



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA

JEMIMA PEREIRA GUEDES

**ESTUDO TEÓRICO DE DEFEITOS DO TIPO VACÂNCIAS EM
NANOCONES DE CARBONO E DE NITRETO DE BORO**

UM ESTUDO POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SALVADOR, BA
30 DE JULHO DE 2010

JEMIMA PEREIRA GUEDES

**ESTUDO TEÓRICO DE DEFEITOS DO TIPO VACÂNCIAS EM
NANOCONES DE CARBONO E DE NITRETO DE BORO**

UM ESTUDO POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo

SALVADOR, BA

30 DE JULHO DE 2010

JEMIMA PEREIRA GUEDES

**ESTUDO TEÓRICO DE DEFEITOS DO TIPO VACÂNCIAS EM
NANOCONES DE CARBONO E DE NITRETO DE BORO**
UM ESTUDO POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Data de aprovação: ___ / ___ / ____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo

Departamento de Física - UEFS

Prof. Dr. Caetano Rodrigues Miranda

Centro de Ciências Naturais e Humanidades - UFABC

Prof. Dr. Fernando de Brito Mota

Departamento de Física Geral- UFBA

À minha avó Florípedes, à minha mãe e ao meu esposo.

Agradecimentos

Agradeço a **Deus**, por sempre iluminar os meus caminhos e por ter me dado forças e permissão para que eu concluísse mais essa etapa em minha vida.

Agradeço ao **professor Sérgio**, pela excelente orientação, pelo incentivo, pelo cuidado com todos seus alunos, pelas cobranças e pelo acompanhamento próximo todos os dias.

Agradeço à **minha Mami Mariza**, por sua presença constante, pelos sacrifícios, por ser essa mãe magnífica e por ser minha grande amiga e incentivadora. Agradeço a **minha avó Florípedes**, simplesmente por estar ali.

Agradeço ao **meu maridinho Germano**, pelo amor, carinho, cumplicidade, compreensão, pelos sonhos compartilhados e por fazer todos os meus dias transbordarem de paz e de felicidade.

Agradeço aos **meus irmãos Jime e Jadiel**, pela nossa intensa amizade e por todos os momentos inesquecíveis que vivemos juntos.

Agradeço à **minha prima Rosinha**, por todo carinho e cuidado. Você foi muito importante na minha caminhada. Seja feliz!

Agradeço ao **meu primo Joãozinho**, tão especial e amável.

Agradeço a **tio Dante** e a **tia Arandi**, por terem acolhido-me na casa deles.

Agradeço aos colegas do Grupo de Estrutura Eletrônica e Novos Materiais, na UEFS, **Ananias, Lilika, Elias, Bruna e Rebeca**, por toda a ajuda indispensável para a realização do meu trabalho de dissertação.

Agradeço ao professor **Alexandre Carvalho**, por ter uma participação fundamental para o meu enriquecimento profissional.

Agradeço ao professor **Marcelo Machado**, pelas correções no meu trabalho de conclusão de curso, que foram bastante úteis para minha dissertação de mestrado.

Agradeço ao pessoal do Labofis (**Sandrinha, Gilson e Seu Agnelito**), na UEFS, pela gentileza de sempre.

Agradeço a **Matheus**, por ter sempre muita disposição e boa vontade para ajudar-me, mesmo estando longe.

Agradeço ao **professor Caio Castilho**, não somente pelos aprendizados na disciplina Física do Estado Sólido, mas também pela ajuda na busca de artigos e por várias outras coisas.

Agradeço aos colegas e amigos que eu ganhei durante o mestrado, que tiveram, cada um, a

sua contribuição imprescindível para o meu enriquecimento pessoal e/ou profissional: **Renatinho, Rafa, Vini, Vanessinha, Jéssica, Kim, Edward, Leo, Rafael, Mabele, Erick, Ricardo, Marivaldo e Marcos.**

Agradeço a **PC** e ao **professor Dagoberto**, pela ajuda com o Latex.

Agradeço ao **professor Frederico**, por toda sua dedicação ao Programa de Pós-Graduação.

Agradeço à secretária **Marli**, pela presteza em resolver os assuntos relacionados ao Programa.

Agradeço aos **professores Aurino Ribeiro, Roberto Andrade e Jailton Almeida**, que contribuíram para a minha formação.

Agradeço a UFBA e a UEFS.

Finalmente, agradeço o apoio financeiro dado pelo **CNPQ**.

*Um certo dia um homem esteve aqui.
Tinha o olhar mais belo que já existiu.
Tinha no cantar uma oração.
E no falar, a mais linda canção que já se ouviu.
Sua voz falava só de amor.
Todo gesto Seu era de amor.
E paz, Ele trazia no coração.
Ele pelos campos caminhou.
Subiu as montanhas e falou do amor maior.
Fez a luz brilhar na escuridão.
O Sol nascer em cada coração que compreendeu
Que além da vida que se tem
Existe uma outra vida e assim...
O renascer, morrer não é o fim.
Tudo que aqui Ele deixou
Não passou e vai sempre existir.
Flores nos lugares que pisou
E o caminho certo pra seguir
Eu sei que Ele um dia vai voltar
E nos mesmos campos procurar o que plantou
E colher o que de bom nasceu
Chorar pela semente que morreu sem florescer.
Mas ainda há tempo de plantar
Fazer dentro de si a flor do bem crescer
Pra Lhe entregar
Quando Ele aqui chegar.*

—ROBERTO CARLOS E ERASMO CARLOS (O Homem)

Resumo

No presente trabalho, usamos cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade, como implementado no código *SIESTA*, para investigarmos as propriedades estruturais e eletrônicas de vacâncias em nanocones de carbono e de nitreto de boro, com disclinações de 60° e 120° .

A investigação da estabilidade estrutural das nanoestruturas foi baseada em cálculos da energia de formação das vacâncias, além da análise das geometrias atômicas dos defeitos. Os resultados indicam que, em cones de carbono, as duas estruturas mais estáveis estabilizam-se numa geometria que contém dois defeitos do tipo pentágono e um defeito do tipo heptágono, tendo um aspecto geométrico similar ao do cone perfeito. Encontramos também que vacâncias pares são energeticamente mais estáveis do que vacâncias ímpares. De um modo geral, a estabilidade está correlacionada com a reconstrução local ao redor dos defeitos.

Nos nanocones de BN, observamos ligações “frustradas” B-B e N-N, reconstruídas entre os átomos ao redor da vacância, ao contrário do que é observado em camadas, mostrando que o h-BN é outro sistema (em adição ao C) onde a curvatura afeta a forma e a dinâmica dos defeitos. Curiosamente, o custo energético da formação de multivacâncias é comparável àquele da formação de monovacâncias.

O estudo das propriedades eletrônicas desses sistemas foi baseado nas análises das *DOS* e das *PDOS*. Em cones de carbono, encontramos que os defeitos induzem momentos magnéticos que variam entre 1,0 e $5,0 \mu_B$, associados à orbitais π ou híbridos sp^2 de átomos com ligações pendentes na borda dos defeitos. Em cones de BN, a presença das vacâncias induziu um novo momento magnético de até $3,0 \mu_B$ no sistema. Aqueles com disclinação de 120° tiveram suas propriedades eletrônicas drasticamente alteradas, onde o *gap* foi bastante reduzido. Mais especificamente, monovacâncias de nitrogênio provocaram um aumento expressivo no *HOMO*, melhorando significativamente as propriedades de emissão de campo dessas estruturas.

Palavras-chave: NANOCONES, VACÂNCIAS, POLARIZAÇÃO DE *SPIN*, ESTRUTURA ELETRÔNICA, *DFT*

Abstract

In the present work we have investigated, using first-principles calculations, based on the Density Functional Theory, as implemented in the SIESTA, the structural and electronic properties of vacancies in carbon and nitride boron nanocones with disclination angles equal to 60 and 120 degrees.

The investigation of structural stability of the nanostructures has been based on calculations of formation energy of vacancies, in addition to analysis of atomic geometries of defects. In the carbon cones, the results indicate that the two most stable structures stabilizes in a geometry that contains two pentagons and one heptagon, with a geometric aspect similar to that of non-defective cone. We found that even vacancies are energetically more favorable than odd vacancies. In general, the stabilities of vacancies can be correlated to their local geometry evolution.

In the BN cones, we observed “frustrated” B-B and N-N bonds, reconstructed between the atoms with twofold coordination situated in the next-nearest-neighbor sites, unlike what is observed in layers. Thus, it appears that h-BN is another system (in addition to C) where the curvature and topology affects the shape and dynamics of defects. Curiously, it is show that large vacancies present formation energies comparable to those of monovacancies.

The study of electronic properties of these systems was based on analysis of DOS and PDOS. In carbon cones, we’ve found that the defects induce magnetic moments ranging between 1,0 and 5,0 μ_B , associated with π or sp^2 hybrid orbitals of dangling-bonds atoms at the edge of the defects. In BN cones, the presence of vacancies induces a new magnetic moment up to 3,0 μ_B in the system. Those with disclination angle equal to 120 degrees had their electronic properties changed drastically, with large reduction in the energy gap. More specifically, nitrogen monovacancies caused a expressive increase in the HOMO, with significant changes in the electron emission capability.

Keywords: NANOCONES, VACANCIES, SPIN-POLARIZATION, ELECTRONIC STRUCTURE, DFT

Sumário

Agradecimentos	ii
Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xviii
INTRODUÇÃO	1
0.1 O átomo de carbono	1
0.2 Hibridizações sp	2
0.3 O Grafite	4
0.4 Os Fullerenos	5
0.5 Os Nanotubos	6
0.6 Os Nanocones	9
0.7 Estruturas de Nitreto de Boro (BN)	11
1 Metodologia	15
Métodos de Estrutura Eletrônica	15
1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	17
1.2 Teoria do Funcional da Densidade	18
1.2.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	18
O Primeiro teorema	18
O Segundo Teorema	20
1.2.2 As equações auto-consistentes de Kohn-Sham	21
1.2.3 Aproximações na Teoria do Funcional da Densidade.	23
1.3 Teoria do Pseudopotencial	24
1.4 Funções base	26
1.5 Código computacional SIESTA	27
2 Motivação	29

3	Estruturas Investigadas	38
4	Defeitos do Tipo Vacâncias em Nanocones de Carbono	47
4.0.1	Geometria Atômica e Energética de Defeitos do Tipo Vacâncias em Nanocones de Carbono	47
4.0.2	Propriedades Eletrônicas de Defeitos do Tipo Vacâncias em Nanocones de Carbono	61
5	Defeitos do Tipo Vacâncias em Nanocones de Nitreto de Boro	71
5.0.3	Geometria Atômica e Energética de Defeitos do Tipo Vacâncias em Nanocones de Nitreto de Boro	71
5.0.3.1	Nanocone Zig-CB	72
5.0.3.2	Nanocone Zig-CN	83
5.0.3.3	Nanocone Quadr.BN	92
5.0.4	Propriedades Eletrônicas de Defeitos do Tipo Vacâncias em Nanocones de Nitreto de Boro	99
5.0.4.1	Nanocone Zig-CB	100
5.0.4.2	Nanocone Zig-CN	110
5.0.4.3	Nanocone Quadr.BN	118
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	127
	Referências Bibliográficas	133

Lista de Figuras

1	Representações esquemáticas das superfícies de contorno dos orbitais híbridos nas hibridizações sp , sp^2 e sp^3	2
2	Estruturas atômicas do grafite e do diamante.	3
3	Estrutura hexagonal do grafeno.	4
4	Estruturas moleculares dos fullerenos C_{60} e C_{70}	6
5	Folhas de grafeno sendo enroladas para formar nanotubos de carbono.	7
6	Nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas.	8
7	Processo de construção de um nanocone com disclinação de 60° : remove-se de uma camada hexagonal um setor com ângulo D_θ , nesse caso 60° , e junta-se as partes do que restou no plano.	9
8	Imagem ampliada, feita via microscopia eletrônica de transmissão, de agregados de nanochifres de carbono. Extraídos de [1]	11
9	Similaridade estrutural entre o grafite e o BN hexagonal.	12
10	Algumas construções possíveis de nanocones de BN, com ângulos de disclinação D_θ entre 60° e 240° . Cada coluna da figura mostra uma dessas disclinações.	14
1.1	Localização espacial dos elétrons i e j e dos núcleos A e B , num sistema de coordenadas.	16
2.1	A Fig 2.1(A) mostra uma imagem <i>TEAM</i> de um buraco (cercado pela rede hexagonal), em uma folha de grafeno, produzido por irradiação prolongada do feixe de elétrons. Os átomos de carbono aparecem em branco. (B) e (C) mostram dois estados ainda na evolução do buraco, com (C) seguido 4 segundos após (B). Dois átomos de carbono (losangos vermelhos no círculo tracejado) desaparecem, enquanto dois átomos de carbono próximos (pontos azuis) ligam-se aos seus vizinhos para formar um hexágono (círculo sólido). A barra de escala em (A) é 5 \AA . Extraído de [2].	30
2.2	A Figura 2.2(a) mostra a imagem <i>TEAM</i> de uma grande folha única de BN (cor menos intensa) cercada de buracos triangulares (manchas brancas) e algumas regiões de poucas camadas (cor mais intensa). A Figura 2.2(b) mostra uma folha de grafeno fotografada nas mesmas condições que 2.2(a), onde o quadro superior mostra uma monovacância sem reconstrução e o quadro inferior mostra uma vacância reconstruída. A Figura 2.2(c) é a diferença entre (a) e (b). As barras de escala são 1 nm. Extraído de [3].	31

- 2.3 A Figura 2.3(a) mostra defeitos triangulares, causados por irradiação eletrônica prolongada, em camadas h-BN; a região central mais clara é uma monocamada. Perceba que todos os triângulos estão na mesma orientação. A fim de compreender o mecanismo de pulverização seletiva de somente um dos elementos, os átomos mais estáveis foram representados na cor azul, enquanto os átomos menos estáveis foram representados na cor vermelha. A Figura 2.3(b) mostra uma região bi-camada, com defeitos triangulares com orientações opostas (em destaque no quadro (c)), reforçando a tendência do átomo “vermelho” ser ejetado mais facilmente também a partir das próximas camadas. Extraído de [3]. 33
- 2.4 Modelos teóricos para defeitos no h-BN. Os átomos de boro aparecem na cor azul, enquanto os átomos de nitrogênio aparecem na cor vermelha. V_B e V_N são monovacâncias de boro e nitrogênio, respectivamente. V_{3B+N} representa três átomos de boro e um átomo de nitrogênio em falta. Extraído de [4]. 34
- 2.5 Discriminação fundamental dos átomos em camadas h-BN. (a) Uma imagem fase da reconstrução EW; barra de escala: 0.5 nm. (b) Ampliação da área superior marcada em (a); os átomos individuais de boro e nitrogênio aparecem claramente diferenciados. (c) Imagem fase da reconstrução EW numa monovacância de boro (ampliação do quadro inferior marcado em (a)); barra de escala: 0.2 nm. Extraído de [4]. 34
- 2.6 Estruturas relaxadas correspondendo a (a) uma vacância única de boro e (b) uma divacância V_{BN} num tubo (14,0) de BN. Extraído de [5]. 36
- 3.1 Vacâncias estudadas num nanocone de carbono com disclinação de 60° . O quadro superior mostra duas visões (lateral e superior) desse nanocone, que contém um pentágono apical. (a)-(i) são os buracos estudados nele. Em (a), temos uma monovacância em cima do pentágono; (b) e (c) apresentam vacâncias de dois átomos; (d)-(f) apresentam vacâncias de três átomos; (g) e (h) significam a ausência de quatro átomos e, finalmente, em (i), todos os átomos do pentágono foram extraídos da estrutura. 39
- 3.2 O nanocone Zig-CB e as monovacâncias estudadas nele. O nanocone Zig-CB tem disclinação de 60° e uma linha de átomos de carbono que estão ligados à átomos de boro. Nessa estrutura, estudamos uma monovacância de boro, uma monovacância de nitrogênio e duas monovacâncias de carbono, todas em cima do pentágono: V_B , V_N , $V_C^{(1)}$ e $V_C^{(2)}$, respectivamente. Cada átomo abandona a estrutura deixando três átomos vizinhos com ligações pendentes. 41
- 3.3 O nanocone Zig-CN e as monovacâncias estudadas nele. O nanocone Zig-CN tem disclinação de 60° e uma linha de átomos de carbono que estão ligados à átomos de nitrogênio. Nessa estrutura, estudamos duas monovacâncias de carbono e uma monovacância de nitrogênio, ambas sobre o pentágono: $V_C^{(1)}$, $V_C^{(2)}$ e V_N , respectivamente. Cada átomo abandona a estrutura deixando três átomos vizinhos com ligações pendentes. 42
- 3.4 Multivacâncias no nanocone Zig-CB. Em todos os casos, estão ausentes do nanocone três átomos do pentágono e um primeiro vizinho deste. Em V_{3C+B} foram extraídos três átomos de carbono e um átomo de boro, em V_{3B+N} foram extraídos três átomos de boro e um átomo de nitrogênio, e em V_{C+B+2N} foram extraídos um átomo de carbono, um átomo de boro e dois átomos de nitrogênio. 44

- 3.5 Multivacâncias no nanocone Zig-CN. Em todos os casos, estão ausentes do nanocone três átomos do pentágono e um primeiro vizinho deste. Em V_{3C+N} foram extraídos três átomos de carbono e um átomo de nitrogênio, em V_{2C+2N} foram extraídos dois átomos de carbono e dois átomos de nitrogênio, em V_{C+2B+N} foram retirados um átomo de carbono, dois átomos de boro, e um átomo de nitrogênio, e em V_{3N+B} foram extraídos três átomos de nitrogênio e um átomo de boro. 45
- 3.6 Nanocone de nitreto de boro com disclinação de 120° , tendo um quadrado no ápice, e os defeitos do tipo vacâncias estudados nele. $V_B^{(q)}$ e $V_N^{(q)}$ são monovacâncias de átomos de boro e de nitrogênio do quadrado, respectivamente; $V_B^{(T)}$ e $V_N^{(T)}$ são vacâncias triangulares de boro e de nitrogênio, vizinhos do quadrado, respectivamente; $V_B^{(ext)}$ e $V_N^{(ext)}$ são monovacâncias de boro e de nitrogênio na extremidade inferior do nanocone. 46
- 4.1 Estruturas atômicas não-otimizada e otimizada para o nanocone de carbono (a). Um átomo de carbono abandona a rede hexagonal do cone deixando três átomos (1, 2 e 3) com ligações pendentes. Após a relaxação estrutural, os átomos 2 e 3 ligam-se inserindo um pentágono na rede, enquanto que o átomo 1 continua bi-coordenado, formando a estrutura denominada "5-1db". Apesar da menor distância entre os dois átomos bi-coordenados remanescentes do pentágono (1 e 3), a recombinação é preferível de acontecer na lateral deste. O átomo 1 relaxa $0,38 \text{ \AA}$ para fora do plano do cone, afastando-se dos átomos 2 e 3 e gerando uma pequena distorção na rede ao redor da vacância. A estrutura otimizada contém um defeito par pentágono-octógono. 49
- 4.2 Estruturas atômicas não-otimizada e otimizada para o nanocone de carbono (b). Dois átomos de carbono abandonam a rede hexagonal do cone deixando quatro átomos (1, 2, 3 e 4) com ligações soltas. Após a relaxação estrutural, os átomos 1 e 2 ligam-se, formando um pentágono, enquanto os átomos 3 e 4 também recombinam-se, formando outro pentágono. A estrutura otimizada contém dois pentágonos e um heptágono, que é denominada de tipo (5-7-5). A extremidade superior do cone torna-se mais plana devido a tal reorganização de sua rede. Todos os átomos estabilizam triplamente coordenados, como na rede perfeita. 50
- 4.3 Estruturas atômicas não otimizada (a esquerda) e otimizada (a direita) para o nanocone de carbono (c). Dois átomos de carbono abandonam a rede hexagonal do cone deixando quatro átomos (1, 2, 3 e 4) bi-coordenados e o átomo 5 pendente. Os átomos 1 e 2 e 3 e 4 recombinam-se, de forma que o defeito relaxado possui dois pentágonos e um nonágono. Mais uma vez, a recombinação de ligações não aconteceu entre os átomos remanescentes do pentágono (2, 3 e 5), mais próximos entre si no defeito não relaxado. O átomo 5 relaxa numa posição significativamente afastada do plano do cone. 52
- 4.4 Estruturas atômicas não otimizada e otimizada para o nanocone de carbono (d). Três átomos de carbono abandonam a rede hexagonal do cone deixando cinco átomos bi-coordenados (1, 2, 3, 4 e 5). A estrutura estabiliza num arranjo que possui dois pentágonos e um nonágono com um átomo *db*. 53
- 4.5 Estruturas atômicas não otimizada e otimizada para o nanocone de carbono (e). Três átomos de carbono abandonam a rede hexagonal do cone deixando cinco átomos bi-coordenados (1, 2, 3, 4 e 5). A estrutura estabiliza num arranjo que possui dois pentágonos e um anel de nove membros. O átomo 5 relaxa numa posição pouco afastada do plano do cone, fazendo duas ligações curtas com seus dois vizinhos. 54

- 4.6 Relaxação da multivacância no nanocone de carbono (f). Três átomos de carbono abandonam a rede hexagonal do cone deixando sete átomos bi-coordenados (1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7). Os átomos 1 e 2 aproximam-se à medida que os átomos 3 e 7 também aproximam-se e recombina-se, inserindo um defeito pentágono-heptágono no cone. A partir daí, o átomo 4 afasta-se do átomo 6 e liga-se ao átomo 5, fechando um defeito pentágono-octógono na rede do cone. O átomo 6 continua bi-coordenado, dentro do octágono. Os grandes anéis no ápice o tornam menos agudo. 55
- 4.7 Relaxação da multivacância no nanocone de carbono (g). As terminações das bordas são compostas por quatro átomos de carbono bi-coordenados (1, 3, 4 e 5) e um átomo uni-coordenado (2). A relaxação do defeito inicia com a recombinação de ligação entre os átomos 1 e 2, inserindo um pentágono na rede. Daí, o pentágono aproxima-se do átomo 3 para formar outra ligação C-C. Até que os átomos 2 e 3 ligem-se, a ligação 1-2 é quebrada e restaurada várias vezes. A estrutura otimizada possui um par pentágono-pentágono e um undecágono com dois átomos (4 e 5) duplamente coordenados. 57
- 4.8 Relaxação da multivacância no nanocone de carbono (h). O quadro 1 mostra que quatro átomos de carbono abandonam a rede hexagonal do cone, deixando seis átomos bi-coordenados (1, 2, 3, 4, 5 e 6). A relaxação do defeito parte das recombinações entre os átomos 1 e 2 e 4 e 5, formando dois pentágonos. A partir daí, os átomos 3 e 6 ligam-se e formam um par hexágono-heptágono no ápice do cone. A estrutura estabiliza num arranjo em que todos os átomos estão triplamente coordenados. Um dos pentágonos inseridos na rede pelo defeito é a ponta do cone, deslocando o ápice deste em relação ao cone original. 59
- 4.9 Em cima estão mostradas a densidade de estados para o nanocone de carbono puro, com disclinação de 60° , à esquerda, e a distribuição eletrônica dos estados sobre o nível de Fermi, indicados pela seta azul na DOS, à direita. Em baixo, estão mostradas a densidade de estados com *spin up* e *spin down* no nanocone de carbono puro, à esquerda, e a distribuição eletrônica da polarização de *spin* no sistema, que tem *spin* total $S = \frac{1}{2}$, à direita. Os átomos de carbono aparecem na cor preta enquanto os átomos de hidrogênio nas extremidades aparecem na cor azul. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi. 64
- 4.10 Em cima e à esquerda está mostrada a densidade de estados (em vermelho) do nanocone de carbono (a), com uma monovacância no ápice, em comparação com a densidade de estados (em preto) do nanocone de carbono puro. Em cima e à direita está mostrada a distribuição eletrônica no nanocone (a) dos estados associados ao pico indicado pela seta azul na DOS, localizado logo abaixo do nível de Fermi. Em baixo e à esquerda, está mostrada a densidade de estados com *spin-up* e *spin-down* no nanocone de carbono (a). Em baixo e à direita está representada a distribuição eletrônica líquida da polarização de *spin* no sistema, que tem *spin* total $S = \frac{1}{2}$. Os átomos de carbono aparecem na cor preta enquanto os átomos de hidrogênio nas extremidades aparecem na cor azul. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi. 65

