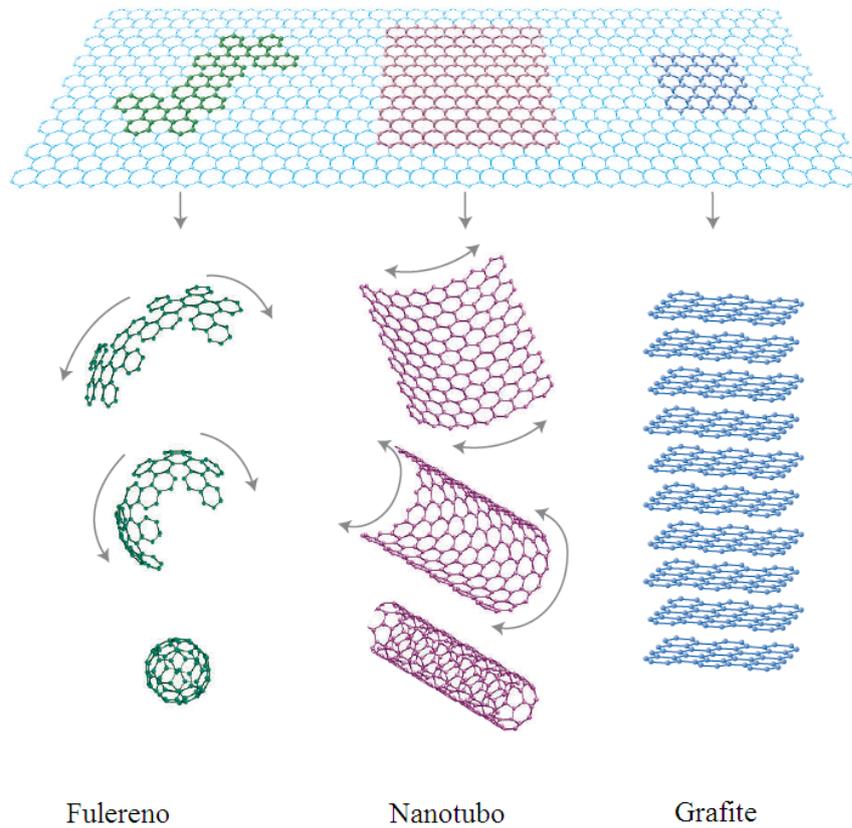


Figura 1.7 O grafeno é um material bidimensional que é a base para materiais de carbono de todas as outras dimensionalidades. Ele pode ser embrulhado em fulerenos, enrolado para formar nanotubos ou empilhados em grafite [32].

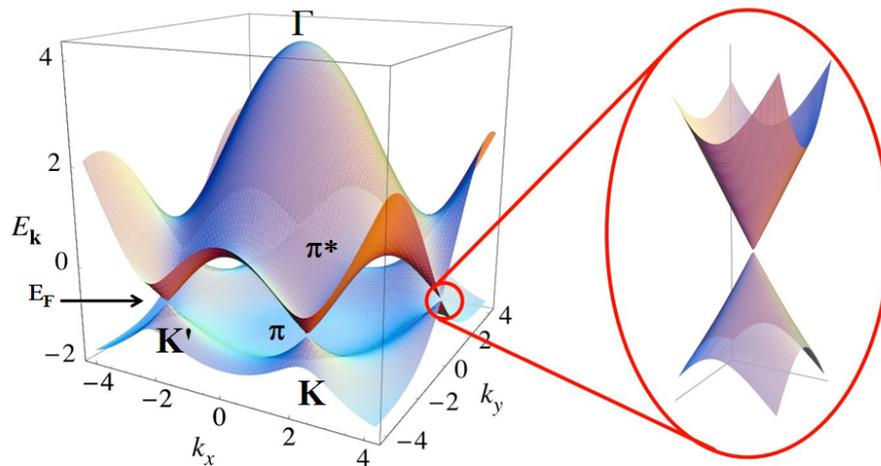


Figura 1.8 Dispersão eletrônica na rede hexagonal favo de mel (honeycomb). Esquerda: espectro de energia (em unidades de t) para valores finitos de t e t' , com $t=2,7$ eV e $t'=-0,2t$. Direita: Imagem ampliada das bandas de energia para os pontos de Dirac (K e K') [33].

ligação química no sentido perpendicular ao plano, as interações nesta direção são muito fracas.

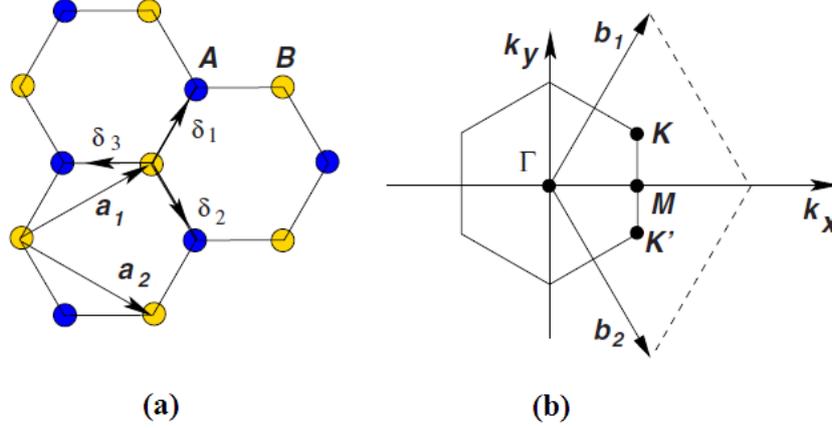


Figura 1.9 (a) Estrutura de rede do grafeno, constituída de duas redes triangulares interpenetradas (\mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores unitários da rede, e δ_i , $i = 1, 2, 3$ são os vetores entre vizinhos mais próximos); (b) Zona de Brillouin correspondente. Os cones de Dirac estão localizados nos pontos K e K' [33].

A estrutura do grafeno pode ser descrita como uma rede de Bravais triangular bidimensional com uma base de dois átomos por unidade celular (um átomo de carbono no sítio A e outro no sítio B, conforme representação na Figura 1.9 (a)). Os vetores dos átomos da base, ou vetores de rede \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 podem ser escritos em coordenadas cartesianas como:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}), \quad (1.1)$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}). \quad (1.2)$$

Onde $a \approx 1,42 \text{ \AA}$ é a distância entre átomos de carbono vizinhos e $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 2,46 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede da folha do grafeno [33]. Sua respectiva zona de Brillouin é definida, então, pelos vetores da rede recíproca \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 dados por:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}), \quad (1.3)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}). \quad (1.4)$$

Onde $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = 4\pi/3a$ é o parâmetro de rede da folha de grafeno no espaço recíproco. A primeira zona de Brillouin (BZ), ou zona de Brillouin irreduzível, está representada na Figura 1.9 (b), e possui diversos pontos especiais importantes, relacionados a certas simetrias intrínsecas do sistema. Os pontos K e K' nos cantos da zona de Brillouin (BZ) do grafeno são chamados de “pontos de Dirac”. Suas posições no espaço dos momentos são dadas por:

Tabela 1.1 Coordenadas cartesianas dos pontos espaciais Γ , K e M da primeira zona de Brillouin do grafeno.

Ponto	Coordenada
Γ	$(0,0)$
K	$\left(0, \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}\right)$
M	$\left(\frac{2\pi}{3a}, 0\right)$

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right), \quad (1.5)$$

$$\mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right). \quad (1.6)$$

Conforme a Figura 1.9 (a), os três vetores entre os vizinhos mais próximos no espaço real são dados por:

$$\delta_1 = \frac{a}{2} (1, \sqrt{3}) \quad \delta_2 = \frac{a}{2} (1, -\sqrt{3}) \quad \delta_3 = -a(1, 0). \quad (1.7)$$

A Figura 1.9 mostra a estrutura da rede do grafeno, a localização dos vetores da rede do espaço real e recíproco, além dos vetores de primeiros vizinhos e também mostra o espaço recíproco do grafeno com a primeira zona de Brillouin (ZB) destacando os pontos de alta simetria Γ , K , K' e M .

1.4 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono são originados a partir de fulerenos alongados. Sua descoberta é atribuída a Sumio Iijima [31] 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 . Entretanto, a curvatura causa confinamento quântico e reibridização $\sigma - \pi$ na qual o orbital π 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 helicoidais onde os elétrons ficam localizados nos pentágonos e heptágonos devido à redistribuição dos elétrons π .

Existem dois tipos de nanotubos: o nanotubo de múltiplas camadas (MWNT, do inglês *multi-walled nanotubes*) [31] e o nanotubo de uma única camada (SWNT, do inglês *single-wall nanotubes*) [34] como podemos ver na Figura 1.10.

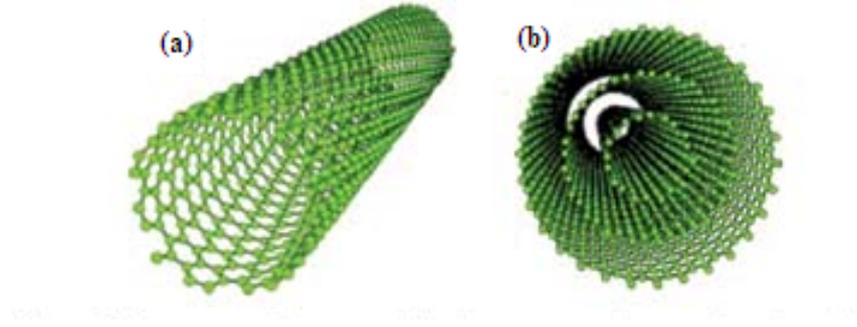


Figura 1.10 Modelos de nanotubos (a) SWNT e (b) MWNT [35].

O nanotubo de uma única camada pode ser visualizado como um cilindro, formado pelo enrolamento de uma folha de grafeno sobre si mesma, Figura 1.11. É caracterizado univocamente pelo vetor \mathbf{C}_h [36], chamado de vetor quiral, que é escrito em termos de um conjunto de dois números inteiros (n,m) , Figura 1.12. Tal vetor pode ser escrito em termos dos vetores do grafeno \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , como

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2. \quad (1.8)$$

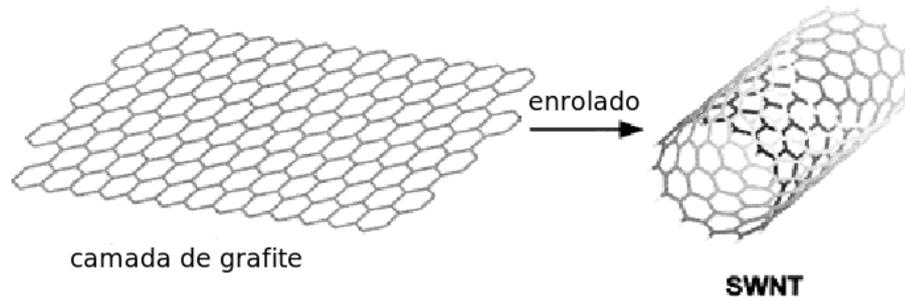


Figura 1.11 Representação de uma folha de grafeno que ao ser enrolada forma um nanotubo [37].

O nanotubo pode ser então construído pelo enrolamento de uma folha de grafeno, 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

$$D = |\mathbf{C}_h|/\pi = a(n^2 + nm + m^2)^{1/2}/\pi. \quad (1.9)$$

Podemos formar diferentes estruturas em função das coordenadas (n,m) , Figura 1.13. Os tubos com $m = n$ são comumente referidos como tubos armchair, por terem um formato parecido com o braço 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 θ , em geral, é definido como aquele entre o vetor \mathbf{C}_h e a direção zigzag \mathbf{a}_1 . Assim, θ é 0 para os tubos zigzag ($m = 0$) e 30° para os armchair ($m = n$). Por convenção, é usado $n \geq m$.

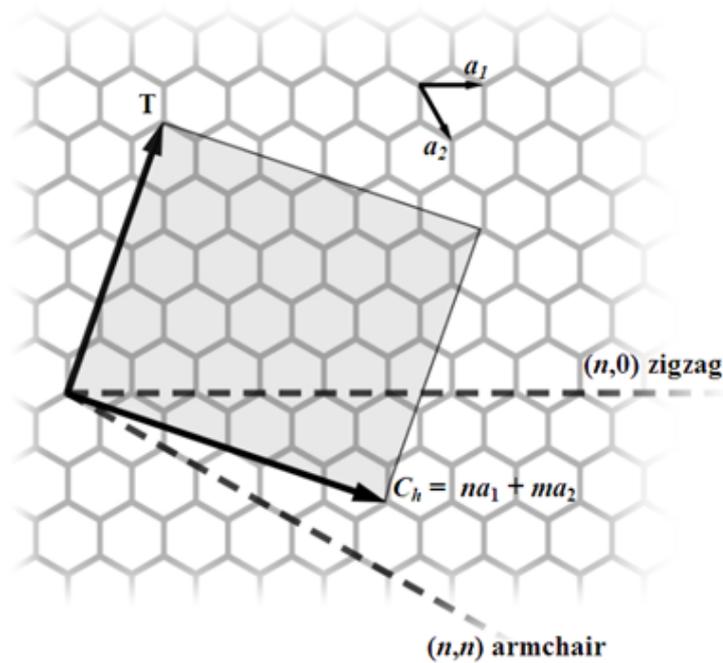


Figura 1.12 Esquema de uma folha de grafeno bidimensional ilustrando os vetores de rede \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , e o vetor quiral $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$. Os casos dos tubos zigzag $(n,0)$ e armchair (n,n) estão indicados pelas linhas tracejadas. Da forma que está representado aqui, o ângulo entre a configuração zigzag e o vetor \mathbf{C}_h , é negativo [36]. O vetor \mathbf{T} fornece o comprimento da célula unitária do tubo.

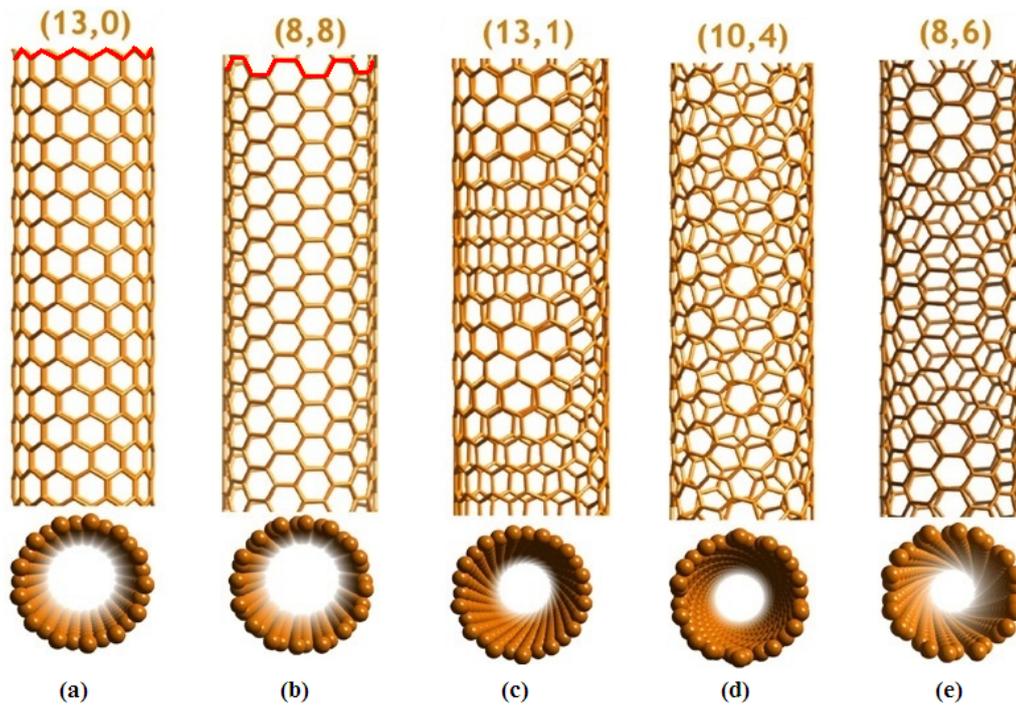


Figura 1.13 Nanotubos (a) zigzag, (b) armchair e (c), (d) e (e) quirais [38].

A célula unitária do nanotubo é definida pelo retângulo formado pelo vetor quiral \mathbf{C}_h e pelo vetor de translação \mathbf{T} , Figura 1.12. O vetor \mathbf{T} é dado por

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2), \quad (1.10)$$

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

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R} \quad e \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}. \quad (1.11)$$

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

$$d_R = \begin{cases} d & \text{se } (n-m) \text{ não for múltiplo de } 3d \\ 3d & \text{se } (n-m) \text{ for múltiplo de } 3d. \end{cases} \quad (1.12)$$

em que d é o máximo divisor comum de (n,m) [39].

Na Figura 1.14 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,

$$\frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2}{d_R} (n^2 + nm + m^2) = N. \quad (1.13)$$

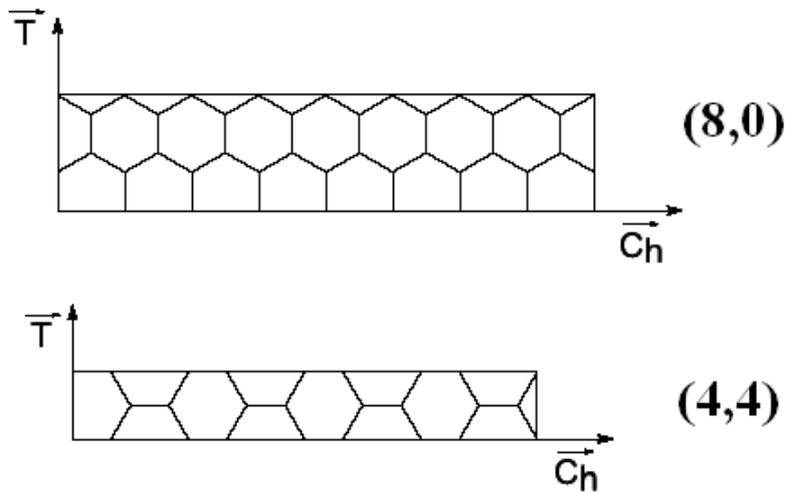


Figura 1.14 Células unitárias dos nanotubos (8,0) e (4,4) determinadas pelos vetores \mathbf{T} e \mathbf{C}_h [40].

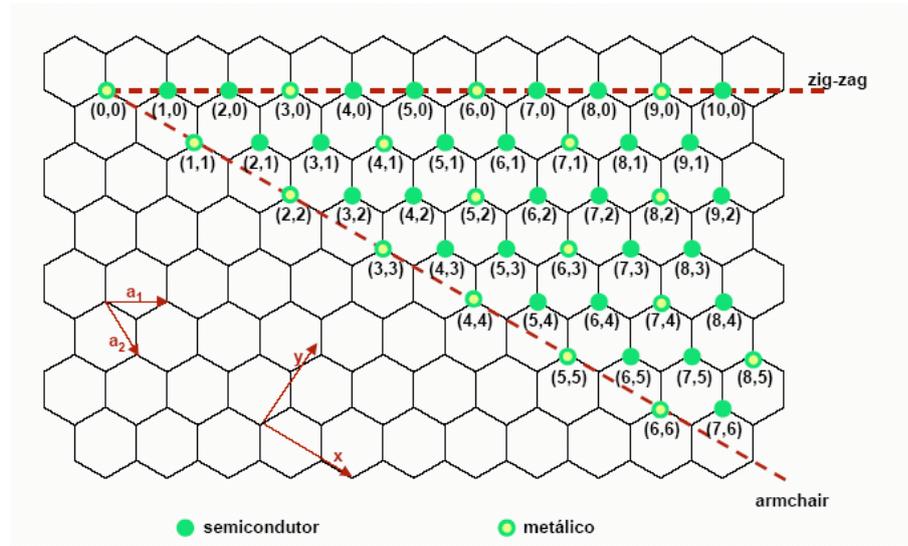


Figura 1.15 Resumo das propriedades condutoras para alguns tipos de nanotubo. Neste diagrama podemos observar que a maior parte dos nanotubos apresenta um caráter semicondutor [41].

Analisando a primeira zona de Brillouin (ZB) do grafeno é possível obter as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono. Como os nanotubos não são infinitos em todas as direções, as condições de contorno na direção circunferencial do espaço real impõem a quantização dos vetores de onda \mathbf{k} na direção correspondente do espaço recíproco [39].

Há duas linhas correspondentes aos valores acessíveis de \mathbf{k} no espaço recíproco para cada hexágono da célula unitária do nanotubo, é possível projetar sobre a ZB do grafeno $2N$ linhas do nanotubo. Se uma dessas linhas passarem sobre um dos pontos K, desta forma existe pelo menos um valor do vetor \mathbf{k} para o qual as bandas π e π^* se cruzam, indicando que o nanotubo é metálico, do contrário, o nanotubo será semicondutor.

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 [41]. Na Figura 1.15 temos um diagrama mostrando alguns tubos metálicos e semicondutores.

1.4.1 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 [31, 42], o de ablação a laser [43] e o método de deposição química a vapor (CVD do inglês *Chemical Vapor Deposition*) [44]. 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 3.000 a 4.000 °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 1.000 °C [45].

■ 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 1.16

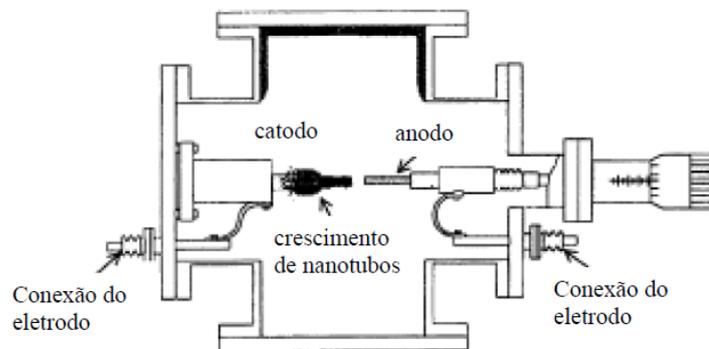


Figura 1.16 Representação esquemática do aparato experimental utilizado na descarga por arco para a síntese de nanotubo de carbono [46].

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 (3.000-4.000 °C). O grafite é sublimado do eletrodo positivo (anodo) e é depositado no catodo ou 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 [47]. 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 [34].

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 necessita 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 [48].

■ 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 1.17 [45, 48].

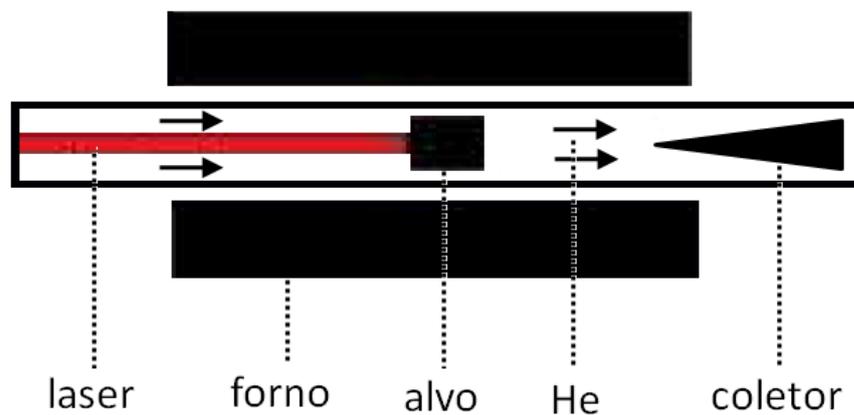


Figura 1.17 Representação esquemática do aparato experimental de ablação a laser [49].

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 [45, 48]. 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 [45, 48]. 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 [45, 48]. 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 [45, 48]. 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 são *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. 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 [45].

■ 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.

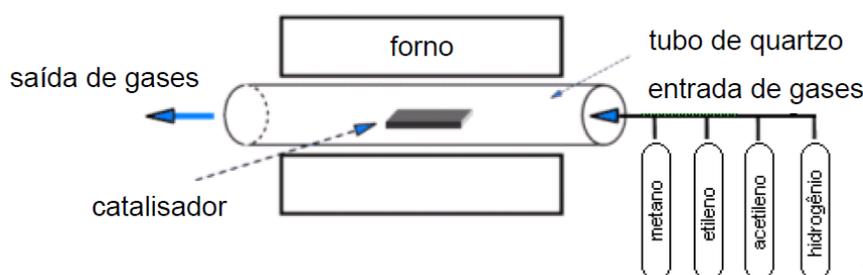


Figura 1.18 Representação esquemática de um sistema típico de deposição química na fase vapor [50].

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 1.18. 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 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 [45].

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 [45, 48].

1.5 Nanofitas de grafeno

As nanofitas de grafeno (GNR) podem ser definidas como folhas de grafeno de largura finita. Tais fitas são infinitamente longas em uma das dimensões, enquanto que a largura é finita ao longo da outra direção, Figura 1.19. Perpendicular à direção da largura definida, sua estrutura geométrica se repete e forma estruturas periódicas unidimensionais. Para melhor compreensão da sua classificação podemos visualizar a nanofita como um corte de uma folha de grafeno bidimensional, resultando em uma estrutura retangular infinitamente longa, onde o comprimento

é representado por C e a largura finita é representada por L .

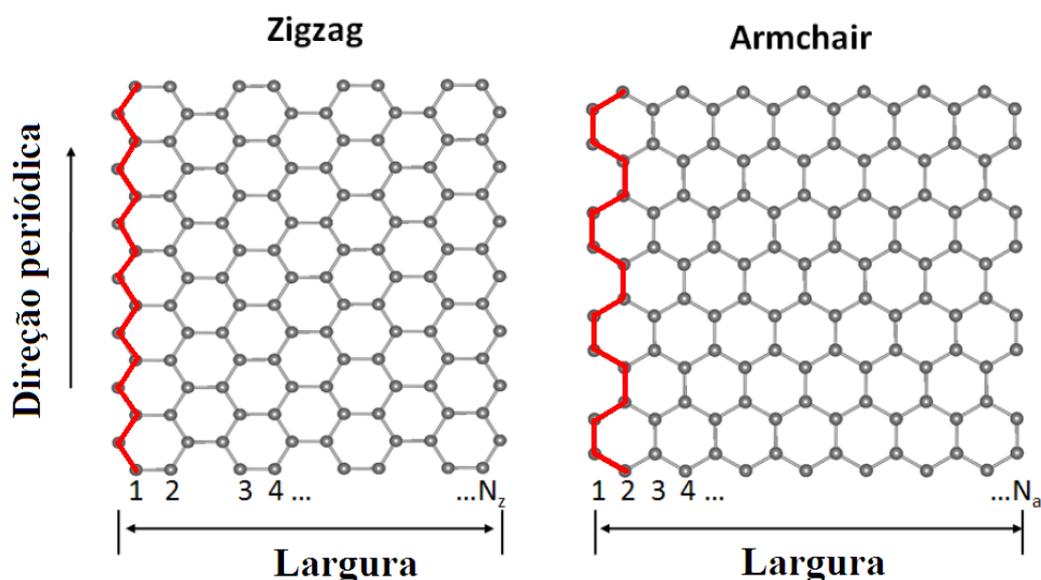


Figura 1.19 Estrutura das nanofitas zigzag e armchair [51].