- 4.11 Em cima e à esquerda, densidade de estados (em vermelho) do nanocone de carbono (b), com uma divacância no ápice, em comparação com a densidade de estados (em preto) do nanocone de carbono puro. Em baixo e à esquerda, densidade de estados com *spin up* e *spin down* na nanoestrutura, que tem *spin* total $S = \frac{1}{2}$. Ao lado estão expostos duas visualizações diferentes dos orbitais p_z , dos quais são provenientes os estados na proximidade do nível de Fermi e a densidade eletrônica de *spin* líquida diferente de zero no sistema. Os átomos de carbono aparecem na cor preta enquanto os átomos de hidrogênio, nas extremidades, aparecem na cor azul. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi. 66
- 4.12 Em cima, densidade de estados (em vermelho) do nanocone de carbono (e), com três átomos em falta no seu ápice, em comparação com a densidade de estados (em preto) do nanocone de carbono puro. A linha tracejada vertical indica o nível de Fermi. Embaixo estão mostradas as distribuições eletrônicas no nanocone (e) dos estados associados aos picos logo abaixo do nível de Fermi (à esquerda) e logo acima do mesmo (à direita), ambos indicados por setas azuis na DOS. Os átomos de carbono aparecem na cor preta enquanto os átomos de hidrogênio nas extremidades aparecem na cor azul. 67
- 4.13 À esquerda, densidade de estados com *spin up* e *spin down* no nanocone de carbono (e). A linha tracejada vertical indica o nível de Fermi. À direita está representada a distribuição eletrônica da polarização de *spin* resultante no sistema, que tem *spin* total $S = \frac{1}{2}$. Os átomos de carbono aparecem na cor preta enquanto os átomos de hidrogênio nas extremidades aparecem na cor azul. 67
- 4.14 Em cima e à esquerda, densidade de estados (em vermelho) do nanocone de carbono (g), com uma vacância de quatro átomos no ápice, em comparação com a densidade de estados (em preto) do nanocone de carbono puro. Em cima e à direita está mostrada a distribuição eletrônica no nanocone (g) dos estados associados ao pico indicado pela seta azul na DOS, localizado logo abaixo do nível de Fermi. Embaixo e à esquerda, densidade de estados com *spin-up* e *spin-down* no nanocone de carbono (g). À direita está representada a distribuição eletrônica da polarização de *spin* no sistema, que tem *spin* total $S = \frac{3}{2}$. Os átomos de carbono aparecem na cor preta enquanto os átomos de hidrogênio nas extremidades aparecem na cor azul. As linhas tracejadas verticais indicam o nível de Fermi. 68
- 4.15 À esquerda, densidade de estados (em vermelho) do nanocone de carbono (h), com uma quadrivacância no ápice, em comparação com a densidade de estados (em preto) do nanocone de carbono puro. No meio, densidade de estados com *spin up* e *spin down*. À direita está mostrada a distribuição eletrônica no nanocone (h) dos estados associados ao pico indicado pela seta azul na DOS, localizado logo abaixo do nível de Fermi, que coincide com a distribuição eletrônica da polarização de *spin* no sistema, que tem *spin* total $S = \frac{1}{2}$. Os átomos de carbono aparecem na cor preta enquanto os átomos de hidrogênio nas extremidades aparecem na cor azul. As linhas tracejadas verticais indicam o nível de Fermi. 69
- 4.16 Em cima e à esquerda, densidade de estados (em vermelho) do nanocone de carbono (i), com os cinco átomos do pentágono em falta, em comparação com a densidade de estados (em preto) do nanocone de carbono puro. À direita está mostrada a distribuição eletrônica no nanocone (i) dos estados associados ao pico indicado pela seta azul na DOS, localizado logo abaixo do nível de Fermi. Embaixo e à esquerda, densidade de estados com *spin up* e *spin down*. À direita está representada a distribuição eletrônica da polarização de *spin* no sistema, que tem *spin* total $S = \frac{5}{2}$. Os átomos de carbono aparecem na cor preta enquanto os átomos de hidrogênio nas extremidades aparecem na cor azul. As linhas tracejadas verticais indicam o nível de Fermi. 70

- 5.1 Estruturas não-relaxada e relaxada da monovacância de boro (V_B) no ápice do nanocone Zig-CB. O átomo de boro abandona a estrutura, deixando um átomo de carbono e dois átomos de nitrogênio bi-coordenados: C1, N2 e N3. A reconstrução associada com a V_B caracteriza-se pela estrutura “5-1db”, resultante da ligação C1-N2, na lateral do pentágono. O átomo N3 afasta-se dos átomos C1 e N2, sofrendo uma relaxação de 0,24 Å para fora da superfície do cone, necessária para a estabilização da estrutura. 76
- 5.2 Estruturas não-relaxada e relaxada da monovacância de carbono $V_C^{(1)}$, no pentágono do nanocone Zig-CB. O átomo em falta deixa dois átomos de boro (B1 e B2) e um átomo de carbono (C3) bi-coordenados. A relaxação estrutural evolui com a aproximação mútua dos átomos ao redor da vacância. O átomo de carbono C3 liga-se tanto ao átomo B1 quanto ao átomo B2 e estabiliza fazendo quatro ligações simples com seus vizinhos, introduzindo um anel de quatro membros e um pentágono na rede do cone. O átomo em destaque relaxa 0,09 Å para fora do plano do cone. 78
- 5.3 Estruturas não-relaxada e relaxada da monovacância de carbono $V_C^{(2)}$, no pentágono do nanocone Zig-CB. O átomo em falta deixa dois átomos de carbono (C1 e C2) e um átomo de boro (B3) bi-coordenados. A relaxação estrutural evolui com a aproximação mútua dos átomos ao redor da vacância. O átomo de carbono C1 liga-se tanto ao átomo C2 quanto ao átomo B3 e estabiliza fazendo quatro ligações simples com seus vizinhos, introduzindo um anel de quatro membros e um pentágono na rede do cone. O átomo em destaque relaxa 0,10 Å para fora do plano do cone. 79
- 5.4 Estruturas não-relaxada e relaxada para a multivacância V_{3C+B} no ápice do nanocone Zig-CB. As terminações da borda da vacância são compostas por dois átomos de nitrogênio (N1 e N6), três átomos de boro (B2, B3 e B4) e um átomo de carbono (C5). A estrutura otimizada contém três pentágonos, associados às ligações B2-B3, B4-C5 e N1-N6, e um anel de oito membros. A ponta do cone torna-se menos aguda devido à formação desses anéis no ápice. 79
- 5.5 Estruturas não-relaxada e relaxada da multivacância V_{3B+N} , no ápice do nanocone Zig-CB. Três átomos de boro e um átomo de nitrogênio em falta deixam seis átomos bi-coordenados ao redor da multivacância, C1, C2, N3, N4, N5 e N6. Todos eles encontram-se tri-coordenados na estrutura otimizada, devido às ligações reconstruídas N6-C1, N3-C2 e N4-N5. O ápice do cone torna-se achatado. 81
- 5.6 Estruturas não-relaxada e relaxada para a tetra-vacância V_{C+B+2N} no cone Zig-CB. As ligações recombinadas B1-B6, B4-B5 e C2-C3 resultam em três pentágonos e um octógono, no defeito relaxado. O ápice do cone torna-se menos agudo. 82
- 5.7 Estruturas não-relaxada e relaxada da vacância $V_C^{(1)}$ no cone Zig-CN. A relaxação estrutural evolui com o afastamento dos átomos bi-coordenados ao redor da vacância, N1, C2 e N3, de modo que o defeito otimizado não contém ligação recombinada ou anel pentagonal. O átomo N3 sai da superfície do cone por 0,21 Å. 85
- 5.8 Estruturas não-relaxada e relaxada da monovacância $V_C^{(2)}$, no ápice do cone Zig-CN. A relaxação estrutural evolui com a aproximação dos átomos de carbono C1 e C2, bi-coordenados no defeito não-otimizado. A ligação química C-C, formada entre esses átomos, tem comprimento 1,47 Å. O átomo de nitrogênio afasta-se dos outros dois átomos ao redor da vacância, saindo 0,19 Å do plano do cone. 87
- 5.9 Estruturas não-relaxada e relaxada da monovacância V_N no nanocone Zig-CN. A reconstrução local da rede acontece com a formação de uma ligação química B1-B2, na lateral do pentágono. O átomo de carbono C3 afasta-se dos átomos B1 e B2, saindo 0,14 Å do plano do cone. 87

- 5.10 Estruturas não-relaxada e relaxada da tetra-vacância V_{3C+N} no ápice do cone Zig-CN. Três átomos de carbono e um átomo de nitrogênio abandonam o ápice do cone Zig-CN, deixando com ligações pendentes dois átomos de boro (B1 e B6), três átomos de nitrogênio (N2, N3 e N4) e um átomo de carbono (C5). A reconstrução local da rede está associada com a formação das ligações B1-B6, N2-N3 e N4-C5. A tetra-vacância otimizada dispõe de três pentágonos e um anel octagonal em seu ápice. 88
- 5.11 Estruturas não-relaxada e relaxada da tetra-vacância V_{2C+2N} no ápice do cone Zig-CN. Dois átomos de carbono e dois átomos de nitrogênio abandonam o ápice do cone Zig-CN, deixando com ligações pendentes quatro átomos de boro (B2, B3, B4 e B5), um átomo de nitrogênio (N1) e um átomo de carbono (C6). A reconstrução local da rede está associada com a formação das ligações B2-B3, B4-B5 e N1-C6. A tetra-vacância otimizada dispõe de três pentágonos e um anel octagonal em seu ápice. 89
- 5.12 Evolução da relaxação estrutural da multivacância V_{C+2B+N} no cone Zig-CN. Um átomo de carbono (C1) e cinco átomos de nitrogênio (N2, N3, N4 e N5) terminam a borda da vacância, como mostra a Figura 5.12. A relaxação do defeito inicia com a formação de uma ligação C-N, dada pela aproximação dos átomos C1 e N6, segue com a formação da ligação N4-N5 e estabiliza com os átomos N2 e N3 separados por 2,11 Å. O átomo N3 sofre uma distorção de 0,15 Å para fora do plano do cone e a estrutura otimizada inclui dois anéis pentagonais e um undecágono. 90
- 5.13 Estruturas não-relaxada e relaxada da multivacância V_{3N+B} no cone Zig-CN. Três átomos de nitrogênio e um átomo de boro abandonam o ápice do cone Zig-CN, deixando dois átomos de carbono (C1 e C2) e quatro átomos de boro (B3, B4, B5 e B6) bi-coordenados. No defeito relaxado, duas ligações C-B (C1-B6 e C2-B3) e uma ligação B-B (B4-B5) são formadas no ápice do cone Zig-CN, incluindo três anéis pentagonais e um anel octagonal na estrutura. 91
- 5.14 Estruturas não-relaxada e relaxada do defeito $V_B^{(q)}$ no nanocone Quadr.BN. A reconstrução local acontece com a formação de uma ligação N-N, de comprimento 1,44 Å, entre dois dos três átomos com ligações pendentes ao redor da vacância não-otimizada, inserindo um pentágono e um heptágono na rede do cone. 95
- 5.15 Estruturas não-relaxada e relaxada do defeito $V_N^{(q)}$ no nanocone Quadr.BN. A reconstrução local acontece com a formação de uma ligação B-B, de comprimento 1,79 Å, entre dois dos três átomos com ligações pendentes ao redor da vacância não-otimizada, inserindo um pentágono e um heptágono na rede do cone. 97
- 5.16 Estruturas não-relaxada e relaxada do defeito $V_N^{(T)}$ no nanocone Quadr.BN. A deformação da rede é caracterizada pela formação de uma ligação química B-B, de comprimento 1,88 Å, entre dois dos três átomos *db*'s ao redor da vacância não-otimizada. 97
- 5.17 Ampliações das estruturas não-relaxada (a esquerda) e relaxada (a direita) do defeito $V_N^{(ext)}$ no nanocone Quadr.BN. Durante a relaxação estrutural do defeito, dois dos três átomos de boro (B1 e B3) aproximam-se mutuamente do terceiro átomo (B2) mas não aproximam-se significativamente entre si, distorcendo bastante a rede ao redor da vacância. Os átomos marcados sobressaem do plano do cone, como resultado da relaxação estrutural. 98
- 5.18 *DOS spin*-polarizada e *PDOS spin*-polarizada do nanocone Zig-CB puro. Embaixo está mostrada a diferença da densidade de estados spin-polarizada (*spin-up* - *spin-down*) no sistema, onde átomos de boro, carbono e nitrogênio aparecem nas cores cinza, preta e azul, respectivamente. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi. Nas *DOS*'s, a energia de Fermi encontra-se centrada no valor zero. Na *PDOS*, as contribuições dos átomos de boro, carbono e nitrogênio aparecem nas cores preta, azul e verde, respectivamente. 101

5.19	<i>DOS's</i> dos nanocones Zig-CB com monovacâncias (em vermelho) em comparação com a <i>DOS</i> cone perfeito (em preto). As linhas tracejadas verticais representam a energia de Fermi, centrada no valor zero.	102
5.20	<i>DOS's spin</i> -polarizadas dos cones Zig-CB com monovacâncias. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi, centrada no valor zero.	103
5.21	Diferença da densidade de estados spin-polarizada (<i>spin-up</i> - <i>spin-down</i>) no cone zig-CB com uma vacância de carbono no ápice.	104
5.22	<i>PDOS's</i> dos cones Zig-CB com monovacâncias. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi. As contribuições dos átomos de boro, carbono e nitrogênio aparecem nas cores preta, azul e verde, respectivamente. Embaixo está ilustrada a densidade de carga do <i>LUMO</i> no cone Zig-CB com uma V_N . Átomos de boro, carbono e nitrogênio aparecem nas cores cinza, preta e azul, respectivamente.	105
5.23	<i>DOS's</i> dos nanocones Zig-CB com tetra-vacâncias (em vermelho) em comparação com a <i>DOS</i> do cone perfeito (em preto). As linhas tracejadas verticais representam a energia de Fermi, centrada no valor zero. Ao lado está mostrada a densidade de carga associada ao <i>HOMO</i> do cone Zig-CB com uma V_{3C+B}	107
5.24	<i>DOS's spin</i> -polarizadas dos cones Zig-CB com tetra-vacâncias. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi, centrada no valor zero.	108
5.25	Densidade de carga da polarização de <i>spin</i> no nanocone Zig-CB com a multivacância V_{3B+N}	108
5.26	<i>PDOS's</i> dos cones Zig-CB com tetra-vacâncias. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi. As contribuições dos átomos de boro, carbono e nitrogênio aparecem nas cores preta, azul e verde, respectivamente.	109
5.27	Densidades de carga do <i>HOMO</i> (a esquerda) e do <i>LUMO</i> (a direita) no cone Zig-CB com a multivacância V_{C+B+2N} . Átomos de boro, carbono e nitrogênio aparecem nas cores cinza, preta e azul, respectivamente.	109
5.28	<i>DOS spin</i> -polarizada e <i>PDOS spin</i> -polarizada do nanocone Zig-CN puro. Embaixo está mostrada a polarização de <i>spin</i> líquida no sistema, onde átomos de boro, carbono e nitrogênio aparecem nas cores cinza, preta e azul, respectivamente. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi. Nas <i>DOSs</i> , a energia de Fermi encontra-se centrada no valor zero. Na <i>PDOS</i> , as contribuições dos átomos de boro, carbono e nitrogênio aparecem nas cores preta, azul e verde, respectivamente.	111
5.29	<i>DOSs</i> dos nanocones Zig-CN com monovacâncias (em vermelho) em comparação com a <i>DOS</i> do cone perfeito (em preto). As linhas tracejadas verticais representam a energia de Fermi, centrada no valor zero.	112
5.30	<i>DOSs spin</i> -polarizadas dos cones Zig-CN com monovacâncias. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi, centrada no valor zero.	113
5.31	Densidades de carga da polarização de <i>spin</i> no cone Zig-CN com a monovacância $V_C^{(1)}$. Um elétron está desemparelhado num orbital híbrido sp^2 de cada átomo bi-coordenado na borda da vacância: dois N e um C.	114
5.32	<i>PDOS's</i> dos cones Zig-CN com monovacâncias. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi. As contribuições dos átomos de boro, carbono e nitrogênio aparecem nas cores preta, azul e verde, respectivamente.	114
5.33	<i>DOS's</i> dos nanocones Zig-CN com tetra-vacâncias (em vermelho) em comparação com a <i>DOS</i> do cone perfeito (em preto). As linhas tracejadas verticais representam a energia de Fermi, centrada no valor zero.	115
5.34	<i>DOS's spin</i> -polarizadas dos cones Zig-CN com tetra-vacâncias. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi, centrada no valor zero.	116

5.35	A densidade de carga da polarização de <i>spin</i> do cone Zig-CN com as multivacâncias V_{2C+2N} (a esquerda) e V_{3N+B} (a direita) está localizada nos orbitais p_z dos átomos de carbono.	116
5.36	<i>PDOS's</i> dos cones Zig-CN com tetra-vacâncias. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi. As contribuições dos átomos de boro, carbono e nitrogênio aparecem nas cores preta, azul e verde, respectivamente.	117
5.37	<i>DOS</i> do cone Quadr.BN puro (em preto) em comparação com as <i>DOS's</i> dos cones com monovacâncias (em vermelho). A energia de Fermi aparece centrada no valor zero e é indicada pela linha vertical tracejada.	118
5.38	Estados eletrônicos, na cor vermelha, dos cones Quadr.BN com vacância únicas. Linhas sólidas representam estados ocupados enquanto que linhas tracejadas representam estados disponíveis. O <i>HOMO</i> e o <i>LUMO</i> do cone Quadr.BN puro são representados pelas linhas pretas mais escuras.	120
5.39	Densidade de carga associada aos estados que surgiram na região do <i>gap</i> . De um modo geral, os átomos ao redor da vacância são os responsáveis pelas alterações na estrutura eletrônica do cone Quadr.BN. Átomos de boro e de nitrogênio aparecem nas cores cinza e azul, respectivamente.	122
5.40	<i>PDOS's spin</i> -polarizadas do cone Quadr.BN puro e com as monovacâncias estudadas. A linha tracejada vertical indica a energia de Fermi. As contribuições dos átomos de boro e de nitrogênio aparecem nas cores preta e verde, respectivamente.	123
5.41	<i>DOS's spin</i> -polarizadas dos cones Quadr.BN puro e com vacâncias. A energia de Fermi aparece centrada no valor zero e indicada pela linha tracejada vertical.	125
5.42	Diferença das densidades de estados <i>spin</i> -polarizadas (<i>spin-up</i> - <i>spin-down</i>) para o cone Quadr.BN com as monovacâncias investigadas. Átomos de boro e nitrogênio aparecem nas cores cinza e azul, respectivamente.	126

Lista de Tabelas

1	Relação entre o número de pentágonos, o ângulo de disclinação D_θ e o ângulo α , numa nanoestrutura cônica.	10
4.1	Energia de formação, por átomo, dos nanocones de carbono com disclinação de 60° , com e sem defeitos do tipo vacâncias. As estruturas (a)-(i) estão apresentadas na Figura 3.1. Os valores sublinhados na tabela são as energias de formação mais baixas encontradas.	48
4.2	Distância D entre os primeiros vizinhos da monovacância, no nanocone de carbono (a), antes e depois da relaxação do defeito.	49
4.3	Distância D entre os primeiros vizinhos da divacância, em (b), antes e depois da relaxação do defeito.	51
4.4	Distância D entre os primeiros vizinhos da vacância de dois átomos, em (c), antes e depois da relaxação do defeito.	52
4.5	Distância D entre os primeiros vizinhos da trivacância, em (d), antes e depois da relaxação do defeito.	53
4.6	Distância D entre os primeiros vizinhos da trivacância, em (e), antes e depois da relaxação do defeito.	54
4.7	Distância D entre os primeiros vizinhos da vacância de três átomos, em (f), antes e depois da relaxação do defeito.	56
4.8	Distância D entre os primeiros vizinhos da vacância de quatro átomos agrupados, em (g), antes e depois da relaxação do defeito.	57
4.9	Distância D entre os primeiros vizinhos da vacância de quatro átomos agrupados, em (h), antes e depois da relaxação do defeito.	59
4.10	Comprimentos médios de ligações (L_M), anéis atômicos, número de átomos bi-coordenados (N_{db}) e número de átomos uni-coordenados (N_P) nas estruturas relaxadas das vacâncias nos cones (a)-(h).	60
4.11	Energia de formação das vacâncias, por átomo, no nanocone de carbono com disclinação de 60° . Os valores sublinhados na tabela são os valores mais baixos encontrados.	61
4.12	Spin total nos nanocones de carbono.	63
5.1	Energia de formação, por átomo, dos nanocones Zig-CB perfeito, com monovacâncias ou com multivacâncias.	73
5.2	Energias de formação das vacâncias no nanocone Zig-CB.	75
5.3	Distâncias D entre os primeiros vizinhos da monovacância de boro, V_B , no pentágono do nanocone Zig-CB, antes e depois da relaxação do defeito.	75
5.4	Distâncias D entre os primeiros vizinhos da monovacância de carbono, $V_C^{(1)}$, no pentágono do nanocone Zig-CB, antes e depois da relaxação do defeito.	78
5.5	Distâncias D entre os primeiros vizinhos da monovacância de carbono, $V_C^{(2)}$, no pentágono do nanocone Zig-CB, antes e depois da relaxação do defeito.	79

5.6	Distâncias D entre os primeiros vizinhos da multivacância V_{3C+B} , no ápice do nanocone Zig-CB, antes e depois da relaxação do defeito.	80
5.7	Distâncias D entre os primeiros vizinhos da multivacância V_{3B+N} , no ápice do nanocone Zig-CB, antes e depois da relaxação do defeito.	81
5.8	Distâncias D entre os primeiros vizinhos da multivacância V_{C+B+2N} , no ápice do nanocone Zig-CB, antes e depois da relaxação do defeito.	82
5.9	Energia de formação, por átomo, dos nanocones Zig-CN perefito, com monovacâncias ou multivacâncias.	84
5.10	Energias de formação das vacâncias no nanocone Zig-CN.	84
5.11	Distâncias D entre os primeiros vizinhos da monovacância de carbono, $V_C^{(1)}$, no pentágono do nanocone Zig-CN, antes e depois da relaxação do defeito.	85
5.12	Distâncias D entre os primeiros vizinhos da monovacância de carbono, $V_C^{(2)}$, no pentágono do nanocone Zig-CN, antes e depois da relaxação do defeito.	87
5.13	Distâncias D entre os primeiros vizinhos da monovacância de nitrogênio V_N , no pentágono do nanocone Zig-CN, antes e depois da relaxação do defeito.	88
5.14	Distâncias D entre os primeiros vizinhos da multivacância V_{3C+N} , no ápice do nanocone Zig-CN, antes e depois da relaxação do defeito.	88
5.15	Distâncias D entre os primeiros vizinhos da multivacância V_{2C+2N} , no ápice do nanocone Zig-CN, antes e depois da relaxação do defeito.	89
5.16	Distâncias D entre os primeiros vizinhos da multivacância V_{C+2B+N} , no ápice do nanocone Zig-CN, antes e depois da relaxação do defeito.	90
5.17	Distâncias D entre os primeiros vizinhos da multivacância V_{3N+B} , no ápice do nanocone Zig-CN, antes e depois da relaxação do defeito.	91
5.18	Energia de formação, por átomo, dos nanocones Quadr.BN com monovacâncias de boro e de nitrogênio.	94
5.19	Energia de formação das monovacâncias de boro e nitrogênio no nanocone Quadr.BN.	94
5.20	Distâncias D entre os primeiros vizinhos da monovacância de boro no quadrado do nanocone Quadr.BN, $V_B^{(q)}$, antes e depois da relaxação do defeito.	96
5.21	Distâncias D entre os primeiros vizinhos da monovacância de nitrogênio no quadrado do nanocone Quadr.BN, $V_N^{(q)}$, antes e depois da relaxação do defeito.	97
5.22	Distâncias D entre os primeiros vizinhos da monovacância triangular de nitrogênio na parte superior do nanocone Quadr.BN, $V_N^{(T)}$, antes e depois da relaxação do defeito.	98
5.23	Distâncias D entre os primeiros vizinhos da monovacância triangular de nitrogênio na parte inferior do cone Quadr.BN, $V_N^{(ext)}$, antes e depois da relaxação do defeito.	98
5.24	Gap de energia entre o <i>HOMO</i> e o <i>LUMO</i> nos nanocones Zig-CB puro e com vacâncias.	100
5.25	$Spin$ total nos nanocones Zig-CB puro e com vacâncias.	104
5.26	Gap de energia entre o <i>HOMO</i> e o <i>LUMO</i> nos nanocones Zig-CN com vacâncias.	110
5.27	$Spin$ total nos nanocones Zig-CN com vacâncias.	112
5.28	Gap de energia entre o <i>HOMO</i> e o <i>LUMO</i> nos nanocones Quadr.BN com vacâncias.	119

5.29 *Spin* total nos nanocones Quadr.BN com vacâncias. 124

INTRODUÇÃO

“O que aconteceria se pudéssemos arranjar os átomos, um por um, da maneira que quiséssemos?”

—RICHARD FEYNMAN (1918-1988)

Neste capítulo introdutório, faremos uma breve revisão sobre alguns pontos importantes, sob os quais apoiam-se as origens da Nanotecnologia ou que são, simplesmente, necessários para a compreensão de alguns conceitos abordados nesse trabalho de dissertação. Dentre esses pontos estão a química do átomo de carbono, o grafeno, o conceito de hibridização, os fullerenos, os nanotubos e os nanocones.

0.1 O átomo de carbono

O carbono, de símbolo C, é um dos elementos que existe em maior quantidade nos seres vivos e é extraordinário devido à sua versatilidade em formar compostos totalmente diferentes, tanto estruturalmente quanto no que diz respeito às suas propriedades. Até pouco tempo atrás, os químicos haviam identificado cerca de 7×10^6 compostos de carbono, e muitos outros têm sido preparados ou isolados da Natureza. A química do carbono é a mais complexa de todos os elementos: a maioria de seus compostos contém várias ligações carbono-carbono (C-C). Além das ligações simples, acontecem duplas e triplas ligações.

Os átomos de carbono possuem uma grande afinidade para combinarem-se entre si, formando longas cadeias carbônicas. O carbono forma também três óxidos bem caracterizados: o monóxido de carbono, o dióxido de carbono e o subóxido de carbono, C_3O_2 . O monóxido de carbono tem a maior das energias de dissociação conhecidas para moléculas biatômicas. Por outro lado, o dióxido de carbono é um composto essencial para a realização de fotossíntese. Além disso, podemos citar os hidrocarbonetos, que são de grande importância econômica porque constituem a maioria dos combustíveis naturais (carvão, petróleo, gás natural).

O carbono é um elemento químico da família IVA, possui número atômico $Z=6$ e sua distribuição eletrônica, no estado fundamental, é $1s^2 2s^2 2p^2$. Os dois primeiros elétrons formam um caroço ou camada fechada e os quatro últimos, insuficientes para formar um octeto, constituem os elétrons de valência. Suas formas alótropicas, dentre elas os fullerenos e os na-

notubos de carbono, incluem, surpreendentemente, uma das substâncias mais frágeis e baratas (o grafite) e uma das mais duras e raras (o diamante). Mas, como explicar tamanha inconstância do átomo de carbono? Para tal, é necessário entendermos o conceito de hibridização.

0.2 Hibridizações sp

De acordo com a Regra do Octeto, o elemento carbono, que apresenta dois orbitais semipreenchidos, executaria apenas duas ligações químicas, ao invés de quatro ligações, como usualmente acontece, com base numa série de evidências experimentais [6]. Vejamos: no caso da molécula de CH_4 (gás metano), apenas os orbitais $1s$ do hidrogênio estão envolvidos, mas o carbono usa seus orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. É sabido que todas as quatro ligações C-H, no CH_4 , são equivalentes. O orbital $1s^2$ pode ser desprezado na formação da ligação. O orbital $2s$ tem elétrons emparelhados e possui uma energia menor do que a do orbital $2p$. O estado excitado energeticamente mais próximo do estado fundamental apresenta quatro elétrons desemparelhados e a configuração $1s^2 2s 2p^3$. Devemos notar que, mesmo neste estado, o carbono não possui quatro orbitais atômicos equivalentes. Nesse sentido, L. Pauling sugeriu um método denominado hibridização [6]. Supõe-se, neste método, que os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ possam ser combinados por meio da adição ou subtração de suas funções de onda. Assim, podemos obter quatro orbitais híbridos sp^3 , que apontam para os vértices de um tetraedro regular, fazendo ângulos de 109.5° . Visto que, no CH_4 , cada orbital do carbono aponta para um dos átomos de hidrogênio a ele ligado, podemos combinar cada orbital sp^3 do C com um orbital $1s$ do H, de modo a se obter quatro orbitais moleculares σ , ou seja, o carbono deve fazer apenas ligações simples.

A formação dos orbitais híbridos sp deve acontecer devido ao fato da diferença de energia entre os orbitais s e p ser pequena, significando que a energia necessária para “promover” um elétron de um nível para o outro é compensada pelas energias envolvidas nas ligações feitas pelos átomos hibridizados. De um modo geral, a hibridização é uma mistura de orbitais atômicos com energias próximas, dando origem a novos orbitais atômicos, com energia com valor

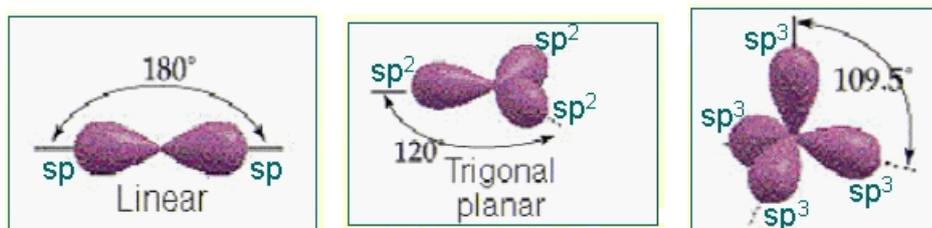


Figura 1 Representações esquemáticas das superfícies de contorno dos orbitais híbridos nas hibridizações sp , sp^2 e sp^3 .

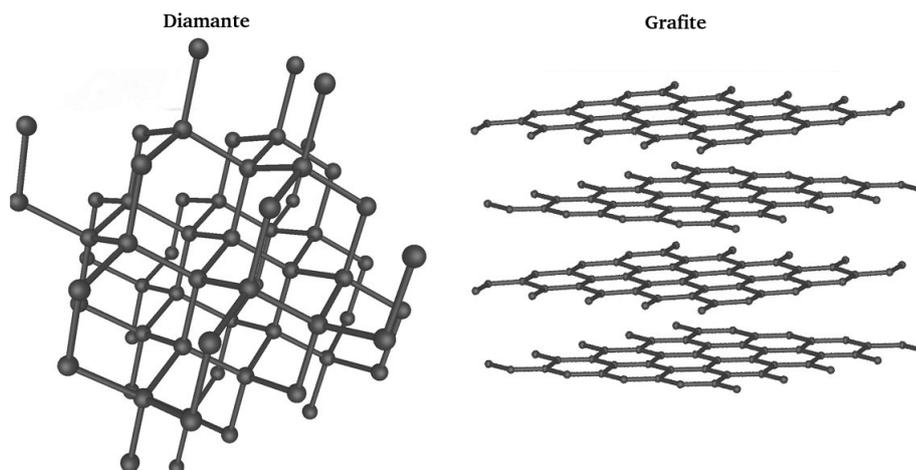


Figura 2 Estruturas atômicas do grafite e do diamante.

intermediário em relação aos orbitais originais. É bom chamar atenção para o fato de que a teoria da hibridização atende adequadamente às evidências de geometria molecular adquiridas experimentalmente. A mistura de um único orbital s com n orbitais p é chamada hibridização sp^n .

A hibridização sp^3 proporciona uma explicação para as ligações nas moléculas tetraédricas ou tetraédricas um pouco distorcidas, porém, não é adequada para explicar ligações com ângulos próximos a 120° ou 180° . Se fizermos a combinação linear dos orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$, podemos obter três orbitais híbridos que formam ângulos de 120° entre si. Estes são denominados orbitais híbridos sp^2 e são apropriados para uma situação na qual o orbital $2p_z$ esteja vazio ou quando ele é utilizado numa ligação π . Um exemplo de geometria trigonal planar, onde três orbitais híbridos sp^2 são usados é na molécula de BF_3 . Distintamente, os dois orbitais híbridos sp formam um ângulo de 180° entre si e podem ser usados para formar as ligações numa molécula linear, como, por exemplo, no CO_2 e no BeH_2 . A Figura 1 mostra as representações das superfícies de contorno dos orbitais nas hibridizações sp , sp^2 e sp^3 .

É a hibridização que permite a formação das mais variadas estruturas de carbono. No diamante, cada átomo de carbono está ligado covalentemente à outros quatro, localizados nos vértices de um tetraedro regular. Assim, podemos atribuir a cada átomo de carbono uma hibridização sp^3 . O comprimento da ligação C-C no diamante é de $1,54 \text{ \AA}$. Por outro lado, no grafite, os átomos de carbono estão arranjados em camadas hexagonais, com um átomo de carbono em cada vértice, ligado à três outros vizinhos, formando ângulos de 120° . Nesse caso, cada átomo de carbono encontra-se sp^2 hibridizado. Enquanto o diamante é um isolante opticamente transparente, o grafite é um sólido escuro, opaco, com um brilho levemente metálico, e uma condutividade elétrica bastante alta na direção paralela aos planos. As estruturas do diamante e do grafite são mostradas na Figura 2. A seção seguinte trata especialmente do grafite.

0.3 O Grafite

O grafite é um material em camadas, uma vez que ele é formado pela sobreposição de camadas planas hexagonais de carbono, separadas por 3,35 Å e interagindo através das forças de van der Waals, que são muito fracas, o que explica o fato dessas camadas deslizarem umas sobre as outras quando uma força externa é aplicada. É bom frisar que cada dois planos adjacentes encontram-se deslocados, de forma que um átomo do primeiro plano encontra-se no centro do hexágono do segundo plano.

Apesar do grafite ser um material muito flexível e “macio”, a ligação carbono-carbono no plano de camadas individuais é muito forte. Isso porque cada átomo de carbono faz duas ligações simples e uma ligação dupla com seus três vizinhos, constituindo assim, três ligações tipo σ , no plano, e uma ligação tipo π , perpendicular ao plano. Como os átomos de carbono estão sp^2 hibridizados, as três ligações σ envolvem os três orbitais híbridos sp^2 e a ligação π , com elétrons mais delocalizados e distribuídos na superfície das camadas, envolve os orbitais p_z . Sendo assim, o grafite é um bom condutor de calor e de eletricidade, ao longo das camadas.

Cada camada isolada do grafite é denominada grafeno (ver Figura 3) e nelas, a distância mínima entre dois átomos é de 1,42 Å. O grafeno é um dos poucos materiais que são estáveis em duas dimensões e é um dos tópicos mais quentes da física atual devido às suas características insólitas, como a reduzida espessura, de apenas um átomo de carbono, e a condução de eletricidade. O grafeno tem sido cotado, entre outras coisas, como possível sucessor do silício, na fabricação de *chips* de computador. Meyer *et al*, num artigo publicado, em 2007, na revista *Nature*, mostraram que o grafeno pode existir em estado livre e “sacudiram” a comunidade científica [7]. Para obter a estrutura, uma plataforma metálica foi colocada sobre uma folha de grafeno, que, por sua vez, estava sobre um *chip* de silício. Este último foi dissolvido em ácidos,

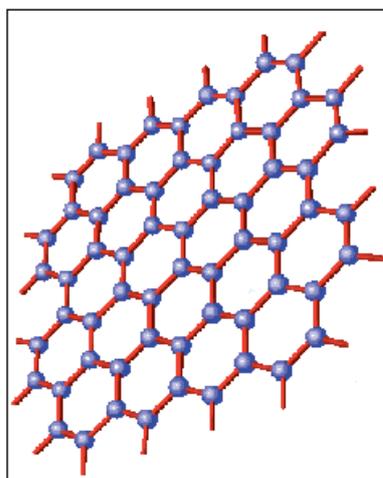


Figura 3 Estrutura hexagonal do grafeno.

deixando apenas o grafeno, suspenso no vácuo da plataforma. Os pesquisadores explicaram que a razão para a estabilidade do grafeno é o fato dele não ser perfeito. O material parece bastante plano, mas é levemente irregular. E são justamente esses defeitos na superfície que ajudam a estabilizar o próprio material. Apesar do desafio de produzir tais membranas a um custo menor e em grande escala, o grafeno é o único material que tem sido obtido, até agora, como folha metálica, com espessura de um único átomo, em tamanhos bastante grandes [3].

0.4 Os Fullerenos

O fato do grafite ser um material flexível o torna capaz de se curvar para formar gaiolas, nanotubos, nanocones, etc. Nesse sentido, em 1985, Kroto *et al* realizaram experimentos, consistindo em disparar um *laser* de alta potência contra um disco de grafite, em rotação, numa atmosfera de He, a fim de produzir *clusters* de carbono frios [8]. Kroto pretendia simular as condições de formação da estrela gigante vermelha; essas explosões, usualmente, produzem longas cadeias de carbono. Usando um espectromêtro de tempo-de-vôo, Kroto e seus colegas identificaram um grande pico associado à presença de uma molécula com 60 átomos de carbono. Após discussões intensas e reflexões, eles concluíram que essa estrutura estável era um *cluster* com doze anéis pentagonais e vinte anéis hexagonais e decidiram chamá-lo de *Buckminsterfullerenes* ou, simplesmente, fullerenos C_{60} , em homenagem ao arquiteto americano Richard Buckminsterfuller, que desenvolveu cúpulas geodésicas.

Para os fullerenos C_{60} , o grafeno fecha e curva devido à presença dos 12 anéis pentagonais dentro da folha hexagonal. Nessas gaiolas, cada átomo de carbono encontra-se conectado à três vizinhos, como no grafite, porém a alta curvatura origina uma hibridização sp^2 ligeiramente deformada. Na verdade, os orbitais híbridos no C_{60} são intermediários aos sp^2 , do grafite, e aos sp^3 , do diamante [9]. O fulereno C_{60} é uma molécula de 7,0 Å de diâmetro e seu análogo macroscópico seria uma bola de futebol. Nos experimentos de Kroto, também foi encontrado um pico menor, relacionado a uma massa de 70 átomos, que depois foi identificada como outra molécula gaiola de carbono, consistindo de doze pentágonos e dez átomos de carbono adicionais, ao redor da “cintura” do C_{60} . O fullereno C_{70} tem um aspecto oval. A Figura 4 mostra as estruturas moleculares desses dois fullerenos.

No caso do C_{60} , cada pentágono está rodeado por um colar de cinco hexágonos. Se o número desses colares, ao redor de cada pentágono, for aumentando para 2, 3 ou mais, obtém-se uma família de fullerenos gigantes, que começa com o C_{240} . Pode-se distinguir entre fullerenos clássicos e fullerenos não-clássicos. Os primeiros são gaiolas de carbono fechadas contendo doze anéis pentagonais e qualquer número de hexágonos (exceto um). Os últimos permitem

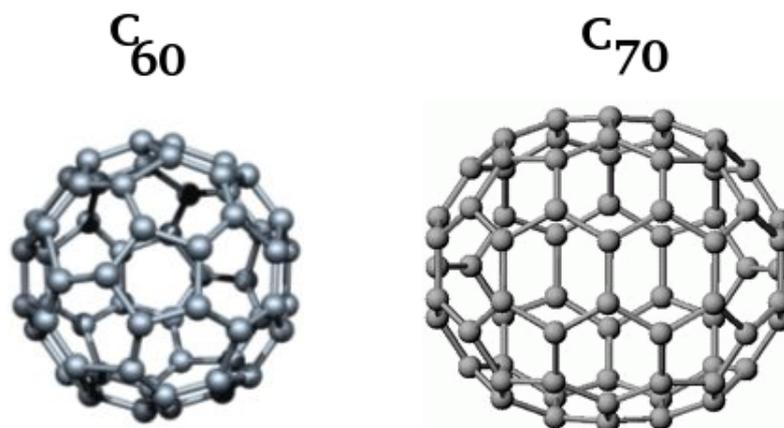


Figura 4 Estruturas moleculares dos fullerenos C_{60} e C_{70} .

anéis com mais do que seis átomos de carbono (heptágonos e octágonos, por exemplo) e um número adicional de pentágonos ou quadrados.

O fullereno C_{60} é o mais especial e estável porque todos os pentágonos estão isolados, e não fundidos. Essa condição é chamada de regra do pentágono isolado (*IPR*, do inglês *Isolated Pentagon Rule*), que tende a tornar os fullerenos mais estáveis [9]. O fullereno seguinte, obedecendo a *IPR*, é o C_{70} . Fullerenos com menos do que 60 átomos não têm pentágonos isolados e portanto podem ser altamente instáveis.

O método mais comum para a produção do fullereno C_{60} é a descarga por arco elétrico de dois eletrodos gráfiticos, em uma câmara de aço, que contém um gás inerte (geralmente o hélio). Nesse experimento, os átomos de carbono vaporizados condensam-se e combinam-se para formar agregados moleculares, presentes em fuligem ao redor da câmara; as temperaturas são por volta de 4200 graus Celsius [10].

Os fullerenos têm sido propostos para o encapsulamento de diferentes tipos de elementos e compostos em suas cavidades ocas. Em particular, material radioativo pode ser introduzido dentro deles, evitando vazamentos perigosos [11]. Além disso, o papel dos fullerenos a fim de inibir o acesso de enzimas relacionadas à diferentes vírus tem sido demonstrado [12]. De qualquer forma, o Prêmio Nobel de Química de 1996 foi outorgado aos três químicos que descobriram os fullerenos.

0.5 Os Nanotubos

Em meados de 1991, no Japão, o cristalógrafo Sumio Iijima, especialista em ciência do carbono, fez uma pequena, mas crucial, modificação no método de síntese dos fullerenos: em

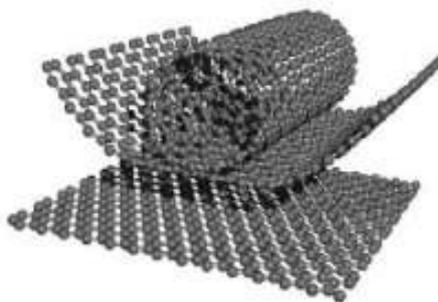


Figura 5 Folhas de grafeno sendo enroladas para formar nanotubos de carbono.

vez de deixar que os eletrodos de grafite entrassem em contato, Iijima os manteve separados enquanto descargas elétricas faiscavam entre eles [13]. A fuligem formou-se sobre as paredes da câmara, como esperava-se, mas também houve a formação de um depósito negro sobre o eletrodo negativo (catodo). A análise desse depósito, através de microscopia eletrônica, revelou a existência do que hoje se denomina nanotubos. O gás utilizado por Iijima para a obtenção dos primeiros nanotubos foi o argônio.

O que Iijima observou no seu experimento foram tubos cilíndricos de diâmetros nanométricos, apresentando um arranjo coaxial e com extremidades fechadas por “hemisférios” fullerênicos. Cada tubo consistia de dez a vinte camadas de átomos de carbono, sendo o diâmetro externo variando de 8 a 15 nm e os seus comprimentos variando de dezenas de nanômetros até vários micrômetros. Tais tubos foram chamados de nanotubos de múltiplas paredes (*MWNTs*, do inglês *Multi-Walled NanoTubes*). O espaço entre os tubos “empacotados” um dentro do outro é muito próximo à distância entre camadas de grafeno na estrutura do grafite.

Em 1993, foram produzidos concomitantemente, por Iijima *et al* [14] e Bethune *et al* [15], os nanotubos de carbono de parede única (*SWNTs*, do inglês *Single-Walled NanoTubes*), com diâmetros a partir de um nanômetro e comprimentos de alguns micrômetros. O nanotubo de carbono de parede única pode ser considerado como uma folha de grafite enrolada em torno de um eixo de simetria, de maneira que forme um cilindro oco. Sendo assim, os nanotubos, quanto ao número de camadas, podem ser classificados em duas formas: *SWNTs* e *MWNTs*. A Figura 5 mostra como os nanotubos são formados a partir de folhas de grafeno e a Figura 6 permite a visualização de nanotubos de paredes simples e múltiplas.

Os nanotubos de carbono são sistemas modelo para a Nanotecnologia. São estruturas versáteis para se integrarem à diferentes áreas de conhecimento e são capazes de promover uma interdisciplinaridade muito forte. Atualmente, as pesquisas em nanotubos de carbono cruzam as fronteiras da física, química, das ciências dos materiais, da biologia e desenvolvem-se rapidamente no campo da farmacologia [16].

Os nanotubos são especiais por três razões simples. Primeiro, eles podem ser preenchi-

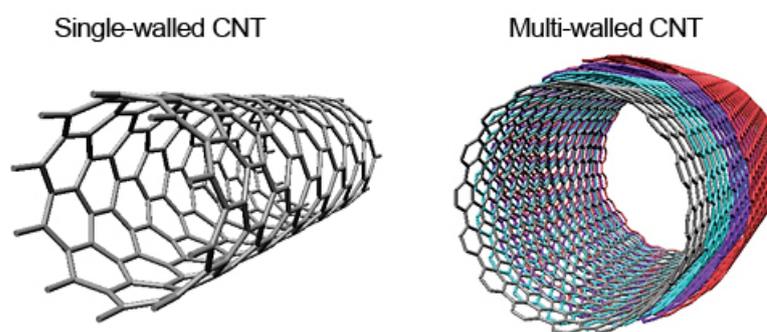


Figura 6 Nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas.

dos com diferentes materiais. Segundo, por suas propriedades mecânicas especiais: estudos com microscopia eletrônica de alta resolução revelam que nanotubos de carbono são extraordinariamente flexíveis e não quebram sob deformação mecânica. Ademais, *MWNTs* têm sido considerados como estruturas cem vezes mais fortes do que o aço e seis vezes mais leve. Finalmente, eles têm propriedades elétricas únicas, influenciadas por pequenas variações em suas estruturas [10]. Por apresentar propriedades tão peculiares, esses materiais têm sido usados na confecção de diferentes tipos de dispositivos, como emissores de elétrons para mostradores, sensores de gases e, quando combinados a outros materiais, como fibras, servem como elementos de reforço, formando compósitos com excelentes propriedades mecânicas [17].

Outros dois processos muito utilizados para obtenção de nanotubos são ablação por *laser* e deposição química de vapor (*CVD*, do inglês *Chemical Vapor Deposition*) [10]. No primeiro, muito parecido com descarga por arco, o grafite é vaporizado por irradiação *laser*, na presença de um gás inerte, e pode produzir tubos de várias quiralidades. Por outro lado, o método de *CVD* envolve a decomposição de um vapor ou gás, que contém átomos de carbono, na presença de um catalisador metálico, em atmosfera inerte. Em todos esses processos, vários parâmetros interferem no rendimento e na qualidade dos nanotubos, dentre eles os catalisadores, o tipo do gás inerte e a temperatura.

Depois da descoberta dos nanotubos de carbono, houve uma significativa inclinação da pesquisa em estudar e sintetizar estruturas tubulares, em escala nanométrica, compostas por outros elementos químicos além do carbono. Como exemplos, podemos citar os nanotubos de BN [18, 19, 20, 21], de TiO_2 [22], de GaN [23], de AlN [24] e os mistos $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ [25]. Muitos experimentos e pesquisas teóricas passaram a ser focalizadas na potencialidade de aplicações de nanoestruturas. Isso pode ser percebido pelo crescimento exponencial do número de publicações de artigos científicos nessa área, onde o entendimento das propriedades estruturais, eletrônicas, mecânicas, magnéticas, ópticas e químicas desses compostos é o motor principal deste campo.

0.6 Os Nanocones

A incorporação de defeitos topológicos, como anéis pentagonais, aumenta a curvatura local e pode levar ao fechamento dos nanotubos [26]. Devido à presença de tais defeitos, é sugerido que as extremidades dos nanotubos devam apresentar estruturas eletrônicas diferentes das apresentadas pelo corpo do tubo [27]. A estrutura local da “tampa” depende do defeito específico incluído, mas geralmente tem o aspecto de uma superfície cônica. Daí o fato dessas estruturas, que fecham os nanotubos, serem chamadas de nanocones [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36]. Embora essas topologias cônicas tenham sido observadas exatamente após a descoberta dos nanotubos, fechando nanotubos [26], e como estruturas livres [37, 38], em 1994, nanocones têm recebido menos atenção do que fullerenos e nanotubos .

Uma estrutura cônica pode ser geometricamente construída por um processo de “cortar e colar”. A extração de uma seção de 60° , por exemplo, de uma folha de grafeno forma uma estrutura cônica, pela incorporação de um único defeito pentagonal. Na Figura 7 podemos ver o processo da construção de tal cone, onde D_θ é denominado ângulo de disclinação do nanocone.

Nanocones de carbono com ângulos (α) de 19° , 39° , 60° , 85° e 113° foram observados numa amostra de carbono, gerada por pirólise de hidrocarbonetos [39]. As disclinações totais dessas estruturas cônicas gráficas são múltiplas de $+60^\circ$, correspondendo a presença de um dado número ($P \geq 0$) de pentágonos nos ápices dos cones. Considerando a simetria do grafeno e o teorema de Euler, somente cinco tipos de cones (no que tange ao valor do ângulo α) podem

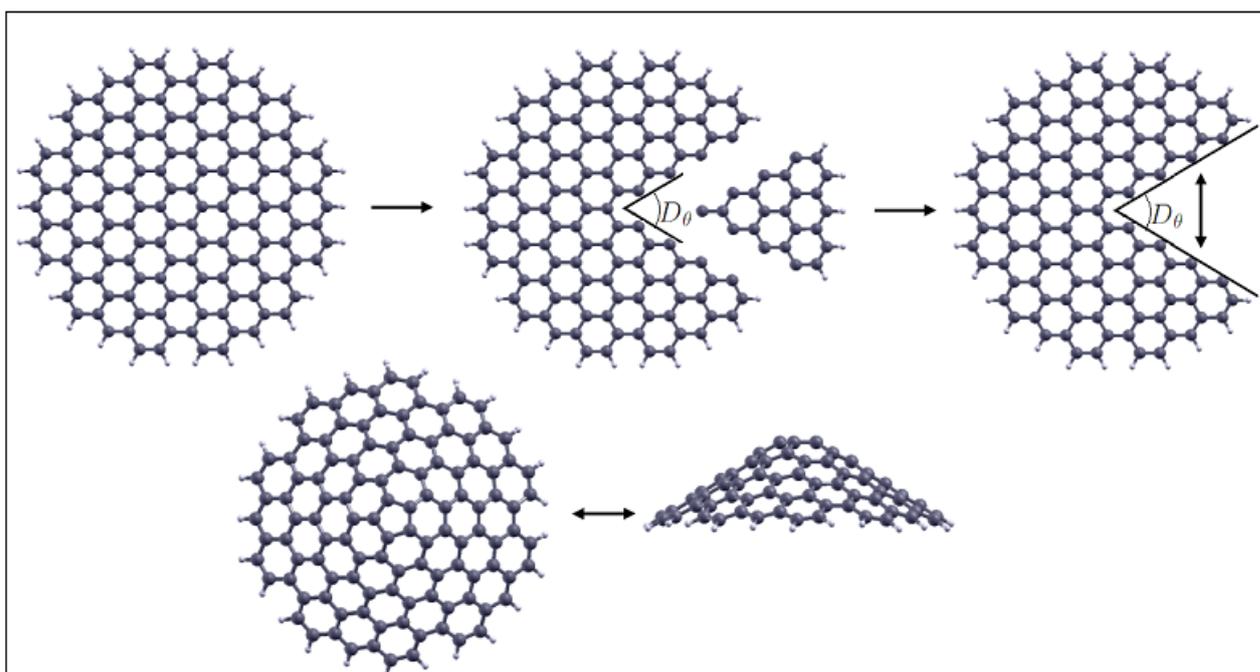


Figura 7 Processo de construção de um nanocone com disclinação de 60° : remove-se de uma camada hexagonal um setor com ângulo D_θ , nesse caso 60° , e junta-se as partes do que restou no plano.

Tabela 1 Relação entre o número de pentágonos, o ângulo de disclinação D_θ e o ângulo α , numa nanoestrutura cônica.

Número de pentágonos	Ângulo de disclinação (D_θ)	Ângulo do cone (α)
1	60°	$112,86^\circ$
2	120°	$83,62^\circ$
3	180°	$60,00^\circ$
4	240°	$38,94^\circ$
5	300°	$19,90^\circ$

ser criados a partir da folha de grafite, correspondendo aos valores de P entre um e cinco. O ângulo do cone fica dado por $\sin(\alpha/2) = 1 - (P/6)$. A Tabela 1 ajuda a elucidar essas informações.

Pode existir mais de uma configuração para um dado ângulo do nanocône, dependendo de como os pentágonos são arranjados nas pontas cônicas. Porém, o nanocône com ângulo α de 113° tem somente um pentágono no centro da ponta, e portanto somente uma configuração possível. Os outros ângulos de disclinação levam à dois ou mais isômeros, com os pentágonos organizados em inúmeras maneiras. A *IPR*, no entanto, sugere que pentágonos isolados por uma ligação C-C originem estruturas cônicas mais estáveis do que aquelas com pentágonos separados por um hexágono [27]. Além disso, um mesmo ângulo de disclinação pode estar associado à diferentes defeitos na rede. Como exemplo, tanto um nanocône com dois pentágonos em seu ápice quanto um nanocône com um quadrado em seu ápice são exemplos de uma estrutura cônica com disclinação de 120° .