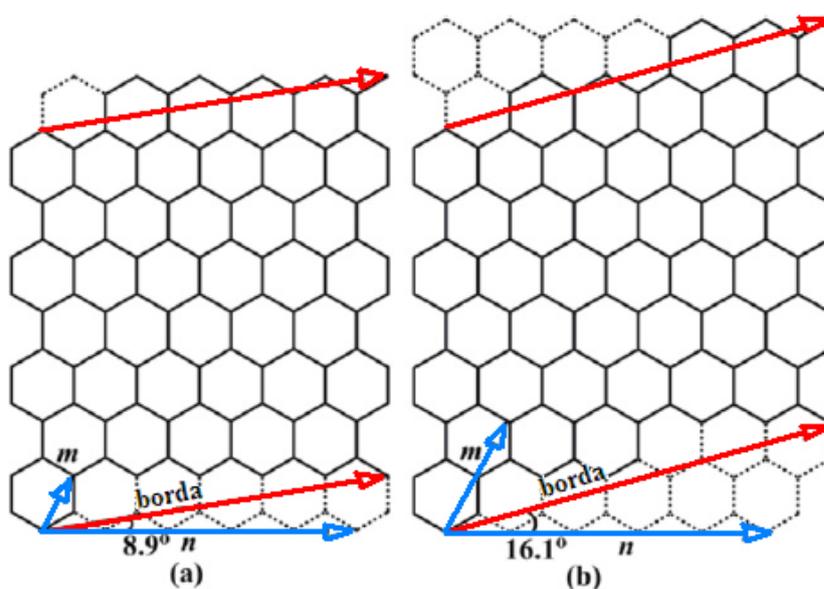


Figura 1.20 Diagrama esquemático de nanofitas de grafeno quirais obtidos do corte da folha de grafeno ao longo da direção da borda: (a) GNR (5, 1) com ângulo quiral $\theta = 8,9^\circ$, (b) GNR (5, 2) com ângulo quiral $\theta = 16,1^\circ$ [52].

Geometricamente as nanofitas de grafeno pode ter diferentes quiralidades dependendo do ângulo na qual a folha de grafeno é cortada. Elas podem ser classificadas em nanofitas de grafeno zigzag (ZGNR), armchair (AGNR) e quiral. Tais classificações correspondem ao formato da borda da fita, como mostra a Figura 1.19. A quiralidade é caracterizada pelo vetor

quiral (n, m) ou, equivalentemente, pelo ângulo quirial θ , como mostrado na Figura 1.20. Aqui, (n, m) expressam a orientação da borda da fita em termos das coordenadas da rede do grafeno, enquanto θ é o ângulo entre a direção zigzag e a orientação da borda definida, onde $\theta = \arctan(\frac{\sqrt{3}m}{2n+m})$ [52].

Para gerar uma fita zigzag devemos ter $m = 0$, ou seja, $(n, 0)$ e $\theta = 0^\circ$, e para gerar uma fita armchair devemos ter $n = m$, logo (n, n) e $\theta = 90^\circ$. Adotando a convenção padrão, a largura da fita zigzag é classificada pelo número de cadeias zigzag (N_z) através da largura da fita, e a armchair é classificada pelo número de linhas (N_a), como pode ser visto na Figura 1.19.

Quando as nanofitas de grafeno são comparadas com outros sistemas de rede de carbono sp^2 como fulerenos e nanotubos de carbono, que não possuem bordas ou possuem bordas insignificantes, é possível constatar que a presença das bordas em nanofitas GNRs produz diferenças essenciais em suas propriedades eletrônicas e magnéticas. Muitos estudos teóricos têm sido devotados em investigar essas propriedades em fitas de grafeno onde as bordas são saturadas com hidrogênio, tais como cálculos tight-binding (TB) e cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT) [53].

Dependendo do tipo de GNR, estudos anteriores utilizando cálculos tight-binding previram que GNR podem ser metais ou semicondutores [54–58], enquanto cálculos com DFT mostraram que todas as fitas zigzag e armchair possuem um gap finito que decai com o aumento da largura da fita, quando o relaxamento da estrutura ou a polarização de spin é considerada [53, 59]. A existência deste gap foi confirmada em recentes estudos experimentais, em todas as estruturas testadas [3, 4].

O gap de energia em nanofitas de grafeno zigzag mais estreitas é induzido pela interação entre os elétrons próximos à borda [53, 59]. As nanofitas ZGNRs são semicondutoras antiferromagnéticas (AFM) no estado fundamental, com acoplamento ferromagnético (FM) em cada borda zigzag e acoplamento AFM através da fita, ou seja, o estado fundamental é magnético, com ordenamento ferromagnético em cada borda zigzag e orientações de spin antiparalelas entre as duas bordas. As Figuras 1.21 (a) e 1.22 (a) mostram claramente a densidade de spin líquida ($\text{spin}\uparrow\text{-spin}\downarrow$) para o caso AFM, onde podemos ver os momentos de spin distribuídos principalmente nas bordas dos átomos de carbono, up em uma borda e down na borda oposta. Entretanto, os estados up e down estão degenerados em todas as bandas e possuem o mesmo gap, como mostrado na Figura 1.21 (b), o qual decresce com o aumento da largura da fita como pode ser visto na Figura 1.21 (c). Portanto a magnetização total para o estado AFM é nula. Quando as duas bordas possuem a mesma orientação de spin (Figura 1.22 (b)), dizemos que o estado é FM e a magnetização total é não nula.

Comparadas com as soluções não spin-polarizadas, os estados de borda spin-polarizados são mais favoráveis, e a diferença de energia entre estes estados crescem com o aumento da largura nas GNRs [26]. No entanto, a diferença de energia entre os estados AFM e FM (Figuras

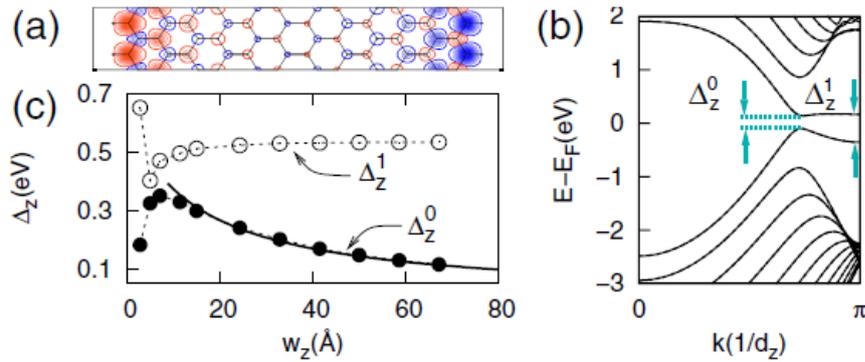


Figura 1.21 (a) Densidade de spin para nanofitas de grafeno zigzag com $N_z = 12$, vermelho e azul representam diferentes direções de spin. (b) Gaps de banda das fitas de grafeno zigzag com $N_z = 12$, spin-up e spin-down são degenerados em todas as bandas de energia. (c) Variação do gap de energia e do “splitting” de energia em função da largura da fita de grafeno zigzag [53].

1.22 (a) e (b), respectivamente), decrescem drasticamente devido à interação magnética entre as bordas, pois esta interação desaparece rapidamente com o aumento da largura.

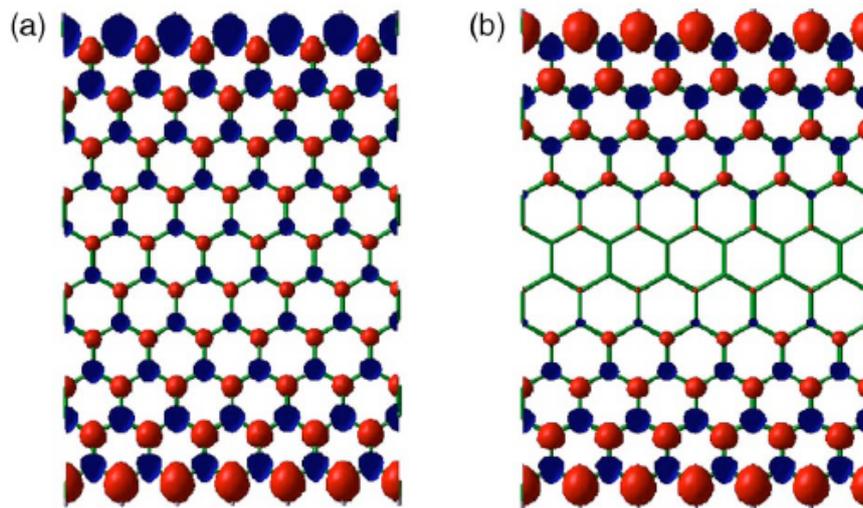


Figura 1.22 Densidade de spin para nanofitas de grafeno zigzag com $N_z = 10$, para o caso antiferromagnético (a) e o caso ferromagnético (b). A cor vermelha representa a densidade de spin up, e a azul a densidade de spin down [26].

Através dos resultados dos cálculos TB e DFT, foi encontrado que as nanofitas de grafeno armchair são semicondutoras com gap de energia que decresce em função do crescimento da largura da fita, com exceção de um dos resultados para os cálculos TB, Figura 1.23. O gap de energia é decorrente do confinamento quântico e do importante efeito das bordas [53, 60].

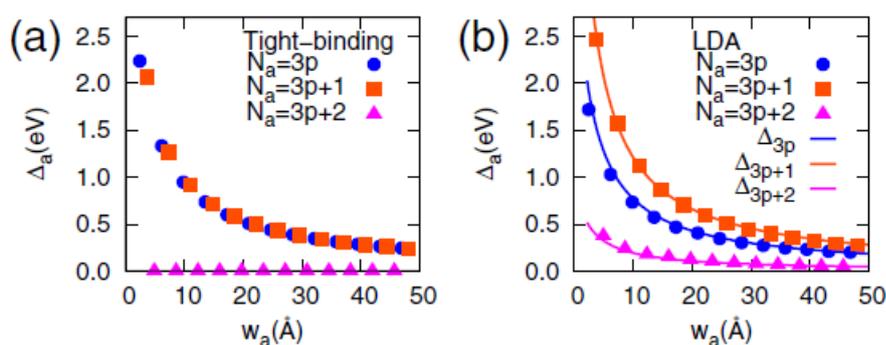


Figura 1.23 Variação dos gaps de banda de N_a -AGNR como função da largura, obtida através (a) de cálculos TB e (b) cálculos DFT [53].

Como pode ser visto na Figura 1.23, o gap de energia em função da largura são separados em três diferentes tipos assim definidos: $N_a = 3p$, $3p+1$, $3p+2$ (p é inteiro). Pelo gráfico da Figura 1.23 (a), obtido por cálculos TB, vemos que o gap decresce para dois tipos de categorias, e que o terceiro tipo possui gap zero. Este resultado não condiz com o que foi encontrado experimentalmente até o momento, como foi mencionado anteriormente [3, 4]. Já o gráfico da Figura 1.23 (b), obtido por cálculos DFT, mostra que a categoria $N_a = 3p+1$ possui o gap de energia mais largo, enquanto a série $N_a = 3p+2$ possui o gap menor. Ao contrário das nanofitas ZGNRs, não foi encontrado até o momento, magnetismo em nanofitas AGNRs.

1.5.1 Técnicas de produção de nanofitas de grafeno

As nanofitas de grafeno podem ser criadas a partir da litografia das folhas de grafeno [3], pelo método químico [5] ou através de nanotubos de carbono: abrindo e desenrolando o nanotubo de carbono [61] ou correndo o nanotubo e deixando intacto apenas uma nanofita que é a parte do tubo em contato com o substrato [62].

■ Litografia por feixe de elétrons

Uma das primeiras técnicas empregadas para a obtenção de nanofitas foi a utilização de processos litográficos sobre o grafeno, no qual um feixe de elétrons corta literalmente o grafeno em uma direção específica para formar fitas ou outras formas desejadas [3]. Com esta técnica têm se conseguido fitas com até uns 20 nm, mas as bordas não são homogêneas e estão cheias de imperfeições.

■ Processo físico-químico

A produção de nanofitas de grafeno também são realizadas a partir do grafite mediante um processo físico-químico [5]. Este consiste na preparação de flocos de grafite através de um tratamento químico para depois separar as lâminas de grafeno pelo aquecimento a 1.000 °C e por sonicação, que é um processo que utiliza a energia das ondas sonoras. Desta forma tem-se conseguido produzir nanofitas de grafeno com larguras de 10 nm com bordas localmente homogêneas. Estas nanofitas foram implementadas em um transistor para ver suas propriedades eletrônicas por Xiaolin Li et al. [5]. Entretanto, a produção industrial através deste método não é factível devido à grande disparidade das nanofitas em relação à sua largura.

■ Deposição química a vapor (CVD)

Este método é indicado para produção de grandes quantidades de nanofitas para seu uso na eletrônica. Consiste na preparação de um substrato de SiC em escalas nanométricas em direções a que são propensos os crescimentos das nanofitas. Com esta técnica tem-se conseguido nanofitas com 40 nm de largura, mas as bordas das nanofitas são heterogêneas. A seção 1.4.1 possui uma explicação mais detalhada sobre este processo.

■ Processo bottom-up

Este processo consiste numa montagem de moléculas aromáticas sobre um substrato no qual se situam precursores em posições específicas para unir as moléculas umas às outras, formando fitas retas ou fitas em forma de V. Através da Figura 1.24 podemos observar como este processo acontece. Cabe destacar a obtenção de nanofitas de grafeno muito estreitas, da ordem de 1 nm (apenas 7 átomos de carbono ligados), com bordas armchair perfeitas (ver Figura 1.25) [63].

■ A partir de nanotubos de carbono.

Recentemente surgiu uma técnica que consiste no desenrolamento de nanotubos de carbono para formar nanofitas de grafeno [61,62,64,65]. Desta maneira, conhecendo de antemão a forma do nanotubo de carbono, tanto a largura como a forma da borda da nanofita é controlada. A abertura dos nanotubos pode ser feita por ataque químico [61], métodos físicos [62], ou por intercalação de lítio seguido por uma esfoliação [64, 65]. No primeiro método, representado na Figura 1.26, se dissolvem os nanotubos previamente crescidos por CVD em ácido sulfúrico H_2SO_4 acrescentando posteriormente permanganato de potássio $KMnO_4$. Na Figura 1.26(b) pode ser visto um esquema do processo químico seguido para romper as ligações carbono-carbono. O ácido sulfúrico mais o permanganato oxidam as ligações do nanotubo de carbono,

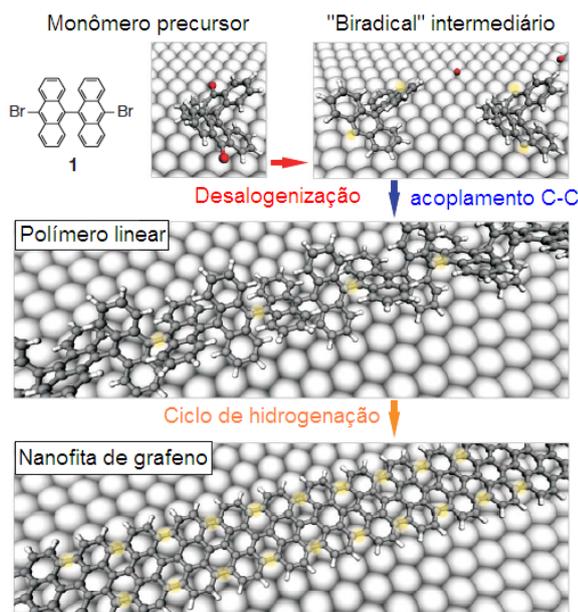


Figura 1.24 Passo a passo da fabricação de nanofita de grafeno através do processo bottom-up. Cinza, carbono; branco, hidrogênio; vermelho, halogêneos; os átomos da superfície são representados pelas esferas maiores [63].

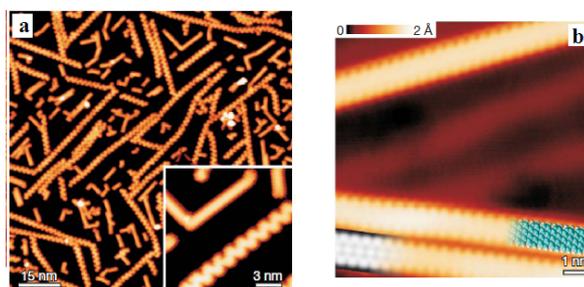


Figura 1.25 (a) Imagem STM de nanofitas com borda armchair e nanofitas em forma de V. (b) Imagem HR-TEM de uma nanofita armchair muito estreita, onde em azul é mostrado um modelo molecular e em cinza a densidade eletrônica obtida por cálculos de primeiros princípios [63].

produzindo um corte longitudinal ou em espiral dependendo da estrutura quiral do nanotubo e da ligação que é destruída primeiro. A segunda técnica consiste em embeber nanotubos em uma matriz de polimetilmetacrilato (PMMA), para depois expô-la a um plasma de argônio, conseguindo eliminar o PMMA e parte dos nanotubos, obtendo assim o desenrolamento dos nanotubos (ver Figura 1.27 (a)). Os produtos finais dependem tanto da forma do nanotubo como do tempo de exposição ao plasma [62]; são obtidas nanofitas em torno de 10 nm de largura (Figura 1.27(b)).

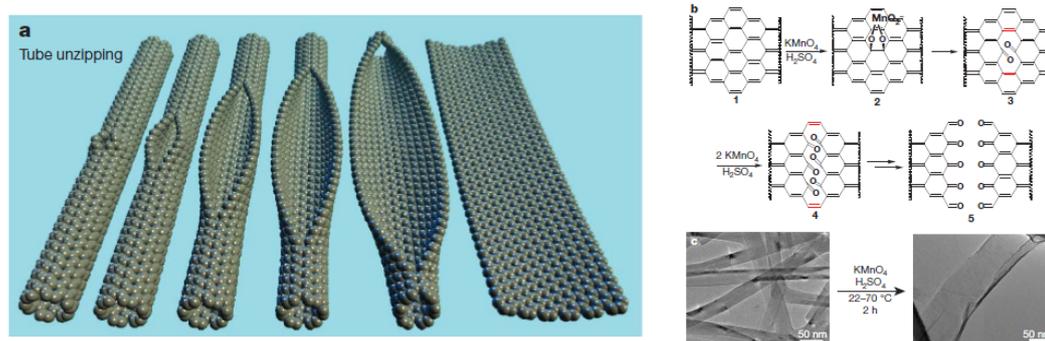


Figura 1.26 (a) Figura esquemática do desenrolamento de um nanotubo de carbono. (b) Processo químico seguido pelo corte longitudinal ou em espiral ao longo do nanotubo. (c) Imagem TEM de nanotubos de carbono (esquerda) e de uma nanofita (direita) produzida por este método [61].

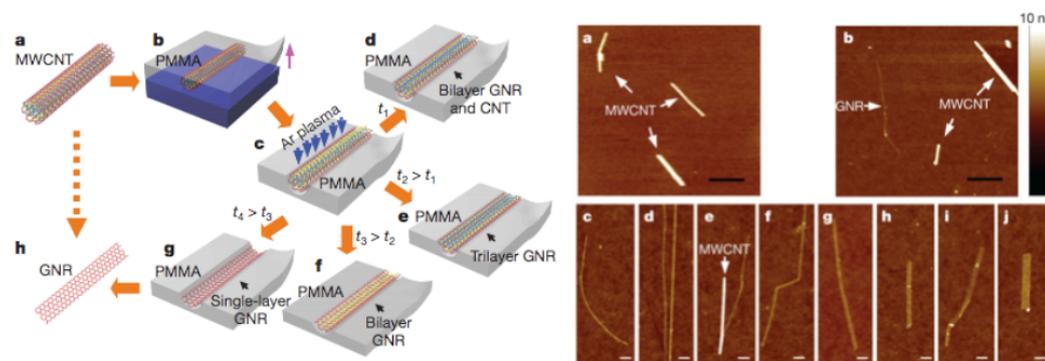


Figura 1.27 (a) Processo físico para a obtenção de nanofitas a partir de nanotubos de carbono. (b) Imagem obtida por AFM de nanofitas obtidas com larguras variando entre 10 nm e 50 nm (a borda tem comprimento de $1 \mu\text{m}$). Largura das nanofitas: (c) 7 nm, (d) 8 nm, (e) 13 nm, (f) 15 nm, (g) 17 nm, (h) 33 nm, (i) 45 nm e (j) 51 nm [62].

1.6 Nanoestruturas de nitreto de boro

Nanotubos de nitreto de boro (BNNTs), hexagonal h-BN, e nanofitas de nitreto de boro (BNNRs) são os análogos III-V dos já amplamente estudados nanotubos de carbono, grafite, e nanofitas de grafeno. Contudo, diferente dos seus pares de carbono, os BNNTs, Figura 1.28, têm um gap de energia aproximadamente constante que é independente do raio e da quiralidade [66–69]. O h-BN, por outro lado, é um semicondutor de gap largo de $\sim 5,5 \text{ eV}$ e tem sido fabricado com sucesso em superfícies de metais [70, 71]. As nanofitas de nitreto de boro foram produzidas recentemente [72] com alta cristalinidade (Figura 1.29), mas possui propriedades físicas muito diferentes em relação às camadas de h-BN devido aos efeitos de simetria e aos efeitos da borda.

Existem várias formas de sintetizar nanoestruturas de BN, tais métodos são semelhantes

àqueles utilizados na obtenção de nanotubos e nanofitas de carbono, onde na obtenção das nanoestruturas de BN, podemos ter ambientes ricos em boro, carbono ou nitrogênio, dependendo do método de produção utilizado. Alguns destes métodos foram sucintamente descritos anteriormente.

Assim como para nanotubos 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, conforme visto na seção 1.4. 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 o mesmo para o tubo $(n,0)$, mas o raio do tubo é maior. Diferente dos nanotubos de carbono os nanotubos de BN são sempre semicondutores independente da sua quiralidade e do seu diâmetro.

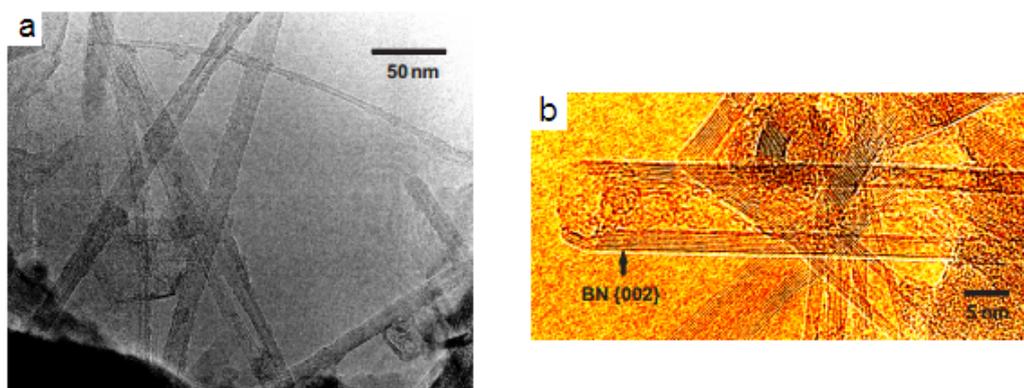


Figura 1.28 (a) Imagem TEM e (b) imagem HREM de nanotubos de BN [73].

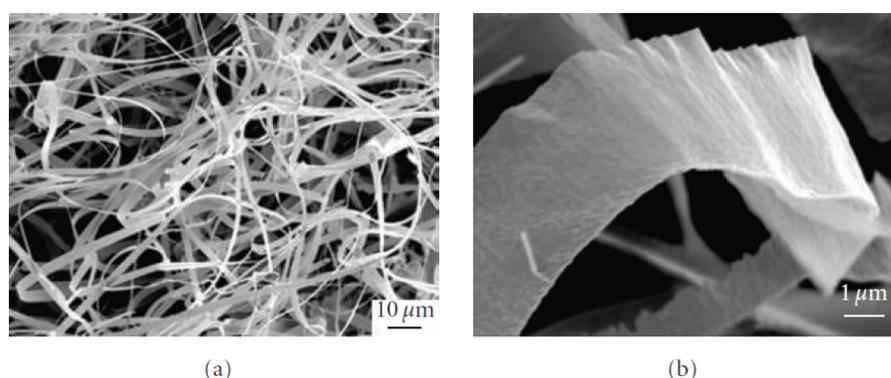


Figura 1.29 Nanofitas de BN preparadas utilizando nanofitas de ZnS como molde [72]. Baixa (a) e alta (b) ampliação das imagens SEM de nanofitas de BN [72].

Seguindo convenções anteriores usadas para as nanofitas de grafeno, BNNRs do tipo zigzag (ZBNNRs) são classificadas pelo número de fileiras zigzag (N_z) através da largura da fita como

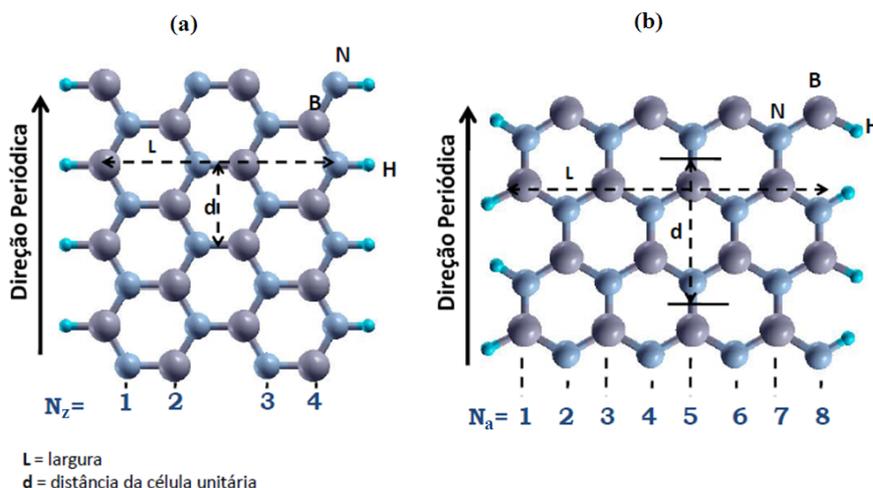


Figura 1.30 Estrutura das nanofitas de BN zigzag (a) e armchair(b).

mostrado na Figura 1.30 (a). Da mesma forma, as BNNRs com bordas armchair (ABNNRs) são classificadas pelo número de linhas de dímero (N_a) através da largura da fita (ver Figura 1.30 (b)).

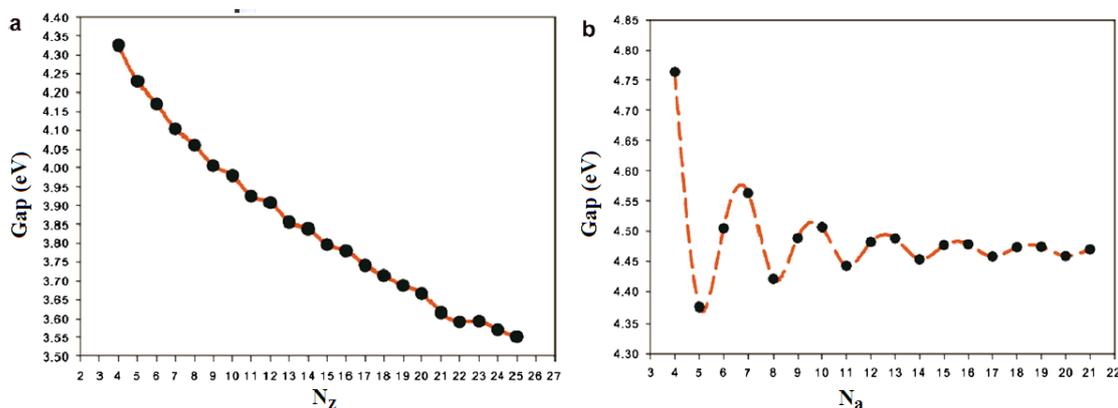


Figura 1.31 Variação do gap de energia em função da largura da fita $N_{z(a)}$ para (a) ZBNNRs e (b) ABNNRs [74].