Nanocônes de carbono passaram a atrair considerável atenção da comunidade científica quando estados eletrônicos peculiares, relacionados à defeitos topológicos do tipo pentágonos na folha de grafite, foram teoricamente previstos [40]. Noutro trabalho, Charlier *et al* encontraram estados ressonantes acentuados dominando a estrutura eletrônica na região perto do nível de Fermi, em cones de carbono, onde a intensidade e a posição desses estados dependem sensivelmente do número e posições relativas dos pentágonos, que constituem a ponta cônica [27]. Os autores encontraram que a densidade eletrônica local de carga para esses estados peculiares está, principalmente, localizada nos pentágonos apicais. Isso sugere uma interessante ferramenta experimental para a caracterização dessas estruturas, correlacionando a *LDOS* (*Local Density of States*), que pode ser medida experimentalmente via técnicas de espectroscopia de tunelamento com varredura [41], à topologia do ápice do cone.

Munõz-Navia *et al* encontraram, via o método auto-consistente *tight-binding*, duas características principais em nanocônes de carbono de ápices abertos (denominados de tipo abajur): a primeira diz respeito ao excesso de densidade de carga nas ligações pendentes, presentes em ambos ápice e base dos cones, e a segunda diz respeito à diferença de concentração de carga

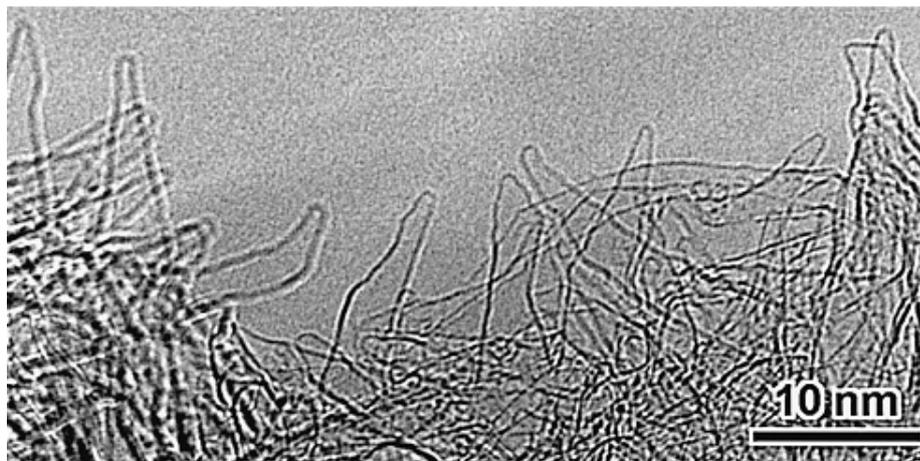


Figura 8 Imagem ampliada, feita via microscopia eletrônica de transmissão, de agregados de nanochifres de carbono. Extraídos de [1]

entre o ápice e a base (o excesso de carga é maior no ápice do que na base), comportamento coerente com o conhecido efeito de ponta [30]. Os pesquisadores também mostraram que a grande ocupação de estados eletrônicos sobre o nível de Fermi é devido aos sítios da base, enquanto que grandes picos próximos e abaixo do nível de Fermi estão associados aos sítios do ápice.

Quanto à síntese desses materiais, cones gráfiticos isolados foram produzidos pela condensação de carbono sobre um substrato de grafite [38] e pela pirólise de óleos pesados [39]. Agregados de estruturas cônicas gráfiticas, com ângulos de aproximadamente 20° , foram preparados por ablação a *laser* de grafite [1]. Tais cones são chamados de nanochifres (*nanohorns*) de carbono, por terem um ângulo apical particularmente acentuado. Os pesquisadores encontraram que os diâmetros dos *nanohorns* variam de 1 a 2 nm, nos cumes, e de 4 a 5 nm, na parte do corpo dos túbulos. A Figura 8 mostra uma imagem, feita por microscopia eletrônica, dessas estruturas.

Nanocônes despertam particular interesse na composição de dispositivos eletrônicos. Por serem considerados bons emissores de elétrons por tunelamento, uma das promissoras aplicações dos nanocônes é a sua utilização como minúsculas pontas emissoras de elétrons, para uso nos chamados mostradores por emissão de campo [10, 36].

0.7 Estruturas de Nitreto de Boro (BN)

A variedade estrutural dos nitretos de boro (BN) é muito similar à dos sólidos de carbono: o nitreto de boro cúbico (c-BN) ou diamante cúbico BN, um material extremamente duro, em-

bora com uma dureza inferior ao do diamante e mais estável quimicamente, e o nitreto de boro grafitico hexagonal (h-BN), também chamado de “grafite branco”, em virtude da estrutura em camadas, similar a do grafite (ver Figura 9), porém com propriedades inteiramente diferentes, que despertou o interesse da comunidade científica em estudar outros compostos de BN: os nanotubos [42, 43, 44, 45], os fullerenos [46] e os nanocones [47, 32, 48, 36, 29, 34].

Nesse sentido, o BN é outro sistema, além do C, que pode ser dobrado e enrolado para gerar novas estruturas, com curvaturas Gaussiana positiva e negativa [10]. É bom frisar que no h-BN, as camadas estão separadas por 3,33 Å, nas quais cada boro é conectado à três átomos de nitrogênio e vice-versa, sendo a distância B-N de 1,44 Å. Entre as camadas, cada boro interage com nitrogênio, por meio das forças de van der Waals.

A substituição total do carbono em uma folha de grafite, alternando átomos de boro e nitrogênio, de modo a formar o nitreto de boro hexagonal, resulta na abertura do *band-gap* ($\approx 5,80$ eV [10]), que permanece praticamente inalterado quando a folha é enrolada para gerar estruturas curvas. Nesse sentido, diferente dos nanotubos de carbono, nanotubos de nitreto de boro são isolantes, com um *gap* de $\approx 5,50$ eV, independentemente do diâmetro, da quiralidade e do número de paredes, apresentando uma uniformidade em suas propriedades eletrônicas [10]. Os primeiros grupos que relataram a existência de nanotubos de BN usaram o método de descarga por arco, com eletrodos de metal, com altos pontos de fusão (tântalo e tungstênio, por exemplo) e pó de BN, dentro do ânodo [42, 47].

Nanotubos de BN podem ser extremamente resistentes à oxidação e têm exibido altos

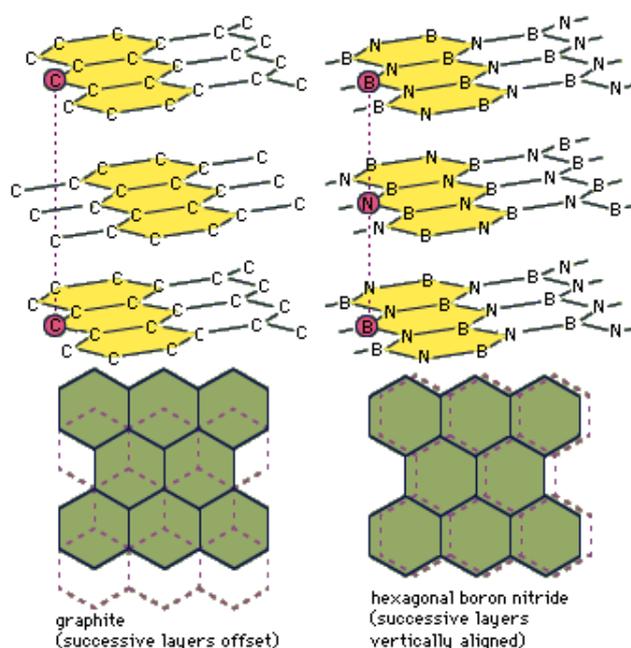


Figura 9 Similaridade estrutural entre o grafite e o BN hexagonal.

módulos de Young [10]. Portanto, esses tubos podem encontrar usos importantes em cerâmicas e compósitos. Além disso, apesar de nanotubos (e nanocones) de carbono serem bons candidatos para emissão a frio de elétrons, oxidação tem sido encontrada destruindo dispositivos eletrônicos. Como os nanotubos de BN têm se mostrado mais estáveis termicamente e quimicamente, porém são isolantes, uma interessante possibilidade surge com a inclusão de átomos de carbono substitucionais na estrutura do BN, levando à formação de compostos $B_xC_yN_z$ com distintas estequiometrias [35]. Estes compostos são esperados apresentarem comportamento eletrônico intermediário aquele apresentado por nanotubos de C e de BN, tendo promissoras aplicações em engenharia de nanodispositivos.

Nanocones de nitreto de boro são encontrados, em grande quantidade, fechando nanotubos de nitreto de boro [47], e na forma de estruturas empilhadas [32, 48]. Como o nanocone de BN é composto por duas espécies químicas distintas (boro e nitrogênio), apesar de terem os mesmos ângulos de disclinação dos nanocones de carbono, eles podem apresentar uma infinidade de configurações possíveis, devido à presença das ligações B-B, N-N e B-N. Na Figura 10, são mostrados alguns exemplos de possíveis terminações para nanocones de boro e nitrogênio, com ângulos de disclinação entre 60° e 240° , com quadrados e pentágonos realizando o papel de agentes de curvatura da rede hexagonal do BN. O tipo de defeito no ápice é determinado pelo tipo de “corte” dado para formar o cone. Devemos perceber que em algumas estruturas, linha de defeitos (compostas de ligações B-B ou N-N) são formadas ao longo do cone.

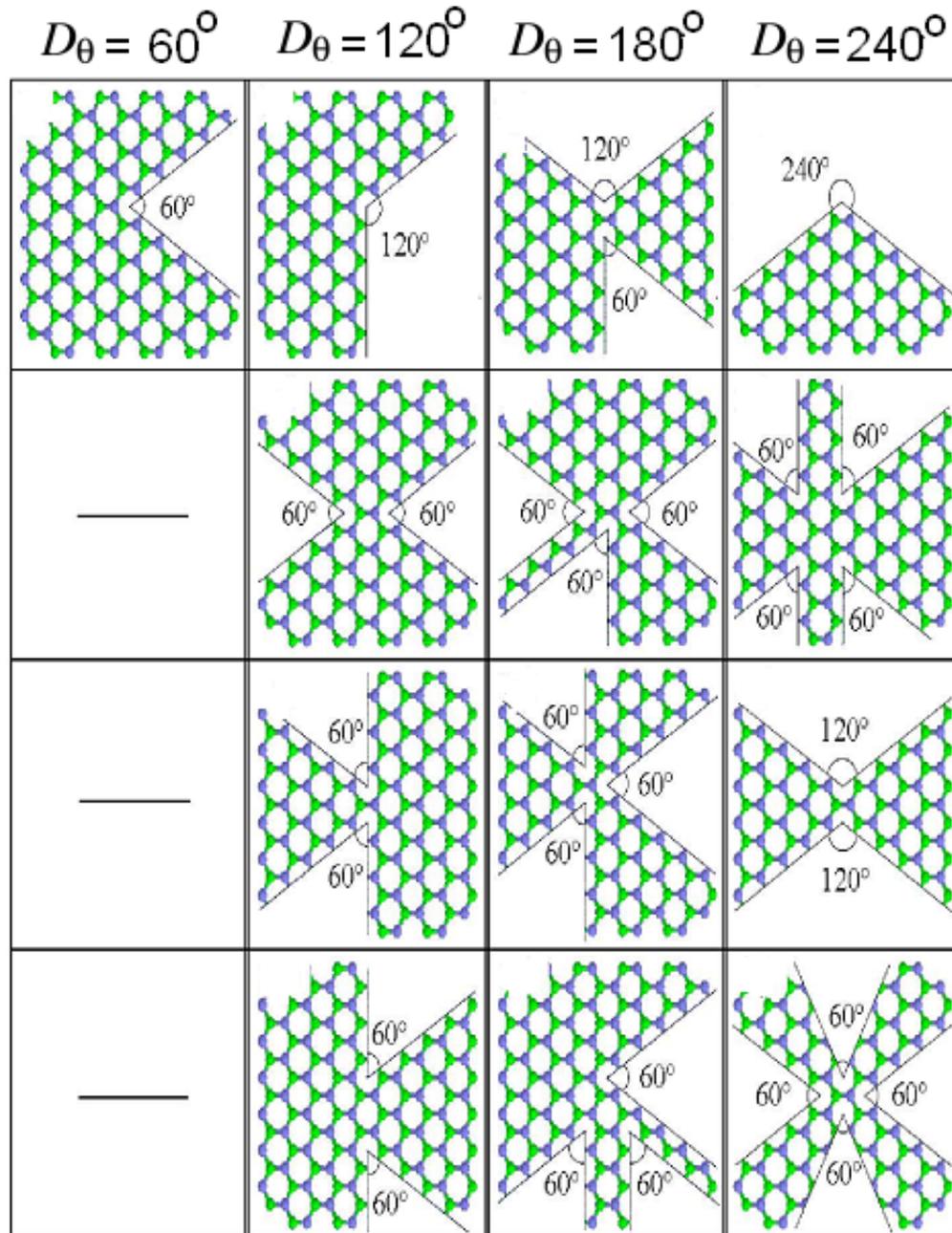


Figura 10 Algumas construções possíveis de nanocones de BN, com ângulos de disclinação D_θ entre 60° e 240° . Cada coluna da figura mostra uma dessas disclinações.

Metodologia

“Se eu vi mais longe foi por estar de pé, sobre ombros de gigantes.”

—ISAAC NEWTON (1643-1727)

Com a modelagem computacional, podemos simular a realidade física de átomos e moléculas, através do uso de computadores, e usar os resultados para comparar e/ou complementar as informações obtidas com dados experimentais ou, até mesmo, prever fenômenos não observados ainda. Nesse sentido, empregamos aqui o método *ab initio* ou método de primeiros princípios, onde usa-se, como parâmetros de entrada, os números atômicos dos elementos químicos envolvidos no problema e as constantes fundamentais da natureza. O desenvolvimento desse método apoia-se na Aproximação de Born-Oppenheimer, na Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*, do inglês *Density Functional Theory*) e na Aproximação do Pseudo-Potencial. Descreveremos, então, tais aproximações necessárias para a realização dos cálculos de estrutura eletrônica.

Métodos de Estrutura Eletrônica

Na Mecânica Quântica todas as informações possíveis de se conhecer sobre um dado sistema estão contidas na função de onda, que é a solução da equação de Schroendiger. Então as propriedades dos átomos, moléculas e sólidos podem ser determinados com a resolução dessa equação, que na sua forma independente do tempo é dada por:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (1.1)$$

Nessa equação, \hat{H} é o operador Hamiltoniano, E é a energia total e ψ é a função de onda do sistema. Até o momento, o átomo de hidrogênio e o oscilador harmônico são os únicos sistemas que têm soluções matemáticas exatas para a equação de Schroendiger e é impossível resolve-lâ para sistemas de muitas partículas, sendo necessário realizar um conjunto de aproximações para encontrar a solução numérica do Hamiltoniano. Como nem os elétrons nem os núcleos movem-se com velocidades próximas à velocidade da luz, a descrição não relativística

do Hamiltoniano para um sistema de várias partículas (ver Figura 1.1) é a soma das energias cinéticas não relativísticas e das interações Coulombianas dos elétrons e dos núcleos:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (1.2)$$

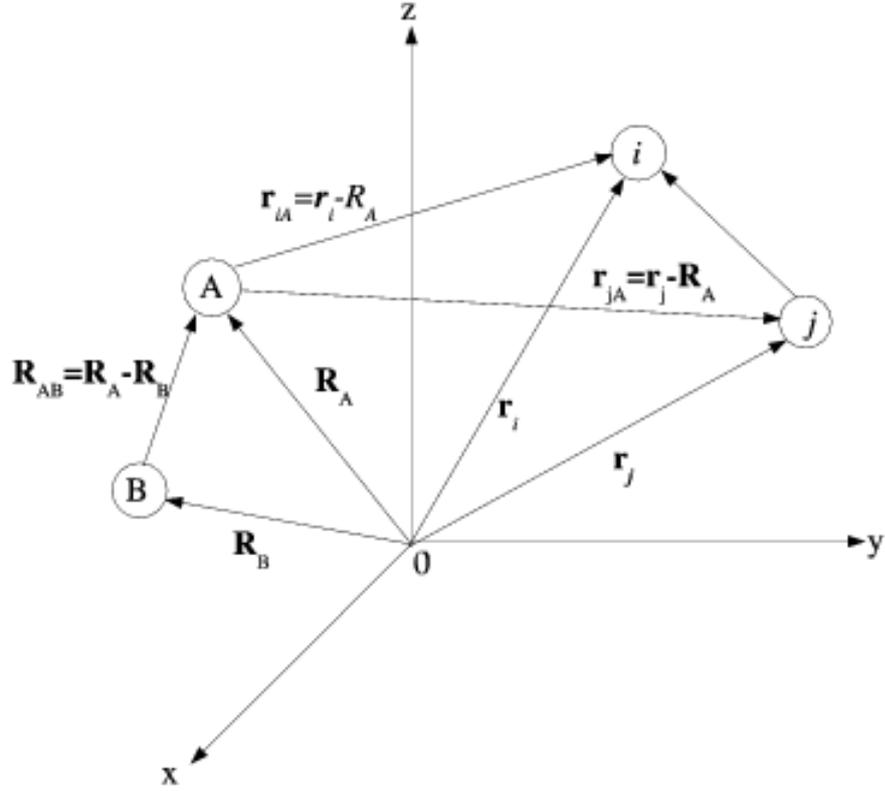


Figura 1.1 Localização espacial dos elétrons i e j e dos núcleos A e B , num sistema de coordenadas.

\hat{T}_N é o operador energia cinética dos núcleos, \hat{T}_e é o operador energia cinética dos elétrons, \hat{V}_{NN} é o operador de energia potencial da repulsão núcleo-núcleo, \hat{V}_{Ne} é o operador de energia potencial da atração elétron-núcleo e \hat{V}_{ee} é o operador de energia potencial da repulsão elétron-elétron. Utilizando as Unidades Atômicas, nas quais a carga e a massa do elétron e a constante reduzida de Planck, $\frac{\hbar}{2\pi}$, são definidas como a unidade, temos

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad (1.3)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (1.4)$$

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{B \neq A=1}^N \sum_{A=1}^N \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_{AB}|} \quad (1.5)$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} \quad (1.6)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i=1}^n \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|}. \quad (1.7)$$

Z_A é a carga nuclear do núcleo A , $|\vec{R}_{AB}|$ é a distância entre o núcleo A e o núcleo B , $|\vec{r}_{iA}|$ é a distância entre o elétron i e o núcleo A e $|\vec{r}_{ij}|$ é a distância entre o elétron i e o elétron j . A soma em i e j é sobre todos os elétrons e a soma em A e B é sobre todos os núcleos. Uma primeira aproximação para a resolução da equação de Schroendiger para esse sistema é conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer, descrita na seção abaixo.

1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Essa primeira simplificação consiste em separar a equação de Schroendiger em uma parte eletrônica, referente às informações sobre os elétrons, e outra nuclear, referente às informações sobre os núcleos, pois, como as velocidades eletrônicas são pelo menos mil vezes maiores que as velocidades nucleares, devido ao fato dos núcleos serem bem mais pesados que os elétrons ($m_{\text{núcleo}} \approx 10^4 m_{\text{elétron}}$), poderíamos considerar os núcleos como estacionários e os elétrons movendo-se um em relação aos outros. Ou seja, é uma aproximação razoável considerar que a distribuição eletrônica espacial se ajusta instantaneamente às posições nucleares, de modo a manter mínima a energia molecular. Dessa forma, o sistema pode ser pensado como um conjunto de elétrons em movimento, que estão sujeitos a um campo externo gerado pelos núcleos imóveis. Dessa forma, no Hamiltoniano, o termo da energia cinética nuclear torna-se nulo e o termo da energia potencial repulsiva núcleo-núcleo torna-se constante, ficando

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{NN}, \quad (1.8)$$

onde,

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (1.9)$$

é o chamado Hamiltoniano eletrônico que descreve o movimento de n elétrons em um campo de N cargas pontuais fixas (os núcleos). Sabemos que qualquer constante adicionada a um operador não provoca qualquer efeito nas suas autofunções, alterando apenas os seus autovalores pela soma de tal constante, e então podemos escrever

$$\hat{H}_{ele} \Psi_{ele}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) = E_{ele} \Psi_{ele}(\vec{r}_i, \vec{R}_A). \quad (1.10)$$

A energia total do sistema fica

$$E = E_{ele} + V_{NN}, \quad (1.11)$$

que é justamente a soma da energia eletrônica com a constante adicionada ao operador \hat{H}_{ele} . Ignorar o movimento dos núcleos diante do movimento dos elétrons tornou o sistema mais simples em relação ao original, porém ainda difícil de ser tratado, permanecendo sem solução exata e sendo necessário fazer outras aproximações.

1.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade é um método auto-consistente para cálculos de problemas do estado fundamental de muitos corpos e surgiu como uma alternativa aos tradicionais métodos *ab-initio* padrões (baseados nas equações de Hartree-Fock-Roothaan), tendo grande vantagem sobre esses devido ao ganho em velocidade computacional e espaço em memória [49]. Com isso, a *DFT* tornou-se um método bem sucedido e bastante utilizado atualmente.

O principal objetivo da DFT é substituir a função de onda, usada para descrever os elétrons em métodos como Hartree-Fock, pela densidade eletrônica que descreve a distribuição de carga em uma molécula. A vantagem é que a densidade eletrônica é uma função de somente três variáveis, enquanto a função de onda depende de $3n$ variáveis, como já foi dito. Podemos afirmar que a densidade eletrônica é a entidade básica da DFT, onde todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental do sistema podem ser consideradas como funcional único da densidade eletrônica. A teoria foi consolidada com os trabalhos de Hohenberg e Kohn em 1964 [50] e de Kohn e Sham em 1965 [51], e nela a energia total E do sistema passa a ser escrita como um funcional da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, e assim, $E[\rho(\vec{r})]$. Nesses trabalhos, os autores provaram dois teoremas que são essenciais para a *DFT* e também mostraram as Equações de Kohn-Sham.

1.2.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

O Primeiro teorema

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn afirma que: A densidade de carga $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental (a menos de uma constante) de um sistema de elétrons interagentes em um dado potencial externo $v(\vec{r})$ determina esse potencial univocamente, ou seja,

$$v(\vec{r}) = v[\rho(\vec{r})]. \quad (1.12)$$

A prova desse teorema é feita baseada numa redução ao absurdo. Seja $\rho(\vec{r})$ a densidade do estado fundamental de um certo sistema de n elétrons sujeitos a um potencial externo $v_1(\vec{r})$, caracterizado pela função de onda Φ_1 e pelo hamiltoniano \hat{H}_1 com uma energia E_1 . Nesse caso $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$, onde \hat{T} é a energia cinética, \hat{U} é a energia da interação elétron-elétron e \hat{V} é a energia potencial. Assim,

$$E_1 = \langle \Phi_1 | \hat{H}_1 | \Phi_1 \rangle, \quad (1.13)$$

onde

$$\langle \Phi_1 | \hat{H}_1 | \Phi_1 \rangle = \langle \Phi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_1 \rangle + \langle \Phi_1 | v_{ext1} | \Phi_1 \rangle \quad (1.14)$$

e

$$v_{ext1} = \sum_{i=1}^n v_1(\vec{r}_i). \quad (1.15)$$

Lembremos que podemos escrever a densidade eletrônica como

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Phi | \sum_{i=1}^n \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Phi \rangle \quad (1.16)$$

e então

$$\langle \Phi_1 | v_{ext1} | \Phi_1 \rangle = \sum_{i=1}^n \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_n \Phi_1(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) v_1(\vec{r}_i) \Phi_1^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) \quad (1.17)$$

$$\langle \Phi_1 | v_{ext1} | \Phi_1 \rangle = \int \rho(\vec{r}) v_1(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.18)$$

Logo

$$E_1 = \langle \Phi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_1 \rangle + \int \rho(\vec{r}) v_1(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.19)$$

Agora vamos supor que existe um segundo potencial externo $v_2(\vec{r})$ diferente de $v_1(\vec{r}) + cte$ que dá origem ao Hamiltoniano \hat{H}_2 e função de onda Φ_2 que leve à mesma densidade $\rho(\vec{r})$, ou seja

$$E_2 = \langle \Phi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_2 \rangle + \int \rho(\vec{r}) v_2(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.20)$$

Considerando estados não degenerados, pelo Princípio Variacional temos

$$\begin{aligned} E_1 &< \langle \Phi_2 | \hat{H}_1 | \Phi_2 \rangle = \int \rho(\vec{r}) v_1(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Phi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int (v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \end{aligned} \quad (1.21)$$

e, de maneira análoga

$$\begin{aligned} E_2 &< \langle \Phi_1 | \hat{H}_2 | \Phi_1 \rangle = \int \rho(\vec{r}) v_2(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Phi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_1 \rangle \\ &= E_1 + \int (v_2(\vec{r}) - v_1(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (1.22)$$

Somando-se as equações 1.21 e 1.22 chegamos em

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1. \quad (1.23)$$

Vemos então que não deve existir um segundo potencial diferente de $v_1(\vec{r}) + cte$ que resulte na mesma densidade $\rho(\vec{r})$. Se duas funções de onda dão origem a uma mesma densidade eletrônica, elas são obrigatoriamente iguais ($\Phi_1 = \Phi_2$) e, dada tal densidade eletrônica, o Hamiltoniano fica unicamente determinado e com isso todas as propriedades do sistema. Ou seja, a densidade $\rho(\vec{r})$ do estado deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado em questão. Podemos deduzir que um observável físico designado pelo operador \hat{O} é determinado por $O = \langle \Phi | \hat{O} | \Phi \rangle = O[\rho(\vec{r})]$, sendo portanto um funcional único da densidade eletrônica.

A energia eletrônica total pode ser separada em termos de suas componentes na forma abaixo,

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (1.24)$$

onde $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ é denominado funcional de Hohenberg-Kohn e é um funcional universal, ou seja, é o mesmo para qualquer sistema coulombiano de n elétrons. Aqui $T[\rho]$ é a energia cinética e $V_{ee}[\rho]$ é a energia potencial de interação dos elétrons.

O Segundo Teorema

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn afirma que: A energia $E_0[\rho]$ do estado fundamental é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ exata.

Em linhas gerais esse teorema assegura que o valor mínimo de $E[\rho]$ é obtido se e somente se a densidade tentativa é a verdadeira densidade $\rho_0(\vec{r})$ do estado fundamental, ou seja, $E[\rho] \geq E_0[\rho]$. Para o estado fundamental do sistema, a energia é dada por

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \langle \Phi_0 | v_{\hat{ext}} | \Phi_0 \rangle. \quad (1.25)$$

Como $\rho_0(\vec{r})$ determina Φ_0 e $\rho(\vec{r})$ determina Φ , e tais densidades eletrônicas correspondem a determinados potenciais externos, podemos aplicar o teorema variacional da seguinte forma

$$E[\Phi_0] < E[\Phi], \quad (1.26)$$

$$\langle \Phi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | v_{\hat{ext}} | \Phi_0 \rangle < \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi \rangle + \langle \Phi | v_{\hat{ext}} | \Phi \rangle, \quad (1.27)$$

$$F_{HK}[\rho_0] + \langle \Phi_0 | v_{\hat{ext}} | \Phi_0 \rangle < F_{HK}[\rho] + \langle \Phi | v_{\hat{ext}} | \Phi \rangle, \quad (1.28)$$

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (1.29)$$

Dessa maneira, a energia total é um funcional único da densidade eletrônica. Resta agora, estudarmos as equações de Kohn-Sham.

1.2.2 As equações auto-consistentes de Kohn-Sham

Na aproximação de Kohn-Sham, a energia cinética presente no funcional de Hohenberg-Kohn é dividida em duas partes: $T_n[\rho]$, que representa a energia cinética de um sistema de n elétrons não interagentes com a mesma densidade eletrônica do sistema original, e $T_c[\rho]$ que descreve a energia de correlação de maneira que temos

$$T_n[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \Phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \Phi_i(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.30)$$

O potencial de interação elétron-elétron também pode ser separado em duas partes: $V_H[\rho]$ que é o potencial de Hartree, e $V_x[\rho]$ representando o termo de *exchange*. Assim a energia total do sistema pode ser escrita como um funcional de ρ da seguinte maneira:

$$E[\rho] = T_n[\rho] + T_c[\rho] + V_H[\rho] + V_x[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.31)$$

Onde podemos casar os segundo e o quarto termos da expressão acima em um só que é chamado de energia de troca-correlação (*exchange-correlation*), ou seja, $V_{xc}[\rho] = T_c[\rho] + V_x[\rho]$, e então podemos reescrever a equação 1.31 como

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \Phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \Phi_i(\vec{r}) d\vec{r} + V_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.32)$$

É bom salientar que nessa equação o termo $V_{xc}[\rho]$ contém todas as informações de correlação excluídas dos outros termos e é, por isso, muito complicado.

Como já temos a expressão para o funcional de energia, vamos agora minimizá-la em relação ao argumento $\rho(\vec{r})$, ou seja, a equação 1.33 deve ser estacionária em relação às variações de $\rho(\vec{r})$

$$\delta E[\rho(\vec{r})] = 0. \quad (1.33)$$

A minimização do funcional de energia ainda está sujeita a um vínculo, que é a conservação da carga eletrônica total, ou seja, o número n de elétrons do sistema deve ser constante: $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n$.

Usando o método de multiplicadores de Lagrange, o funcional a ser minimizado será

$$E[\rho(\vec{r})] - \lambda \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - n \right), \quad (1.34)$$

onde λ é o multiplicador de Lagrange. Consequentemente, temos:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left[E[\rho(\vec{r})] - \lambda \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - n \right) \right] = 0. \quad (1.35)$$

Para uma melhor compreensão do assunto, vamos começar pelo caso de n elétrons não interagentes submetidos a um potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$. Considerando este fato, a equação 1.31 fica

$$E[\rho] = T_n[\rho] + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (1.36)$$

Substituindo então 1.36 em 1.35 obtemos

$$\frac{\delta T_n[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) - \lambda = 0. \quad (1.37)$$

A densidade de carga do estado fundamental para tal sistema não interagente é escrita em termos de cada função de onda Φ_i de um elétron

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(\vec{r})|^2. \quad (1.38)$$

Para o sistema interagente, o processo de minimização leva a expressão

$$\frac{\delta T_n[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} - \lambda = 0. \quad (1.39)$$

As expressões 1.37 e 1.39 são muito parecidas: a diferença entre elas é que na 1.37 existe um potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$, enquanto que na equação 1.39 temos um potencial efetivo

$$V_{KS}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (1.40)$$

conhecido como potencial de Kohn-Sham. O esquema de Kohn-Sham supõe que existe um Hamiltoniano que corresponde a um sistema de partículas não interagentes sujeitas a um potencial externo que por acaso, gera a mesma densidade do sistema interagente. Consequentemente a densidade de um sistema de muitos corpos, interagindo em um potencial, pode ser calculada pelas conhecidas equações de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right] \Phi_i = E_i \Phi_i \quad (1.41)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{ocup} \Phi_i^* \Phi_i, \quad (1.42)$$

onde o somatório é feito sobre todos os estados ocupados. Aqui, as funções Φ_i são os orbitais de Kohn-Sham e as energias E_i são os correspondentes autovalores de Kohn-Sham.

Esse conjunto de equações deve ser resolvido por cálculos auto-consistentes. Um procedimento correto feito dentro da *DFT* para a determinação da densidade do estado fundamental é a proposição de um valor inicial para esta, daí constrói-se o potencial de Kohn-Sham V_{KS} que entra na resolução da equação 1.41 onde determinamos novas funções Φ_i . Tendo essas novas funções, calculamos uma nova densidade eletrônica e comparamos com a densidade antiga que

tínhamos. Fazemos esse procedimento até que a convergência seja alcançada, ou seja, se a nova densidade tem valor próximo da densidade antiga, dentro dos parâmetros desejados, então essa é a densidade procurada do estado fundamental que minimiza a energia total. Caso contrário, o ciclo recomeça utilizando-se a nova densidade para o potencial de Kohn-Sham, repentinando-se tais procedimentos até que a convergência desejada seja alcançada.

Para chegarmos na expressão da energia total do estado fundamental usando o esquema de Kohn-Sham, podemos escrever

$$\sum_{i=1}^n E_i = T_n[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{KS}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (1.43)$$

e finalmente

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^n E_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int \rho(\vec{r}) V_{xc}(\vec{r}) d(\vec{r}) + V_{xc}[\rho]. \quad (1.44)$$

Da equação acima, vemos que a energia do estado fundamental não é simplesmente a soma dos autovalores de Kohn-Sham.

Ficamos agora com o problema da energia de troca e correlação, já que o funcional $V_{xc}[\rho]$ não possui uma forma exata conhecida. É necessário então fazermos aproximações para esse termo, onde a mais conhecida é a aproximação da densidade local, também chamada de LDA (do inglês *Local Density Approximation*), que será discutida na próxima seção.

1.2.3 Aproximações na Teoria do Funcional da Densidade.

A aproximação mais simples e mais usada para o funcional de troca-correlação $V_{xc}[\rho]$ é a aproximação da densidade local. Nela,

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) v_{xc}[\rho(\vec{r})] d(\vec{r}), \quad (1.45)$$

onde $v_{xc}[\rho(\vec{r})]$ representa a energia de troca e correlação por partícula em um gás de elétrons homogêneo e densidade constante.

Quando a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é fortemente não uniforme, a energia de *exchange*-correlação, calculada usando a densidade de gás de elétrons uniforme, não é uma boa aproximação [52]. Uma forma de melhorar a LDA é usando a aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*), levando a não homogeneidade da densidade eletrônica em conta. Desse modo, pode-se refinar o método LDA expressando o funcional $v_{xc}[\rho(\vec{r})]$ em termos também de gradientes de densidade de carga, que tem a seguinte fórmula funcional:

$$V_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d(\vec{r}). \quad (1.46)$$

Mas a solução da *DFT* não é simples, e é muito difícil de ser resolvida algebricamente, demandando um custo computacional grande para sistemas grandes. Sendo assim, tornam-se necessárias novas aproximações nesse método, e a mais conhecida está baseada na Teoria do Pseudopotencial.

1.3 Teoria do Pseudopotencial

Em um átomo, os elétrons mais internos estão fortemente ligados ao núcleo e por isso, não fazem parte das ligações químicas e praticamente não são afetados quando em diferentes ambientes químicos. Por outro lado, os elétrons de valência, fracamente ligados ao núcleo atômico e sujeitos a um potencial bem menos atrativo, têm formas suaves para os seus orbitais e são responsáveis pelas interações químicas, além de representar forte influência nas propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas de um sólido. As rápidas oscilações das funções de onda na região próxima aos núcleos, devido ao potencial muito forte e a condição de ortogonalidade entre os estados, significam um custo computacional alto, além de um conjunto de base grande. Sendo assim, este tratamento reduz o custo computacional, uma vez que ele elimina os estados eletrônicos do caroço, tratando, explicitamente, somente os elétrons de valência. Ao caroço (núcleo + elétrons mais internos) atribui-se um pseudopotencial, que deve reproduzir os estados de valência do átomo real.

Uma característica importante que estes pseudopotenciais devem ter é a chamada transferibilidade, de maneira que o pseudopotencial calculado para um determinado átomo possa ser usado quando este átomo estiver em diferentes ambientes químicos. Para tal, o pseudopotencial de norma conservada devem atender às seguintes propriedades [53]:

I) Os autovalores da pseudofunção de onda e da função de onda real devem ser iguais, para a configuração atômica de referência escolhida, isto é:

$$E_l^{ps} = E_l^{real}. \quad (1.47)$$

II) As pseudofunções de onda devem ser iguais às funções de onda reais a partir de um certo raio de corte r_c definido, isto é

$$\psi_l^{ps}(\vec{r}) = \psi_l^{real}(\vec{r}), \text{ para } r > r_c. \quad (1.48)$$

Além disso, as derivadas de ψ_l^{ps} e ψ_l^{real} devem ser iguais no ponto $r = r_c$. Isso assegura que a pseudofunção de onda encontre a função de onda real de modo contínuo e diferenciável em r_c .

III) A carga abaixo de r_c deve ser igual para ambas as funções de onda (real e pseudo):

$$\int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{ps}(\vec{r})|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{real}(\vec{r})|^2 dr \quad (1.49)$$

O significado dessa expressão é que a carga contida na esfera de raio r_c é igual utilizando qualquer uma das duas funções de onda (conservação da norma). Essa propriedade garante que o potencial eletrostático produzido fora do raio de corte seja o mesmo para as distribuições de carga real e pseudo.

Partiremos agora para a construção dos pseudopotenciais de norma conservada, seguindo o procedimento de Zunger e Cohen [54]. Em primeiro lugar, consideramos que a blindagem eletrônica possui simetria esférica, os cálculos serão realizados auto-consistentemente através da solução da equação radial de Kohn-Sham

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) \right) rR_{nl}(r) = E_{nl} rR_{nl}(r), \quad (1.50)$$

onde n é o número quântico principal e l é o momento angular; $V(\rho, r)$ é o potencial de um elétron dado pela soma de $-\frac{Z}{r}$ com o potencial de Hartree mais o potencial de troca-correlação; $R_{nl}(r)$ é a função de onda atômica radial e ρ é a densidade eletrônica para as funções de onda $R_{nl}(r)$ ocupadas. A partir disso, a técnica proposta por Kerker para obter os pseudo-potenciais [55], é substituir a parte oscilatória da função de onda atômica radial $R_{nl}(r)$ na região do caroço por uma função $F(r)$ analítica na região do caroço, sujeita as condições determinadas anteriormente. A formulação geral consiste em achar a pseudofunção apropriada tal que seja idêntica à função efetiva para r maior que uma determinada distância do núcleo, que chamamos de r_c . A função $F(r)$ possui a forma abaixo

$$F(r) = rR_l^{ps}(r) = r[r^l f(r)]. \quad (1.51)$$

Onde $R_l^{ps}(r)$ é a pseudofunção de onda radial na região do caroço ($r < r_c$), e para $f(r)$ pode ser utilizada a função exponencial $e^{p(r)}$, sendo $p(r)$ um polinômio do tipo $p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^4 c_i r^i$. Os parâmetros c_i devem obedecer os critérios estabelecidos nas condições I, II e III, e a pseudofunção de onda não deve possuir nodos. Percebemos então que existe uma grande flexibilidade para a construção dos pseudopotenciais, onde tal processo é otimizado à medida que conseguimos minimizar o número de funções de base.

O pseudopotencial de Troullier-Martins é um refinamento do método de Kerker, e também obedece ao princípio de conservação da norma [56]. Esse pseudopotencial mostra-se mais suave que o pseudopotencial de Kerker, apresentando uma rápida convergência na energia total do sistema e é por isso amplamente utilizado na literatura. Os autores sugeriram uma aproximação para o polinômio do tipo

$$p(r) = c_0 + \sum_{2n}^6 c_{2n} r^{2n}, \quad (1.52)$$

onde eles consideraram todos os termos de potências ímpares como sendo zero. As condições usadas para a determinação dos coeficientes são a continuidade da pseudofunção de onda e

das quatro primeiras derivadas em r_c , e o pseudopotencial blindado deve ter curvatura zero na origem.

Como o “novo” hamiltoniano atuando sobre a pseudofunção de onda deve produzir o mesmo autovalor, a equação de Kohn-Sham torna-se

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{ps}(\rho, r) \right) rR_l^{ps}(r) = E_l rR_l^{ps}(r). \quad (1.53)$$

O pseudopotencial $V^{ps}(r)$ na região do caroço, é obtido a partir da inversão da equação acima, logo temos

$$V^{ps}(r) = E_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r} R_l^{ps} \frac{d^2}{dr^2} (rR_l^{ps}). \quad (1.54)$$

Como o pseudopotencial deve ser utilizado em diferentes ambientes químicos, devemos remover a blindagem dos elétrons de valência, já que essa depende do ambiente químico. Assim, se removemos os efeitos dos elétrons de valência, obteremos um potencial iônico que independe do ambiente, garantido uma boa transferabilidade para o pseudopotencial e isso é feito subtraindo o potencial de Hartree e o potencial de troca-correlação dos elétrons de valência do potencial blindado, restando o potencial iônico abaixo:

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_l^{ps}(r) - V_H^{ps}[\rho_v] - V_{xc}^{ps}[\rho_v]. \quad (1.55)$$

Feito isso, falaremos um pouco sobre funções base utilizadas na expansão dos orbitais.

1.4 Funções base

As funções base mais usadas tem sido as ondas planas, orbitais atômicos numéricos e os orbitais do tipo gaussiano. As ondas planas têm sido muito utilizadas para sistemas cristalinos, pois reproduzem as condições periódicas de contorno, usadas para cálculos de estruturas desse tipo. Apresentam algumas desvantagens pois necessita-se de um grande número de ondas planas para descreverem a maioria dos átomos da Natureza, implicando num grande custo computacional. Já as funções base do tipo gaussianas, são muito eficientes e aplicáveis a praticamente todos os elementos da tabela periódica, com a vantagem de serem flexíveis. As funções de base do tipo orbitais atômicos numéricos são mais flexíveis que as do tipo gaussianas. A localização das funções base é assegurada pela imposição de uma condição de contorno, pela adição de um potencial de confinamento ou ainda pela multiplicação de orbitais de átomos livres por uma função de corte.

A resolução da equação de Kohn-Sham para sistemas moleculares ou cristalinos demanda

a utilização de funções base para a descrição dos orbitais Φ_i . O código computacional *SIESTA* (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), usado para a realização dos cálculos desse trabalho de dissertação, utiliza orbitais atômicos numéricos localizados (NAOs) como funções base, que são uma boa escolha para uma descrição coerente das distâncias e energias de ligação, com um baixo custo computacional. Tais funções base localizadas são determinadas através da aplicação das condições de contorno ou da multiplicação dos orbitais do átomo livre por uma dada função de corte, ou seja, são estritamente confinados (tem valor zero a partir de um certo raio de corte).

A utilização dos NAOs permitem o trabalho com bases simples (*single* – ζ (*SZ*)) ou bases mais completas (*double* – ζ (*DZ*), *multiple* – ζ (*MZ*)). Pode-se adicionar uma flexibilização angular, chamada de função polarização (P). A base *SZ*, também chamada base mínima, é uma base pouco rigorosa, uma vez que possui apenas uma função radial, por momento angular, somente para os estados ocupados da valência do átomo, requerendo um pequeno número de funções para descrever os elétrons de um átomo. Essa base permite realizar cálculos rápidos em sistemas com um grande número de átomos e permite que se obtenha boas descrições da banda de valência e das tendências qualitativas das ligações químicas. Por ser uma base muito rígida, é necessário a adição de uma segunda função, por momento angular, para uma melhor flexibilidade nas partes angular e radial. Essa nova base é chamada *DZ*. Esse segundo orbital numérico adicionado deve reproduzir a função de onda a partir de um determinado raio e deve também ser suave na origem. A nova função estará estritamente localizada em um raio externo menor que o raio de corte original, reduzindo o custo computacional. Isso também é utilizado para bases *MZ*'s escolhendo-se outros valores para o raio externo.

1.5 Código computacional SIESTA

Para implementar o formalismo e realizar os cálculos de estrutura eletrônica, contidos neste trabalho, utilizamos o código computacional *SIESTA*, que realiza cálculos auto-consistentes, por primeiros princípios. Todo seu formalismo é fundamentado na teoria do funcional da densidade e o termo de *exchange*-correlação é tratado com a aproximação da densidade local (*LDA*) ou com a aproximação do gradiente generalizado (*GGA*). O *SIESTA* faz ainda uso de pseudopotenciais de norma conservada e de um conjunto de bases, obtidas da combinação linear de orbitais atômicos.

Em nosso estudo, usamos o pseudopotencial de norma conservada Troullier Martins, na forma fatorizada Kleinman-Bylander [57], e um conjunto base *double*- ξ composto de orbitais atômicos numéricos de alcance finito. O valor usado para o parâmetro de corte *MeshCutoff*

foi de 150 Ry. Também, orbitais de polarização foram incluídos para átomos de boro, carbono, nitrogênio e hidrogênio. Nesse sentido, usamos uma base *DZP*, com um raio de corte de aproximadamente 25.84 Å, que fornece resultados confiáveis para as propriedades estruturais e eletrônicas de vários sistemas. Ademais, a aproximação do gradiente generalizado (GGA), como parametrizada por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), é usada para o potencial de *exchange*-correlação. Todas as geometrias foram totalmente relaxadas, com forças residuais menores do que 0,1 eV/Å. A auto-consistência desejada era obtida quando a máxima diferença entre a saída e a entrada de cada elemento da matriz densidade fosse cerca de 10^{-4} .

Motivação

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

—ISAAC NEWTON (1643-1727)

Apesar da física de materiais em superfícies e extremidades ter sido amplamente estudada, o movimento de átomos individuais em uma extremidade isolada não era diretamente observado em tempo real. Os métodos tradicionais de obtenção de resolução atômica nessas estruturas são por microscopia de efeito túnel (*STM*, do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*) ou por microscopia de força atômica (*AFM*, do inglês *Atomic Force Microscopy*). Entretanto, existem diversos problemas na observação da dinâmica dos átomos com essas técnicas de varredura por sonda, dentre eles, o fato das velocidades de varredura típicas serem da ordem de minutos a horas, podendo ser muito lentas para capturar o movimento dos átomos. Além disso, a maior resolução é obtida em temperaturas criogênicas, onde a dinâmica pode ser congelada. Apesar da existência desses problemas, existem, por exemplo, vários estudos atômica e molecularmente resolvidos *AFM/STM* sobre o grafeno [58, 59, 60], sendo que uma porção substancial é dedicada à física das extremidades desse material.

Para observar a dinâmica em uma escala temporal de segundos, a única alternativa aos microscópios de varredura por sonda é o microscópio eletrônico de transmissão (*TEM*, do inglês *Transmission Electron Microscope*). Mas os *TEMs* tradicionais também não estão livres de problemas, pois falta-lhes a resolução necessária no funcionamento em baixas voltagens, requerido para evitar danos imediatos à amostra, antes que qualquer observação confiável seja feita. Nesse sentido, surge como uma excelente alternativa, o microscópio de transmissão eletrônica com aberrações corrigidas (*TEAM*, do inglês *Transmission Electron Aberration-corrected Microscope*), capaz de uma resolução nanométrica mesmo operando a 80 kV [61], enquanto estudos *TEM* (operando de 100 a 200 kV), sobre extremidades de materiais de poucas camadas gráficas, fazem imagens de interpretações ambíguas [62, 63, 64].

Assim, em março de 2009, Girit *et al* [2], num artigo publicado na renomada revista *Science*, mostraram filmes, feitos com o uso do microscópio *TEAM*, da dinâmica de átomos de carbono nas bordas de buracos em uma camada de grafeno em suspensão. Eles fizeram imagens de cada átomo de carbono da rede do grafeno e, investigando o mecanismo de reconstrução das

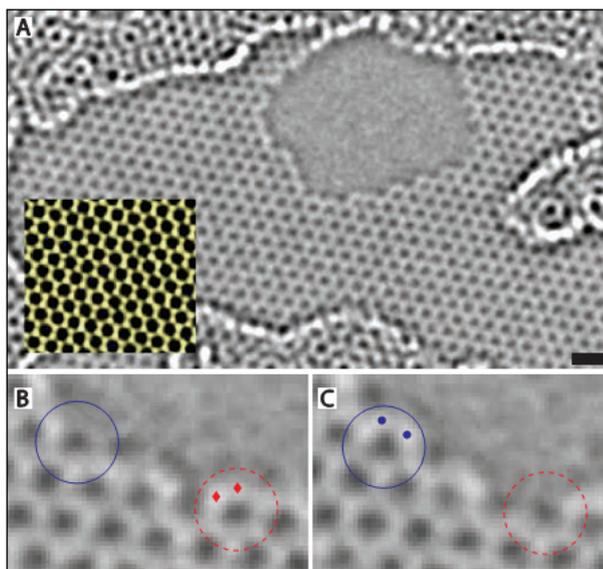


Figura 2.1 A Fig 2.1(A) mostra uma imagem *TEAM* de um buraco (cercado pela rede hexagonal), em uma folha de grafeno, produzido por irradiação prolongada do feixe de elétrons. Os átomos de carbono aparecem em branco. (B) e (C) mostram dois estados ainda na evolução do buraco, com (C) seguido 4 segundos após (B). Dois átomos de carbono (losangos vermelhos no círculo tracejado) desaparecem, enquanto dois átomos de carbono próximos (pontos azuis) ligam-se aos seus vizinhos para formar um hexágono (círculo sólido). A barra de escala em (A) é 5 Å. Extraído de [2].

bordas do buraco, exibiram o complexo comportamento dos átomos em uma fronteira. Um buraco, inicialmente formado através da irradiação prolongada do feixe de elétrons, é claramente visível, quase no centro da imagem da Figura 2.1(A), cercado pela rede hexagonal de carbono (os átomos aparecem em branco). As Figuras 2.1(B) e (C) retratam o mecanismo básico pelo qual o buraco altera sua forma. As linhas tracejadas nessas figuras circulam um hexágono que perdeu dois átomos, indicados por losangos vermelhos, como resultado ou do efeito de “*knock-on*” (responsável por todo alargamento do buraco) sobre os átomos da rede ou da migração para sítios vagos próximos. Na verdade, o limiar de energia para ejeção de átomos em sítios com uma vizinhança de vacância é 15 eV, enquanto que a barreira de energia para a migração de um átomo de carbono na mesma situação é menor do que os 15 eV, necessários para a ejeção. Para se ter uma idéia, cálculos *ab-initio* com *DFT*, dentro da aproximação da densidade local, deram uma altura de barreira da ordem de 0,3 a 6,6 eV [2]. Experimentalmente, é exatamente isso que é observado, visto que os filmes mostram que a escala temporal do crescimento dos buracos é da ordem de minutos, em contraste com menos de um segundo para a reconfiguração da borda.

Ainda em relação às estruturas baseadas em carbono, outro estudo *TEAM* mostra que existem diferenças significativas entre as dinâmicas atômicas observadas no grafeno e noutras estruturas de carbono altamente curvadas (nanotubos ou fullerenos) [65]. Defeitos isolados do tipo Stone-Wales (SW) [66] foram encontrados no grafeno, mas depois de 4 segundos relaxaram na rede não perturbada. Defeitos consistindo de anéis múltiplos de 5 e 7 membros também apareceram e permaneceram estáveis no grafeno por até 20 segundos. Notavelmente, todas as con-

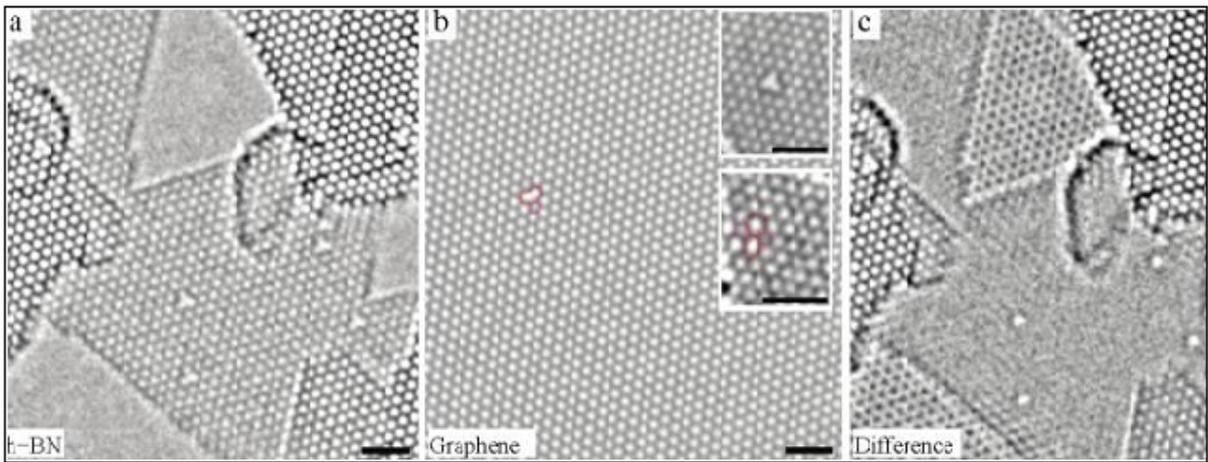


Figura 2.2 A Figura 2.2(a) mostra a imagem *TEAM* de uma grande folha única de BN (cor menos intensa) cercada de buracos triangulares (manchas brancas) e algumas regiões de poucas camadas (cor mais intensa). A Figura 2.2(b) mostra uma folha de grafeno fotografada nas mesmas condições que 2.2(a), onde o quadro superior mostra uma monovacância sem reconstrução e o quadro inferior mostra uma vacância reconstruída. A Figura 2.2(c) é a diferença entre (a) e (b). As barras de escala são 1 nm. Extraído de [3].

figurações defeituosas contêm uma combinação de heptágonos e pentágonos (o mesmo número de cada) que não envolve uma disclinação e estabilizam na rede de grafeno não perturbada. Isso contrasta com estruturas de grafeno curvadas, onde a introdução de deslocações pelo feixe de elétrons [67] e o movimento de pentágonos e heptágonos [68, 69] têm sido observados. Evidentemente, os rearranjos depois da formação de defeitos podem transformar um derivado curvado de grafeno em uma forma levemente diferente pelas deformações locais, tais como o encolhimento de nanotubos de carbono de camada única sob um feixe de elétrons [70, 69]. Isso é um forte indício de que membranas de grafeno sejam mais estáveis do que nanotubos de carbono de parede única, sob a mesma tensão elétrica e quantidade de feixe eletrônico.