O gap de energia calculado como função da largura da fita é mostrado na Figura 1.31 (a) e (b) para ZBNNRs e ABNNRs [74], respectivamente. Ambos são preditos serem semicondutores, mas comportamentos distintos são exibidos com o aumento da largura das BNNRs. O gap de energia das ZBNNRs decrescem monotonicamente de 4,35 a 3,55 eV com o aumento da largura da fita de $N_z = 4$ a $N_z = 25$. A origem deste comportamento é atribuída à intensa transferência de carga da borda B para a borda N [75]. De outro modo, as oscilações do gap de energia podem ser observadas claramente para ABNNRs, com uma convergência para um valor fixo à medida que a largura da ABNNR aumenta. A expectativa é que o gap assuma um valor constante (4,45 eV) quando a largura das ABNNRs é maior do que 20.

1.7 Nanoestruturas $B_xC_yN_z$

A presença de defeitos e impurezas em sistemas nanoestruturados podem modificar de forma significativa as propriedades estruturais e eletrônicas de materiais gráfiticos. Quando a impureza presente no material aumenta a concentração de elétrons, é designada dopante tipo n, por outro lado, se a concentração de buracos é que aumenta, a impureza é designada tipo p. Este fenômeno está associado ao número de elétrons de valência de cada átomo.

O nitrogênio (N) e o boro (B) são os dopantes mais comuns para materiais de carbono. O carbono possui quatro elétrons em sua camada de valência ($2s^22p^2$), enquanto o nitrogênio possui cinco elétrons ($2s^22p^3$) e o boro possui três elétrons ($2s^22p^1$), ou seja, o nitrogênio possui um elétron a mais e o boro um elétron a menos que o carbono, em suas camadas de valência, o que explica o porquê o nitrogênio e o boro doparem materiais de carbono. Assim, o nitrogênio é um dopante tipo n e o boro um dopante tipo p.

Estruturas compostas por diferentes concentrações de B, C e N, ou seja, estruturas do tipo $B_xC_yN_z$, vem sendo bastante estudadas nos últimos anos tanto teoricamente, quanto experimentalmente. Os nanotubos e as nanofitas também fazem parte deste foco de estudo.

Os nanotubos $B_xC_yN_z$ foram sintetizados primeiramente em 1994 [76], em seguida mais nanotubos deste tipo foram produzidos através de diferentes métodos como descarga por arco [76–80], ablação à laser [81], pirólise [82] entre outros. Cálculos teóricos da estabilidade estrutural e das propriedades eletrônicas de sistemas do tipo $B_xC_yN_z$ têm sido foco de estudo de vários pesquisadores. Estudos teóricos revelaram que as propriedades eletrônicas de nanotubos $B_xC_yN_z$ podem ser controladas simplesmente modificando suas composições e configurações atômicas [83–89], podendo variar de metal a semicondutor. Desta forma, os nanotubos $B_xC_yN_z$ podem ter interessantes aplicações tecnológicas onde os nanotubos de carbono e BN são inadequados.

Através de cálculos DFT foi encontrado que fitas zigzag com determinadas concentrações de B, N e C são metálicas e exibem propriedades ferromagnéticas no estado fundamental [75]. Em [74], os resultados dos cálculos teóricos mostraram que a substituição do boro ou nitrogênio por carbono em BNNRs, pode induzir magnetização espontânea, tanto para as fitas zigzag quanto para as fitas armchair. Este efeito é provocado independente do tipo de BNNRs ou do local da substituição, desde que esta não ocorra na borda. Um estudo, com nanofitas BCN-híbrida do tipo armchair [90], previu que tais nanofitas apresentam magnetismo nas bordas quando B e N estão desemparelhados.

A semimetalicidade também foi prevista para algumas nanofitas $B_xC_yN_z$ tanto insaturadas quanto saturadas com hidrogênio [90–92]. A semimetalicidade ocorre quando um dos spins dos elétrons mostra comportamento isolante enquanto o outro mostra comportamento metálico. Em nanofitas zigzag C_iBN ($i \geq 1$), compostas de uma fita de BN e uma fita de C com diferentes

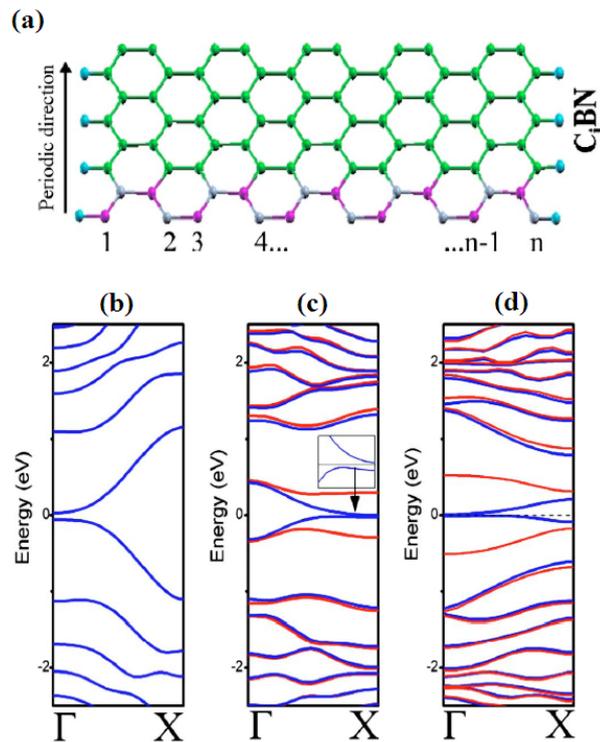


Figura 1.32 (a) Configurações de fitas C_iBN . Verde, rosa, cinza e azul turquesa denotam os átomos de carbono, boro, nitrogênio, e hidrogênio, respectivamente. Estrutura de bandas para (b) C_1BN , (c) C_2BN e (d) C_3BN com $N_z = 8$: As linhas vermelhas representam as bandas spin-up, enquanto as azuis representam as bandas spin-down [91].

larguras (i) (ver Figura 1.32 (a)), pode ser encontrada semimetalicidade apesar de as nanofitas de BN ou de C separadamente possuírem gap finito [91], como mostra a Figura 1.32 (b), (c) e (d).

Como já foi visto em seção anterior, a fita de grafeno é um isolante antiferromagnético, mas cálculos DFT mostraram que quando é feita a dopagem da borda zigzag com N e B, a nanofita de grafeno exibe um ponto de Dirac [93], como pode ser visto na Figura 1.33. Mais interessante ainda é que foi encontrado que o ponto de Dirac é um comportamento comum de nanofitas com estruturas hexagonais com bordas apropriadas.

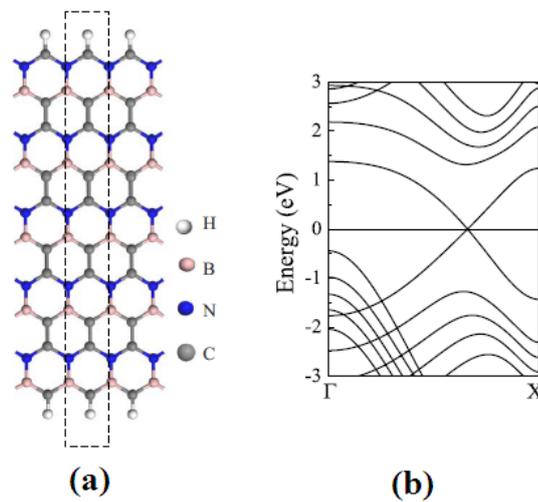


Figura 1.33 Nanofita BC₂N zigzag com $N_z=10$. (a) Modelo de estrutura onde as ligações das bordas são todas saturadas com átomos de hidrogênio. A linha retangular hachurada indica a célula unitária. (b) Estrutura de bandas com nível de Fermi em 0 eV [93].

METODOLOGIA

2.1 Introdução

Para descrever o comportamento eletrônico de um conjunto de átomos usaremos a mecânica quântica. A equação principal da qual partiremos para um sistema atômico é a chamada equação de Schroendiger independente do tempo, isto é,

$$\mathcal{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle, \quad (2.1)$$

onde \mathcal{H} representa o hamiltoniano, E a energia do sistema e Φ é a função de onda. O hamiltoniano \mathcal{H} independente do tempo para um sistema formado por um conjunto de elétrons e núcleos atômicos vem determinado em geral pelos seguintes termos:

$$\mathcal{H} = T_n(\mathbf{R}) + V_{nn}(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) - V_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.2)$$

os quais correspondem

- à energia cinética do íon, $T_n(\mathbf{R}) = \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{p}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}}$,
- à interação repulsiva entre os íons $V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}$,
- à energia cinética dos elétrons $T_e = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$,
- à interação entre os elétrons $V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i, j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$,
- e por último, à interação coulombiana elétron-íon $V_{ne} = \sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|}$, o qual é o único termo atrativo.

onde Z_{α} , M_{α} e \mathbf{R}_{α} são a carga, a massa e a posição do íon nuclear α , respectivamente. Os operadores de momento correspondem ao íon \mathbf{p}_{α} e ao elétron \mathbf{p}_i . A massa e a posição do elétron são denotadas por m e \mathbf{r} , respectivamente (ver Figura 2.1). No caso de ter N_e elétrons e N_n íons, cujos vetores posição são $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$ e $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_n})$, é impossível resolver o sistema sem fazer aproximações.

Adotaremos a aproximação de Born-Oppenheimer, a qual trata das posições dos núcleos classicamente. Supõe-se que o tempo característico de evolução da dinâmica nuclear é muito

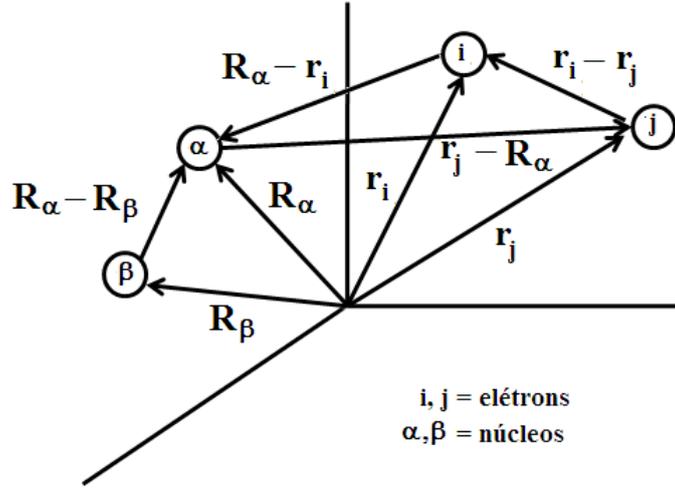


Figura 2.1 Localização dos elétrons e núcleos num sistema de coordenadas.

maior que o dos elétrons. Assim, a evolução dos elétrons acontece de forma adiabática frente à troca de posições dos núcleos. Com esta aproximação, se consegue separar o hamiltoniano do sistema em uma contribuição devida aos elétrons e outra devida aos núcleos da forma:

$$\mathcal{H}_{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathcal{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \mathcal{H}_n(\mathbf{R}), \quad (2.3)$$

sendo \mathcal{H}_e o hamiltoniano fundamental do sistema de N_e elétrons para a geometria nuclear (\mathbf{R}) e \mathcal{H}_n é o hamiltoniano que descreve os N_n núcleos. Os hamiltonianos podem ser descritos como:

$$\mathcal{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{i=1}^{N_e} \left(T_e(\mathbf{r}_i) + \sum_{\alpha=1}^{N_n} V_{ne}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \right) + \sum_{i \neq j}^{N_e} V_{ee}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (2.4)$$

$$\mathcal{H}_n(\mathbf{R}) = \sum_{\alpha=1}^{N_n} T_n(\mathbf{R}_\alpha) + \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_n} V_{nn}(\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta). \quad (2.5)$$

Para obter os autovalores e as autofunções se resolve primeiro a equação de Schroedinger do sistema eletrônico \mathcal{H}_e para depois resolver a dinâmica dos núcleos com \mathcal{H}_n , no qual se inclui a contribuição da energia, E_e .

$$\mathcal{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.6)$$

$$(\mathcal{H}_n + E_e)\phi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{R}), \quad (2.7)$$

através da qual a função de onda completa é descrita por $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\phi(\mathbf{R})$.

Devido ao princípio de exclusão de Pauli, a função de onda eletrônica $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é antissimétrica quando se permutam as coordenadas dos elétrons, quer dizer, troca o sinal

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}). \quad (2.8)$$

A função de onda de muitos elétrons Ψ contém um grande quantidade de informações, por estar em função de numerosas propriedades, não é fácil de calcular, guardar e aplicar. Geralmente queremos obter informações sobre poucas variáveis, tais como a energia total ou a densidade de elétrons para o estado fundamental. Uma série de modelos, tais como modelo *Tight – Binding*, modelo Hubbard, massa efetiva ou k_p e modelo baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), são aproximações do hamiltoniano eletrônico que partem da equação 2.4 e podem ser empregadas para estudar os mais variados sistemas. Para tanto, a escolha do modelo mais conveniente para o estudo do sistema, deve levar em conta o grau de complexidade, o custo computacional e as propriedades físicas que se queira encontrar.

Neste trabalho os cálculos foram realizados com base na DFT [94] a qual usa as equações de Kohn-Sham [95] para passar de um sistema de elétrons interagentes a um equivalente de elétrons não interagentes onde os elétrons se movem em um potencial efetivo. Este processo é feito mediante o uso da aproximação do funcional da energia de troca-correlação. Realizamos os cálculos DFT através do programa computacional SIESTA [10].

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

Um funcional é uma regra que atribui um número $F[f]$ a uma função f , de tal forma que uma função é uma regra que associa um número $f(x)$ a um número x . Por exemplo $\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$ é um funcional da função Ψ , dado pelo hamiltoniano \mathcal{H} .

Os teoremas de Hohenberg e Kohn [95] estabelecem que a densidade eletrônica é a única variável estritamente necessária para calcular a energia total de um sistema de N elétrons submetidos à ação de um potencial local exterior $v_{ext}(\mathbf{r})$. A exposição deste teorema possui uma formulação mais simples e mais construtiva, devido a Levy e Lieb [96, 97], como segue:

- Se $n_0(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de partículas interagentes temos que a energia é

$$E_0 = E_{v_{ext}}[n_0] = F_{HK}[n_0] + \int d^3\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

onde $F_{HK}[n_0]$ é o funcional de Hohenberg e Kohn da densidade no estado fundamental, n_0 , que se define como

$$F_{HK}[n_0] = \min_{n \rightarrow n_0} \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle, \quad (2.10)$$

onde o hamiltoniano $\mathcal{H} = T + W$, sendo T o termo cinético e W o termo de interação entre os elétrons. O potencial externo, $v_{ext}(\mathbf{r})$ é determinado de forma unívoca, a menos de uma constante, e é função da densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$.

- A energia do estado fundamental $E_0 = E_{v_{ext}}[n_0]$ é obtida ao minimizar o funcional $E_{v_{ext}}[n_0]$ em relação a todas as densidades físicas que normalizam os N elétrons:

$$E_0 = \underset{n \rightarrow n_0}{\text{mín}} E_{v_{ext}}[n] = \underset{n \rightarrow n_0}{\text{mín}} \left[F_{HK}[n] + \int d^3\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \right]. \quad (2.11)$$

Em suma, a função de onda do estado fundamental é um funcional da densidade e, portanto, todas as propriedades do estado fundamental, incluindo a energia, são funcionais da densidade.

Usando a propriedade de que um funcional da densidade $F[n]$ muda sob uma pequena variação na densidade $\delta n(\mathbf{r})$ da forma:

$$\delta F = \int d^3\mathbf{r} \left(\frac{\delta F}{\delta n(\mathbf{r})} \right) \delta n(\mathbf{r}), \quad (2.12)$$

e quando $E_{v_{ext}}[n]$ alcança um mínimo para $n_0(\mathbf{r})$, obtém-se

$$\delta \left(E_{v_{ext}}[n] - \mu \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \right)_{n=n_0} = 0, \quad (2.13)$$

onde μ é um multiplicador de Lagrange, o qual atua como o potencial químico do sistema. Supondo que (2.12) está em torno de $n_0(\mathbf{r})$, a densidade fundamental satisfaz a seguinte equação do tipo *Euler – Lagrange*:

$$\left. \frac{\delta E_{v_{ext}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=n_0} = \left. \frac{\delta F_{HK}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=n_0} + v_{ext} = \mu, \quad (2.14)$$

com a condição de normalização do sistema de N elétrons,

$$\int d^3\mathbf{r} n_0(\mathbf{r}) = N. \quad (2.15)$$

Desta forma, um problema $3N$ -dimensional é formalmente reduzido a um simples problema tridimensional. Os teoremas expressam a existência do funcional universal $F_{HK}[n]$ baseado na teoria quântica, no entanto, nada é dito sobre sua forma e suas propriedades. Assim, ao aplicar o teorema básico da teoria do funcional da densidade é preciso fazer aproximações para $F_{HK}[n]$.

2.3 As equações Kohn-Sham

Kohn e Sham [98] desenvolveram uma ferramenta poderosa para a aplicação da DFT. Este procedimento envolve uma aproximação do sistema real de elétrons interagentes em um sistema fictício de elétrons não-interagentes, assumindo que a densidade do estado fundamental do sistema real interagente é a mesma que a do sistema de elétrons não-interagentes ou fictício. Veremos que a aplicação prática do método de Kohn e Sham requer apenas a aproximação do funcional da energia de troca-correlação (XC), o qual precisa descrever todos os efeitos de muitos corpos associados com a interação entre os elétrons. Para um sistema de N elétrons não-interagentes as equações de Kohn-Sham (KS) são as seguintes:

$$\mathcal{H}_{KS}\psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}[n](\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.16)$$

onde $v_{KS}(\mathbf{r})$ é o potencial de Kohn-Sham, o qual depende da densidade eletrônica, $n(\mathbf{r})$. A densidade se define das funções de onda de KS, $\psi_i(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.17)$$

onde o índice i se refere aos estados ocupados pelos elétrons.

O potencial v_{KS} é definido como a soma de um potencial externo (geralmente o potencial devido ao núcleo), o termo de Hartree $v_{Hartree}$, o qual descreve a interação de Coulomb entre um elétron e a distribuição média do restante dos elétrons e, por último, o potencial de troca-correlação v_{XC} ,

$$v_{KS}[n](\mathbf{r}) = v_{ext} + v_{Hartree}[n] + v_{XC}[n]. \quad (2.18)$$

Estas equações formam um conjunto de equações acopladas não lineares, que se deve a uma dependência funcional em relação à densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$. O procedimento padrão para sua resolução consiste em um processo iterativo até alcançar a autoconsistência. A Figura 2.2 mostra um quadro esquemático para realizar tal processo.

Parte-se inicialmente de uma densidade eletrônica sugerida, $n_0(\mathbf{r})$, para o sistema não-interagente. Em seguida o potencial de Kohn-Sham $v_{KS}(\mathbf{r})$ é avaliado tomando esta densidade. Cada um dos componentes de $v_{KS}(\mathbf{r})$ é calculado separadamente, sendo necessário resolver um problema numérico diferente para cada um deles, isto é

- O potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, é simplesmente uma soma de potenciais nucleares centralizados nas posições \mathbf{R}_α de cada um dos átomos α

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_\alpha v_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha). \quad (2.19)$$

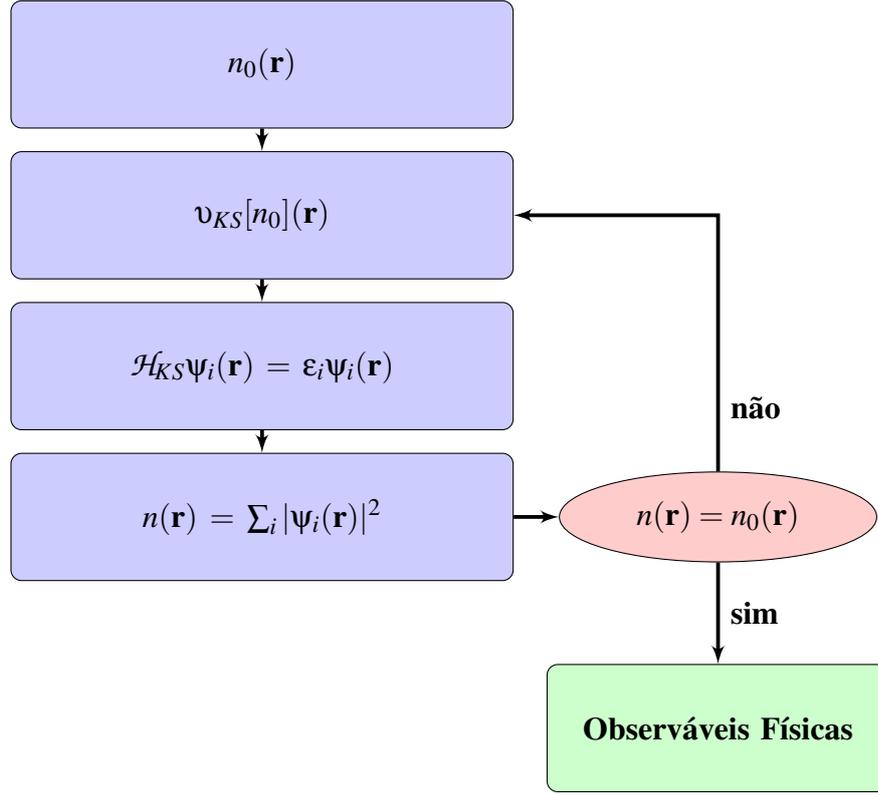


Figura 2.2 Quadro esquemático do processo seguido para resolver as equações de Kohn-Sham.

Em alguns métodos, v_α é a atração de Coulomb entre o núcleo e os elétrons, $v_\alpha = -Z_\alpha/r$, onde Z_α é a carga do núcleo. Em outros casos, para facilitar os cálculos é preciso recorrer aos pseudopotenciais, os quais serão explicados na seção 2.4.

- O seguinte termo é o potencial de Hartree,

$$v_{Hartree}(\mathbf{r}) = \int d^3(\mathbf{r}') \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.20)$$

Para resolver esta integral há diferentes técnicas, pode-se utilizar uma integração direta ou a equação de Poisson equivalente,

$$\nabla^2 v_{Hartree}(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}). \quad (2.21)$$

A escolha de uma forma ou outra depende do problema específico.

- Finalmente, o potencial de troca-correlação v_{XC} , o qual está definido formalmente através da derivada funcional da energia de troca-correlação, E_{XC} ,

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.22)$$

A expressão deste funcional é desconhecida, desta forma é essencial construir aproximações adequadas para sua aplicação no sistema de interesse. Este potencial inclui não apenas a troca e a correlação eletrônica mas também os efeitos de muitos corpos da energia cinética.

Uma vez que temos o potencial Kohn-Sham, devemos resolver a equação 2.16. O procedimento consiste em obter os autovalores p do hamiltoniano \mathcal{H}_{KS} , onde p é a metade do número de estados ocupados. A partir das novas autofunções extraídas da equação Kohn-Sham se gera a nova densidade de estados $n(\mathbf{r})$.

O ciclo autoconsistente se detém no momento que se alcança algum critério de convergência. Os dois critérios mais comuns estão baseados na diferença de energia total ou densidade entre a interação i e a $i - 1$, ou seja, o ciclo se detém quando $|E^{(i)} - E^{(i-1)}| < \mu_E$ ou $\int d^3 |n^i - n^{(i-1)}| < \mu_n$, donde E^i e n^i são a energia total e a densidade da interação i , μ_E e μ_n as tolerâncias respectivas. Para evitar instabilidades, é comum misturar a densidade de saída com densidades de interações prévias.

Finalmente, quando o método converge, obtém-se uma solução para o sistema real de muitos corpos a partir de um problema de partículas independentes Kohn-Sham. É quando se pode avaliar alguns observáveis como por exemplo, a energia total do sistema. Uma vez conhecido este valor obtém-se, por exemplo, geometrias de equilíbrio, curvas de dispersão de fônons, ou potenciais de ionização. Na teoria Kohn-Sham, a energia total é

$$E = - \sum_i \int d^3 \mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \psi_i(\mathbf{r}) + \int d^3 \mathbf{r} v_{ext} n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{r} \int d^3 \mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}, \quad (2.23)$$

onde os termos da soma do segundo membro, da esquerda para direita, correspondem à energia cinética, ao potencial externo, ao potencial de Hartree e à energia de troca-correlação, respectivamente. Utilizando a equação 2.16 para simplificar a equação 2.23 obtém-se a seguinte expressão para a energia total:

$$E = - \sum_i \varepsilon_i + \int d^3 \mathbf{r} \left[v_{ext} + \frac{1}{2} v_{Hartree}(\mathbf{r}) \right] n(\mathbf{r}) + E_{XC}. \quad (2.24)$$

Ao fazer as otimizações da geometria (relaxamento da estrutura), é necessário adicionar à equação acima um termo de repulsão de Coulomb que leva em conta o efeito da interação entre os íons, isto é,

$$E_{mm} = \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}. \quad (2.25)$$

2.4 Funcional de troca-correlação

O funcional de troca-correlação pode ser aproximado razoavelmente por um funcional local ou quasi-local dependente da densidade. A aproximação mais simples da energia de troca-correlação $E_{XC}[n]$ é a chamada aproximação da densidade local (LDA)

$$E_{XC}[n] \simeq E_{XC}^{LDA}[n] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{hom}[n(\mathbf{r})], \quad (2.26)$$

isto é, a energia de troca-correlação em um ponto qualquer \mathbf{r} se aproxima ao valor correspondente de um gás de elétrons homogêneo como funcional da densidade de $\epsilon_{XC}^{hom}[n(\mathbf{r})]$. Desta maneira, o comportamento local do sistema eletrônico é equivalente ao do gás homogêneo. O potencial XC é fácil de calcular usando as regras básicas do cálculo variacional, obtendo

$$v_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \epsilon_{XC}^{hom}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{XC}^{hom}(n(\mathbf{r}))}{\partial n(\mathbf{r})}. \quad (2.27)$$

A grande vantagem desta aproximação é a sua simplicidade, que se deve tanto à energia quanto ao potencial serem reduzidos apenas à expressão algébrica em termos da densidade. É bastante usada, sobretudo, em sistemas extensos de interesse na física do estado sólido, nos quais o perfil da densidade do sistema eletrônico em estudo é o mais homogêneo possível. No entanto, não é muito boa aproximação em sistemas em que existem descontinuidades ou saltos na densidade eletrônica, por exemplo, em sistemas onde há moléculas diferentes que interagem entre si.

Existe uma variante da LDA que inclui a polarização de spin que se denomina LSDA (*Local Spin Density Approximation*).

Para corrigir a energia XC nas regiões onde LDA não é uma boa aproximação, surge a chamada aproximação do gradiente generalizado (GGA). Nesta aproximação a energia XC se aproxima através da forma funcional

$$E_{XC}[n] \simeq E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left(\epsilon_{XC}^{hom}[n(\mathbf{r})] F_{GGA}[n(\mathbf{r}), t(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})] \right), \quad (2.28)$$

sendo F_{GGA} um fator a ser determinado que depende da densidade funcional

$$t(\mathbf{r}) = 0,25193 \frac{|\vec{\nabla} n(\mathbf{r})|}{n(\mathbf{r})^{7/6}}, \quad s(\mathbf{r}) = 0,16162 \frac{|\vec{\nabla} n(\mathbf{r})|}{n(\mathbf{r})^{4/3}}. \quad (2.29)$$

Então, a aproximação GGA é igual à LDA com um fator de correção F_{GGA} . Este fator depende da densidade e das funções $t(\mathbf{r})$ e $s(\mathbf{r})$, que tem a função de modelar efeitos de troca e correlação além da aproximação local.

As aproximações GGA podem ser obtidas por meio de primeiros princípios, em cuja construção se utiliza exclusivamente propriedades gerais do funcional XC e do gás homogêneo. Um

exemplo de parametrização muito utilizada é a parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [99], o qual cumpre exatamente algumas propriedades do funcional E_{XC} e do gás homogêneo, incluindo propriedades de resposta estática no limite de grandes comprimentos de onda.