É sabido que o nitreto de boro hexagonal (h-BN) é um material de estrutura similar ao grafeno, embora com propriedades inteiramente diferentes, e assim, dinâmicas de defeitos em camadas de BN são comparadas àquelas em folhas de grafeno. A simetria *3-fold* de camadas únicas de nitreto de boro, juntamente com um mecanismo de perda assimétrico, conduz à formação de buracos com formato de triângulos. Esses defeitos característicos foram verificados por Meyer *et al* [3], durante o afinamento de flocos de BN de menos de dez camadas a camadas únicas, por um feixe eletrônico de alta energia, onde eles observaram pulverização catódica (ou *sputtering*) altamente seletiva de somente um dos elementos (ou boro ou nitrogênio). As membranas e seus defeitos foram estudados por *TEAM*. Num primeiro passo, um feixe de densidade de corrente alta é aplicado na amostra, removendo progressivamente, uma por uma, as camadas subsequentes até localmente reduzir a espessura para uma ou duas camadas. Daí, as condições estão sintonizadas para otimizar as imagens com uma densidade de corrente menor.

Boro, nitrogênio e carbono produzem contrastes aproximadamente idênticos em imagens *TEM* de alta resolução, assim, as observações são facilmente comparáveis. A Figura 2.2(a) mostra uma grande folha de camada única de BN (cor menos intensa) cercada por buracos e algumas regiões de poucas camadas (cor mais intensa). Perceba que agora os átomos aparecem na cor preta. Vacâncias aparecem em camadas únicas de h-BN como manchas brancas em formato de triângulos. Uma folha de grafeno fotografada nas mesmas condições é mostrada na Figura 2.2(b), e percebe-se que o contraste é idêntico ao de uma folha única de BN, como comprova a Figura 2.2(c), que mostra a diferença entre as imagens 2.2(a) e 2.2(b).

O quadro superior, contido na Figura 2.2(b), mostra a imagem de uma monovacância sem reconstrução no grafeno, enquanto que o quadro inferior mostra uma vacância reconstruída, formando um par pentágono-nonágono também no grafeno. Essas duas configurações foram vistas pelos autores, sendo que a configuração reconstruída foi vista mais frequentemente. Vale a pena salientar que vacâncias reconstruídas não foram observadas nas membranas de h-BN, mesmo após a reestruturação significativa das bordas. Outro estudo *TEAM* não encontrou evidências para a formação de defeito Stone-Wales em folhas de BN [71]. Este é um bom contraste com estruturas baseadas em carbono, nas quais os defeitos topológicos são preferencialmente formados [68, 65, 67]. Ademais, esses resultados confirmam que ligações B-B ou N-N são extremamente desfavoráveis comparadas à configuração h-BN [43, 44, 45, 35, 10, 72].

Vejamos agora a Figura 2.3. É evidente da Figura 2.3(a), mostrando uma região monocamada central, que todos os defeitos triangulares têm a mesma orientação, tanto os maiores quanto os menores. Os autores rotularam as espécies ejetadas como elementos 1 (pontos vermelhos na Figura 2.3(a)), e as mais estáveis como elementos 2 (pontos azuis na Figura 2.3(a)). A Figura 2.3(b) mostra defeitos em uma região bi-camada, onde vemos defeitos triangulares com duas orientações diferentes (uma rotacionada da outra por 180°). É bom lembrar que na estrutura do h-BN, o átomo B de uma camada é centrado no átomo N da camada seguinte (e vice-versa), e então fica claro que defeitos de monovacâncias aparecem sobre a outra subrede da estrutura projetada. Ou seja, é óbvio que mais uma vez o sítio do elemento 1 é pulverizado, mas agora a partir da próxima camada. Essa tendência continua camada por camada quando se avalia regiões mais espessas.

Átomos próximos a uma vacância ou nas bordas de grandes buracos são ejetados, independentemente do seu tipo, em uma taxa mais elevada. Ainda assim, parece realmente haver um peculiar mecanismo de perda em camadas de h-BN, visto que vacâncias únicas crescem dentro da camada mantendo um formato triangular e a orientação e, novamente, buracos triangulares nas camadas adjacentes exibem a orientação oposta. Somente se assumirmos uma forte assimetria na probabilidade de ejeção, os buracos em formato de triângulos podem ser explicados, ou seja, átomos bi-coordenados do elemento 1 nas bordas devem ser instáveis, enquanto átomos bi-coordenados do elemento 2 devem ser bem mais estáveis ao feixe. De acordo com

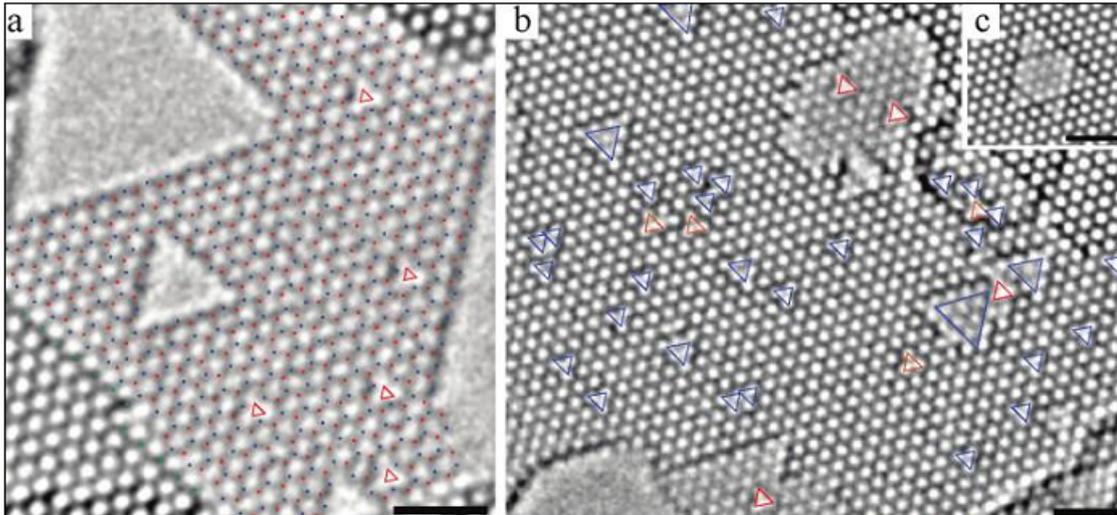


Figura 2.3 A Figura 2.3(a) mostra defeitos triangulares, causados por irradiação eletrônica prolongada, em camadas h-BN; a região central mais clara é uma monocamada. Perceba que todos os triângulos estão na mesma orientação. A fim de compreender o mecanismo de pulverização seletiva de somente um dos elementos, os átomos mais estáveis foram representados na cor azul, enquanto os átomos menos estáveis foram representados na cor vermelha. A Figura 2.3(b) mostra uma região bi-camada, com defeitos triangulares com orientações opostas (em destaque no quadro (c)), reforçando a tendência do átomo “vermelho” ser ejetado mais facilmente também a partir das próximas camadas. Extraído de [3].

algumas experiências, a vacância de nitrogênio deve ser mais estável que a vacância de boro [73, 74], mas, em qualquer caso, Meyer *et al* não puderam afirmar com certeza qual átomo é ejetado preferencialmente. Infelizmente, embora o espaçamento atômico tenha sido resolvido espacialmente, os sítios de boro e de nitrogênio não foram distinguidos nas imagens *TEM* de alta resolução.

Entretanto, além de ser muito importante comparar os defeitos estruturais do h-BN com aqueles do grafeno, para que esses defeitos sejam compreendidos de fato, é necessário que os átomos de boro e de nitrogênio sejam distinguidos na rede h-BN, caso contrário, os defeitos estruturais não serão precisamente inferidos. Então, a fim de esclarecer esse enigma, Jin *et al* [4] empregaram um microscópio eletrônico de alta resolução com corretor de aberrações e reconstrução *exit-wave (EW)* [75], útil para discriminar os átomos de boro e nitrogênio dentro de uma camada hexagonal de BN, fabricada por irradiação eletrônica energeticamente controlada, através de pulverização catódica camada por camada. Durante esse processo, defeitos tais como vacâncias foram inevitavelmente induzidos. Assim, os autores distinguiram experimentalmente, pela primeira vez, átomos de boro e nitrogênio e confirmaram o aparecimento de buracos, em forma de triângulos e com tamanhos diferentes, na rede de h-BN, sendo que todos eles estariam exatamente na mesma orientação.

Os autores consideraram modelos teóricos para monovacâncias e multivacâncias numa folha única de h-BN (Figura 2.4). Na monovacância de boro (V_B), o átomo de boro abandona a rede deixando três átomos de nitrogênio duplamente coordenados. Monovacâncias de

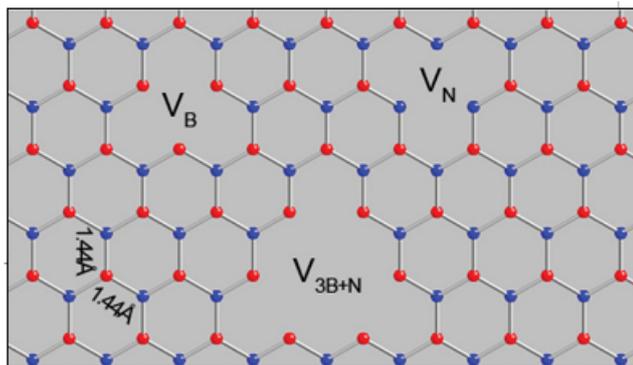


Figura 2.4 Modelos teóricos para defeitos no h-BN. Os átomos de boro aparecem na cor azul, enquanto os átomos de nitrogênio aparecem na cor vermelha. V_B e V_N são monovacâncias de boro e nitrogênio, respectivamente. V_{3B+N} representa três átomos de boro e um átomo de nitrogênio em falta. Extraído de [4].

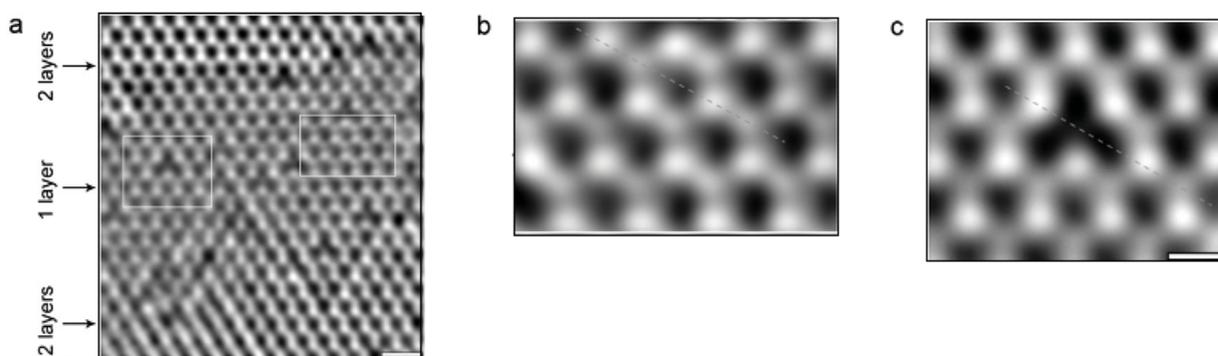


Figura 2.5 Discriminação fundamental dos átomos em camadas h-BN. (a) Uma imagem fase da reconstrução EW; barra de escala: 0.5 nm. (b) Ampliação da área superior marcada em (a); os átomos individuais de boro e nitrogênio aparecem claramente diferenciados. (c) Imagem fase da reconstrução EW numa monovacância de boro (ampliação do quadro inferior marcado em (a)); barra de escala: 0.2 nm. Extraído de [4].

nitrogênio (V_N) exibem uma configuração atômica oposta para átomos de boro. V_{3B+N} é uma multovacância, onde três átomos de boro e um átomo de nitrogênio são extraviados e envolvidos por seis átomos de nitrogênio (duplamente coordenados). Pode-se seguramente afirmar que V_B e V_N não coexistem, pois originariam diferentes orientações. Por outro lado, V_B e V_{3B+N} devem coexistir.

A Figura 2.5(a) mostra uma imagem da rede de h-BN (a região monocamada está no meio e a região bi-camada pode ser vista no topo e embaixo) após a reconstrução *EW*. Podemos notar, numa imagem ampliada da área superior marcada em 2.5(a) (Figura 2.5(b)), os átomos dentro da rede exibindo dois diferentes brilhos, sendo que os átomos de nitrogênio, mais pesados, devem aparecer no contraste mais brilhante. A Figura 2.5(c) mostra uma imagem fase reconstruída da região de vacância marcada em 2.5(a). Pode-se notar que um átomo menos brilhante está ausente na rede hexagonal, indicando uma monovacância de boro.

Nenhuma monovacância de nitrogênio (V_N) foi encontrada pelos autores, assim como as

vacâncias do tipo V_{B+3N} ou V_{3B+6N} . Ou seja, foram encontradas vacâncias somente do tipo V_B , V_{3B+N} , V_{6B+3N} e assim por diante. Esse fato experimental indica que o boro pode ser mais facilmente removido da camada hexagonal de BN, e as terminações das bordas em volta das vacâncias devem ser átomos de nitrogênio bi-coordenados. Esses resultados estão em total acordo com estudos *TEAM* ainda mais recentes [71]. A estrutura local em volta de uma V_B foi encontrada substancialmente deformada, com os átomos de nitrogênios mais afastados entre si, em acordo com estudos teóricos anteriores realizados por Azevedo *et al* [76]. Uma distorção para fora do plano deve ser necessária para a estabilização estrutural da V_B , visto que ligações químicas entre átomos de nitrogênio tão distantes devem ser difíceis de acontecer. Na verdade, cada átomo de nitrogênio deve interagir repulsivamente, dificultando a formação de pentágonos na folha plana hexagonal de BN. Os autores explicam ainda que defeitos topológicos, tais como anéis de cinco ou sete membros, nunca foram encontrados em seus experimentos.

A superabundância de defeitos do tipo vacâncias mostrada aqui, nas espécimes de grafeno e de h-BN, não é uma boa representação do crescimento original dessas, mas é uma consequência do severo processo de pulverização catódica usado para afinar as amostras. Ou seja, o principal mecanismo de perda deve ser o efeito de “*knock-on*”, uma colisão quase elástica entre o elétron incidente e o núcleo dos átomos pertencentes à amostra. Alguns cálculos dos limiares de energia para ejeção sugerem que o boro é exclusivamente pulverizado de uma folha h-BN, sob um feixe de energia de 80 KeV [77]. Jin *et al* [4] explicam que um feixe de elétrons com energia de 120 keV foi empregado, tanto para a preparação da amostra quanto para fazer as imagens, sendo que é necessário um feixe de energia de aproximadamente 74 KeV para ejetar um átomo de boro, enquanto, aproximadamente, um feixe de energia 84 KeV para ejetar um átomo de nitrogênio, ambos em uma camada h-BN. Mas, como a energia transportada pelo feixe de elétrons é maior do que o limiar de energia para ejeção de ambos os átomos, tal diferença entre os limiares de energia não pode ser a única razão para a dominância das vacâncias de boro.

Zobelli *et al* apresentaram, em 2006, o primeiro estudo *TEM* sobre a evolução de nanotubos de camadas únicas de nitreto de boro sob irradiação eletrônica [5]. Os autores mostraram, com resultados teóricos, dentro da teoria do funcional da densidade, na aproximação da densidade local (*DFT-LDA*), que a energia de formação de uma monovacância é função do diâmetro do nanotubo. Como exemplo, a energia de formação para uma monovacância de boro aumenta de 8,20 eV em um nanotubo (8,0) para 8,82 eV em um nanotubo (14,0) a 11,22 eV para o h-BN planar. Os valores equivalentes para uma monovacância de nitrogênio são 7,02 eV para o tubo (8,0), 7,24 eV para o tubo (14,0) e 8,91 eV para o h-BN planar. Pode-se concluir que existe uma diferença estrutural qualitativa entre a monovacância numa folha h-BN e num nanotubo. Na estrutura planar, a geometria de equilíbrio conserva a simetria *3-fold* ao redor do átomo perdido para ambas as monovacâncias de boro e nitrogênio, exibindo assim uma relaxação pequena dos três átomos vizinhos, enquanto que no caso de um nanotubo, a curvatura induz deformação

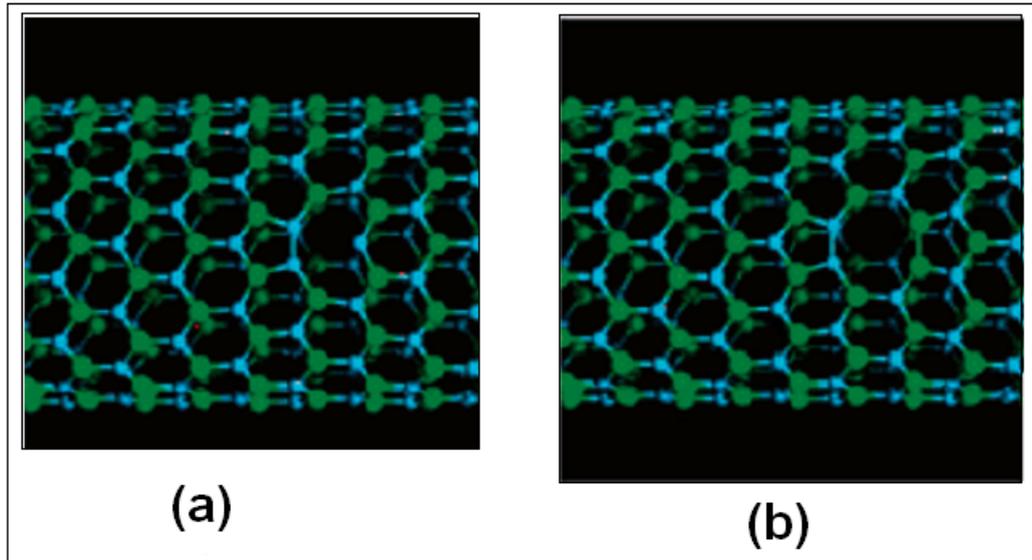


Figura 2.6 Estruturas relaxadas correspondendo a (a) uma vacância única de boro e (b) uma divacância V_{BN} num tubo (14,0) de BN. Extraído de [5].

suficiente na rede para permitir reconstrução local de ligação entre dois átomos vizinhos, tanto da vacância de boro como da vacância de nitrogênio, e essa ligação adicional encontra-se preferencialmente perpendicular ao eixo do tubo (ver Figura 2.6(a)).

Adicionalmente, os autores mostraram que os defeitos locais nos nanotubos de BN, formados sob irradiação eletrônica, são principalmente divacâncias. Combinações diferentes de duas vacâncias são possíveis: vacâncias de boro vizinhos (V_{BB}), vacâncias de nitrogênios vizinhos (V_{NN}) ou uma vacância de nitrogênio próxima a uma vacância de boro (V_{BN}), sendo que dentre estas a mais estável é a última. Nesse sentido, em um tubo (8,0), V_B e V_N separadas têm uma energia de formação combinada de aproximadamente 17 eV, mas, quando em sítios vizinhos, isso cai para 9,2 eV. Isso mostra que quando uma vacância é formada, a energia de formação para uma subseqüente vacância vizinha é quase zero, então, a probabilidade de formação de uma segunda vacância vizinha é maior do que em qualquer outro sítio. Isso leva ao aparecimento de ligações homonucleares (ver Figura 2.6(b)), mas já se mostra que, em sistemas de BN, essa frustração química é mais energeticamente favorável do que a permanência da configuração da rede que conserva B-N alternados e ligações soltas [78]. Dessa forma, agrupamentos de múltiplas vacâncias são energeticamente favoráveis e levam a defeitos prolongados que alteram o diâmetro e a quiralidade do nanotubo. Já, em uma divacância V_{BB} , de maneira interessante, o átomo de nitrogênio intermediário desloca-se para ocupar o sítio de um dos átomos perdidos (a chamada migração de vacância [79]), ou seja, a repulsão N-N é superada devido à economia de energia associada com a redução do número de ligações pendentes.

Outro estudo teórico baseado em *DFT*, como implementado no código *SIESTA* [80], investigou defeitos em nanotubos de BN e mostrou que ambas vacâncias de boro e nitrogênio

introduzem fortes deformações na rede, visto que reconstruções locais de ligações alteraram a rede ao redor da vacância em um arranjo atômico onde anéis de cinco e nove membros apareceram. Assim, parece que o h-BN é outro sistema (em adição ao carbono) onde a curvatura e a topologia afetam a forma e a dinâmica dos defeitos.

Tendo em vista todas essas questões explanadas, percebe-se que um aspecto importante é o efeito da curvatura na reestruturação da rede hexagonal de estruturas, baseadas em boro, carbono e nitrogênio, com presença de defeitos. Considerando que nanotubos têm sido extensivamente estudados, e que nanocones são estruturas curvas que aparecem no fechamento dos nanotubos, torna-se importante o estudo de cones. Nesse sentido, estudamos teoricamente, via *DFT* como implementado no código *SIESTA*, defeitos do tipo vacâncias em nanocones de carbono e de nitreto de boro de disclinações de 60° e 120° , enfocando a reestruturação da rede hexagonal em volta da vacância e analisando as recombinações locais de ligações. Prossequiremos, no próximo capítulo, com a apresentação das estruturas investigadas neste trabalho.

Estruturas Investigadas

“Faça as coisas o mais simples que você puder, porém não se restrinja às mais simples.”

—ALBERT EINSTEIN (1879-1955)

Em estruturas baseadas em carbono, a minimização da energia leva a estruturas feitas de disclinação 60° com pentágonos isolados no ápice [33]. Porém, ao contrário do carbono, estruturas baseadas em boro e nitrogênio podem conter três tipos de ligações covalentes, a saber, B-N, N-N e B-B. Isso conduz a uma diferença qualitativa entre nitreto de boro e carbono na formação de superfícies curvadas, tais como fullerenos e tampas de nanotubos. Por exemplo, fullerenos de carbono são constituídos a partir de estruturas de disclinação 60° [81], enquanto fullerenos de nitreto de boro são formados de disclinações 120° [82, 46], habitualmente modeladas como tendo um anel de quatro membros no ápice [83, 34, 33, 10]. Uma possível razão para isso é a existência de limites antifase, defeitos linha de ligações não-BN (*APB's*, do inglês *AntiPhase Boundaries*), em disclinações BN com um múltiplo ímpar de 60° . A percepção comum é que a alta tensão na ponta da estrutura é energeticamente compensada pela ausência de ligações homopolares B-B ou N-N. Esse efeito é responsável pela alta estabilidade de fullerenos BN compostos somente de anéis de quatro e seis membros. Porém, tal regra de “ausência de ligações erradas” têm sido contradita por dois experimentos: Bourgeois *et al* demonstraram a existência de nanoestruturas cônicas de 300° [32] e foram observadas disclinações em junções de nanotubos de BN, cuja interpretação é também compatível com a existência de um *APB* [21].

Já vimos, no capítulo anterior, como são os defeitos do tipo vacâncias típicos em camadas de carbono e de nitreto de boro. Como os nanocones são estruturas que podem ser formadas a partir das monocamadas de C e de BN, é interessante compreender as propriedades desses defeitos nesses sistemas. Nesse sentido, investigamos vacâncias irregulares em um cone de carbono com disclinação de 60° e buracos triangulares em nanocones de nitreto de boro com 60° e 120° de disclinações, visto que tais estruturas são as mais estáveis entre os nanocones de C e de BN estudados.