Existem também aproximações não locais como os funcionais de Van Der Waals [100,101], nos quais se separa a contribuição de troca e correlação com a finalidade de calcular a correlação não local, devida a uma interação de grande alcance, usando diferentes aproximações no termo de troca.

2.5 Bases

Para a resolução das equações Kohn-Sham é indispensável escolher a forma que terão as funções de onda desconhecidas $\psi_i(\mathbf{r})$. Esta escolha dependerá do tipo de sistema. Por exemplo, para átomos soltos ou moléculas pequenas, as equações de Kohn-Sham podem ser reduzidas à equações diferenciais em uma dimensão. No entanto, para sistemas mais extensos serão utilizadas bases localizadas, ondas planas, ou rede no espaço real, sendo necessário diagonalizar o hamiltoniano, \mathcal{H}_{KS} .

O uso de ondas planas ou de orbitais localizados requer a resolução do problema no espaço recíproco, no qual se expande a função de onda desconhecida ψ_i em termos das funções de base conhecidas χ_j , como

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j c_{ij} \chi_j(\mathbf{r}). \quad (2.30)$$

A expansão em ondas planas das funções de onda Kohn-Sham é muito usada em sistemas simétricos, porque o seu desenvolvimento no espaço recíproco aproveita a periodicidade do cristal [102]. Para sistemas finitos, tais como átomos, moléculas ou aglomerados atômicos, as ondas planas são usadas em uma aproximação da supercélula. Com este método a supercélula dos sistemas finitos são suficientemente grandes para evitar interações entre células vizinhas. No entanto, é necessário um grande número de ondas planas quando a densidade eletrônica se concentra em uma pequena fração do volume total da supercélula.

A expansão em orbitais localizados, ou também chamados combinação de orbitais atômicos (LCAO), usa funções de base que reproduzem as características essenciais dos orbitais dentro das moléculas ou estruturas.

Por outro lado é possível resolver o problema no espaço real, onde as funções ψ são calculadas em uma rede no espaço real [103]. Esta forma se destaca por possuir um parâmetro de convergência que é o espaçamento da rede, além disso não são utilizadas supercélulas para sistemas periódicos sem condições de contorno periódicas ou de fronteira. Na sua implementação

se destaca sua simplicidade e intuitividade. Entretanto, não é um método variacional, ou seja, poderá haver uma energia ou outra dependente do espaçamento, o uso da rede quebra a simetria de translação e podem aparecer picos esporádicos no espectro. Em última análise, todos os problemas são devidos ao espaçamento da rede, sendo estes menores quanto menor for o espaçamento. Ao reduzir o espaçamento, o custo computacional aumenta. Então o procedimento consiste em ajustar o espaçamento de modo a alcançar resultados razoáveis.

2.6 Pseudopotenciais

Em sistemas nos quais há a presença de átomos com um número atômico Z grande, são produzidas oscilações fortes na função de onda dos elétrons de valência internos. Para descrever estas oscilações é necessário um grande número de ondas planas ou de orbitais localizados, o que dificulta o cálculo da energia total. Com a finalidade de solucionar este problema, geralmente é feita uma distinção entre elétrons de valência e elétrons do núcleo. Os elétrons do núcleo formam ligações fortes e não têm um papel significativo nas ligações entre os átomos, deste modo formam junto com o núcleo um conjunto quimicamente inerte. As propriedades das ligações são quase completamente devidas aos elétrons de valência, especialmente em metais e semicondutores. Isto faz com que uma forma de modelar o átomo seja separando as contribuições do núcleo iônico e dos elétrons de valência, Figura 2.3. Esta aproximação é realizada através dos chamados pseudopotenciais, os quais separam uma interação efetiva para todos os elétrons do núcleo iônico com os de valência.

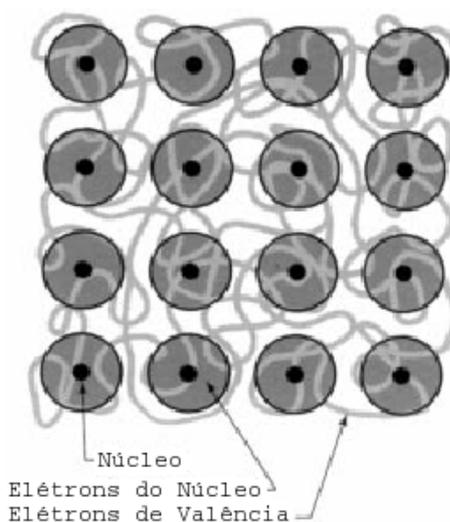


Figura 2.3 Modelo do pseudopotencial. Os núcleos e os elétrons ligados fortemente ao núcleo são tratados como quimicamente inertes. O modelo do pseudopotencial descreve somente os elétrons de valência, quimicamente ativos [104].

O uso de pseudopotenciais tem se expandido pela sua eficiência computacional sobretudo em sistemas extensos. Há várias configurações, entre as quais se destacam os pseudopotenciais empíricos [105], onde os parâmetros se ajustam à dados experimentais. Mas, os mais importantes são os pseudopotenciais *ab-initio*, nos quais as pseudofunções obtidas por cálculos exatos (*all-electron*) coincidem com as funções de onda de valência após uma determinada distância r como mostra a Figura 2.4. Este tipo de pseudopotencial conserva a norma [106], destacando os pseudopotenciais Troullier-Martins [107].

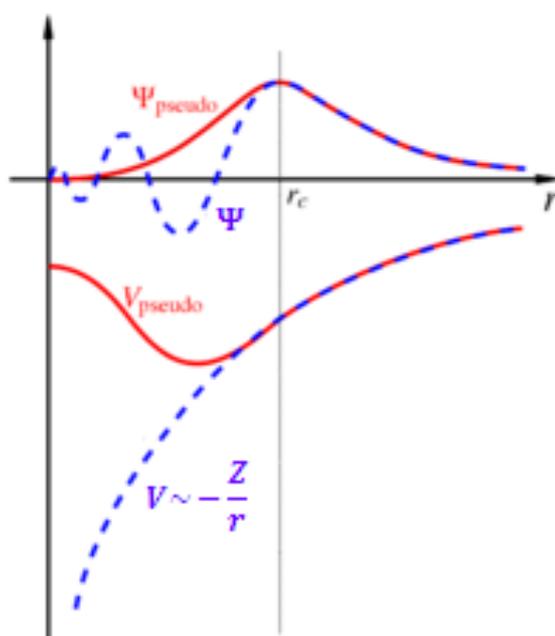


Figura 2.4 Ilustração esquemática de potenciais *all-electron* (linha azul pontilhada) e pseudopotenciais (linha vermelha) e suas funções de onda correspondentes [108].

2.7 SIESTA

O código SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) é um método totalmente autoconsistente baseado na combinação linear numérica de orbitais atômicos (NAO) [10]. Utiliza principalmente as aproximações LDA ou GGA para descrever o termo de troca-correlação, ainda que também possa usar aproximações não locais tipo Van Der Waals. As forças e as pressões são calculadas com eficiente precisão, permitindo a otimização das relações estruturais e simulações de dinâmica molecular. As características mais importantes são:

- **Funções base**

A implementação do crescimento linear $O(N)$ requer que tanto o hamiltoniano como as matrizes de sobreposição sejam pouco densas. Isto é conseguido através do uso de uma base de orbitais confinados, isto é, orbitais que sejam zero para distâncias maiores que um certo raio [109]. Esta base mantém estritamente o princípio variacional, desta forma, facilita uma convergência em relação ao raio de confinamento. Dentro deste raio, os orbitais atômicos da base são produtos de uma função numérica radial e de um harmônico esférico. Em geral, poderá haver alguns orbitais com a mesma dependência angular mas com diferente dependência radial, os quais são chamados convencionalmente de “multiple ξ ”. Estas bases podem ser escolhidas ajustando uma série de parâmetros com o arquivo de entrada. É possível gerar bases “single ξ ” (SZ) para simulações semiquânticas, e bases “double ξ ” polarizadas (DZP) que fornecem resultados de alta qualidade para a maioria dos sistemas.

- **Pseudopotenciais**

Principalmente no método SIESTA usa-se os pseudopotenciais derivados de primeiros princípios e que conservam sua norma [106]. O SIESTA faz a leitura em suas formas não locais a partir de alguns arquivos de dados que o usuário pode preencher à sua escolha. Geralmente é utilizada a parametrização de Troullier-Martins [107].

- **Implementação do hamiltoniano**

O hamiltoniano padrão Kohn-Sham dentro da aproximação do pseudopotencial não local pode ser escrito como

$$\mathcal{H} = T + \sum_I V_I^{KB} + \sum_I V_I^{NA}(\mathbf{r}) + \delta V^H(\mathbf{r}) + V^{XC}(\mathbf{r}), \quad (2.31)$$

onde o potencial de blindagem do “átomo neutro” (NA) $V_I^{NA} \equiv V_I^{local} + V_I^{atom}$ é zero até um determinado raio [109]. Este raio é o raio de corte após o qual os orbitais atômicos são zero. Os dois primeiros termos da equação 2.31 envolvem integrais entre dois centros, as quais são calculadas no espaço recíproco e são tabeladas em função da distância interatômica. Os três últimos termos envolvem potenciais que são calculados em uma rede tridimensional no espaço real. O número de pontos desta rede é controlado por uma energia de corte (E_{cut}), a qual será um parâmetro a ser levado em conta, que é definida como a máxima energia cinética das ondas planas que podem ser representadas na rede tridimensional.

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS E NANOFITAS $B_xC_yN_z$

3.1 Introdução

Materiais unidimensionais são promissores para serem usados como partes de dispositivos eletrônicos, e entre estes, os nanotubos de carbono (CNT) e as nanofitas de grafeno (GNR) ocupam um lugar especial. Foi mostrado através de estudos teóricos e experimentais, que os nanotubos de carbono possuem propriedades eletrônicas que dependem apenas do seu diâmetro e da sua quiralidade [110]. Estes sistemas podem ser metais ou semicondutores unidimensionais, dependendo da geometria do tubo [110]. A classificação dos nanotubos de única camada é baseada em dois índices quirais (n, m) , o qual dá a geometria do nanotubo. De acordo com a nomenclatura usual, nanotubos são ditos aquirais quando um dos índices é zero (zigzag) ou quando $n = m$ (armchair), enquanto todos os outros variantes são quirais. O nanotubo de carbono é condutor quando a diferença entre os índices quirais é um múltiplo de 3: $n - m = 3q$, onde q é um inteiro [110].

Nanotubos semicondutores são de interesse na fabricação de dispositivos eletrônicos e nanotubos metálicos são os protótipos de fios moleculares mecanicamente robustos. Entretanto, o desenvolvimento de técnicas experimentais para sintetizar precisamente os nanotubos de carbono com helicidade e propriedades eletrônicas uniformes, continua a ser um desafio o que impõe limitações quando o assunto é a aplicação tecnológica destas nanoestruturas. Estudos teóricos [111] e experimentais [112–114] têm mostrado que é possível modificar as propriedades eletrônicas dos nanotubos pela substituição de alguns átomos de carbono por heteroátomos [115]. Uma vez que a incorporação desses heteroátomos pode alterar a estrutura [116, 117], a reatividade química [118], e as propriedades mecânicas [119] dos nanotubos, é possível controlar as propriedades dos nanotubos.

Já as nanofitas de grafeno zigzag (ZGNR) e as nanofitas de grafeno armchair (AGNR) possuem um gap que decresce com o aumento da largura da fita [3, 4, 53, 59]. Este comportamento é observado para AGNRs quando a largura da fita é classificada em três categorias, de outro modo, o comportamento do gap sem considerar a divisão em famílias, oscila em função da lar-

gura da fita [53, 59]. Nanofitas de nitreto de boro (BNNRs) também foram sintetizadas [72], mas anteriormente, cálculos realizados por primeiros princípios [74] mostraram que as fitas zigzag (ZBNNR), possuem um gap de energia que decresce com o crescimento da largura da fita, enquanto as armchair (ABNNR) apresentam uma oscilação do gap com a largura.

Assim como ocorre com os nanotubos a presença de impurezas também altera as propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno. Isto leva a uma maneira sutil de controlar a energia do gap de uma dada fita pela mudança e controle da concentração do dopante. Juntamente com a concentração de dopante, sua distribuição e arranjo afetam a característica eletrônica da estrutura dopada [120]. Foi mostrado que, quando os dopantes (em sistemas de carbono) são boro (B) ou nitrogênio (N), eles “preferem” formar ilhas para maximizar a estabilidade da estrutura [6, 8].

Contrário às primeiras ideias, a condução em compostos $B_xC_yN_z$ não é apenas devido à concentração dos átomos de carbono, tendo também uma forte dependência do arranjo atômico dos dopantes na estrutura [8, 9]. Trabalhos prévios têm mostrado que alguns compostos, tendo uma maior concentração de carbono, apresentaram um maior gap de energia quando comparado a outros com menos carbono e diferentes distribuições de BN [7].

Neste trabalho iremos realizar um estudo sistemático em nanotubos e nanofitas $B_xC_yN_z$. Para os nanotubos serão feitos dois procedimentos: No primeiro faremos um estudo com nanotubos de carbono, adicionando ao nanotubo um anel de BN até chegar a quantidade de dez anéis de BN. Por último, consideraremos o nanotubo de BN para efeito de comparação. No segundo procedimento tomaremos nove nanotubos de carbono zigzag e sete nanotubos de carbono armchair, com um anel de BN em cada nanotubo. Será analisada a estabilidade estrutural em função do número de anéis de BN (do diâmetro do nanotubo) no primeiro (segundo) caso. Também analisaremos a estrutura eletrônica de cada sistema.

Para as nanofitas, o estudo será realizado tendo como estruturas iniciais as camadas estudadas em [9] e gerando nanofitas zigzag e armchair através da saturação das ligações da borda com átomos de hidrogênio (H). A partir disso, iremos investigar a estabilidade estrutural e as propriedades eletrônicas da nanofita mais estável, do ponto de vista energético, como função da largura da fita e do número de ilhas na estrutura. Além disso verificaremos a existência de propriedades magnéticas.

3.2 Nanotubos $B_xC_yN_z$ - parte I

Realizamos um estudo com nanotubos de carbono zigzag (10,0) e armchair (6,6), adicionando ao nanotubo um anel de BN por escolha de forma a maximizar a distância entre anéis vizinhos, até chegar a quantidade de 10 anéis de BN, como pode se visto nas Figuras 3.1 e 3.2. Tais nanotubos possuem diâmetros de valores próximos, o nanotubo zigzag (10,0) possui diâmetro igual $7,83 \text{ \AA}$ e o nanotubo armchair (6,6) possui $8,32 \text{ \AA}$ de diâmetro, ou seja, menos de $0,5 \text{ \AA}$ de diferença entre um e outro. Ambas células unitárias possuem 240 átomos, sendo que a zigzag possui $25,56 \text{ \AA}$ de comprimento e a armchair possui $24,60 \text{ \AA}$. O propósito principal é verificar a relação entre as propriedades dos tubos com o aumento do número de anéis de BN.

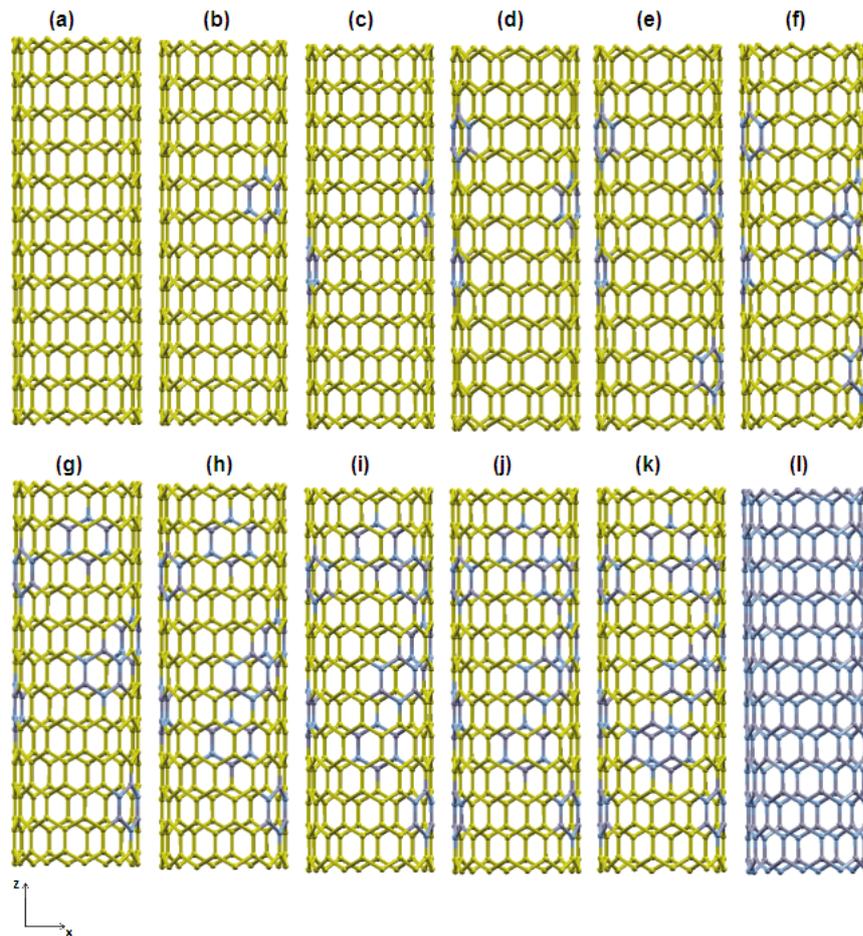


Figura 3.1 Ilustração dos nanotubos zigzag (10,0). De (a) a (k) temos nanotubos de carbono com 0 a 10 anéis de BN. Em (l) temos o nanotubo de BN (10,0).

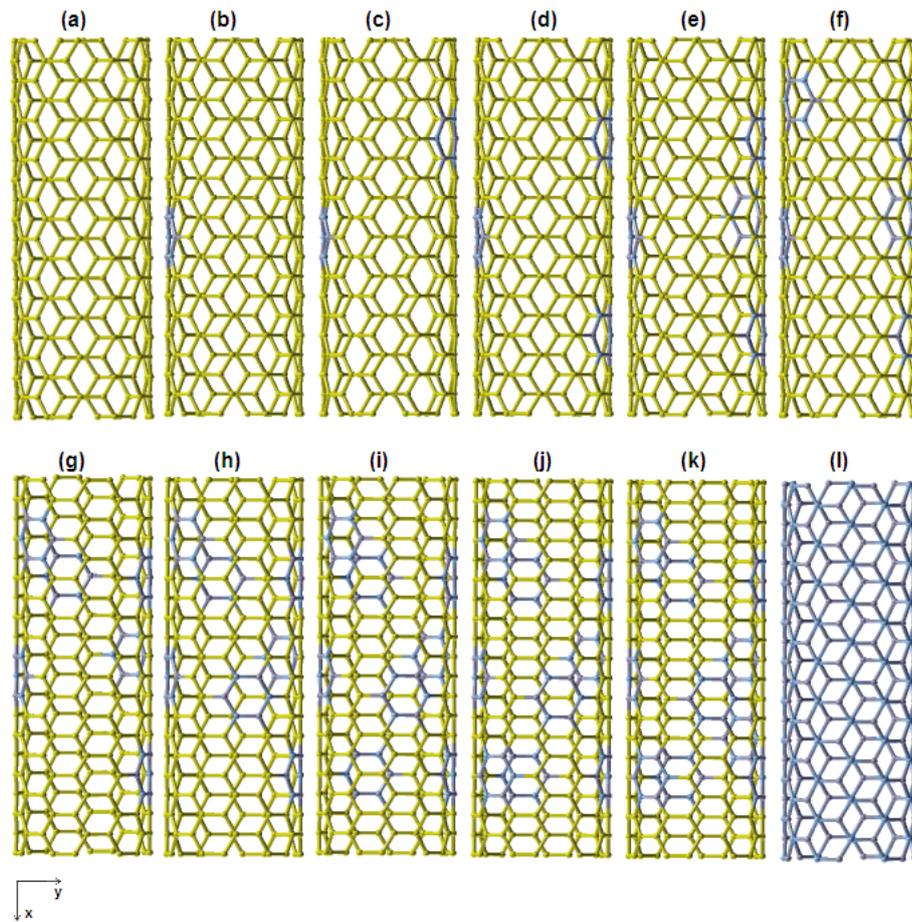


Figura 3.2 Ilustração dos nanotubos armchair (6,6). De (a) a (k) temos nanotubos de carbono com 0 a 10 anéis de BN. Em (l) temos o nanotubo de BN (10,0).

3.2.1 Estabilidade

A fim de abordar a estabilidade relativa dos nanotubos zigzag e armchair em função do número de anéis de BN, apresentamos o cálculo teórico dos potenciais químicos que são μ_{CC} e μ_{BN} para os pares CC e BN, respectivamente. Para o caso de estruturas BCN, a energia de referência é feita para o limite completamente segregado e a energia do sistema pode ser entendida como a mistura das fases C e BN. O potencial químico para o B e o N estão ligados pela condição de equilíbrio termodinâmico:

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

onde $\mu_{BN} = -350,18$ eV é o potencial químico para um par BN em uma monocamada infinita. Similarmente, o potencial químico $\mu_{CC} = -309,72$ eV para um par CC em uma camada de grafeno infinita é dado por:

$$\mu_C + \mu_C = \mu_{CC}. \quad (3.2)$$

A energia de formação do tubo com anéis de BN, pode ser escrita como

$$E_{form} = \frac{E_T - n_{CC}\mu_{CC} - n_{BN}\mu_{BN}}{n_{atomo}} \quad (3.3)$$

onde E_T é a energia total do tubo, n_{atomo} é o número total de átomos, E_{form} , é a energia de formação do tubo, e os números multiplicando os potenciais químicos estão relacionados com o número de pares CC e BN nas estruturas. A energia de formação de cada nanotubo está contida na Tabela 3.1.

Podemos ver através da Figura 3.3 que a energia de formação cresce linearmente com o aumento do número de anéis. Isto confirma o que já foi constatado em outros trabalhos [9, 89, 121], que o aumento de ligações C-B e C-N, tornam as estruturas mais energéticas. A energia de formação para o tubo de BN, é de aproximadamente 0,084 eV/átomo para o tubo zigzag e 0,077 eV/átomo para o tubo armchair, o que corresponde a uma energia de formação menor do que para o tubo inteiramente de carbono. Diante disto, podemos inferir que se continuarmos adicionando anéis de BN, chegará a um ponto em que se formarão ilhas de BN, o que diminuirá o número de ligações C-B e C-N e portanto a energia de formação começará a diminuir.

3.2.2 Estrutura eletrônica

Fizemos uma análise da estrutura eletrônica dos nanotubos. Nas Figuras 3.4 e 3.5 temos as bandas de energia e as respectivas densidades de estados (DOS) de cada nanotubo. Na Figura 3.6 podemos ver o comportamento do gap em função do aumento do número de anéis de BN, onde o gap de cada nanotubo pode ser visto através da Tabela 3.1. O nanotubo de carbono

Tabela 3.1 Energias de formação (E_{form}) e gap (E_g) referente às estruturas ilustradas nas Figuras 3.1 e 3.2.

N° de anéis	Zigzag		Armchair	
	E_{form} (eV/átomo)	E_g (eV)	E_{form} (eV/átomo)	E_g (eV)
0	0,13	0,62	0,12	0,00
1	0,14	0,53	0,13	0,06
2	0,15	0,45	0,15	0,13
3	0,17	0,40	0,16	0,06
4	0,18	0,33	0,17	0,01
5	0,19	0,38	0,18	0,07
6	0,20	0,27	0,19	0,01
7	0,22	0,25	0,21	0,04
8	0,23	0,20	0,22	0,09
9	0,24	0,27	0,23	0,13
10	0,25	0,30	0,24	0,08

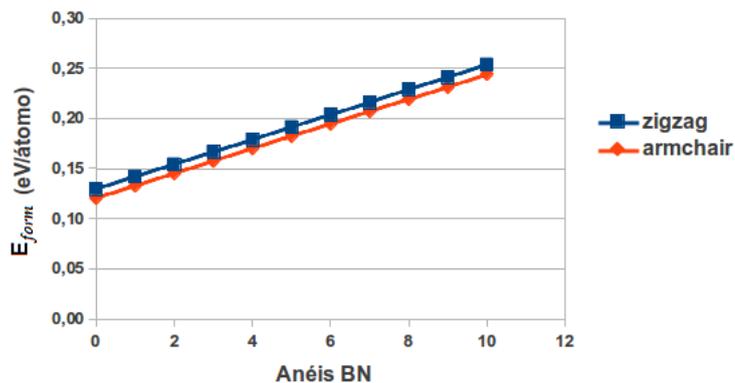


Figura 3.3 Energia de formação por átomo do tubo em função do número de anéis de BN.

zigzag (10,0) é um semicondutor, Figura 3.4 (a), mas à medida que o número de anéis aumenta, o gap diminui, ocorrendo um desvio crescente quando há cinco anéis de BN, voltando a crescer novamente acima de oito anéis. Assim como foi constatado por outros pesquisadores [7], este comportamento contradiz a ideia de que o gap iria aumentar monotonicamente com o aumento da concentração de BN, neste caso chega a acontecer o inverso. O nanotubo armchair (6,6) estudado é metálico, mas à medida que os anéis de BN são adicionados o gap oscila, atingindo um valor não muito maior do que 0,1 eV.

3.3 Nanotubos $B_xC_yN_z$ - parte II

Realizamos um estudo em tubos de carbono zigzag e armchair com um anel de BN em cada nanotubo, conforme ilustrado nas Figuras 3.7 e 3.8. Para os nanotubos zigzag consideramos nove estruturas, do (6,0) ao (14,0), e para os nanotubos armchair consideramos sete estruturas, do (4,4) ao (10,10). As informações sobre o número de átomos e o diâmetro correspondente a cada nanotubo está contida na Tabela 3.2. Nosso intuito principal é verificar as relações entre as propriedades dos tubos de carbono com o diâmetro, quando dopados substitucionalmente com um anel de BN.

Tabela 3.2 Informações sobre os tubos correspondentes às Figuras 3.7 e 3.8.

Zigzag			Armchair		
Tubos	Nº de átomos	Diâmetro (Å)	Tubos	Nº de átomos	Diâmetro (Å)
(6,0)	120	4,70	(4,4)	144	5,42
(7,0)	140	5,48	(5,5)	180	6,78
(8,0)	160	6,26	(6,6)	216	8,14
(9,0)	180	7,05	(7,7)	252	9,49
(10,0)	200	7,83	(8,8)	288	10,85
(11,0)	220	8,61	(9,9)	324	12,20
(12,0)	240	9,39	(10,10)	360	13,56
(13,0)	260	10,18	—	—	—
(14,0)	280	10,96	—	—	—

3.3.1 Estabilidade

A fim de abordar a estabilidade relativa dos nanotubos zigzag e armchair em função do diâmetro, apresentamos o cálculo teórico dos potenciais químicos que são μ_{CC} e μ_{BN} para o

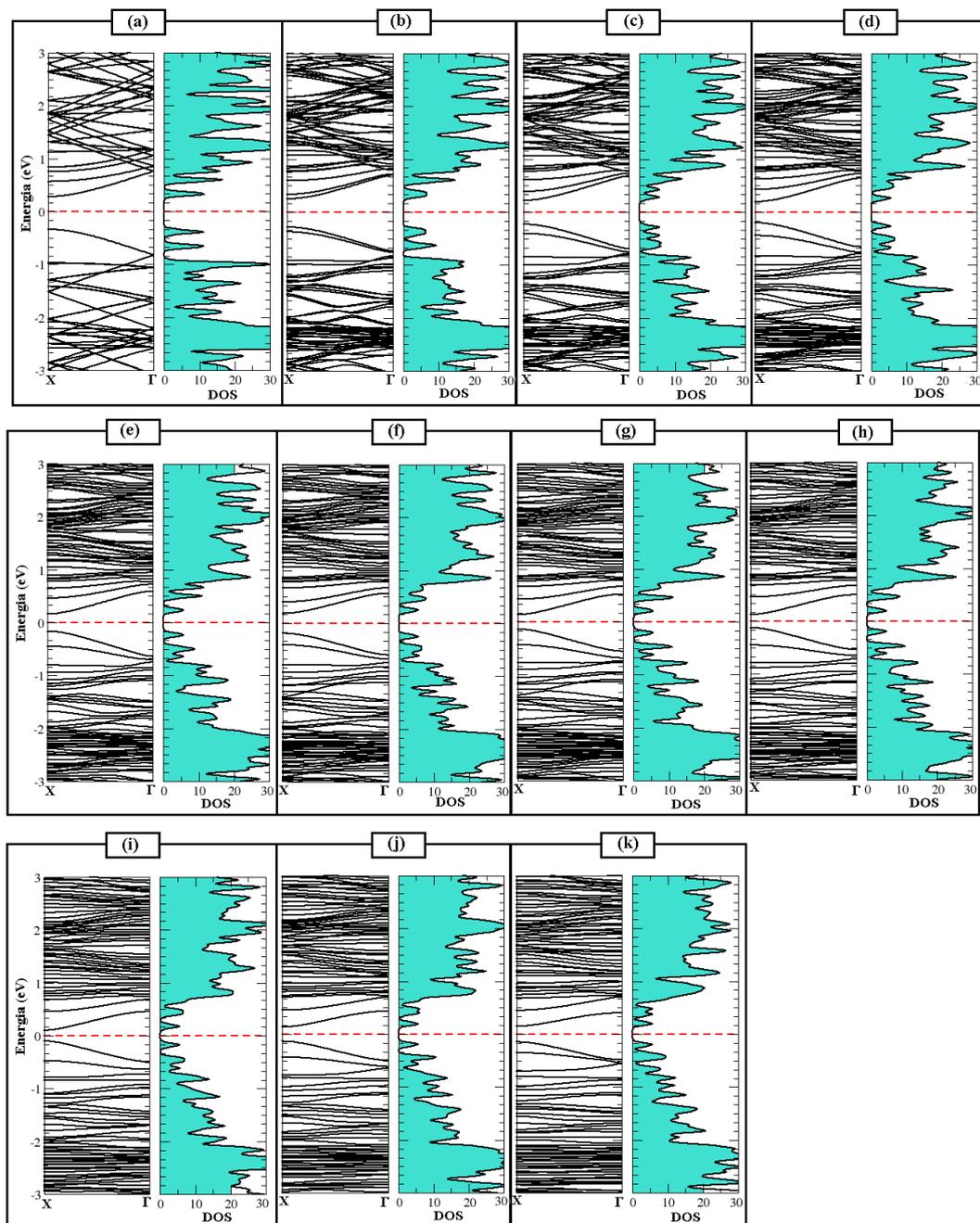


Figura 3.4 Bandas de energia e respectivas densidades de estado correspondentes aos nanotubos zigzag representados na Figura 3.1. A linha vermelha tracejada corresponde à energia de Fermi (E_F) e os valores das energias estão da forma $(E - E_F)$.

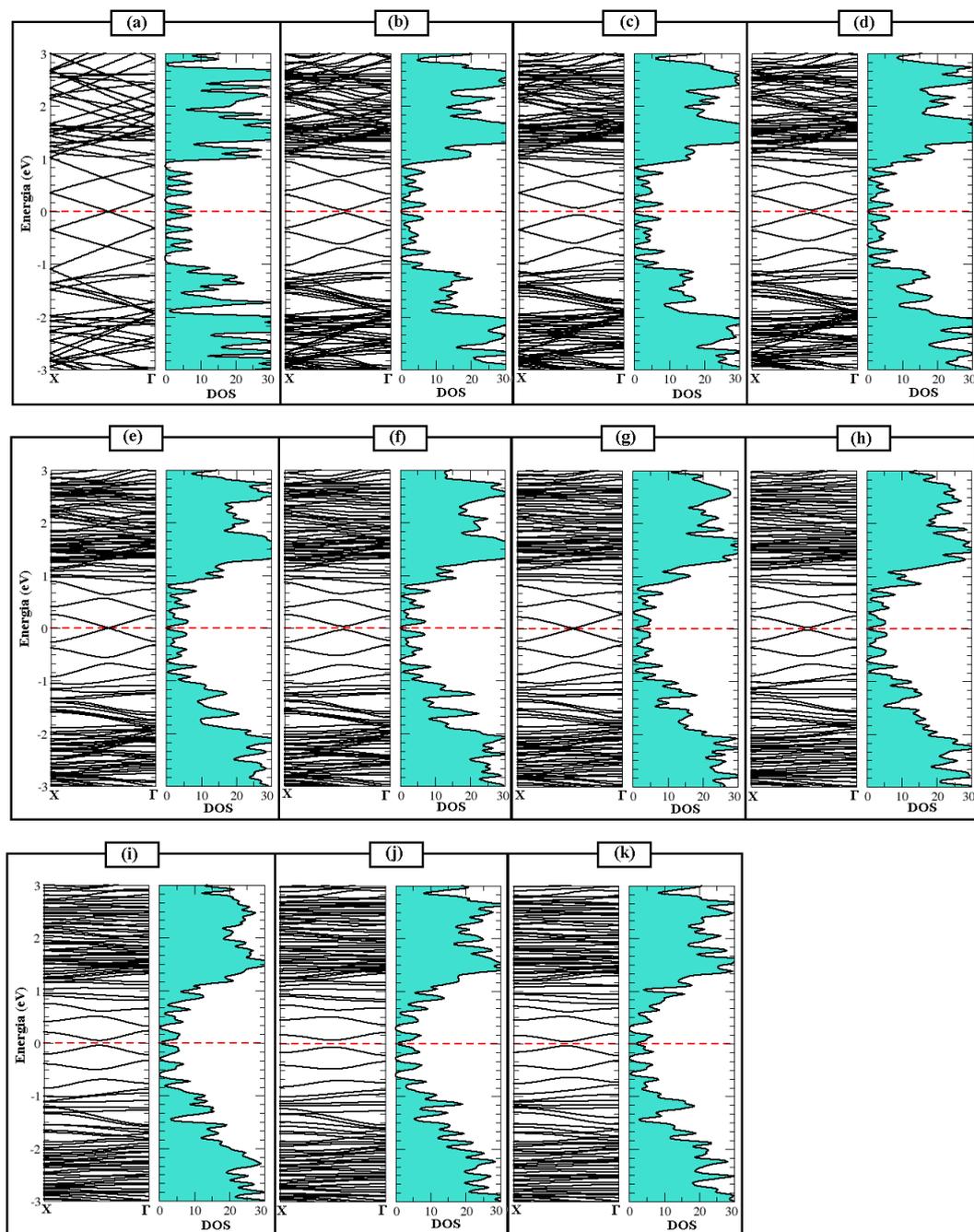


Figura 3.5 Bandas de energia e respectivas densidades de estado correspondentes aos nanotubos armchair representados na Figura 3.2. A linha vermelha tracejada corresponde à energia de Fermi (E_F) e os valores das energias estão da forma $(E - E_F)$.

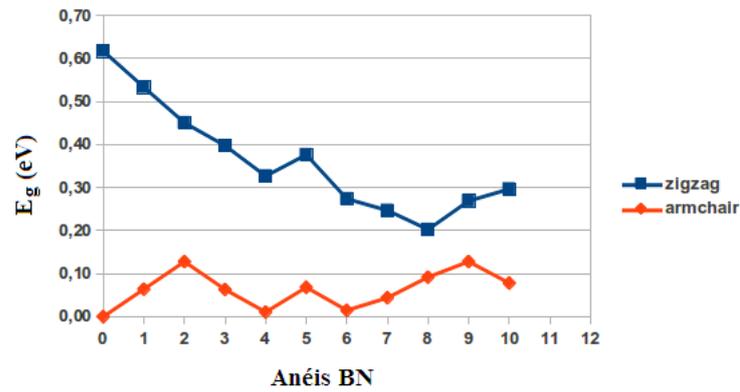


Figura 3.6 Gap de energia (E_g), dos nanotubos como função do número de anéis.

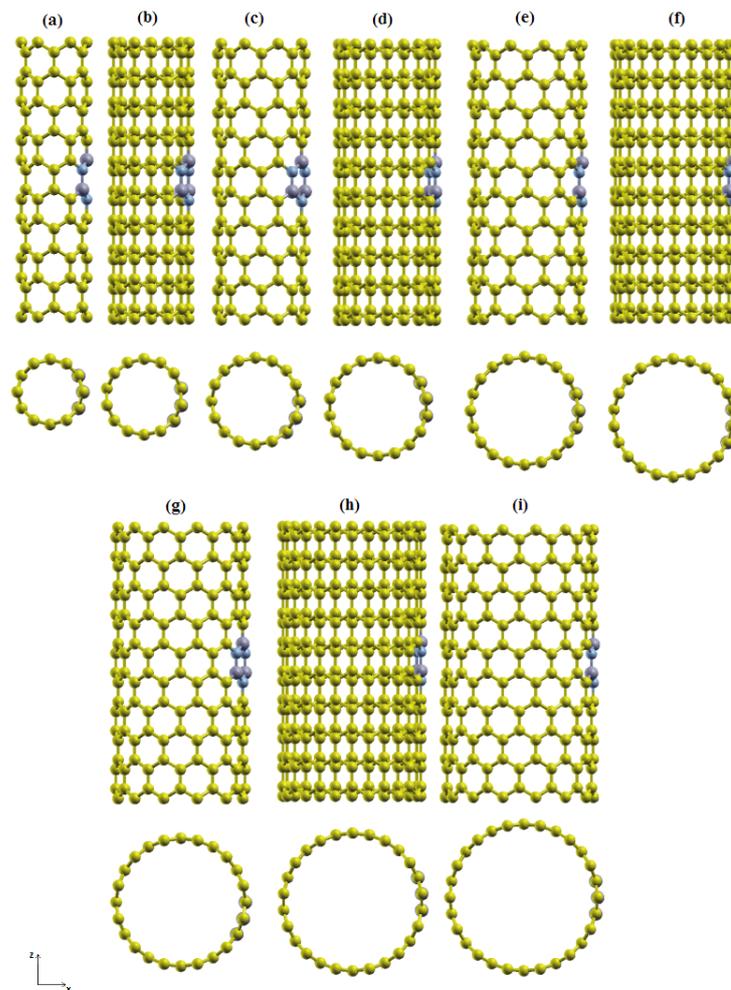


Figura 3.7 Ilustração dos nanotubos de carbono zigzag: (a) (6,0), (b) (7,0), (c) (8,0), (d) (9,0), (e) (10,0), (f) (11,0), (g) (12,0), (h) (13,0) e (i) (14,0). Cada nanotubo possui um anel de BN.

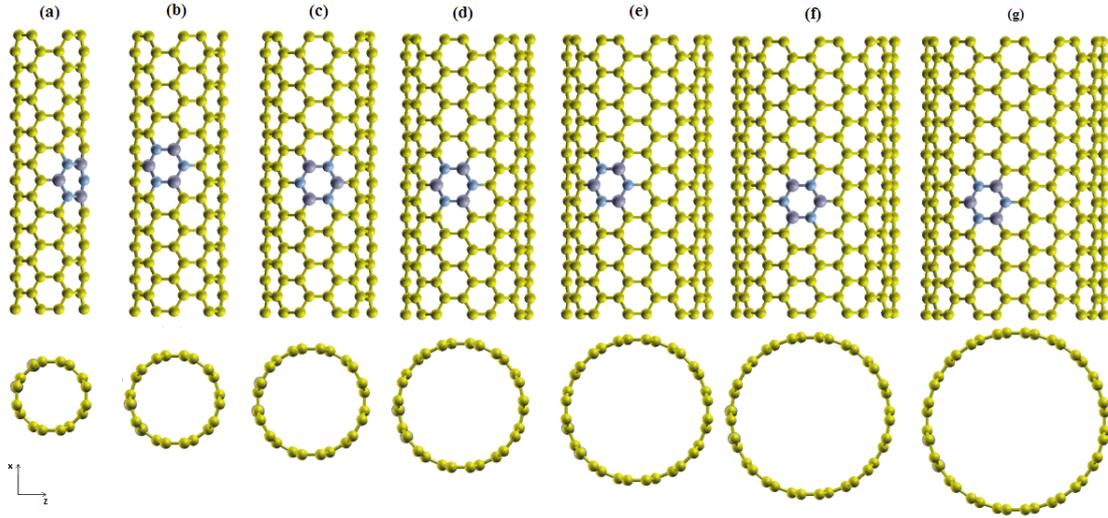


Figura 3.8 Ilustração dos nanotubos de carbono armchair do (a) (4,4), (b) (5,5), (c) (6,6), (d) (7,7), (e) (8,8), (f) (9,9) e (g) (10,10). Cada nanotubo possui um anel de BN.

pares CC e BN, respectivamente. Para o caso de estruturas BCN, a energia de referência é feita para o limite completamente segregado e a energia do sistema pode ser entendida como a mistura das fases C e BN. O potencial químico para o B e o N estão ligados pela condição de equilíbrio termodinâmico:

$$\mu_B + \mu_N = \mu_{BN}, \quad (3.4)$$

onde $\mu_{BN} = -350,18$ eV é o potencial químico para um par BN em uma monocamada infinita. Similarmente, o potencial químico $\mu_{CC} = -309,72$ eV para um par CC em uma camada de grafeno infinita é dado por:

$$\mu_C + \mu_C = \mu_{CC}. \quad (3.5)$$

A energia de formação do tubo com um anel de BN, pode ser escrita como

$$E_{form} = \frac{E_T - n_{CC}\mu_{CC} - n_{BN}\mu_{BN}}{n_{atomo}} \quad (3.6)$$

onde E_T é a energia total do tubo, n_{atomo} é o número total de átomos, E_{form} , é a energia de formação do tubo, e os números multiplicando os potenciais químicos estão relacionados com o número de pares CC e BN nas estruturas. Na Tabela 3.3 podemos ver a energia de formação calculada para cada nanotubo.

Através dos resultados obtidos por cálculos de primeiros princípios, construímos o gráfico com a energia de formação para os nove tubos zigzag e os sete tubos armchair, em função do diâmetro, como podemos ver através da Figura 3.9.

Tabela 3.3 Energias de formação (E_{form}) e gap (E_g) referente às estruturas ilustradas nas Figuras 3.7 e 3.8.

Tubos	Zigzag		Tubos	Armchair	
	E_{form} (eV/átomo)	E_g (eV)		E_{form} (eV/átomo)	E_g (eV)
(6,0)	0,37	0,00	(4,4)	0,29	0,11
(7,0)	0,28	0,07	(5,5)	0,19	0,08
(8,0)	0,22	0,57	(6,6)	0,13	0,07
(9,0)	0,18	0,12	(7,7)	0,10	0,06
(10,0)	0,14	0,52	(8,8)	0,08	0,04
(11,0)	0,12	0,89	(9,9)	0,06	0,08
(12,0)	0,10	0,11	(10,10)	0,05	0,03
(13,0)	0,09	0,41	—	—	—
(14,0)	0,08	0,73	—	—	—

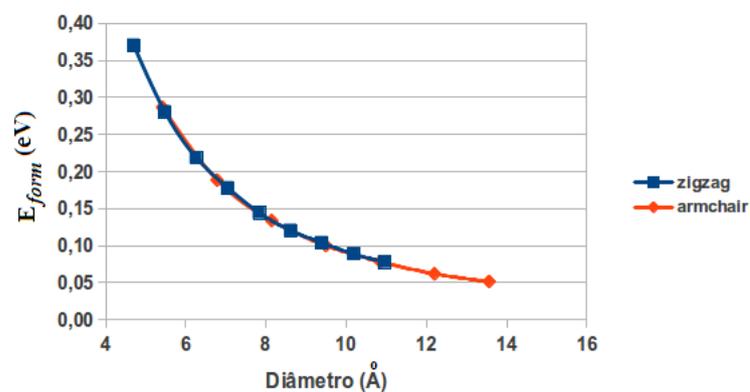


Figura 3.9 Energia de formação por átomo em função do diâmetro do tubo.

Tabela 3.4 Dados das curvas traçadas no gráfico da Figura 3.9, onde em cada caso é obedecida a relação aD^b .

	Zigzag	Armchair
a	6,40	6,80
b	-1,84	-1,87

Analisando o gráfico, observamos que a energia de formação diminui quando o diâmetro aumenta, este comportamento se assemelha com o que já foi encontrado em estudos anteriores [85]. Traçamos uma curva para o conjunto de pontos correspondentes à energia de formação de cada estrutura, a fim de verificar a relação que rege seu comportamento encontramos que é obedecida a relação aD^b , onde D corresponde ao diâmetro do tubo. As informações de a e b correspondentes a cada configuração estão contidas na Tabela 3.4. Para a configuração zigzag a curva decai com 1,84, já a armchair tem um decaimento de 1,87. Este comportamento pode ser explicado com o fato de que quando o diâmetro do nanotubo aumenta, a curvatura do tubo se torna cada vez mais suave, diminuindo assim a energia de formação.

3.3.2 Estrutura eletrônica

Fizemos uma análise da estrutura eletrônica dos nanotubos. Nas Figuras 3.10 e 3.11 temos as bandas de energia e as respectivas densidades de estados (DOS) de cada nanotubo. Na Tabela 3.3 temos o valor do gap para cada nanotubo, e na Figura 3.12 podemos ver o comportamento do gap em função do aumento do diâmetro. Os nanotubos de carbono zigzag (6,0), (9,0) e (12,0) são metálicos, já os demais são semicondutores. Diante dos gráficos de bandas de energia da Figura 3.10 e do gap em função do diâmetro da Figura 3.12, podemos ver que a substituição de um anel de carbono por um anel de BN pode interferir no comportamento eletrônico do sistema. Com exceção da estrutura (6,0) que continua sendo condutora, as demais são semicondutoras com um gap que oscila com o aumento do diâmetro, o qual chega a um valor próximo de 1 eV. Os nanotubos de carbono armchair são todos metálicos, mas com a presença de um anel de BN todos se tornam semicondutores com um gap de no máximo 0,1 eV, como podemos ver através das Figuras 3.11 e 3.12 .

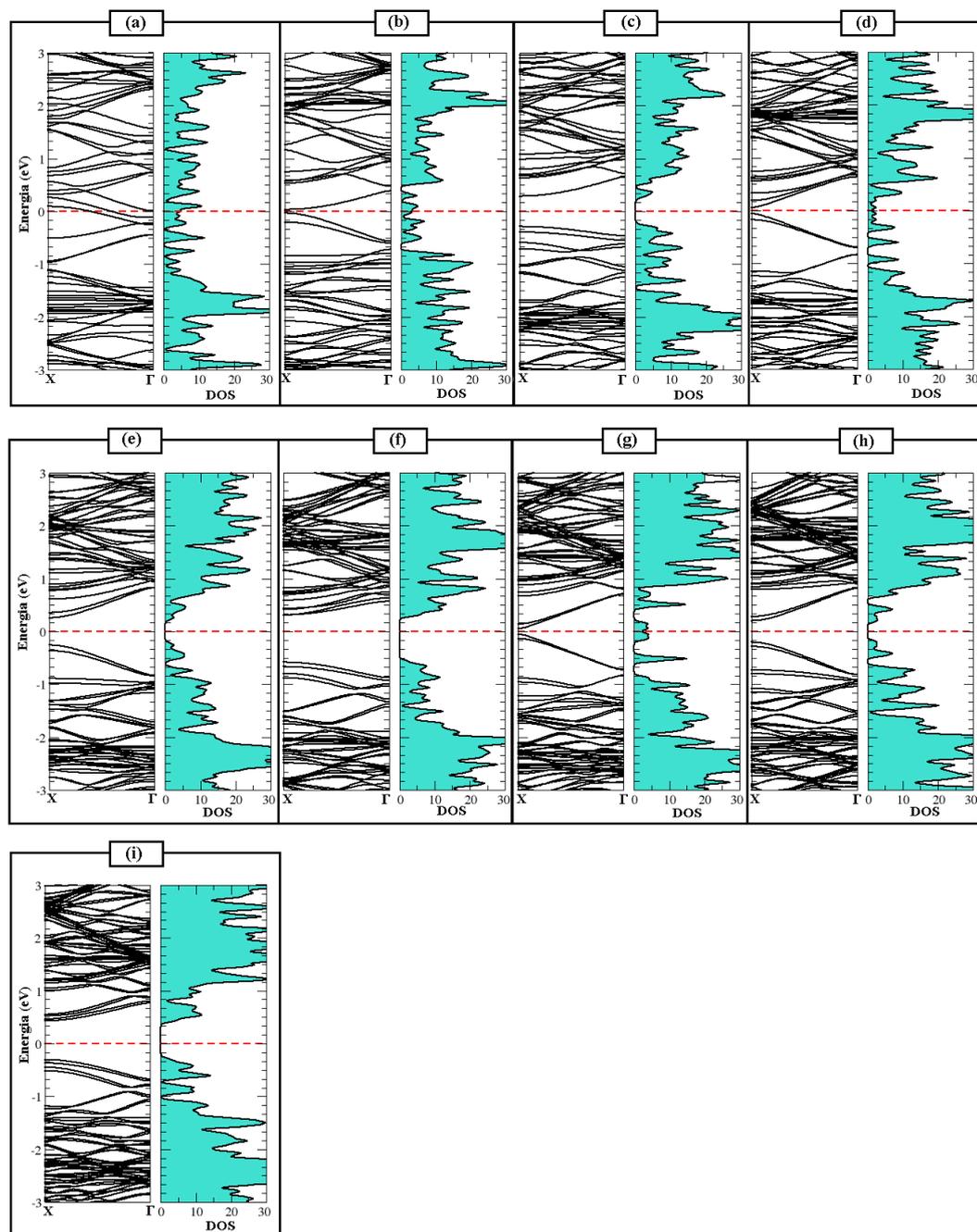


Figura 3.10 Bandas de energia e respectivas densidades de estado correspondentes aos nanotubos zigzag representados na Figura 3.7. A linha vermelha tracejada corresponde à energia de Fermi (E_F) e os valores das energias estão da forma $(E - E_F)$.

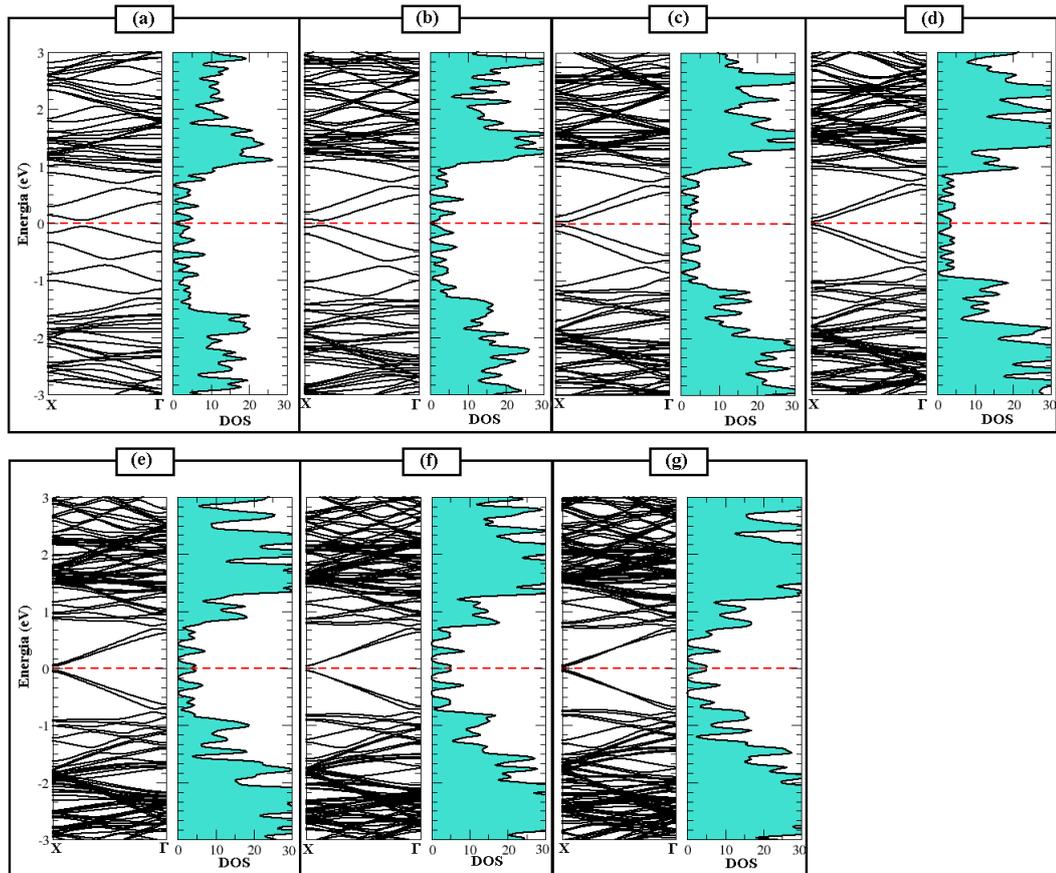


Figura 3.11 Bandas de energia e respectivas densidades de estado correspondentes aos nanotubos armchair representados na Figura 3.8. A linha vermelha tracejada corresponde à energia de Fermi (E_F) e os valores das energias estão da forma $(E - E_F)$.

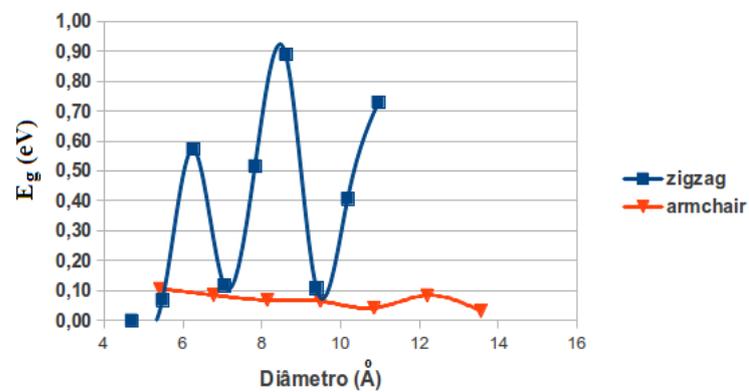


Figura 3.12 Gap de energia (E_g) dos nanotubos como função do diâmetro do tubo.

3.4 Nanofitas $B_xC_yN_z$

Realizamos um estudo teórico de nanofitas $B_xC_yN_z$, mais especificamente, BCN , BC_2N , e $B_3N_3C_2$ com duas diferentes orientações, a zigzag e a armchair, [?]. Na Figura 3.13 a), b), c), e d) podemos ver quatro diferentes configurações para as estruturas zigzag BC_2N ($Z-BC_2N$): em a) temos a C-ilha, que é o carbono rodeado por átomos de B e N; b) BN-ilha, onde temos B e N formando um cluster com átomos de carbono em volta; c) linhas intercaladas de BN e C, perpendiculares à direção da largura; e d) duas linhas consecutivas de BN e C. Nas Figuras 3.13 e) e f) temos duas fitas $Z-BCN$ com diferenças estruturais mínimas relativas ao padrão de ligação dos átomos. Finalmente, nas Figuras 3.13 g) e h) temos duas possibilidades de configuração para as fitas $Z-B_3N_3C_2$. É válido ressaltar que a saturação das bordas é feita com átomos de H e que esta saturação define a quiralidade da fita, por exemplo, na Figura 3.13, temos H ligados aos átomos nas bordas zigzag. Desta maneira, estes sistemas são classificados como zigzag. Os cálculos foram realizados para a mesma configuração (mostrado na Figura 3.14) com a mudança na quiralidade, isto é, os átomos de H foram ligados às bordas armchair, gerando fitas armchair $B_xC_yN_z$ ($A-B_xC_yN_z$).