O nanocone de carbono com disclinação de 60° , com um único pentágono no seu ápice, e as vacâncias feitas nele são mostrados na Figura 3.1. O quadro superior mostra duas visões (lateral e superior) do nanocone de carbono original, que contém 140 átomos no total, sendo

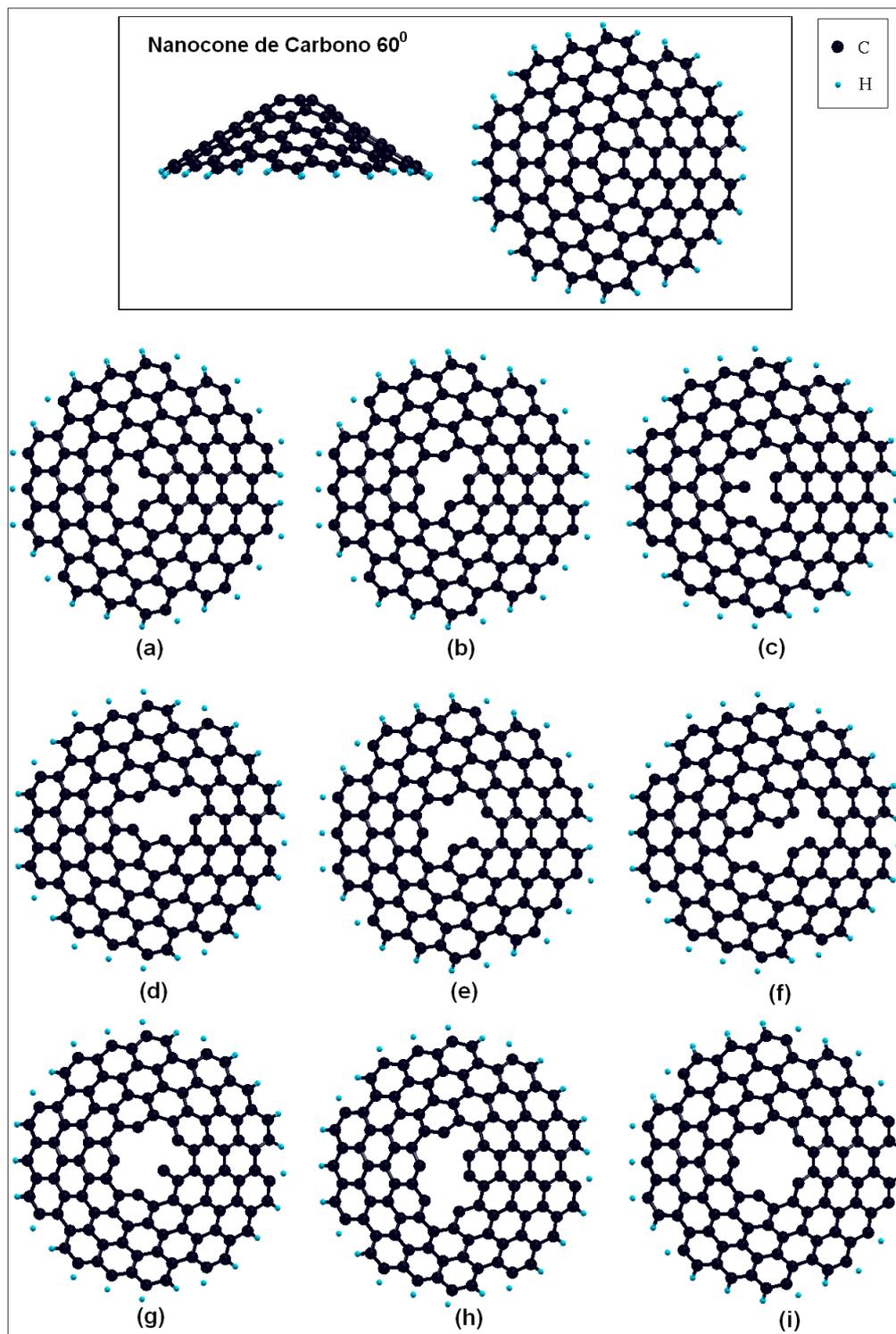


Figura 3.1 Vacâncias estudadas num nanocone de carbono com disclinação de 60° . O quadro superior mostra duas visões (lateral e superior) desse nanocone, que contém um pentágono apical. (a)-(i) são os buracos estudados nele. Em (a), temos uma monovacância em cima do pentágono; (b) e (c) apresentam vacâncias de dois átomos; (d)-(f) apresentam vacâncias de três átomos; (g) e (h) significam a ausência de quatro átomos e, finalmente, em (i), todos os átomos do pentágono foram extraídos da estrutura.

115 átomos de carbono e 25 átomos de hidrogênio. Como estamos lidando com *clusters* finitos, usamos átomos de hidrogênio para saturar as ligações pendentes nas extremidades dos nanocones. Na Figura 3.1, (a)-(i) mostram as vacâncias estudadas nesse nanocone de carbono, onde devemos notar que as ligações pendentes no ápice dos cones podem ser ou de sítios *zigzag* ou de sítios *armchair*. Assim, (a) é uma monovacância feita em cima do pentágono; (b) e (c) são vacâncias de dois átomos, sobre o pentágono, ou seja, dois átomos do pentágono estão ausentes, sendo que (b) é uma divacância e apresenta uma configuração de borda apenas *zigzag* e em (c) temos um átomo pendente (aquele ligado a um único átomo vizinho) numa borda mista *zigzag* e *armchair*; (d)-(f) são vacâncias de três átomos, sendo (d) e (e) trivacâncias (agrupamento de três átomos em falta); em (d) estão ausentes dois átomos do pentágono e um primeiro vizinho deste, em (e) estão ausentes três átomos do pentágono, gerando um sítio *armchair* além da configuração *zigzag* e em (f) dois átomos do pentágono e um terceiro vizinho deste foram extraídos do nanocone, gerando dois sítios *armchair* também misturados com a configuração de borda *zigzag*; (g) e (h) são quadrivacâncias, sendo que em (g) todos eram do pentágono e deixaram um átomo pendente na estrutura e em (h), três eram do pentágono e o outro era primeiro vizinho deste, gerando um sítio *armchair* juntamente com a configuração de borda *zigzag*. Em (i), os cinco átomos do pentágono foram retirados da estrutura gerando uma borda unicamente *zigzag*.

Uma vez apresentadas as estruturas de carbono investigadas, falaremos agora dos nanocones de nitreto de boro. Como já foi dito, estudamos nanocones de BN com disclinações de 60° e 120° . No que se trata dos primeiros, as estruturas investigadas neste trabalho foram propostas por Azevedo *et al* [33], num estudo teórico sobre a estabilidade relativa de cones nanométricos de BN, com e sem *APB*'s, no qual os autores mostraram que estruturas com um *APB* podem ser mais estáveis do que estruturas livres de *APB*'s, constituídas somente de ligações B-N. Também encontraram que estruturas envolvendo incorporação total de átomos de carbono no *APB* (os autores as denominaram como Zig-CB e Zig-CN) estão entre as mais estáveis estudadas por eles, visto que esta dopagem aumentou a estabilidade das estruturas originais. Isso foi feito como uma maneira de estabelecer contato com resultados experimentais de sínteses de cones de BN a partir de moldes de carbono. Na verdade, foi encontrado que um par único de átomos de carbono é mais estável sobre o *APB* do que no *bulk* de um cone BN. Sendo assim, fizemos buracos triangulares menores (monovacâncias) e maiores (multivacâncias) nos nanocones Zig-CB e Zig-CN, no intuito de analisarmos as propriedades estruturais e eletrônicas, além do mecanismo de reconstrução das bordas, desses defeitos.

Os quadros superiores nas Figuras 3.2 e 3.3 mostram duas visões (lateral e superior) dos nanocones Zig-CB e Zig-CN, respectivamente, nos quais as ligações não-BN, formadas ao longo da linha que une as duas bordas remanescentes da extração de uma seção de 60° de uma folha de BN, foram substituídas por ligações C-C, como dito anteriormente. O nanocone Zig-CB contém ligações C-B, 55 átomos de boro, 51 átomos de nitrogênio, 9 átomos de carbono e

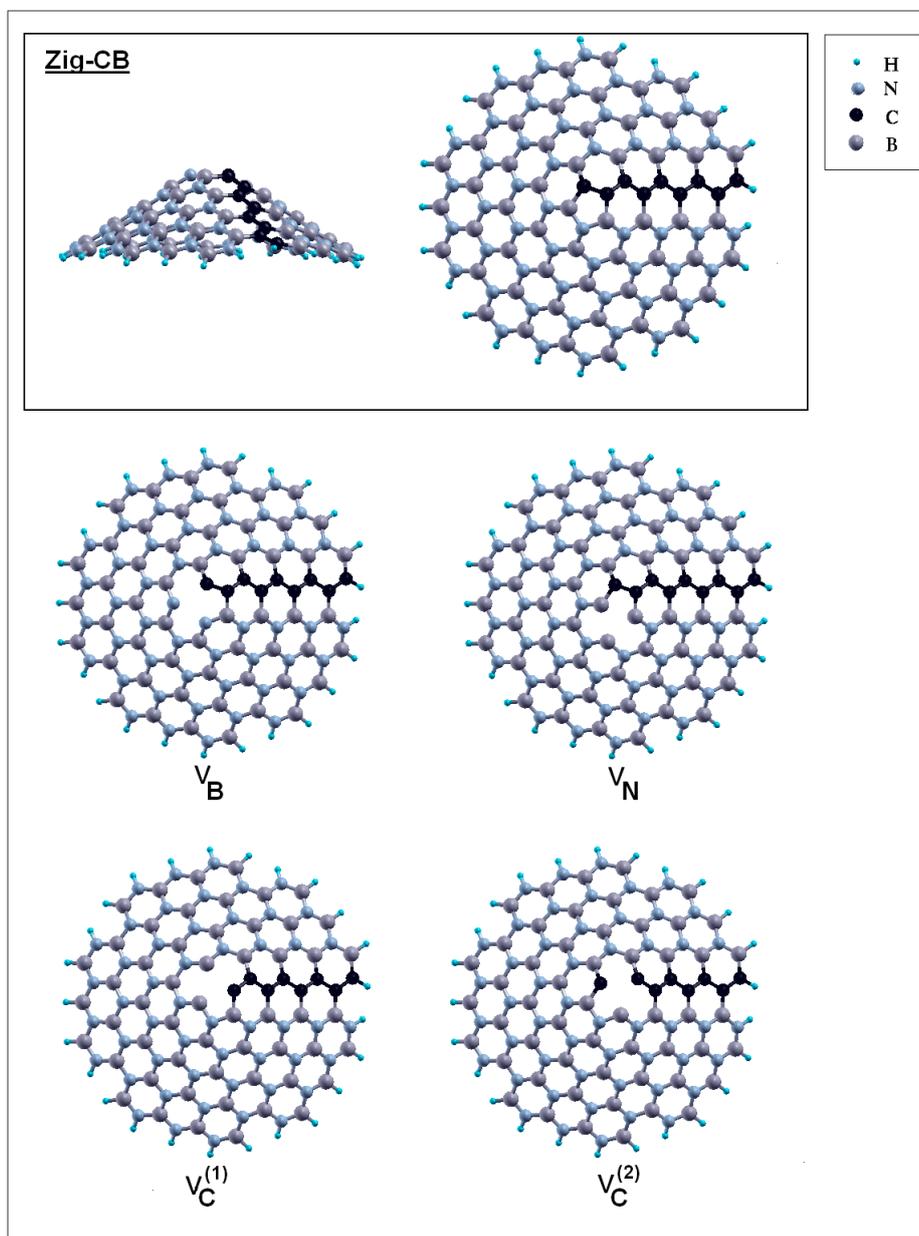


Figura 3.2 O nanocone Zig-CB e as monovacâncias estudadas nele. O nanocone Zig-CB tem disclinação de 60° e uma linha de átomos de carbono que estão ligados à átomos de boro. Nessa estrutura, estudamos uma monovacância de boro, uma monovacância de nitrogênio e duas monovacâncias de carbono, todas em cima do pentágono: V_B , V_N , $V_C^{(1)}$ e $V_C^{(2)}$, respectivamente. Cada átomo abandona a estrutura deixando três átomos vizinhos com ligações pendentes.

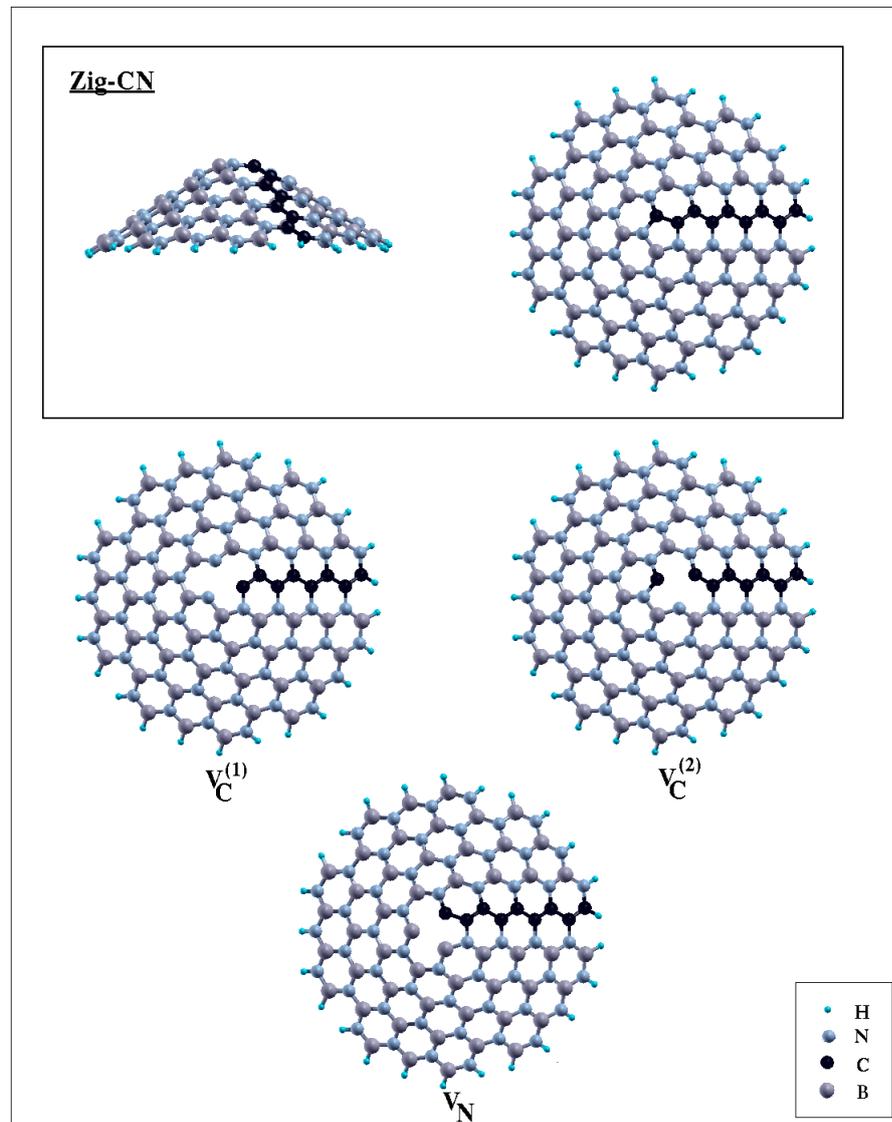


Figura 3.3 O nanocone Zig-CN e as monovacâncias estudadas nele. O nanocone Zig-CN tem disclinação de 60° e uma linha de átomos de carbono que estão ligados à átomos de nitrogênio. Nessa estrutura, estudamos duas monovacâncias de carbono e uma monovacância de nitrogênio, ambas sobre o pentágono: $V_C^{(1)}$, $V_C^{(2)}$ e V_N , respectivamente. Cada átomo abandona a estrutura deixando três átomos vizinhos com ligações pendentes.

25 átomos de hidrogênio, enquanto que o nanocone Zig-CN contém ligações C-N, 51 átomos de boro, 55 átomos de nitrogênio, 9 átomos de carbono e 25 átomos de hidrogênio. Essas diferenças estão relacionadas ao átomo retirado (B ou N) do hexágono para a formação do pentágono apical. A Figura 3.2 também mostra as quatro monovacâncias estudadas no nanocone zig-CB: V_B , V_N , $V_C^{(1)}$ e $V_C^{(2)}$, onde cada uma significa a ausência de um átomo, do pentágono, que abandona a estrutura deixando três átomos bi-coordenados. Devemos perceber que as vacâncias em nanocones geram triângulos diferentes daqueles com orientações muito bem definidas produzidos em camadas (ver Figura 2.4 no capítulo anterior). Isso está diretamente relacionado à curvatura do nanocone. Já no nanocone Zig-CN, foram estudadas as monovacâncias $V_C^{(1)}$, $V_C^{(2)}$ e V_N , geradas pela ausência desses átomos nessa estrutura, como pode ser visto na Figura 3.3.

As vacâncias triangulares maiores, estudadas nos nanocones Zig-CB e Zig-CN, são mostradas nas Figuras 3.4 e 3.5, respectivamente. No Zig-CB, foram estudadas as multivacâncias V_{3C+B} , correspondente a três átomos de carbono e um átomo de boro retirados do cone, V_{3B+N} , correspondente a três átomos de boro e um átomo de nitrogênio retirados da estrutura e V_{C+B+2N} , correspondente a um átomo de carbono, um átomo de boro e dois átomos de nitrogênio ausentes do nanocone. Enquanto que no Zig-CN foram estudadas as vacâncias V_{3C+N} , V_{2C+2N} , V_{C+2B+N} e V_{3N+B} , nas quais as denominações obedecem a mesma lógica anterior. Em ambos os casos foram extraídos quatro átomos, sendo três pertencentes ao pentágono e o outro, um primeiro vizinho deste. É bom chamar a atenção para a presença de um sítio *armchair* nas terminações das bordas de cada multivacância. Esses sítios *armchair's* podem ser de ligações C-C, B-N, C-B ou N-C.

Em relação aos nanocones de nitreto de boro com disclinação de 120° , escolhemos para o nosso estudo justamente aqueles modelados como tendo um anel de quatro membros em seu ápice, denominado Quadr.BN, como mostra o quadro superior da Figura 3.6. O nanocone Quadr.BN têm o mesmo número de átomos de boro e de nitrogênio, 46 para cada espécie, além de 20 átomos de hidrogênio para saturar as ligações soltas na extremidade. Nesse nanocone, estudamos as vacâncias de um átomo de boro ou de nitrogênio do quadrado, $V_B^{(q)}$ e $V_N^{(q)}$, respectivamente, que não formam exatamente um defeito triangular. Também fizemos monovacâncias triangulares (de B e de N) próximas ao quadrado e na extremidade inferior do nanocone, na região mais próxima dos átomos de hidrogênio. As primeiras foram chamadas de $V_B^{(T)}$ e $V_N^{(T)}$ e as últimas, de $V_B^{(ext)}$ e $V_N^{(ext)}$, também mostradas na Figura 3.6.

Uma vez apresentadas as estruturas investigadas neste trabalho, partiremos para a apresentação dos nossos resultados, que divide-se em duas partes: uma análise energética e uma análise eletrônica desses nanocones. A análise energética apoia-se no cálculo da energia de formação dos nanocones, que fornece a energia necessária para crescer as estruturas, no cálculo da energia de formação das vacâncias, que fornece o custo energético para a remoção de átomos a partir da rede dos nanocones, e na geometria atômica relaxada dos defeitos. No que diz respeito

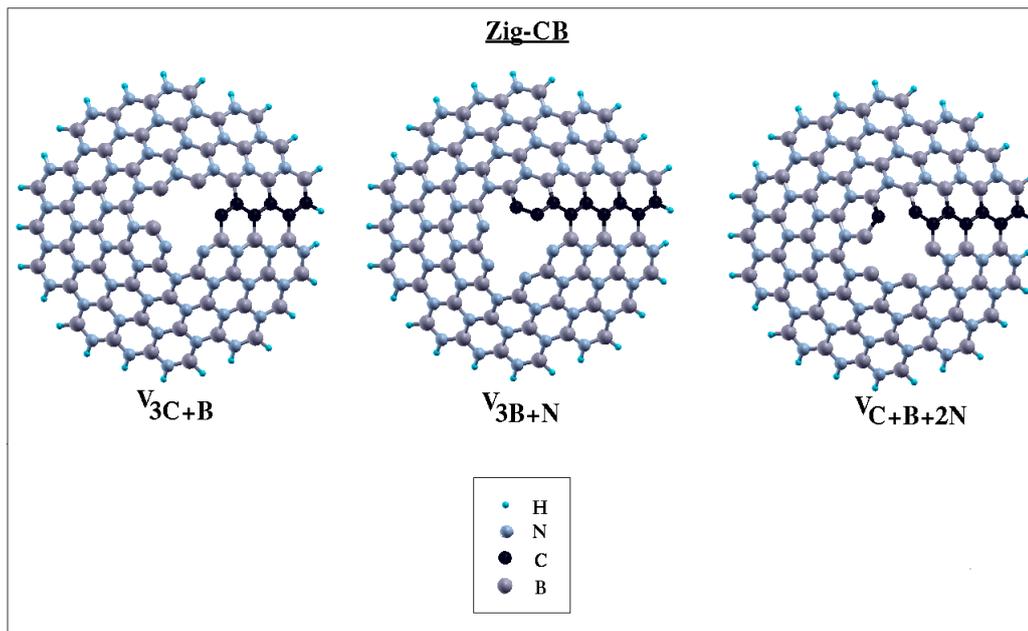


Figura 3.4 Multivacâncias no nanocone Zig-CB. Em todos os casos, estão ausentes do nanocone três átomos do pentágono e um primeiro vizinho deste. Em V_{3C+B} foram extraídos três átomos de carbono e um átomo de boro, em V_{3B+N} foram extraídos três átomos de boro e um átomo de nitrogênio, e em V_{C+B+2N} foram extraídos um átomo de carbono, um átomo de boro e dois átomos de nitrogênio.

ao entendimento das propriedades eletrônicas, analisamos as *DOS's*, as *PDOS's* e a polarização de *spin* nos sistemas. O Capítulo 4 destina-se ao estudos dos nanocones somente de carbono enquanto que o Capítulo 5 destina-se ao estudo dos cones de BN.

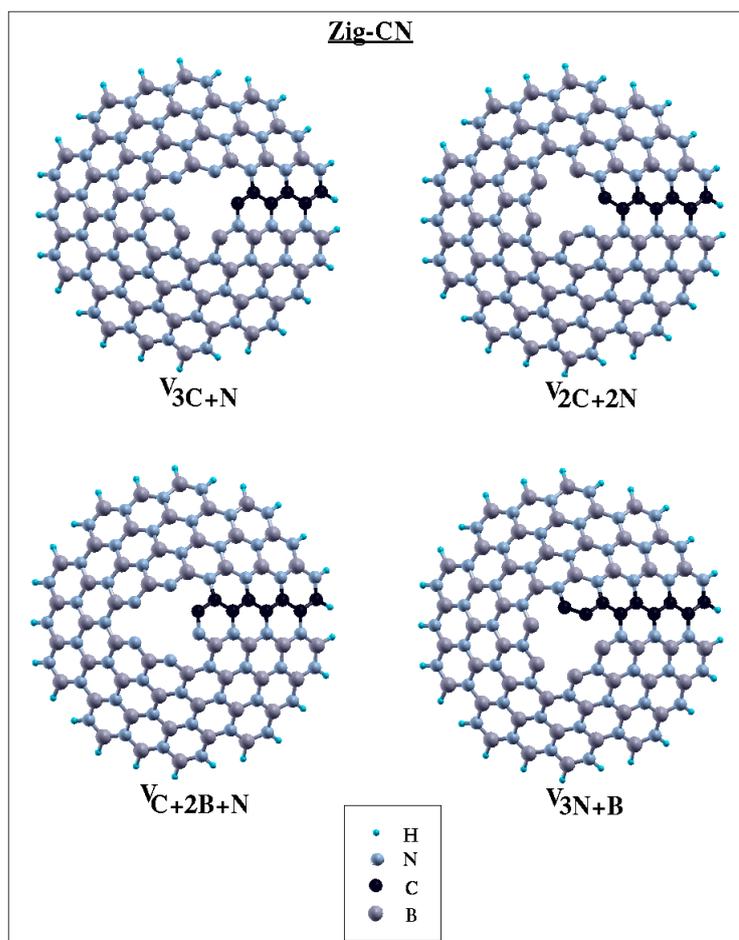


Figura 3.5 Multivacâncias no nanocone Zig-CN. Em todos os casos, estão ausentes do nanocone três átomos do pentágono e um primeiro vizinho deste. Em V_{3C+N} foram extraídos três átomos de carbono e um átomo de nitrogênio, em V_{2C+2N} foram extraídos dois átomos de carbono e dois átomos de nitrogênio, em V_{C+2B+N} foram retirados um átomo de carbono, dois átomos de boro, e um átomo de nitrogênio, e em V_{3N+B} foram extraídos três átomos de nitrogênio e um átomo de boro.

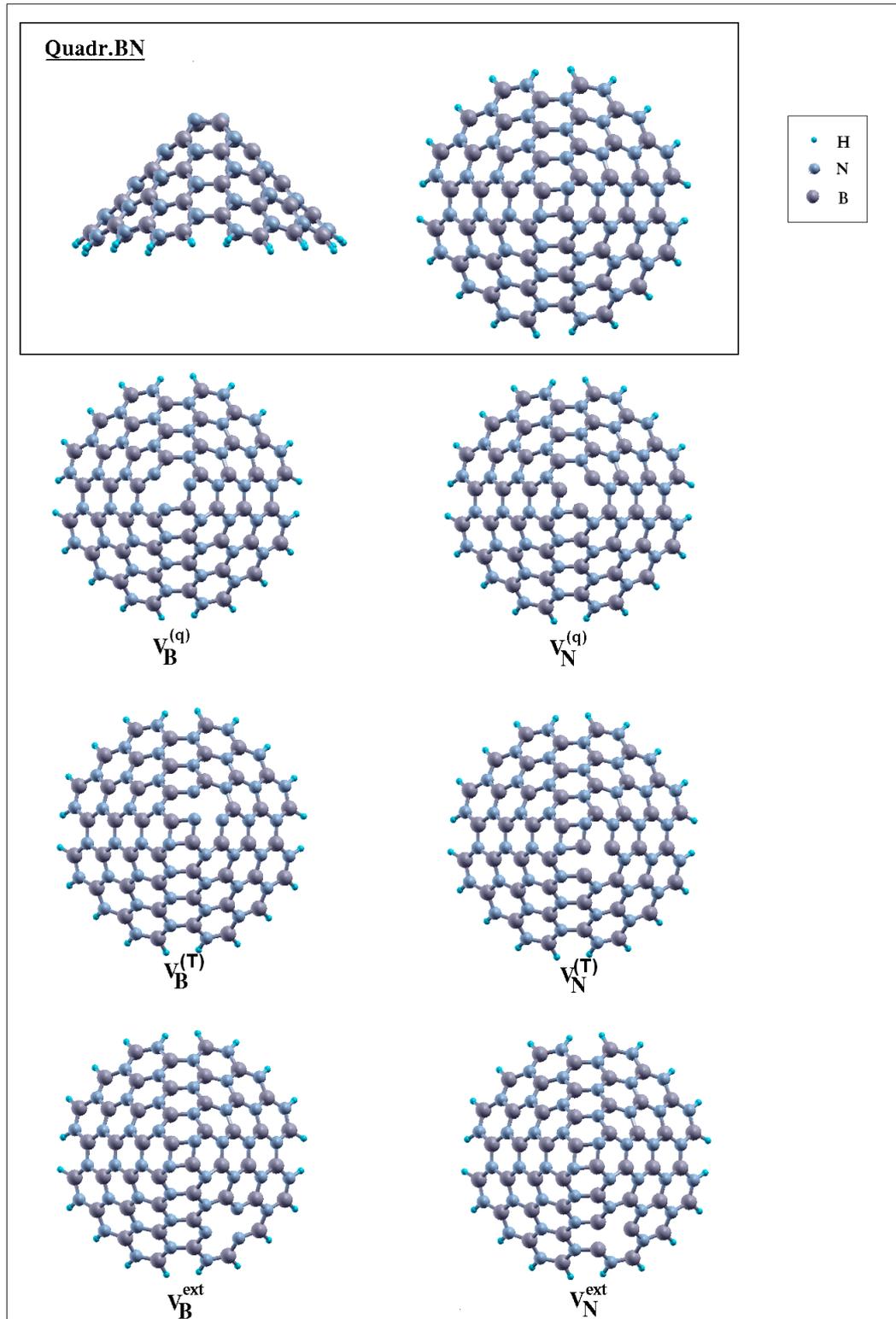


Figura 3.6 Nanocone de nitreto de boro com disclinação de 120° , tendo um quadrado no ápice, e os defeitos do tipo vacâncias estudados nele. $V_B^{(q)}$ e $V_N^{(q)}$ são monovacâncias de átomos de boro e de nitrogênio do quadrado, respectivamente; $V_B^{(T)}$ e $V_N^{(T)}$ são vacâncias triangulares de boro e de nitrogênio, vizinhos do quadrado, respectivamente; V_B^{ext} e V_N^{ext} são monovacâncias de boro e de nitrogênio na extremidade inferior do nanocone.