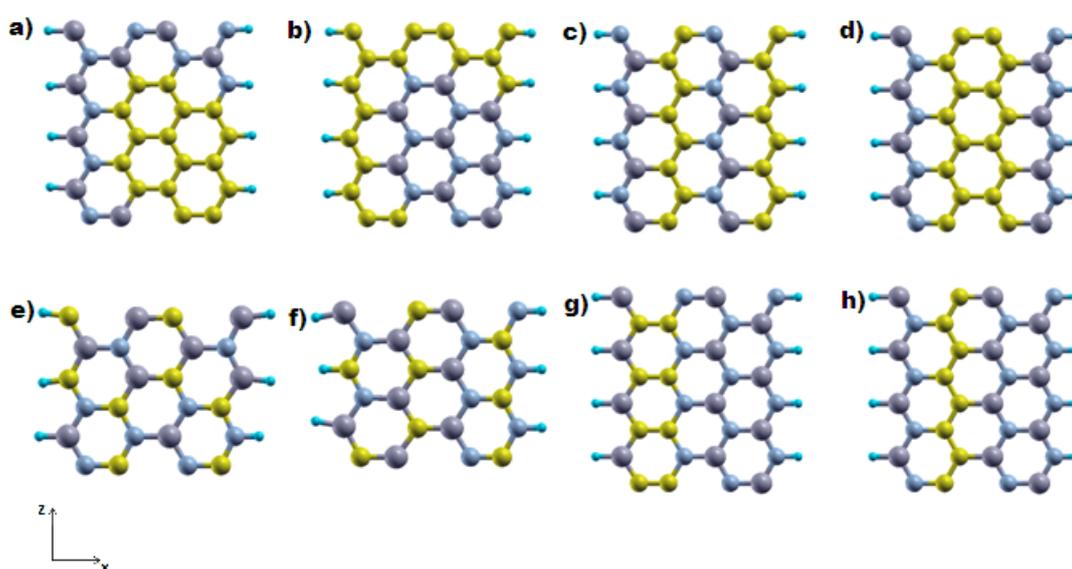


Figura 3.13 Ilustração das nanofitas zigzag $B_xC_yN_z$. De a) a d) temos diferentes configurações das células unitárias das fitas mais estreitas BC_2N , compostas por 32 átomos (16 C (amarelo) + 8 B (cinza) + 8 N (azul)). Em a) e b) temos as configurações das ilhas de C e BN, respectivamente. Em e) e f) temos as fitas BCN , enquanto em g) e h) temos duas diferentes estruturas $B_3N_3C_2$.

Também realizamos um estudo teórico de nanofitas BC_2N (ver Figuras 3.15 e 3.16) já que esta configuração mostrou ser a mais estável entre as fitas e também entre as monocamadas [9].

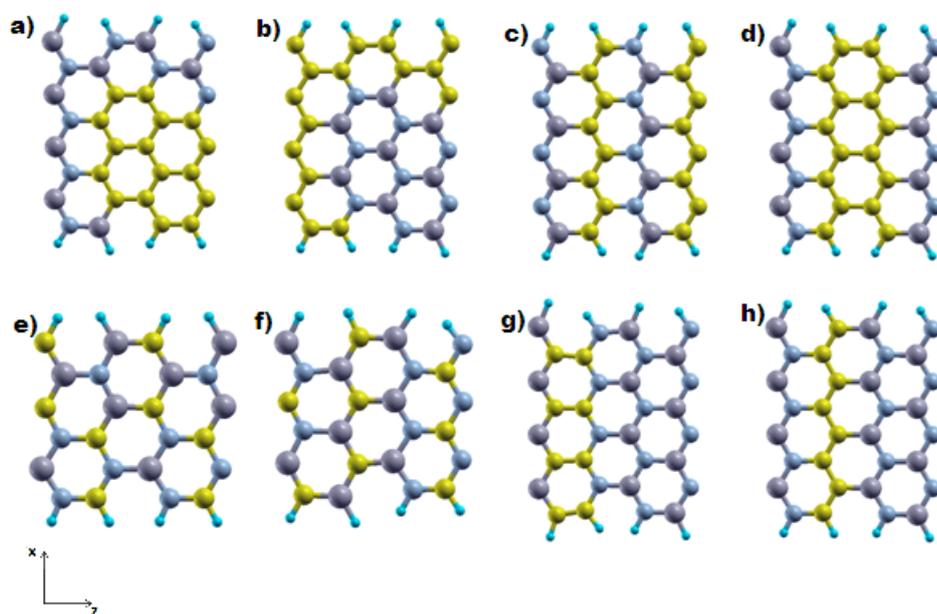


Figura 3.14 Ilustração das nanofitas armchair $B_xC_yN_z$. De a) a d) temos diferentes configurações das células unitárias das fitas mais estreitas BC_2N , compostas por 32 átomos (16 C (amarelo) + 8 B (cinza) + 8 N (azul)). Em a) e b) temos as configurações das ilhas de C e BN, respectivamente. Em e) e f) temos as fitas BCN , enquanto em g) e h) temos duas diferentes estruturas $B_3N_3C_2$. Os átomos de hidrogênio são representados pelas esferas azul turquesa.

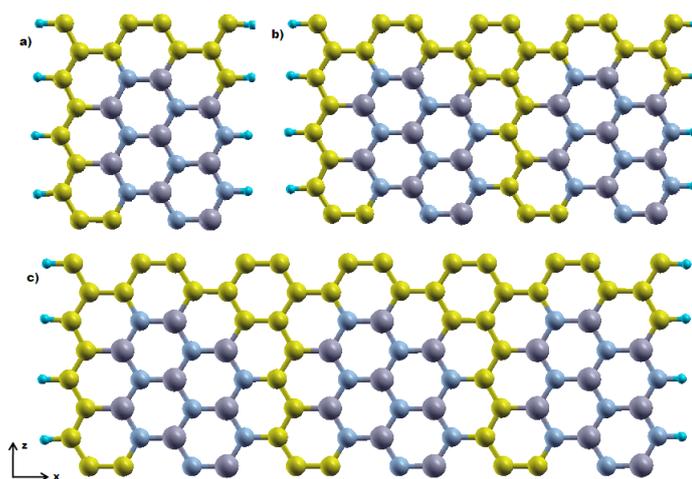


Figura 3.15 Ilustração das nanofitas zigzag BC_2N estudadas: a) A célula unitária, da fita, mais estreita, composta por 32 átomos (16 C (amarelo) + 8 B (cinza) + 8 N (azul)), b) e c) a duplicação e a triplicação (ao longo do eixo x) de a). Todas as ligações faltantes nas bordas das fitas são saturadas com átomos de H (azul turquesa). Na parte de baixo do lado esquerdo da figura temos a representação dos eixos x e z.

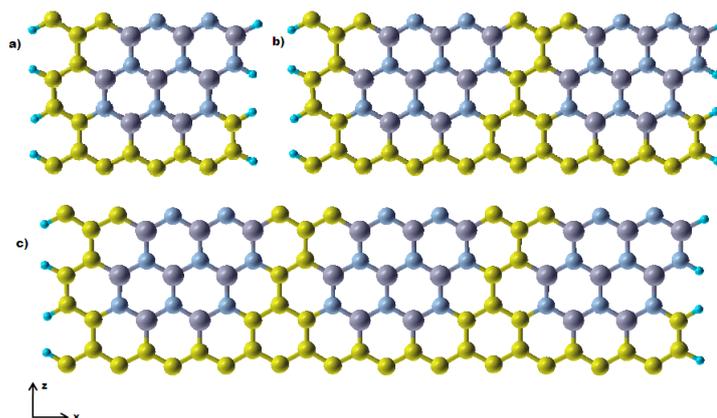


Figura 3.16 Ilustração das nanofitas armchair BC_2N estudadas: a) A célula unitária, da fita, mais estreita, composta por 32 átomos (16 C (amarelo) + 8 B (cinza) + 8 N (azul)), b) e c) a duplicação e a triplicação (ao longo do eixo x) de a). Todas as ligações faltantes nas bordas das fitas são saturadas com átomos de H (azul turquesa).

Na Figura 3.15 podemos ver as fitas $Z-BC_2N$, onde os átomos de B e N formam um pequeno cluster rodeado por átomos de C em uma configuração de ilha. Na Figura 3.15 a) temos a fita mais estreita como célula unitária que é composta por 16 átomos de C mais 16 átomos de BN (8 B e 8 N). Esta célula é replicada ao longo do eixo z, gerando a fita.

Nas Figuras 3.15 b) e c) temos a célula unitária (Figura 3.15 a)) duplicada e triplicada (ao longo do eixo x), respectivamente. Estas são então replicadas ao longo da direção do eixo z para gerar as respectivas fitas. Nas Figuras 3.16 a), b), e c) temos as fitas $A-BC_2N$. As estruturas mostradas na Figura 3.16 a) são praticamente as mesmas que as da Figura 3.15 a), exceto por estarem rotacionadas por 90° . As ligações saturadas com átomos de H, dependendo do lado das estruturas, definem a fita entre zigzag e armchair. As fitas nas Figuras 3.16 b) e c) são a duplicação e a triplicação das da Figura 3.16 a) (ao longo do eixo-x), respectivamente. Estas, por sua vez, são replicadas ao longo do eixo z para gerarem as fitas armchair.

3.4.1 Estabilidade

A fim de abordar a estabilidade relativa de várias estruturas (fitas e monocamadas) $B_xC_yN_z$, apresentamos o cálculo teórico dos potenciais químicos que são μ_N , μ_B , e μ_C para o nitrogênio, o boro e o carbono, respectivamente. Para o caso de estruturas BCN, a energia de referência é feita para o limite completamente segregado e a energia do sistema pode ser entendida como a mistura das fases C e BN. O potencial químico para o B e o N estão ligados pela condição de equilíbrio termodinâmico:

$$\mu_B + \mu_N = \mu_{BN}, \quad (3.7)$$

onde $\mu_{BN} = -350,18$ eV é o potencial químico para um par BN em uma monocamada infinita. Similarmente, o potencial químico $\mu_{CC} = -309,72$ eV para um par CC em uma camada de grafeno infinita é dado por:

$$\mu_C + \mu_C = \mu_{CC}. \quad (3.8)$$

Ao utilizar o potencial químico para a molécula N_2 , que é utilizado como material de partida no método de deposição a vapor químico (CVD) na síntese de vários compostos BN, podemos definir $\mu_N = -270,15$ eV [122]. Além disso, podemos escrever os potenciais químicos do boro como $\mu_B = -80,76$ eV, para um ambiente de rico em N ou $-77,22$ eV para um rico em B [9, 122, 123]. Onde o primeiro (último) valor foi usado nos cálculos da energia de formação para a fita NC_3 (BC_3).

Para os sistemas estudados neste trabalho escrevemos as energias de formação de acordo com as expressões:

$$E_{form}^{BC_2N} = \frac{E_T - 8(\mu_{BN} + \mu_{CC})}{n_{atomo}}, \quad (3.9)$$

$$E_{form}^{BCN} = \frac{E_T - 4(2\mu_{BN} + \mu_{CC})}{n_{atomo}}, \quad (3.10)$$

$$E_{form}^{B_3N_3C_2} = \frac{E_T - (12\mu_{BN} + 4\mu_{CC})}{n_{atomo}}, \quad (3.11)$$

$$E_{form}^{BC_3} = \frac{E_T - 8\mu_B - 12\mu_{CC}}{n_{atomo}}, \quad (3.12)$$

$$E_{form}^{NC_3} = \frac{E_T - 8\mu_N - 12\mu_{CC}}{n_{atomo}}, \quad (3.13)$$

onde E_T é a energia total da monocamada $B_xC_yN_z$, n_{atomo} é o número total de átomos, E_{form}^{BCN} , $E_{form}^{BC_2N}$, e $E_{form}^{B_3N_3C_2}$ são as energias de formação para as monocamadas BC_2N , BCN e $B_3N_3C_2$, e os números multiplicando os potenciais químicos estão relacionados com o número de pares CC e BN nas estruturas [9].

Finalmente, a fim de levar em conta a contribuição do hidrogênio, precisamos incluir os potenciais químicos $\mu_{HB} = -14,76$ eV (ambiente rico em N), $\mu_{HB} = -15,69$ eV (ambiente rico em B), $\mu_{HN} = -16,16$ eV, e $\mu_{HC} = -15,71$ eV. O número de ligações HB, HN, e HC, multiplicado pelos respectivos potenciais químicos, são então adicionados às equações 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13 (quando aplicável) de modo a obter as energias de formação das nanofitas, as quais são mostradas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 Energias de formação (E_{form}) e gap (E_g) para as nanofitas $B_xC_yN_z$ zigzag e armchair estudadas. Na terceira coluna maior temos, por comparação, as energias de formação e o gap das camadas com estequiometrias idênticas às das fitas.

Estrutura	Zigzag		Armchair		Monocamada	
	E_{form} (eV/átomo)	E_g (eV)	E_{form} (eV/átomo)	E_g (eV)	E_{form} (eV/átomo)	E_g (eV)
a) BC_2N	0,09	1,57	0,10	1,52	0,15	1,37
b) BC_2N	0,17	0,07	0,12	0,69	0,16	0,96
c) BC_2N	0,20	0,05	0,22	0,79	0,22	1,57
d) BC_2N	0,12	0,50	0,13	1,00	0,14	1,07
e) BCN	0,40	0,00	0,53	0,30	0,55	0,00
f) BCN	0,59	0,00	0,45	0,60	0,68	0,00
g) $B_3N_3C_2$	0,25	2,10	0,18	2,95	0,29	2,45
h) $B_3N_3C_2$	0,10	1,66	0,11	1,57	0,12	1,69
i) BC_3	0,29	0,00	0,30	0,00	1,03	0,00
j) NC_3	0,17	0,00	0,15	0,00	0,19	0,00

Os resultados para as estruturas BC_2N mostram que os valores da energia de formação são maiores para as fitas em c) e os menores são para as fitas em a), independentemente da quiralidade da fita e que, entre estes sistemas, a configuração da estrutura zigzag é ligeiramente favorecida em relação à armchair com exceção da estrutura b) . Observando as Figuras 3.13 e 3.14, e a Tabela 3.6 podemos notar que há uma diferença no número de ligações BH, NH e CH quando comparamos as fitas zigzag e armchair e quando comparamos as estruturas com as mesmas estequiometrias e arranjos diferentes.

Na Figura 3.13 podemos ver que as fitas zigzag BC_2N possuem oito átomos de H e que o arranjo de cada fita determina o número de ligações BH, NH e CH. A estrutura a) apresenta 4 ligações BH, 2 NH, e 2 CH, enquanto b), c) e d) mostram 2 ligações NH e 6 CH, 4 NH e 4 CH, e 4 NH e 4 BH, respectivamente. O mesmo pode ser visto nas fitas e) e f), onde temos 3 BH, 1 NH, e 2 CH para a primeira e 2 BH, 3 NH, e 1 CH para a última. Por outro lado, as fitas g) e h) $B_3N_3C_2$ apresentam o mesmo número de ligações BH e NH (quatro) e não há ligações CH.

Na Figura 3.14, as fitas armchair BC_2N , BCN e), e $B_3N_3C_2$ apresentam o mesmo número de ligações BH e NH em cada fita, o que não ocorre para a estrutura BCN f), que tem 3 ligações BH e 2 NH. Estas diferenças no número de ligações BH, NH, e CH estão refletidas nas energias de formação mostradas na Tabela 3.5.

Podemos associar a variação na energia de formação a três parâmetros: (i) a configuração ou arranjo destes átomos (ilhas ou linhas), (ii) a proporção entre os átomos de B, N e C (ou pares BN e CC), e (iii) o tipo de ligação da saturação (BH, NH e CH). Já foi visto, a partir de trabalhos anteriores, que a segregação aumenta a estabilidade de nanoestruturas $B_xC_yN_z$ [89, 121]. Neste sentido, assumiremos que isto é verdade e analisaremos a estabilidade das fitas de acordo com

Tabela 3.6 Número de ligações BH, NH, e CH para as nanofitas zigzag e armchair estudadas.

Estrutura	Zigzag			Armchair		
	BH	NH	CH	BH	NH	CH
a) BC_2N	4	2	2	3	3	2
b) BC_2N	0	2	6	1	1	6
c) BC_2N	0	4	4	2	2	4
d) BC_2N	4	4	0	2	2	4
e) BCN	3	1	2	2	2	4
f) BCN	2	3	1	3	2	3
g) $B_3N_3C_2$	4	4	0	3	3	2
h) $B_3N_3C_2$	4	4	0	3	3	2
i) BC_3	0	0	8	2	0	6
j) NC_3	0	0	8	0	2	6

os itens (ii) e (iii).

Comparando as fitas BC_2N temos o mesmo número de átomos de B, N, e C e, portanto, as diferenças na energia podem ser atribuídas unicamente à disposição e coordenação do H. Para esses sistemas podemos observar na Tabela 3.5 que a fita a) é a mais estável, seguido de perto pela fita d), e a ordem de estabilidade é quase exatamente a mesma que a obtida para as monocamadas de BC_2N com a mesma configuração, como pode ser visto na Tabela 3.5. Estes resultados são simples de explicar quando se observa o número de ligações BH, NH, e CH de cada sistema na Tabela 3.6 e os valores de μ_{BH} , μ_{NH} , e μ_{CH} : quanto maior o número de ligações BH menor a energia de formação e, na falta destas, a ligação mais favorável é a CH. Também é interessante notar que as energias de formação aqui obtidas são semelhantes às obtidas por Manna et al. quando foi estudado nanodomínios de BN em camadas de grafeno [8].

Observando as estruturas zigzag BCN (Tabela 3.5), podemos ver que já havia uma diferença de energia entre as camadas e) e f) e que esta diferença é maior com a saturação H com uma vantagem maior para a estrutura e), a qual possui mais ligações BH e CH do que f). A situação se inverte, entretanto, quando observamos as fitas armchair BCN onde o sistema f), com uma ligação BH a mais, o mesmo número de ligações NH, e uma ligação CH a menos é mais estável do que a e). Continuando com a análise, podemos ver que a energia das fitas $B_3N_3C_2$ é determinada apenas pelo arranjo atômico, uma vez que as estruturas apresentam exatamente o mesmo número de ligações BH, NH, e CH. Podemos ver que o padrão de energia é exatamente o mesmo quando comparamos camadas e fitas.

Por fim, temos os resultados para BC_3 e NC_3 , onde qualquer comparação deve ser realizada com cuidado, uma vez que temos diferentes composições atômicas, orientações e saturações. No entanto, pode-se ver que, em geral, a NC_3 é a mais estável, onde há uma pequena diferença na energia independente do arranjo (para as fitas), e uma grande diferença de energia, quando

comparamos as camadas e as fitas BC_3 .

Uma outra análise que pode ser feita é mostrada na Figura 3.17, onde podemos ver a relação entre a energia de formação das fitas BC_2N e: a) o número de ilhas BN e C; b) a largura da fita. Pode ser facilmente visto que, com o crescimento do número de ilhas/largura da fita, há um pequeno decréscimo na energia de formação das fitas zigzag enquanto há um acréscimo para as armchair. Resultados anteriores têm mostrado que a estabilidade de fitas BC_2N é proporcional à sua largura [124]. Em nossos cálculos este comportamento foi observado apenas para fitas zigzag (em um pequeno grau), enquanto para sistemas armchair houve um acréscimo na energia com o acréscimo da largura da fita (ver Figura 3.17). Entretanto, nossos resultados são semelhantes ao obtido para camadas $B_xC_yN_z$ com ilhas de BN [6], onde foi visto que o acréscimo do número de ilhas BN causam um acréscimo na energia de formação e que isto é devido ao acréscimo do número de interfaces B-C e N-C na camada.

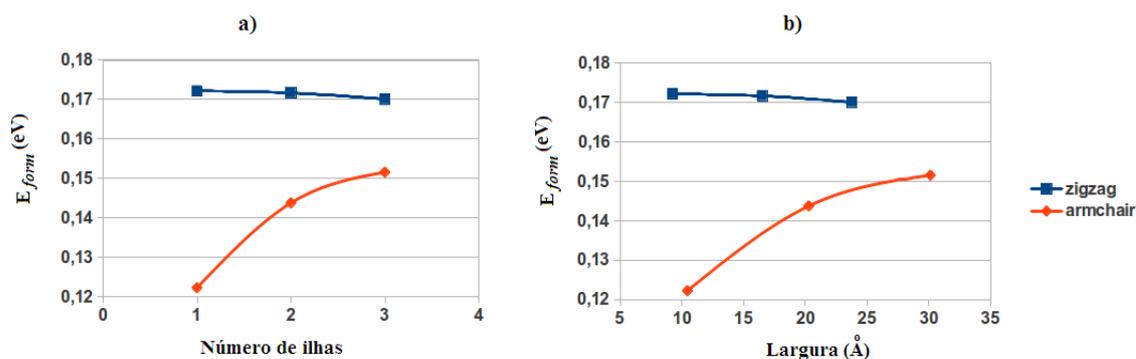


Figura 3.17 Energia de formação (E_{form}), de nanofitas BC_2N como função: a) do número de ilhas BN e C e b) da largura da fita (em Angstrom).

3.4.2 Estrutura eletrônica

As bandas de energia e correspondentes densidades de estados (DOS) das fitas zigzag e armchair, ilustradas nas Figuras 3.13 e 3.14, podem ser vistos através das Figuras 3.18 e 3.19, respectivamente. Os gap das energias para todas as estruturas estudadas podem ser observados na Tabela 3.5. Primeiramente, pode ser notado que os diferentes arranjos dos átomos com a mesma estequiometria e quiralidade levam a diferentes comportamentos (como um exemplo podemos comparar os sistemas Z- BC_2N a) e c)). Em segundo, esta variedade eletrônica é aumentada quando comparamos diferentes quiralidades e mesmo arranjo, que é o caso das fitas BC_2N Z- e A- b), c), e d).

De agora em diante, iremos focar estritamente nas fitas BC_2N b) (zigzag e armchair), uma vez que estas estruturas podem ser vistas como um caso das camadas recentemente sintetiza-

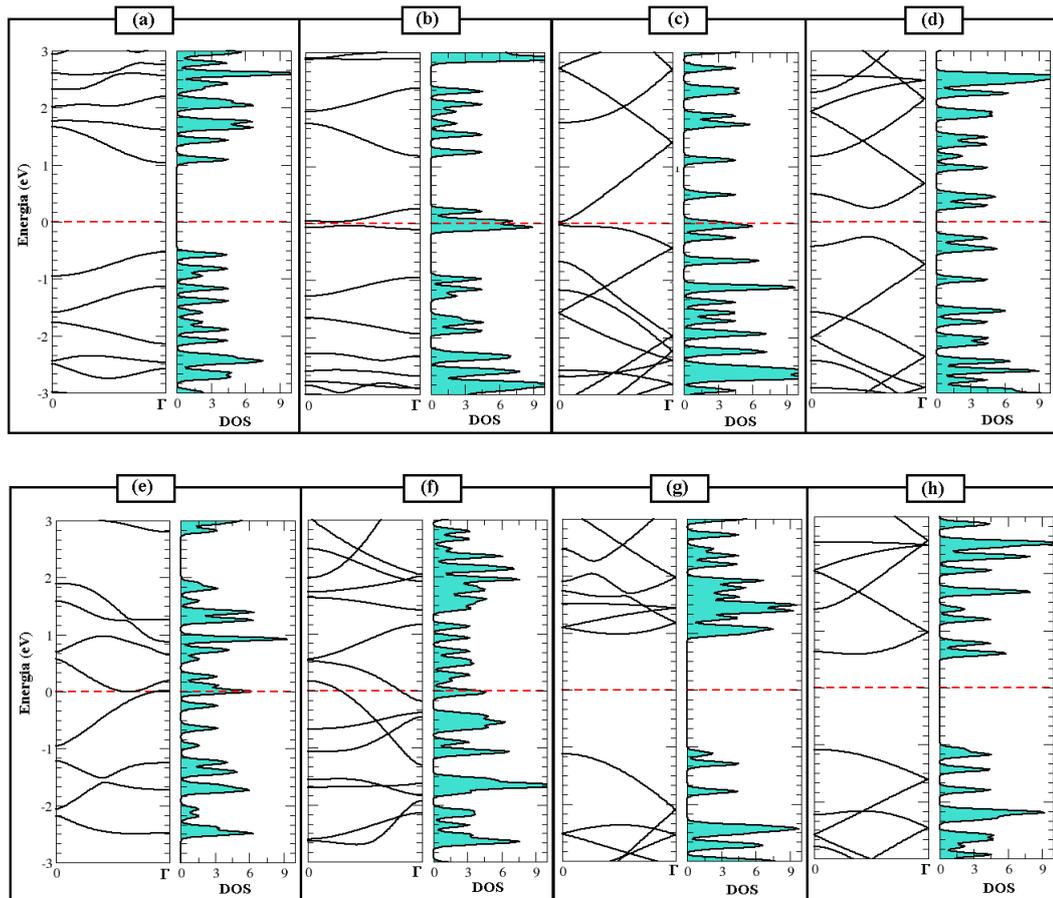


Figura 3.18 Bandas de energia e respectivas densidades de estado correspondentes às nanofitas zigzag representadas na Figura 3.13. A linha vermelha tracejada corresponde à energia de Fermi (E_F) e os valores das energias estão da forma $(E - E_F)$.

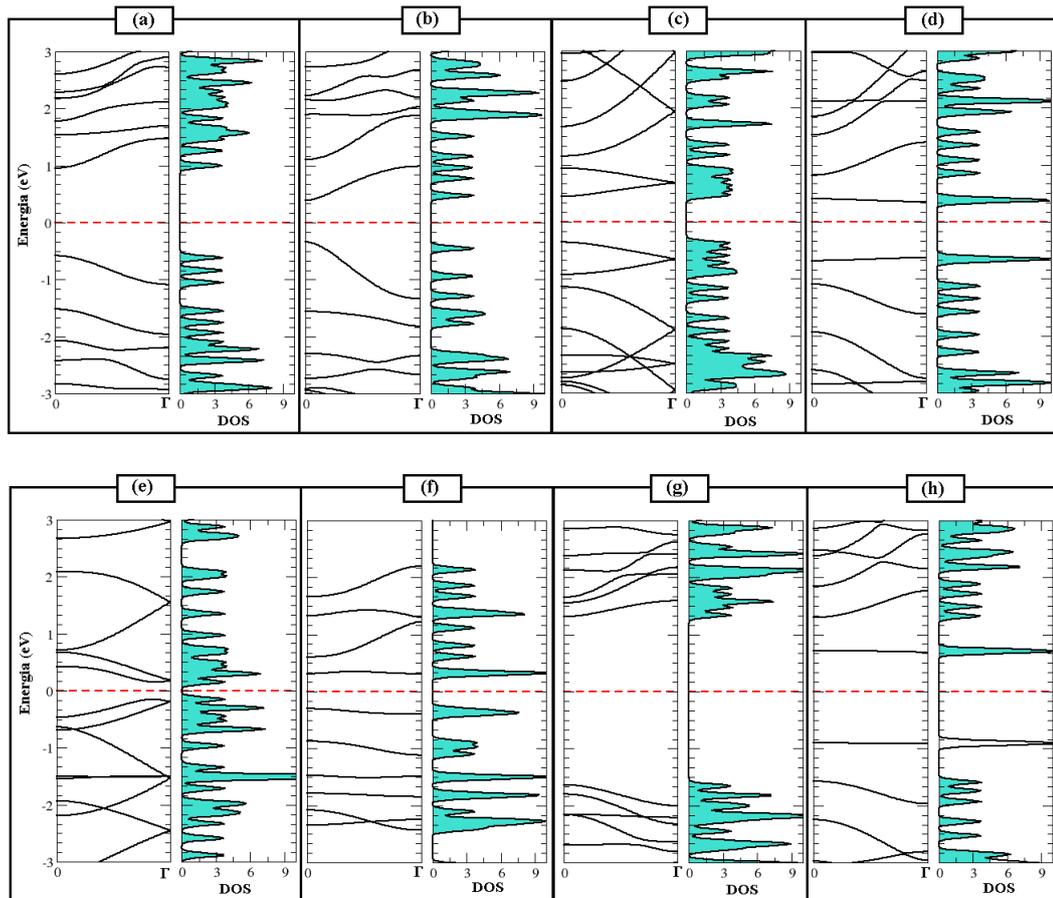


Figura 3.19 Bandas de energia e respectivas densidades de estado correspondentes às nanofitas armchair representadas na Figura 3.14. A linha vermelha tracejada corresponde à energia de Fermi (E_F) e os valores das energias estão da forma $(E - E_F)$.

das de BCN [6] e também, como uma sugestão de configuração da camada de BCN , com um nanodomínio de BN [8]. Na Figura 3.20 podemos ver a estrutura de bandas e a DOS para as nanofitas BC_2N b) estudadas. Podemos observar que os sistemas zigzag apresentam níveis de energia localizados na energia de Fermi (E_f) e que, a banda de valência (condução) se move para cima (baixo), na energia, quando a largura da fita é aumentada, reduzindo o gap de energia

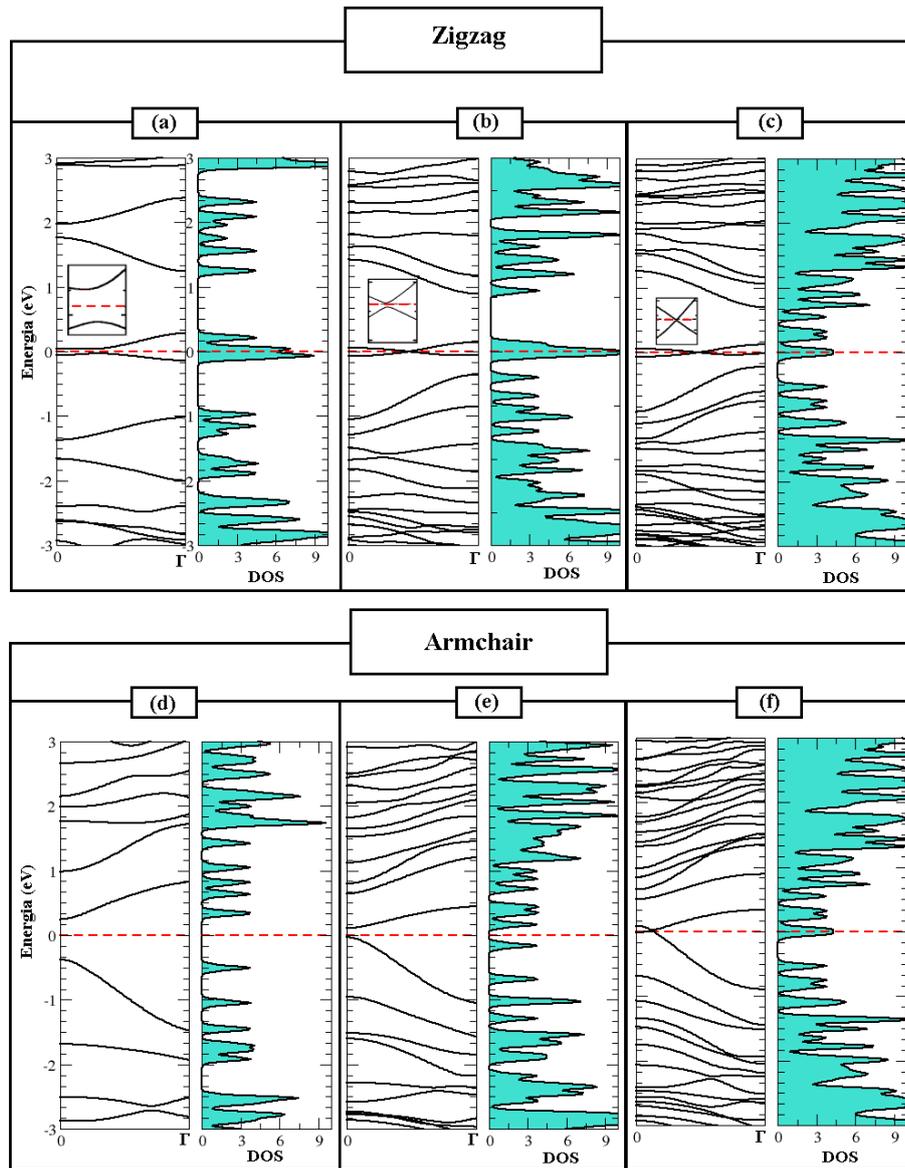


Figura 3.20 Estrutura de bandas e densidades de estado das nanofitas zigzag e armchair BC_2N b) estudadas (ver Figuras 3.13 e 3.14): a) e d) das células unitárias (u.c.) das fitas mais estreitas, b) e e), e c) e f) da duplicação e da triplicação de a) e d) ao longo do eixo x, respectivamente. A linha vermelha tracejada corresponde à energia de Fermi (E_F) e os valores das energias estão da forma $(E - E_F)$.

para estas estruturas com a formação do ponto de Dirac (ver inserção nas Figuras 3.20 a), b), e c)), em concordância com trabalhos anteriores [93]. Como mostra a Figura 3.21, os estados do

mais alto orbital ocupado para a fita zigzag mais estreita e para as fitas armchair com uma, duas e três células unitárias, estão localizados nos átomos de carbono da borda que possui carbono e nitrogênio para a fita zigzag, ou carbono, boro e nitrogênio para a fita armchair, enquanto os estados do mais baixo orbital desocupado estão localizados nos átomos de carbono da borda onde possui apenas carbono. Este comportamento não é observado quando a largura da fita zigzag é aumentada. Para duas e três células unitárias o mais alto orbital ocupado e os orbitais do fundo da banda de condução estão localizadas nos átomos de carbono das duas bordas zigzag.

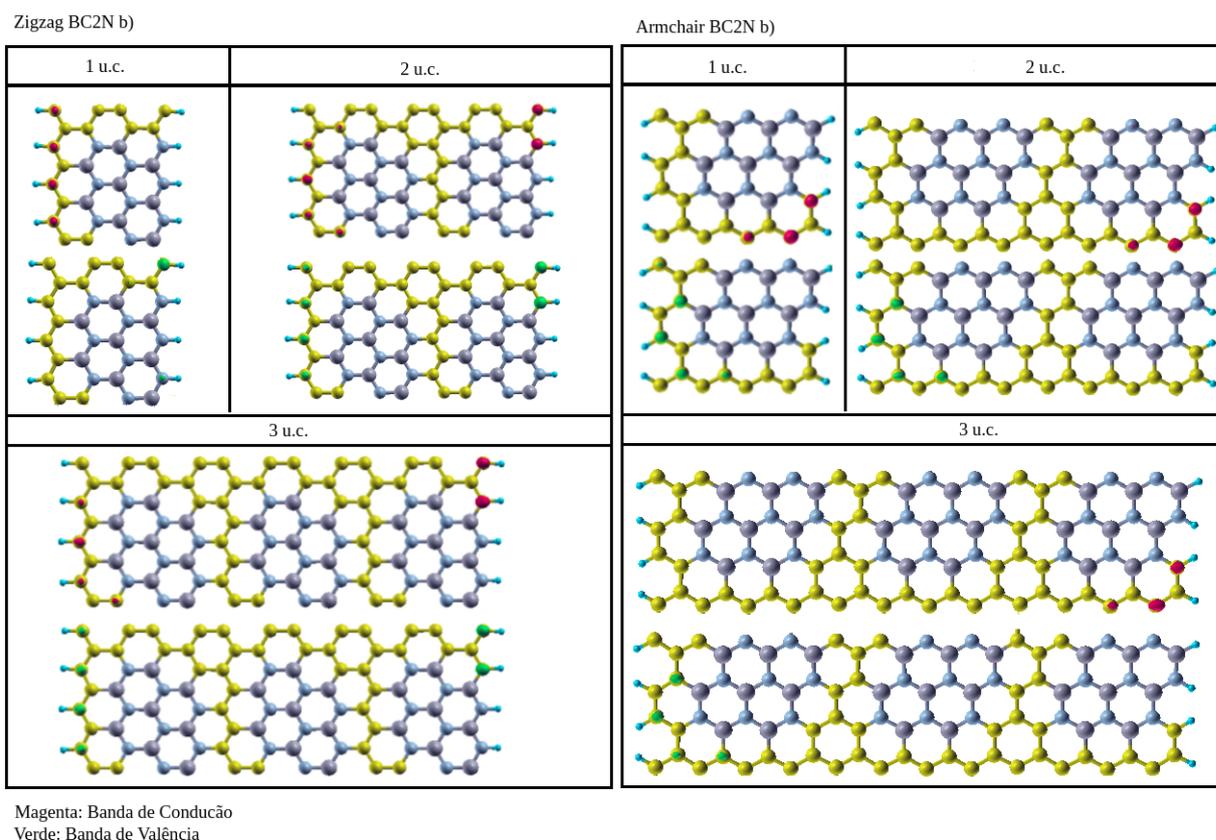


Figura 3.21 Densidades de carga parcial do mais alto orbital ocupado e mais baixo orbital desocupado para nanofitas BC_2N b) zigzag (lado esquerdo) e armchair (lado direito) para os sistemas com 1, 2 e 3 células unitárias. A cor verde (magenta) representa a densidade de carga do mais alto (baixo) orbital ocupado (desocupado).

Aqui é interessante inferir o comportamento eletrônico das fitas $Z-BC_2N$ b) se trocarmos as posições do boro e do nitrogênio (uma a uma) na célula unitária. Observando a Figura 3.15 podemos notar que um lado da fita apresenta apenas átomos de C saturados com H (lado CC), enquanto o outro lado tem dois C e dois N ligados a átomos H (lado CC + NN). Se trocarmos B por N, teremos a mesma configuração do lado esquerdo enquanto no lado direito teremos uma mudança, com dois átomos de C e B ligados a átomos de H (lado CC + BB). Considerando os

resultados obtidos por Peng Lu et al. [124], onde foi mostrado que o gap de energia de NN-CC $Z-BC_2N$ é sempre menor do que o tipo BB-CC com a mesma largura, podemos prever que, para o segundo caso teríamos um gap de energia maior.

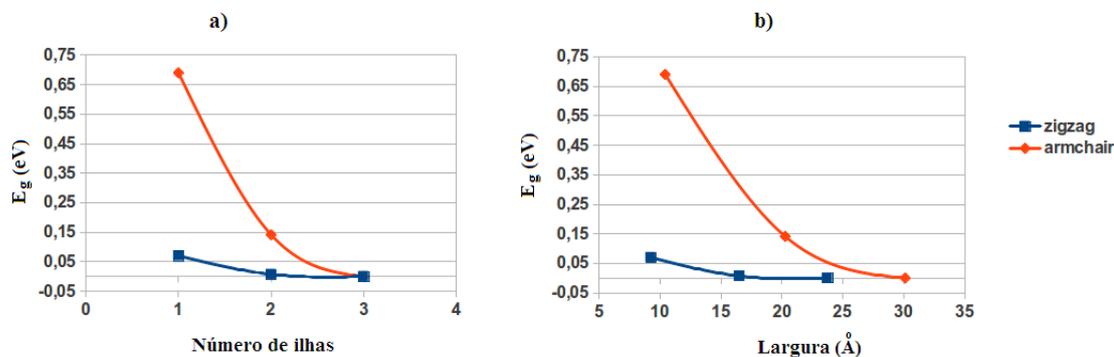


Figura 3.22 Gap de energia (E_g), de nanofitas BC_2N como função: a) do número de ilhas BN e C e b) largura da fita (em Angstrom).

Para as fitas armchair temos a fita mais estreita com um gap de energia em torno de 0,7 eV e uma conseqüente redução quando a largura é aumentada, com o preenchimento do nível de Fermi para o sistema da fita triplicada. É interessante comparar estes valores do gap de energia (ver Tabela 3.5) com os mostrados para a camada BC_2N b): para as fitas, o acréscimo na largura causa um decréscimo no gap, enquanto para a camada (uma fita com largura infinita, sem saturação, e sem preferência de orientação) temos um gap em torno de 1 eV. Na Figura 3.22 temos um gráfico onde relacionamos o tamanho do gap com o número de ilhas e com a largura para a fita BC_2N , onde podemos ver que o tamanho do gap decresce rapidamente para sistemas armchair. Entretanto, as fitas zigzag mostram um gap menor do que as armchair desde o início, com um pequeno decréscimo com o aumento da largura.

Também consideramos o efeito da polarização de spin. Foi encontrado que as fitas zigzag mostram um momento magnético igual a $1,84 \mu_B$ para os sistemas de 1 célula unitária, enquanto que com 2 e 3 células unitárias apresentaram $2,00 \mu_B$. As densidades de estados spin up e down das fitas zigzag podem ser vistas na Figura 3.23, onde a linha vermelha representa a diferença entre os estados up e down. Por outro lado, as fitas armchair não mostraram qualquer magnetização. Através da Figura 3.24, a qual mostra a localização da densidade de cargas spin up menos spin down ($spin \uparrow - spin \downarrow$), é possível notar que a polarização é devido aos átomos de carbono nas bordas das fitas, o que também pode ser observado através da densidade de estados projetada (PDOS) na Figura 3.25. Foi mostrado, em trabalhos anteriores, que apenas as fitas com C e uma outra espécie (B ou N) em ambas as bordas apresentam momentos magnéticos [124], que é o caso das fitas aqui estudadas.

A última análise realizada foi a relação entre as contribuições up e down para as densidades

de estados com o número de ilhas na fita. Podemos observar que, com o acréscimo da largura, o gap de energia da banda eletrônica spin down decresce, Figura 3.26. Por outro lado o tamanho do gap de banda spin up cresce até atingir um nível máximo e então decresce novamente para a fita triplicada. Finalmente, foi observado que a diferença do gap entre spin up e down é mais significativa para a fita zigzag mais fina. A duplicada e a triplicada apresentam uma menor diferença up menos down, sendo esta diferença quase a mesma para ambos os sistemas. As bandas de energia spin-polarizadas na Figura 3.27, mostram as bandas de energia spin up e spin down não degeneradas.

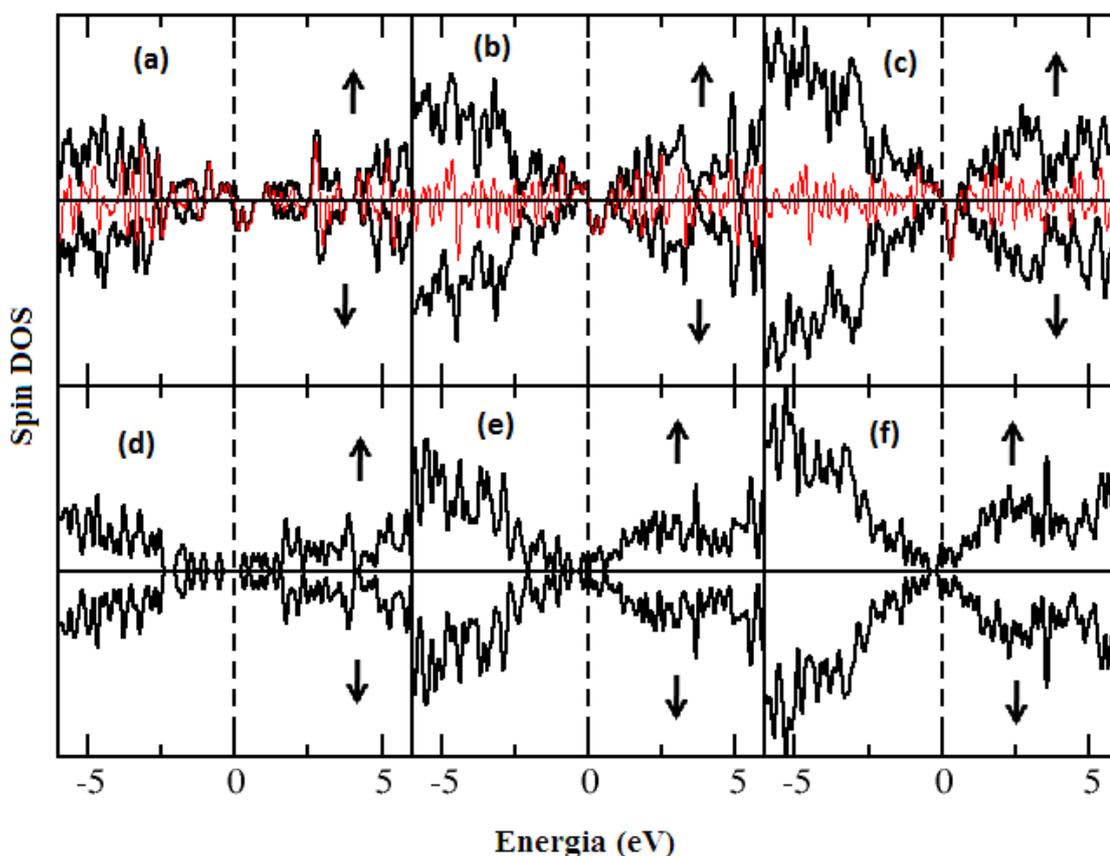


Figura 3.23 Densidade de estados (spin up e down) das fitas BC_2N b) estudadas. Os gráficos (a), (b) e (c) ((d), (e) e (f)) correspondem ao sistema zigzag (armchair) com 1, 2 e 3 células unitárias respectivamente. A diferença entre as contribuições up e down está representada pela linha vermelha. A linha tracejada representa o nível de Fermi.

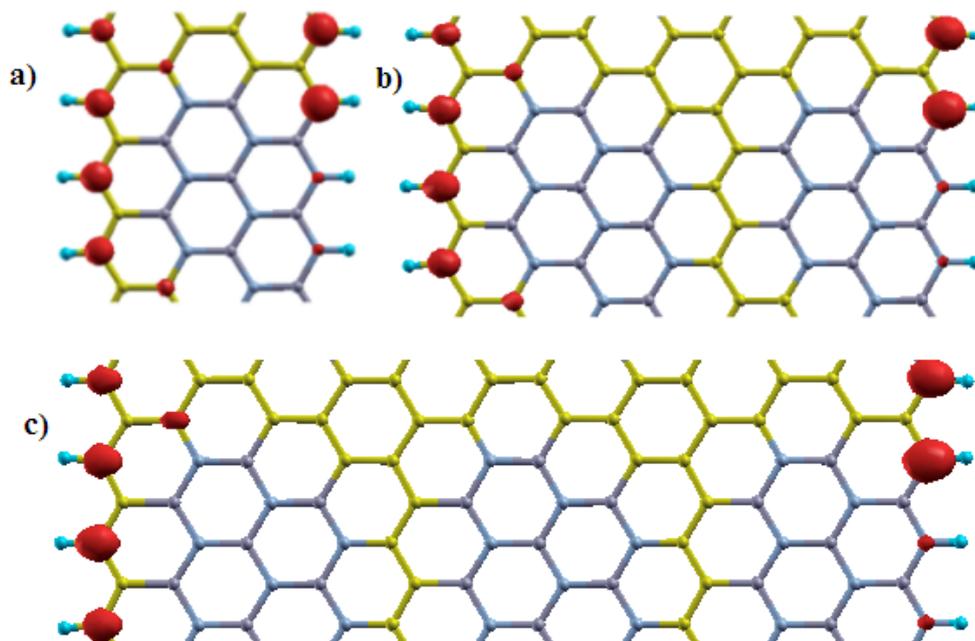


Figura 3.24 Diferença entre as densidades de estados (spin down menos up) das fitas zigzag BC_2N b) estudadas. Em a), b), c) temos, respectivamente, os sistemas com 1, 2 e 3 células unitárias. Podemos ver claramente que a polarização é devido aos átomos de carbono nas bordas das fitas.

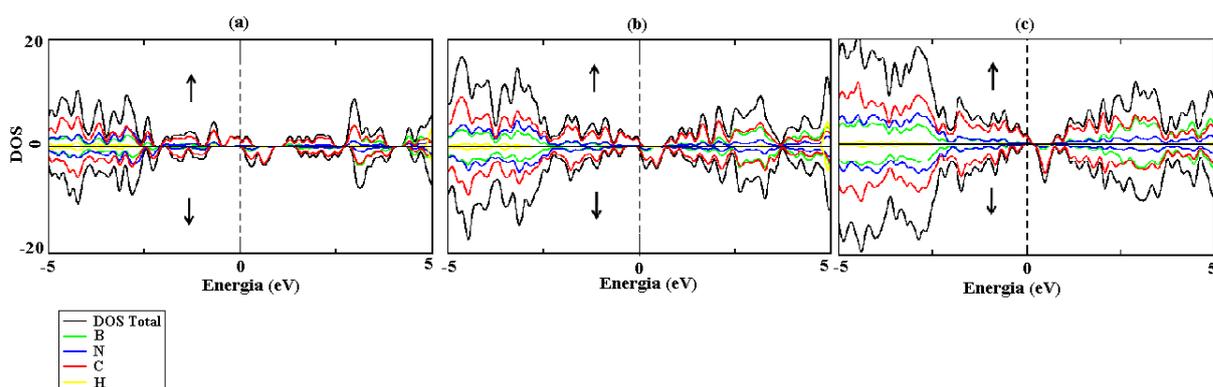


Figura 3.25 Densidade de estados eletrônicos total (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) spin up e down das fitas zigzag BC_2N b) estudadas. Em a), b), c) temos, respectivamente, a DOS Total e a PDOS para os sistemas com 1, 2 e 3 células unitárias. A linha tracejada representa o nível de Fermi. A energia está da forma $E - E_F$.

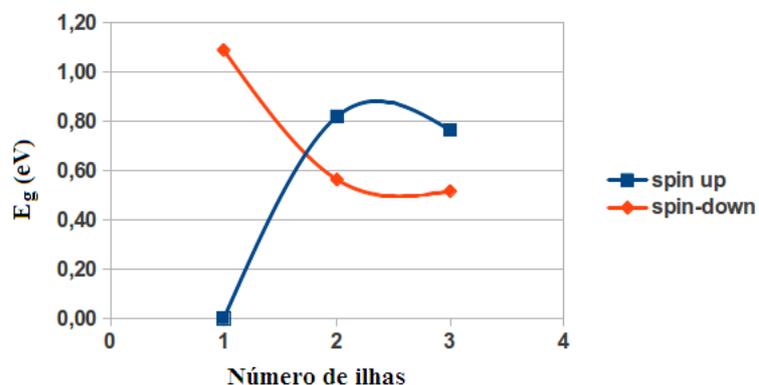


Figura 3.26 Gaps de energia das estruturas de banda spin-up e spin-down em função do número de ilhas.

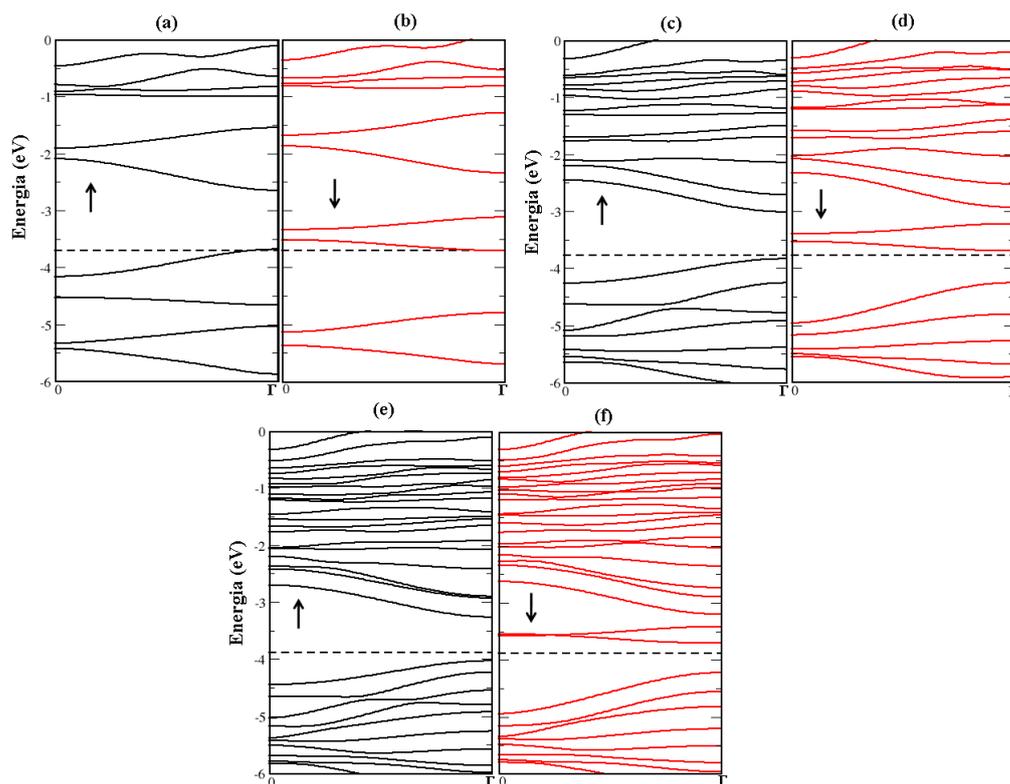


Figura 3.27 Estrutura de bandas spin polarizadas correspondentes às fitas zigzag BC_2N b) estudadas. Em a) e b), c) e d), e) e f) temos, respectivamente, as bandas spin up (linhas pretas) e spin down (linhas vermelhas) para os sistemas com 1, 2 e 3 células unitárias. A linha tracejada corresponde à energia de Fermi (E_F).

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 para investigar sistematicamente nanotubos e nanofitas $B_xC_yN_z$ zigzag e armchair. As energias de formação para os nanotubos estudados na primeira parte mostraram que com o aumento do número de anéis de BN a energia de formação aumenta linearmente, independente da quiralidade do nanotubo. Este resultado condiz com resultados de estudos anteriores, onde foi constatado que as ligações C-B e C-N são mais desfavoráveis energeticamente, e portanto torna a estrutura menos estável. Verificamos ainda que há uma diminuição do gap para o nanotubo zigzag, com o aumento do número de anéis até a quantidade de oito anéis, a partir disso o gap aumenta. Este resultado confirma o que tem sido encontrado por alguns pesquisadores, onde se chegou a conclusão de que, além do tipo de dopante, o gap também depende da distribuição do dopante na estrutura. No nanotubo armchair a presença dos anéis de BN fez com que fosse aberto um pequeno gap nas bandas de energia, pouco maior que 0,1 eV.

A energia de formação para o nanotubo com um anel de BN em função do diâmetro, apresentou um comportamento familiar neste tipo de estudo, uma vez que decresce com o aumento do diâmetro, cuja curva tem um comportamento da forma aD^b , onde D é o diâmetro do tubo e a e b são constantes. Observamos ainda que a presença do anel de BN nos nanotubos de carbono pode interferir na estrutura eletrônica, uma vez que encontramos que alguns nanotubos metálicos se tornaram semicondutores.

No estudo das nanofitas, as energias de formação encontradas mostraram que: (i) entre outras estequiometrias, BC_2N apresentou uma vantagem na estabilidade energética, (ii) entre as nanofitas BC_2N , a presença dos domínios boro-nitrogênio rodeados por átomos de carbono (configuração agora nomeada de tipo ilha) cresce a estabilidade das fitas, e (iii) entre as fitas BC_2N tipo ilha, o arranjo armchair é o mais estável. Para a nanofita mais estável realizamos

uma análise mais detalhada da estabilidade energética e dos cálculos de estrutura eletrônica em função da largura da fita e do número de ligações boro-nitrogênio e carbono-carbono [?]. Foi observado que há um acréscimo na energia de formação para as fitas armchair com o acréscimo da sua largura, enquanto um pequeno decréscimo na energia de formação para as fitas zigzag quando sua largura é aumentada. Para a estrutura eletrônica foi visto que há uma redução do gap de energia com o aumento da largura de ambas as fitas armchair e zigzag, e uma consequente formação de um ponto de Dirac. Finalmente, as fitas zigzag apresentaram um momento magnético total variando entre 1,84 e 2,00 μB , enquanto as armchair não apresentaram magnetização. Estes resultados indicaram interessantes propriedades eletrônicas e magnéticas de nanofitas BC_2N , a qual pode ser usada como componentes em dispositivos na nanoeletrônica e na spintrônica.

Referências Bibliográficas

- [1] TOMA, H. E. O Mundo Nanométrico, a Dimensão do Novo Século. Oficina de Textos, 2004.
- [2] PAN, Z. W.; DAI, Z. R.; WANG, Z. L. Nanobelts of Semiconducting Oxides. *Science*, v. 291, p. 1947-1949, 2001.
- [3] HAN, M. Y.; ÖZYILMAZ, B.; ZHANG, Y.; KIM, P. Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons. *Physical Review Letters*, v. 98, n. 20, p. 206805-206808, 2007.
- [4] CHEN, Z.; LIN, Y. M.; ROOKS, M.J. Graphene nano-ribbon electronics. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 40, n. 2, p. 228–232, 2007.
- [5] LI, X.; WANG, X.; ZHANG, L.; LEE, S.; DAI, H. Chemically Derived, Ultrasooth Graphene Nanoribbon Semiconductors. *Science*, v. 319, n. 5867, p. 1229–1232, 2008.
- [6] CI, L.; SONG, L.; JIN, C.; JARIWALA, D.; WU, D.; LI, Y.; SRIVASTAVA, A.; WANG, Z. F.; STORR, K.; BALICAS, L.; LIU, F.; AJAYAN, P. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains. *Nature Materials*, v. 9, n. 5, p. 430–435, 2010.
- [7] DA ROCHA MARTINS, J.; CHACHAM, H. Disorder and Segregation in B-C-N Graphene-Type Layers and Nanotubes: Tuning the Band Gap. *ACS Nano*, v. 5, n. 1, p. 385-393, 2011.
- [8] MANNA, A. K.; PATI, S. K. Tunable Electronic and Magnetic Properties in B_xN_yC_z Nanohybrids: Effect of Domain Segregation. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 21, p. 10842–10850, 2011.
- [9] AZEVEDO, S.; PAIVA, R. DE. Structural stability and electronic properties of carbon-boron nitride compounds. *EPL (Europhysics Letters)*, v. 75, n. 1, p. 126, 2006.
- [10] SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J. D.; GARCÍA, A.; JUNQUERA, J.; ORDEJÓN, P.; SÁNCHEZ-PORTAL, D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002.
- [11] Teoria da Hibridação do Caborno - Algo Sobre. Disponível em: <<http://www.algosobre.com.br/quimica/teoria-da-hibridacao-do-caborno.html>>. Acesso em: 20 jun. 2013.

- [12] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications. [s.l.] *Academic Press*, 1996.
- [13] CASTRO NETO, A. H.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R. Drawing conclusions from graphene *Phys. World* v. 19, p. 33-37, 2006a.
- [14] KOSHINO, M. Stacking-dependent optical absorption in multilayer graphene. *New Journal of Physics*, v. 15, n. 1, p. 015010, 2013.
- [15] CHUNG, D. D. L. Review Graphite. *Journal of Materials Science*, v. 37, n. 8, p. 1475–1489, 2002.
- [16] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; KATSNELSON, M. I.; GRIGORIEVA, I. V.; DUBONOS, S. V.; FIRSOV, A. A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, v. 438, n. 7065, p. 197–200, 2005.
- [17] OHTA, T.; BOSTWICK, A.; SEYLLER, T.; HORN, K.; ROTENBERG, E. Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene. *Science*, v. 313, n. 5789, p. 951–954, 2006.
- [18] NOVOSELOV, K. S.; MCCANN, E.; MOROZOV, S. V.; FAL'KO, V. I.; KATSNELSON, M. I.; ZEITLER, U.; JIANG, D.; SCHEDIN, F.; GEIM, A. K. Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of 2π in bilayer graphene. *Nature Physics*, v. 2, n. 3, p. 177–180, 2006.
- [19] OHTA, T.; BOSTWICK, A.; MCCHESENEY, J. L.; SEYLLER, T.; HORN, K.; ROTENBERG, E. Interlayer Interaction and Electronic Screening in Multilayer Graphene Investigated with Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Physical Review Letters*, v. 98, n. 20, p. 206802, 2007.
- [20] CASTRO, E. V.; NOVOSELOV, K. S.; MOROZOV, S. V.; PERES, N. M. R.; DOS SANTOS, J. M. B. L.; NILSSON, J.; GUINEA, F.; GEIM, A. K.; NETO, A. H. C. Biased Bilayer Graphene: Semiconductor with a Gap Tunable by the Electric Field Effect. *Physical Review Letters*, v. 99, n. 21, p. 216802, 2007.
- [21] MCCANN, E.; FAL'KO, V. I. Landau-Level Degeneracy and Quantum Hall Effect in a Graphite Bilayer. *Physical Review Letters*, v. 96, n. 8, p. 086805, 2006.
- [22] GUINEA, F.; CASTRO NETO, A. H.; PERES, N. M. R. Electronic states and Landau levels in graphene stacks. *Physical Review B*, v. 73, n. 24, p. 245426, 2006.
- [23] KOSHINO, M.; ANDO, T. Transport in bilayer graphene: Calculations within a self-consistent Born approximation. *Physical Review B*, v. 73, n. 24, p. 245403, 2006.

- [24] LU, C. L.; CHANG, C. P.; HUANG, Y. C.; LU, J. M.; HWANG, C. C.; LIN, M. F. Low-energy electronic properties of the AB-stacked few-layer graphites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 18, n. 26, p. 5849, 2006.
- [25] LU, C. L.; CHANG, C. P.; HUANG, Y. C.; CHEN, R. B.; LIN, M. L. Influence of an electric field on the optical properties of few-layer graphene with AB stacking. *Physical Review B*, v. 73, n. 14, p. 144427, 2006.
- [26] PISANI, L.; CHAN, J. A.; MONTANARI, B.; HARRISON, N. M. Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons. *Physical Review B*, v. 75, n. 6, p. 064418, 2007.
- [27] PARTOENS, B.; PEETERS, F. M. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. *Physical Review B*, v. 74, n. 7, p. 075404, 2006.
- [28] PARTOENS, B.; PEETERS, F. M. Normal and Dirac fermions in graphene multilayers: Tight-binding description of the electronic structure. *Physical Review B*, v. 75, n. 19, p. 193402, 2007.
- [29] LATIL, S.; HENRARD, L. Charge Carriers in Few-Layer Graphene Films. *Physical Review Letters*, v. 97, n. 3, p. 036803, 2006.
- [30] KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985.
- [31] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.
- [32] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.
- [33] CASTRO NETO, A. H.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, v. 81, n. 1, p. 109–162, 2009.
- [34] IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, v. 363, p. 603-605, 1993.
- [35] ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. *Química Nova*, vol. 30, n. 6, 2007, p. 1469-1479, 2007.
- [36] ODOM, T. W.; HUANG, J.-L.; KIM, P.; LIEBER, C. M. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, v. 391, n. 6662, p. 62–64, 1998.

- [37] DRESSELHAUS, M. S. Fifty years in studying carbon-based materials. *Physica Scripta*, v. 2012, n. T146, p. 014002, 2012.
- [38] O que são nanotubos de carbono? Disponível em: <<http://www.tecmundo.com.br/nanotecnologia/2640-o-que-sao-nanotubos-de-carbono-.htm>>. Acesso em: 31 maio. 2014.
- [39] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G. and DRESSELHAUS, M. S. Physical Properties of Carbon Nanotubes, *Imperial College Press*, London (1998).
- [40] CARVALHO, A. C. M. Estrutura eletrônica de nanotubos de Nitreto de Carbono. Julho de 2004. 167 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”. Campinas-SP, 2004.
- [41] HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. New One-Dimensional Conductor: Graphitic Microtubules. *Physical Review Letters*, v. 68, p. 1579-1581, 1992.
- [42] ZHAO, X.; LIU, Y.; INOUE, S.; SUZUKI, T.; JONES, R. O.; ANDO, Y. Smallest Carbon Nanotube Is 3 Å in Diameter. *Physical Review Letters*, v. 92, p. 125502-125505, 2004.
- [43] GUO, T.; DIENER, M. D.; CHAI, Y.; ALFORD, M. J.; HAUFLE, R. E.; MCCLURE, S. M.; OHNO, T.; WEAVER, J. H.; SCUSERIA, G. E.; SMALLEY, R. E. Uranium Stabilization of C₂₈: A Tetravalent Fullerene. *Science*, v. 257, p. 1661-1664, 1992.
- [44] UCHINO, T.; BOURDAKOS, K. N.; GROOT, C. H. DE, ASHBURN, P.; KIZIROGLOU, M. E.; DILLIWAY, G. D.; SMITH, D. C. Metal catalyst-free low-temperature carbon nanotube growth on SiGe islands. *Applied Physics Letters*, v. 86, p. 233110.1-233110.3, 2005.
- [45] LARRUDÉ, D. R.G. Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto. *Dissertação de Mestrado*, 100 pp. 2007.
- [46] SAITO, Y.; NISHIKUBO, K.; KAWABATA, K.; MATSUMOTO, T. Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc discharge. *Journal of Applied Physics*, v. 80, n. 5, p. 3062–3067, 1996.
- [47] MEYYAPPAN, M. *Carbon nanotubes: science and applications*. CRC Press LLC, 2005, 289 p.
- [48] FERREIRA, O. P. Nanotubos de carbono: preparação e caracterização. *Monografia - Exame Geral de Qualificação de Doutorado*, 38 pp. 2003.
- [49] COLLINS, P. G.; AVOURIS, P. *Nanotubes for Electronics*. Scientific American, v. 283, n. 6, p. 62–69, 2000.

- [50] OLIVEIRA, B. L. Síntese de Nanotubos de Carbono (NTC) por Deposição Química de Vapor Empregando Fe/CaCO₃ e Fe/NTC como Catalisador. Abril de 2009. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ, 2009.
- [51] KAN, E.; LI, Z.; YANG, J. Graphene Nanoribbons: Geometric, Electronic, and Magnetic Properties. In: MIKHAILOV, S. (Ed.). *Physics and Applications of Graphene - Theory*. [s.l.] InTech, 2011.
- [52] SUN, L.; WEI, P.; WEI, J.; SANVITO, S.; HOU, S. From zigzag to armchair: the energetic stability, electronic and magnetic properties of chiral graphene nanoribbons with hydrogen-terminated edges. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 23, n. 42, p. 425301, 2011.
- [53] SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Energy Gaps in Graphene Nanoribbons. *Physical Review Letters*, v. 97, n. 21, p. 216803, 2006.
- [54] NAKADA, K.; FUJITA, M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical Review B*, v. 54, n. 24, p. 17954–17961, 1996.
- [55] WAKABAYASHI, K.; FUJITA, M.; AJIKI, H.; SIGRIST, M. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Physical Review B*, v. 59, n. 12, p. 8271–8282, 1999.
- [56] EZAWA, M. Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons. *Physical Review B*, v. 73, n. 4, p. 045432, 2006.
- [57] BREY, L.; FERTIG, H. A. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation. *Physical Review B*, v. 73, n. 23, p. 235411, 2006.
- [58] SASAKI, K.; MURAKAMI, S.; SAITO, R. Gauge Field for Edge State in Graphene. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 75, n. 7, p. 074713, 2006.
- [59] BARONE, V.; HOD, O.; SCUSERIA, G. E. Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons. *Nano Letters*, v. 6, n. 12, p. 2748–2754, 2006.
- [60] YANG, L.; PARK, C.-H.; SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Quasiparticle Energies and Band Gaps in Graphene Nanoribbons. *Physical Review Letters*, v. 99, n. 18, p. 186801, 2007.
- [61] KOSYNKIN, D. V.; HIGGINBOTHAM, A. L.; SINITSKII, A.; LOMEDA, J. R.; DIMIEV, A.; PRICE, B. K.; TOUR, J. M. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, v. 458, n. 7240, p. 872–876, 2009.

- [62] JIAO, L.; ZHANG, L.; WANG, X.; DIANKOV, G.; DAI, H. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*, v. 458, n. 7240, p. 877–880, 2009.
- [63] CAI, J.; RUFFIEUX, P.; JAAFAR, R.; BIERI, M.; BRAUN, T.; BLANKENBURG, S.; MUOTH, M.; SEITSONEN, A. P.; SALEH, M.; FENG, X.; MÜLLEN, K.; FASEL, R. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, v. 466, n. 7305, p. 470–473, 2010.
- [64] CANO-MARQUEZ, A. G.; RODRÍGUEZ-MACIAS, F. J.; CAMPOS-DELGADO, J.; ESPINOSA-GONZALEZ, C. G.; TRISTAN-LOPEZ, F.; RAMÍREZ-GONZALEZ, D.; CULLEN, D. A.; SMITH, D. J.; TERRONES, M.; VEGA-CANTU, Y. I. Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, v. 9, n. 4, p. 1527–1533, 2009.
- [65] ELÍAS, A. L.; BOTELLO-MÉNDEZ, A. R.; MENESES-RODRÍGUEZ, D.; JEHOVA GONZÁLEZ, V.; RAMÍREZ-GONZÁLEZ, D.; CI, L.; MUÑOZ-SANDOVAL, E.; AJAYAN, P. M.; TERRONES, H.; TERRONES, M. Longitudinal Cutting of Pure and Doped Carbon Nanotubes to Form Graphitic Nanoribbons Using Metal Clusters as Nanoscalpels. *Nano Letters*, v. 10, n. 2, p. 366–372, 2010.
- [66] BLASE, X.; RUBIO, A.; LOUIE, S. G.; COHEN, M. L. Stability and Band Gap Constancy of Boron Nitride Nanotubes. *EPL (Europhysics Letters)*, v. 28, n. 5, p. 335, 1994.
- [67] HERNÁNDEZ, E.; GOZE, C.; BERNIER, P.; RUBIO, A. Elastic Properties of C and $B_xC_yN_z$ Composite Nanotubes. *Physical Review Letters*, v. 80, n. 20, p. 4502–4505, 1998.
- [68] CHEN, Y.; ZOU, J.; CAMPBELL, S. J.; LE CAER, G. Boron nitride nanotubes: Pronounced resistance to oxidation. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 13, p. 2430–2432, 2004.
- [69] SURYAVANSHI, A. P.; YU, M.-F.; WEN, J.; TANG, C.; BANDO, Y. Elastic modulus and resonance behavior of boron nitride nanotubes. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 14, p. 2527–2529, 2004.
- [70] NAGASHIMA, A.; TEJIMA, N.; GAMOU, Y.; KAWAI, T.; OSHIMA, C. Electronic Structure of Monolayer Hexagonal Boron Nitride Physisorbed on Metal Surfaces. *Physical Review Letters*, v. 75, n. 21, p. 3918–3921, 1995.
- [71] CORSO, M.; GREBER, T.; OSTERWALDER, J. h-BN on Pd(1 1 0): a tunable system for self-assembled nanostructures? *Surface Science*, v. 577, n. 2–3, p. L78–L84, 2005.
- [72] CHEN, Z.-G.; ZOU, J.; LIU, G.; LI, F.; WANG, Y.; WANG, L.; YUAN, X.-L.; SEKIGUCHI, T.; CHENG, H.-M.; LU, G. Q. Novel Boron Nitride Hollow Nanoribbons. *ACS Nano*, v. 2, n. 10, p. 2183–2191, 2008.

- [73] OKU, T. Synthesis, Atomic Structures and Properties of Boron Nitride Nanotubes. In: SUZUKI, S. (Ed.). *Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes*. [s.l.] InTech, 2013.
- [74] DU, A. J.; SMITH, S. C.; LU, G. Q. First-principle studies of electronic structure and C-doping effect in boron nitride nanoribbon. *Chemical Physics Letters*, v. 447, n. 4–6, p. 181–186, 2007.
- [75] NAKAMURA, J.; NITTA, T.; NATORI, A. Electronic and magnetic properties of BNC ribbons. *Physical Review B*, v. 72, n. 20, p. 205429, 2005.
- [76] STEPHAN, O.; AJAYAN, P. M.; COLLIEX, C.; REDLICH, P.; LAMBERT, J. M.; BERNIER, P.; LEFIN, P. Doping Graphitic and Carbon Nanotube Structures with Boron and Nitrogen. *Science*, v. 266, n. 5191, p. 1683–1685, 1994.
- [77] WENG-SIEH, Z.; CHERREY, K.; CHOPRA, N. G.; BLASE, X.; MIYAMOTO, Y.; RUBIO, A.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G.; ZETTL, A.; GRONSKY, R. Synthesis of $B_xC_yN_z$ nanotubules. *Physical Review B*, v. 51, n. 16, p. 11229–11232, 1995.
- [78] REDLICH, P.; LOEFFLER, J.; AJAYAN, P. M.; BILL, J.; ALDINGER, F.; RÜHLE, M. B-C-N nanotubes and boron doping of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v. 260, n. 3-4, p. 465–470, 1996.
- [79] SUENAGA, K.; COLLIEX, C.; DEMONCY, N.; LOISEAU, A.; PASCARD, H.; WILLAIME, F. Synthesis of Nanoparticles and Nanotubes with Well-Separated Layers of Boron Nitride and Carbon. *Science*, v. 278, n. 5338, p. 653–655, 1997.
- [80] PIAZZA, F.; NOCUA, J. E.; HIDALGO, A.; DE JESÚS, J.; VELÁZQUEZ, R.; WEISS, B. L.; MORELL, G. Formation of boron carbonitride nanotubes from in situ grown carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*, v. 14, n. 3–7, p. 965–969, 2005.
- [81] ZHANG Y.; GU H.; SUENAGA K.; IJIMA S. Heterogeneous growth of B-C-N nanotubes by laser ablation. *Chemical Physics Letters*, v. 279, n. 5, p. 264–269, 1997.
- [82] TERRONES, M.; BENITO, A. M.; MANTECA-DIEGO, C.; HSU, W. K.; OSMAN, O. I.; HARE, J. P.; REID, D. G.; TERRONES, H.; CHEETHAM, A. K.; PRASSIDES, K.; KROTO, H. W.; WALTON, D. R. M. Pyrolytically grown $B_xC_yN_z$ nanomaterials: nanofibres and nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v. 257, n. 5–6, p. 576–582, 1996.
- [83] GUO, C. S.; FAN, W. J.; CHEN, Z. H.; ZHANG, R. Q. First-principles study of single-walled armchair $C_x(BN)_y$ nanotubes. *Solid State Communications*, v. 137, n. 10, p. 549–552, 2006.

- [84] AZEVEDO, S. Energetic and electronic structure of BC₂N compounds. *The European Physical Journal B*, v. 44, n. 2, p. 203–207, 2005.
- [85] AZEVEDO, S.; PAIVA, R. DE; KASCHNY, J. R. Stability and electronic structure of B_xN_yC_z nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 18, n. 48, p. 10871, 2006.
- [86] BLASE, X.; RUBIO, A.; LOUIE, S. G.; COHEN, M. L. Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems. *Physical Review B*, v. 51, n. 11, p. 6868–6875, 1995.
- [87] GONÇALVES, R. D.; AZEVEDO, S.; MORAES, F.; MACHADO, M. Energetic stability of boron nitride nanostructures doped with one carbon atom. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 110, n. 9, p. 1778–1783, 2010.
- [88] GONÇALVES, R. D.; AZEVEDO, S.; MORAES, F.; MACHADO, M. Electronic structure of boron nitride nanostructures doped with a carbon atom. *The European Physical Journal B*, v. 73, n. 2, p. 211–214, 1 dez. 2009.
- [89] MACHADO, M.; KAR, T.; PIQUINI, P. The influence of the stacking orientation of C and BN stripes in the structure, energetics, and electronic properties of BC₂N nanotubes. *Nanotechnology*, v. 22, n. 20, p. 205706, 2011.
- [90] LIU, Z. M.; ZHU, Y.; YANG, Z. Q. Half metallicity and electronic structures in armchair BCN-hybrid nanoribbons. *The Journal of Chemical Physics*, v. 134, n. 7, p. 074708–074708–6, 2011.
- [91] KAN, E.-J.; WU, X.; LI, Z.; ZENG, X. C.; YANG, J.; HOU, J. G. Half-metallicity in hybrid BCN nanoribbons. *The Journal of Chemical Physics*, v. 129, n. 8, p. 084712–084712–5, 2008.
- [92] ZHENG, F.; ZHOU, G.; LIU, Z.; WU, J.; DUAN, W.; GU, B.-L.; ZHANG, S. B. Half metallicity along the edge of zigzag boron nitride nanoribbons. *Physical Review B*, v. 78, n. 20, p. 205415, 2008.
- [93] XU, B.; YIN, J.; WENG, H.; XIA, Y.; WAN, X.; LIU, Z. Robust Dirac point in honeycomb-structure nanoribbons with zigzag edges. *Physical Review B*, v. 81, n. 20, p. 205419, 2010.
- [94] SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ORDEJÓN, P.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M. Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 65, n. 5, p. 453–461, 1997.

- [95] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.
- [96] LEVY, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 76, n. 12, p. 6062–6065, 1979.
- [97] LIEB, E. H. Density functionals for coulomb systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 24, n. 3, p. 243–277, 1983.
- [98] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.
- [99] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
- [100] DION, M.; RYDBERG, H.; SCHRÖDER, E.; LANGRETH, D. C.; LUNDQVIST, B. I. Van der Waals Density Functional for General Geometries. *Physical Review Letters*, v. 92, n. 24, p. 246401, 2004.
- [101] LEE, K.; MURRAY, É. D.; KONG, L.; LUNDQVIST, B. I.; LANGRETH, D. C. Higher-accuracy van der Waals density functional. *Physical Review B*, v. 82, n. 8, p. 081101, 2010.
- [102] IHM, J.; ZUNGER, A.; COHEN, M. L. Momentum-space formalism for the total energy of solids. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 12, n. 21, p. 4409, 1979.
- [103] BECK, T. L. Real-space mesh techniques in density-functional theory. *Reviews of Modern Physics*, v. 72, n. 4, p. 1041–1080, 2000.
- [104] CHELIKOWSKY, J. R. The pseudopotential-density functional method applied to nanostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(8):R33–R50, 2000.
- [105] ABARENKOV, I. V.; HEINE, V. The model potential for positive ions. *Philosophical Magazine*, v. 12, n. 117, p. 529–537, 1965.
- [106] ZUNGER, A.; COHEN, M. L. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. *Physical Review B*, v. 18, n. 10, p. 5449–5472, 1978.
- [107] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, v. 43, n. 3, p. 1993–2006, 1991.

- [108] PAYNE, M. C.; TETER, M. P.; ALLAN, D. C.; ARIAS, T. A.; JOANNOPOULOS, J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, v. 64, n. 4, p. 1045–1097, 1992.
- [109] SANKEY, O. F.; NIKLEWSKI, D. J. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Physical Review B*, v. 40, n. 6, p. 3979–3995, 1989.
- [110] SAITO, R.; FUJITA, M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters*, v. 60, p. 2204–2206, 1992.
- [111] LATIL, S.; ROCHE, S.; MAYOU, D.; CHARLIER, J.-C. Mesoscopic Transport in Chemically Doped Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, v. 92, n. 25, p. 256805, 2004.
- [112] TERRONES, M.; AJAYAN, P. M.; BANHART, F.; BLASE, X.; CARROLL, D. L.; CHARLIER, J. C.; CZERW, C.; FOLEY, B.; GROBERT, N.; KAMALAKARAN, R.; KOHLER-REDLICH, P.; RÜHLE, M.; SEEGER, T.; TERRONES, H. N-doping and coalescence of carbon nanotubes: synthesis and electronic properties. *Applied Physics A*, v. 74, n. 3, p. 355–361, 2002.
- [113] HSU, W. .; CHU, S. .; MUÑOZ-PICONE, E.; BOLDÚ, J. .; FIRTH, S.; FRANCHI, P.; ROBERTS, B. P.; SCHILDER, A.; TERRONES, H.; GROBERT, N.; ZHU, Y. Q.; TERRONES, M.; MCHENRY, M. E.; KROTO, H. W.; WALTON, D. R. Metallic behaviour of boron-containing carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v. 323, n. 5–6, p. 572–579, 2000.
- [114] GOLBERG, D.; DOROZHKIN, P. S.; BANDO, Y.; DONG, Z.-C.; TANG, C. C.; UEMURA, Y.; GROBERT, N.; REYES-REYES, M.; TERRONES, H.; TERRONES, M. Structure, transport and field-emission properties of compound nanotubes: CN_x vs. BNC_x ($x < 0.1$). *Applied Physics A*, v. 76, n. 4, p. 499–507, 2003.
- [115] TERRONES, M.; JORIO, A.; ENDO, M.; RAO, A. M.; KIM, Y. A.; HAYASHI, T.; TERRONES, H.; CHARLIER, J. -C.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. New direction in nanotube science. *Materials Today*, v. 7, n. 10, p. 30–45, 2004.
- [116] NEMES-INCZE, P.; DARÓCZI, N.; SÁRKÖZI, Z.; KOÓS, A.; KERTÉSZ, K.; TIGRIGAN, O.; HORVATH, Z. E.; DARABONT, A.; BIRÓ, L. P. Synthesis of bamboo-structured multiwalled carbon nanotubes by spray pyrolysis method, using a mixture of benzene and pyridine. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v. 9, n. 5, p. 1525–1529, 2007.

- [117] REYES-REYES, M.; GROBERT, N.; KAMALAKARAN, R.; SEEGER, T.; GOLBERG, D.; RÜHLE, M.; BANDO, Y.; TERRONES, H.; TERRONES, M. Efficient encapsulation of gaseous nitrogen inside carbon nanotubes with bamboo-like structure using aerosol thermolysis. *Chemical Physics Letters*, v. 396, n. 1–3, p. 167–173, 2004.
- [118] NEVIDOMSKYY, A. H.; CSÁNYI, G.; PAYNE, M. C. Chemically active substitutional nitrogen impurity in carbon nanotubes. *Physical review letters*, v. 91, n. 10, p. 105502, 2003.
- [119] HERNÁNDEZ, E.; GOZE, C.; BERNIER, P.; RUBIO, A. Elastic properties of single-wall nanotubes. *Applied Physics A*, v. 68, n. 3, p. 287–292, 1999.
- [120] SUN, C.; YU, H.; XU, L.; MA, Q.; QIAN, Y. Recent Development of the Synthesis and Engineering Applications of One-Dimensional Boron Nitride Nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, v. 2010, p. 163561, 2010.
- [121] FREITAS, A.; AZEVEDO, S.; MACHADO, M.; KASCHNY, J. R. First-principles calculations of BC_4N nanostructures: stability and electronic structure. *Applied Physics A*, v. 108, n. 1, p. 185–193, 2012.
- [122] 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, n. 20, p. 205412, 2004.
- [123] GUEDES, J. P.; AZEVEDO, S.; MACHADO, M. Formation energy and geometry of vacancies at BN and $B_xC_yN_z$ nanocones. *The European Physical Journal B*, v. 80, n. 1, p. 127–135, 2011.
- [124] LU, P.; ZHANG, Z.; GUO, W. Electronic Structures of BC_2N Nanoribbons. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 9, p. 3572–3577, 2011.