Defeitos do Tipo Vacâncias em Nanocones de Carbono

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

—SÓCRATES (470 A.C.-399 A.C.)

Nosso propósito agora é fazer um estudo comparativo da energética das vacâncias nos vários nanocones de carbono descritos na seção anterior, através dos cálculos por primeiros princípios da energia total com polarização de *spin*. As energias de formação dos defeitos, nos nanocones, serão calculadas como uma função dos potenciais químicos previamente determinados dos átomos envolvidos, como feito em cálculos similares na literatura [35, 72, 76, 33, 31, 84, 85, 86, 87]. Além disso, para cada defeito, determinaremos a geometria atômica totalmente relaxada.

4.0.1 Geometria Atômica e Energética de Defeitos do Tipo Vacâncias em Nanocones de Carbono

Para as estruturas contendo carbono, tomamos como referência a folha planar finita de carbono, atribuindo a esta energia de formação nula. Naturalmente, para calcular a energia de formação dos cones, usamos o potencial químico para um par CC, $\mu_{CC}^{camada} = -309,72$ eV, que é obtido do cálculo de uma monocamada infinita de carbono. O potencial químico do carbono fica dado por $\mu_C + \mu_C = \mu_{CC}^{camada}$. Para levar em conta as ligações adicionais entre os átomos de hidrogênio, usados para saturar as ligações soltas nas bordas dos cones, e os átomos de carbono, introduzimos o potencial químico μ_{HC} , o que nos permite escrever a energia de formação dos nanocones de carbono como

$$E_{form} = E_{Tot} - n_C \mu_C - n_{HC} \mu_{HC}, \quad (4.1)$$

onde E_{Tot} é a energia total calculada do *cluster*, n_C é o número de átomos de carbono e n_{HC} é o número de ligações H-C. Uma limitação no potencial químico envolvendo o hidrogênio é imposta pela folha planar finita de carbono, tomada como referência, atribuindo um valor nulo para a sua energia de formação. Isso permite escrever sua energia total como

$$E_{Tot}^{folha} = n_{CC} \mu_{CC}^{camada} + n_{HC} \mu_{HC}, \quad (4.2)$$

Tabela 4.1 Energia de formação, por átomo, dos nanocônes de carbono com disclinação de 60° , com e sem defeitos do tipo vacâncias. As estruturas (a)-(i) estão apresentadas na Figura 3.1. Os valores sublinhados na tabela são as energias de formação mais baixas encontradas.

Nanocône	$\frac{E_{form}}{n_C}$ (eV/átomo)
Carbono- 60°	<u>0,04</u>
(a)	0,08
(b)	<u>0,05</u>
(c)	0,10
(d)	0,09
(e)	0,08
(f)	0,09
(g)	0,12
(h)	<u>0,06</u>
(i)	0,15

onde n_{CC} é o número de pares CC na folha. Usando os cálculos para o *bulk* (μ_{CC}^{camada}) e para a folha planar finita, encontramos $\mu_{HC} = -15,71$ eV.

A energia de formação, por átomo, nos nanocônes de carbono é dada por $\frac{E_{form}}{n_C}$ e os resultados desse cálculo para os cones, com e sem defeitos, estudados aqui, são mostrados na Tabela 4.1, onde (a)-(i) representam as estruturas com vacâncias apresentadas na Figura 3.1. A partir dos resultados dessa tabela, podemos afirmar que o nanocône de carbono puro, com disclinação de 60° , que tem energia de formação igual a 0,04 eV/átomo, apresenta maior estabilidade do que aqueles com defeitos do tipo vacâncias em seus ápices ((a)-(i)). Agora, concentrando-se nesses últimos, percebemos claramente que, não necessariamente, nanocônes com vacâncias maiores são mais instáveis do que aqueles com vacâncias menores. Como exemplo, o cone (h) tem uma quadrivacância (segunda maior estudada) e, no entanto, é o segundo mais estável (o mais estável é (b), com uma divacância).

Estudos *TEAM* em grafeno revelaram o aparecimento de ordenamento de longo alcance nas bordas de buracos, indicando que tais configurações são estáveis, e mostrou-se que bordas *armchair* longas são bem menos prevalentes do que bordas *zigzag* [62]. Apesar disso, nos nanocônes de carbono aqui estudados, as configurações das bordas dos buracos não interferiram na estabilidade desses cones. Isso pode ser reforçado por uma simples comparação entre as energias de formação dos cones (d), (e) e (f), todos com vacâncias de três átomos, porém com diferentes configurações de borda, onde (d) possui configuração apenas *zigzag*, (e) contém um sítio *armchair* e (f) apresenta dois sítios *armchair* (ver Figura 3.1). No entanto, a tabela 4.1 mostra que (d) e (f) têm ambas energias de formação igual a 0,09 eV/átomo, enquanto (e) tem

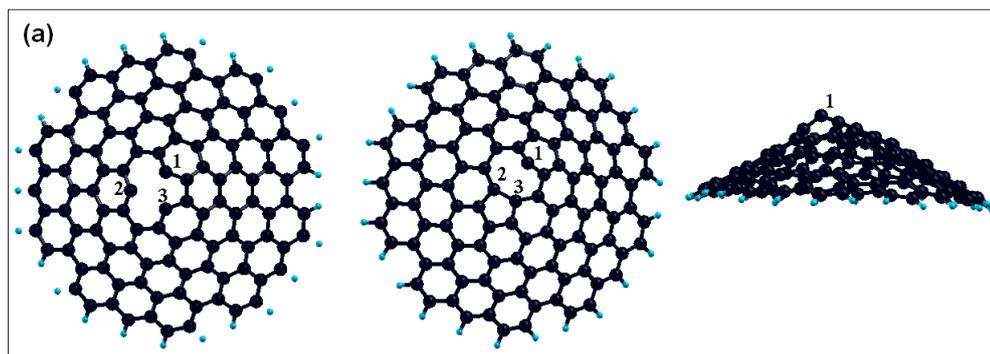


Figura 4.1 Estruturas atômicas não-otimizada e otimizada para o nanocone de carbono (a). Um átomo de carbono abandona a rede hexagonal do cone deixando três átomos (1, 2 e 3) com ligações pendentes. Após a relaxação estrutural, os átomos 2 e 3 ligam-se inserindo um pentágono na rede, enquanto que o átomo 1 continua bi-coordenado, formando a estrutura denominada “5-1db”. Apesar da menor distância entre os dois átomos bi-coordenados remanescentes do pentágono (1 e 3), a recombinação é preferível de acontecer na lateral deste. O átomo 1 relaxa 0,38 Å para fora do plano do cone, afastando-se dos átomos 2 e 3 e gerando uma pequena distorção na rede ao redor da vacância. A estrutura otimizada contém um defeito par pentágono-octógono.

Tabela 4.2 Distância D entre os primeiros vizinhos da monovacância, no nanocone de carbono (a), antes e depois da relaxação do defeito.

Nanocone (a)	D (Å)	
	D_{antes}	D_{depois}
Átomos		
1-2	2,54	2,80
1-3	2,33	2,62
2-3	2,54	1,55

energia de formação igual a 0,08 eV/átomo (mesmo valor de (a)). Adicionalmente, podemos perceber que energias de formação altas estão associadas aos cones (c) e (g), que têm ambos um átomo pendente em seus defeitos não-relaxados.

A energética dessas vacâncias não será explicada pelo modelo convencional de contagem de ligações pendentes, que não inclui a relaxação da rede, visto que a análise das geometrias atômicas relaxadas corrobora a compreensão da estabilidade estrutural desses nanocones. Então, faremos comparações entre todos os defeitos, antes e depois da relaxação estrutural. Para iniciar, mostramos na Figura 4.1 as estruturas atômicas não-relaxada e relaxada do cone de carbono (a). Quando um átomo é removido do pentágono do nanocone, três átomos (1, 2 e 3) ficam com ligações pendentes (ou *dangling bonds-db's*) em torno da vacância não-otimizada. Mas, essa estrutura resultante não é estável. Estudos teóricos mostram que, em defeitos otimizados desse tipo em nanotubos de carbono, forma-se uma estrutura denominada “5-1db”, onde a reconstrução local acontece de forma que duas das três ligações pendentes recombinam-se, formando um pentágono e deixando um átomo com uma ligação solta, o que torna o tubo “encolhido” [69, 88, 89]. Exatamente a mesma coisa acontece para uma monovacância em cima do pentágono apical de um cone de carbono, após a otimização estrutural, onde os átomos 2 e 3

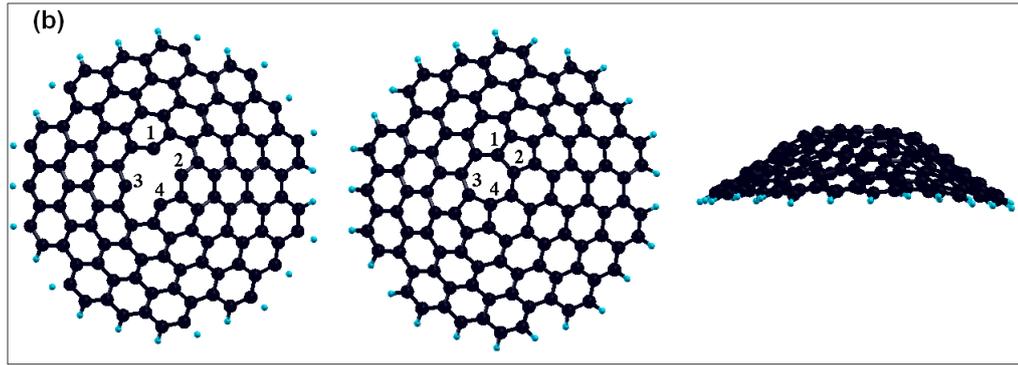


Figura 4.2 Estruturas atômicas não-otimizada e otimizada para o nanocone de carbono (b). Dois átomos de carbono abandonam a rede hexagonal do cone deixando quatro átomos (1, 2, 3 e 4) com ligações soltas. Após a relaxação estrutural, os átomos 1 e 2 ligam-se, formando um pentágono, enquanto os átomos 3 e 4 também recombinam-se, formando outro pentágono. A estrutura otimizada contém dois pentágonos e um heptágono, que é denominada de tipo (5-7-5). A extremidade superior do cone torna-se mais plana devido a tal reorganização de sua rede. Todos os átomos estabilizam triplamente coordenados, como na rede perfeita.

recombinam-se, ficando ambos tri-coordenados, e o átomo 1 continua bi-coordenado. A estrutura final do nanocone contém um par pentágono-octógono. As distâncias entre os átomos 1, 2 e 3 na estrutura não-relaxada são 2,54, 2,33 e 2,54 Å, formando um triângulo isósceles, como mostra a Tabela 4.2, onde a menor distância é entre os átomos 1 e 3 (ambos do pentágono). Curiosamente, a ligação acontece justamente entre dois átomos mais distantes entre si (2 e 3), mostrando que há uma preferência por recombinação de ligação entre um átomo remanescente do pentágono e um primeiro vizinho deste, em vez de recombinação sobre a parte mais aguda do ápice. O tamanho da ligação entre os átomos 2 e 3 é 1,55 Å, maior do que as distâncias usuais entre os átomos primeiro e segundos vizinhos da vacância não-relaxada, que variam entre 1,41 e 1,45 Å, e do que as ligações C-C no grafeno ($\approx 1,42$ Å).

Yamashita *et al* mostraram que, na geometria otimizada de uma monovacância no grafeno, as distâncias entre os três átomos primeiros vizinhos do defeito formam um triângulo isósceles de lados 2,15 e 2,53 Å, sendo o primeiro comprimento maior do que o comprimento de uma ligação C-C típica no grafeno e, portanto, tratando-se apenas de uma interação fraca entre dois átomos de carbono[90]. Os pesquisadores encontraram também que a monovacância tem uma estrutura não-planar, visto que os três átomos são deslocados a partir do plano do grafeno. Esse leve deslocamento abaixa a energia total por 0,9 eV. Para o cone de carbono, o átomo 1 sofre uma distorção para fora do plano do cone, da ordem de 0,38 Å (0,43 Å, no grafeno), necessária para a estabilização estrutural da vacância, afastando-se dos átomos 2 e 3 e aproximando-se dos seus primeiros vizinhos, com distâncias menores do que 1,40 Å, e, juntamente com a inserção do pentágono na estrutura, reduzindo a energia total do sistema por $\approx 8,00$ eV.

Seguimos com a análise da geometria atômica da vacância de dois átomos, presente em ambos nanocones (b) e (c), sendo que em (b) trata-se de uma divacância (dois átomos agrupados em falta), onde as terminações das bordas do defeito são quatro átomos bi-coordenados (1,

Tabela 4.3 Distância D entre os primeiros vizinhos da divacância, em (b), antes e depois da relaxação do defeito.

Nanocone (b)	D (Å)	
	D_{antes}	D_{depois}
1-2	2,48	1,48
1-3	2,95	3,04
1-4	3,61	3,10
2-3	3,60	3,10
2-4	2,27	2,44
3-4	2,54	1,48

2, 3 e 4), mostrados na Figura 4.2. Os átomos 1 e 2, inicialmente mantidos a uma distância de 2,48 Å, recombina-se fazendo uma ligação de tamanho 1,48 Å e formando um pentágono (ver Tabela 4.3). De maneira análoga, os átomos 3 e 4, mantidos inicialmente a uma distância de 2,54 Å, ligam-se também a uma distância de 1,48 Å, formando outro pentágono. A relaxação atômica diminui significativamente a energia total do sistema por ≈ 14.00 eV. Apesar da pequena distância entre os átomos 2 e 4 (2,27 Å), a formação de um anel de três membros introduziria grande tensão na estrutura, sendo as ligações 1-2 e 3-4 mais facilmente acomodadas pela rede hexagonal de carbono. A estrutura formada é do tipo (5-7-5), visto que entre os dois pentágonos surge um anel de sete membros, onde os tamanhos das ligações entre os átomos a ele pertencentes variam de 1,41 a 1,48 Å, pouco maiores do que as distâncias entre os átomos primeiros e segundos vizinhos da divacância não-otimizada, que variam entre 1,36 e 1,46 Å. A extremidade superior do cone torna-se mais plana devido a tal reorganização de sua rede, na qual todos os átomos estão triplamente coordenados, como na rede perfeita (ver Figura 4.2). Isso deve explicar sua alta estabilidade. Yamashita *et al* encontraram resultados semelhantes para a divacância no grafeno, onde a relaxação atômica leva a uma estrutura (5-8-5), onde as duas novas ligações formadas tem ambas comprimentos 1,77 Å e estabilizam substancialmente essa vacância [90]. Os autores afirmam que, pelo fato da divacância no grafeno ser muito estável, ela é esperada ser revelada sob algumas condições experimentais. Devemos perceber que as ligações formadas na divacância relaxada, tanto no plano quanto no cone de carbono, são menores do que aquelas formadas na monovacância.

Por outro lado, no nanocone de carbono (c), dois outros átomos do pentágono, que não formam um par C-C, abandonam a estrutura deixando os átomos 1, 2, 3 e 4 bi-coordenados (dois deles compõem um sítio *armchair*) e o átomo 5 pendente, como pode ser visto na Figura 4.3. Os átomos 1 e 2, distanciados de 2,46 Å no defeito não-relaxado, recombina-se em uma ligação de tamanho 1,54 Å (ver Tabela 4.4). Enquanto isso, 3 e 4, inicialmente mantidos a uma distância de 2,53 Å, fazem uma ligação também de 1,54 Å. Cada recombinação dessa fecha

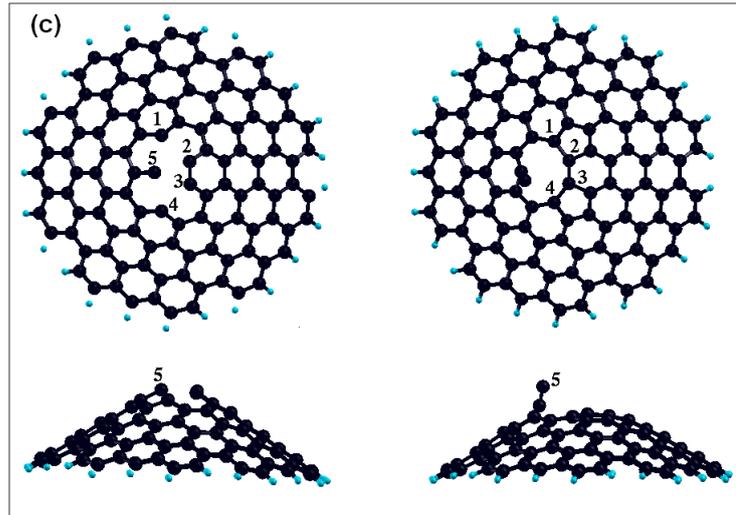


Figura 4.3 Estruturas atômicas não otimizada (a esquerda) e otimizada (a direita) para o nanocone de carbono (c). Dois átomos de carbono abandonam a rede hexagonal do cone deixando quatro átomos (1, 2, 3 e 4) bi-coordenados e o átomo 5 pendente. Os átomos 1 e 2 e 3 e 4 recombina-se, de forma que o defeito relaxado possui dois pentágonos e um nonágono. Mais uma vez, a recombinação de ligações não aconteceu entre os átomos remanescentes do pentágono (2, 3 e 5), mais próximos entre si no defeito não relaxado. O átomo 5 relaxa numa posição significativamente afastada do plano do cone.

Tabela 4.4 Distância D entre os primeiros vizinhos da vacância de dois átomos, em (c), antes e depois da relaxação do defeito.

Nanocone (c)	D (Å)	
	D_{antes}	D_{depois}
Átomos		
1-2	2,46	1,54
1-3	3,60	2,82
1-4	4,75	3,87
1-5	2,45	3,64
2-3	1,42	1,45
2-5	2,30	3,53
3-4	2,53	1,54
3-5	2,35	3,30
4-5	2,54	3,02

um pentágono na rede. A evolução da relaxação estrutural mostra que, à medida que os outros átomos aproximam-se para a recombinação, o átomo 5 afasta-se do plano do cone, distorcendo bastante a rede local, e estabiliza com um desvio de $0,67 \text{ \AA}$ do plano do cone, com respeito ao defeito não-relaxado, fazendo uma curta ligação de $1,35 \text{ \AA}$ com seu único vizinho. A estrutura final contém então dois pentágonos, um nonágono e um átomo pendente saindo do plano do cone, como mostra a Figura 4.3. O tamanho da ligação entre os átomos 2 e 3, do sítio *arm-chair*, quase não muda. Perceba, através da Tabela 4.4, que, mais uma vez, apesar da distância

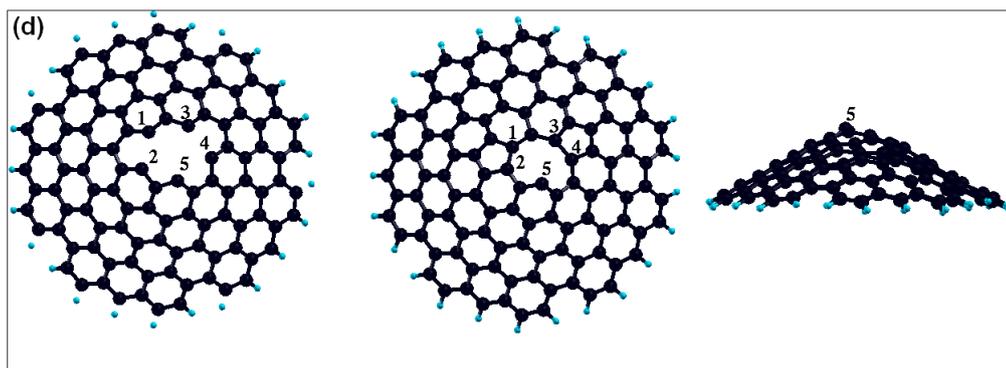


Figura 4.4 Estruturas atômicas não otimizada e otimizada para o nanocone de carbono (d). Três átomos de carbono abandonam a rede hexagonal do cone deixando cinco átomos bi-coordenados (1, 2, 3, 4 e 5). A estrutura estabiliza num arranjo que possui dois pentágonos e um nonágono com um átomo *db*.

pequena entre os átomos 2 e 5 e 3 e 5, a recombinação de ligações acontece na lateral do pentágono, evitando a parte mais pontiaguda do ápice.

Trataremos agora das vacâncias de três átomos nos cones de carbono (d), (e) e (f), sendo que em (d) e (e), estão presentes trivacâncias, ou seja, trata-se do agrupamento de três átomos em falta na estrutura. Em (d), a ausência desses três átomos deixa cinco átomos bi-coordenados na rede do cone: 1, 2, 3, 4 e 5, mostrados na Figura 4.4. Os átomos 1 e 2 recombina-se numa ligação de tamanho $1,50 \text{ \AA}$ ($2,45 \text{ \AA}$ no defeito não otimizado), enquanto os átomos 3 e 4 ligam-se numa distância de $1,56 \text{ \AA}$ ($2,48 \text{ \AA}$ no defeito não otimizado), como mostra a Tabela 4.5. Essas recombinações originam dois pentágonos e um anel de nove membros na rede relaxada do cone. Esse último contém o átomo 5, bi-coordenado, que faz duas ligações curtas com seus

Tabela 4.5 Distância *D* entre os primeiros vizinhos da trivacância, em (d), antes e depois da relaxação do defeito.

Nanocone (d)	D (Å)	
	<i>D</i> _{antes}	<i>D</i> _{depois}
Átomos		
1-2	2,45	1,50
1-3	2,54	2,74
1-4	4,28	3,78
1-5	3,60	3,06
2-3	4,15	3,62
2-4	4,59	4,16
2-5	2,35	2,37
3-4	2,48	1,56
3-5	3,71	3,19
4-5	2,87	2,81

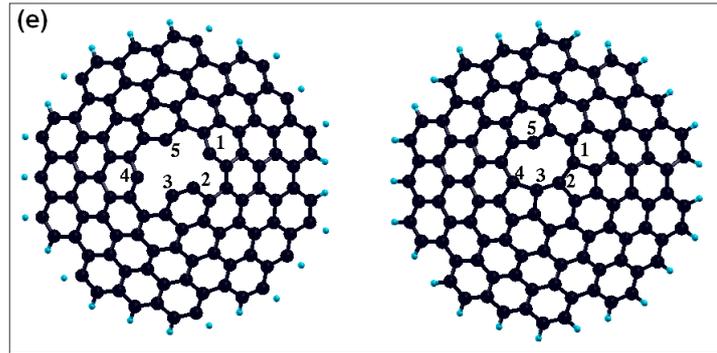


Figura 4.5 Estruturas atômicas não otimizada e otimizada para o nanocone de carbono (e). Três átomos de carbono abandonam a rede hexagonal do cone deixando cinco átomos bi-coordenados (1, 2, 3, 4 e 5). A estrutura estabiliza num arranjo que possui dois pentágonos e um anel de nove membros. O átomo 5 relaxa numa posição pouco afastada do plano do cone, fazendo duas ligações curtas com seus dois vizinhos.

dois primeiros vizinhos (1,37 e 1,39 Å) e aproxima-se dos outros átomos do anel. Resultados semelhantes foram também encontrados para uma trivacância no grafeno, onde uma grande relaxação da rede induz dois anéis de cinco membros na estrutura e as ligações C-C formadas têm comprimentos 1,80 Å [90].

No nanocone de carbono (e), três átomos do pentágono foram extraídos da rede, deixando cinco átomos bi-coordenados (1, 2, 3, 4 e 5 na Figura 4.5). Os átomos 1 e 2, distanciados de 2,45 Å no defeito não relaxado, aproximam-se para se recombinarem numa ligação de tamanho 1,54 Å e formar um pentágono. Tal ligação é maior do que aquelas entre os átomos primeiros e segundos vizinhos do defeito não relaxado (em torno de 1,42 Å) e alteram quase nada a distância entre os átomos 2 e 3, do sítio *armchair*, como pode ser visto na Tabela 4.6. Exatamente o

Tabela 4.6 Distância D entre os primeiros vizinhos da trivacância, em (e), antes e depois da relaxação do defeito.

Nanocone (e) Átomos	D (Å)	
	D_{antes}	D_{depois}
1-2	2,45	1,54
1-3	3,60	2,85
1-4	4,76	3,92
1-5	2,89	2,80
2-3	1,41	1,46
2-4	3,60	2,84
2-5	3,54	2,97
3-4	2,54	1,54
3-5	3,61	2,97
4-5	2,95	2,81

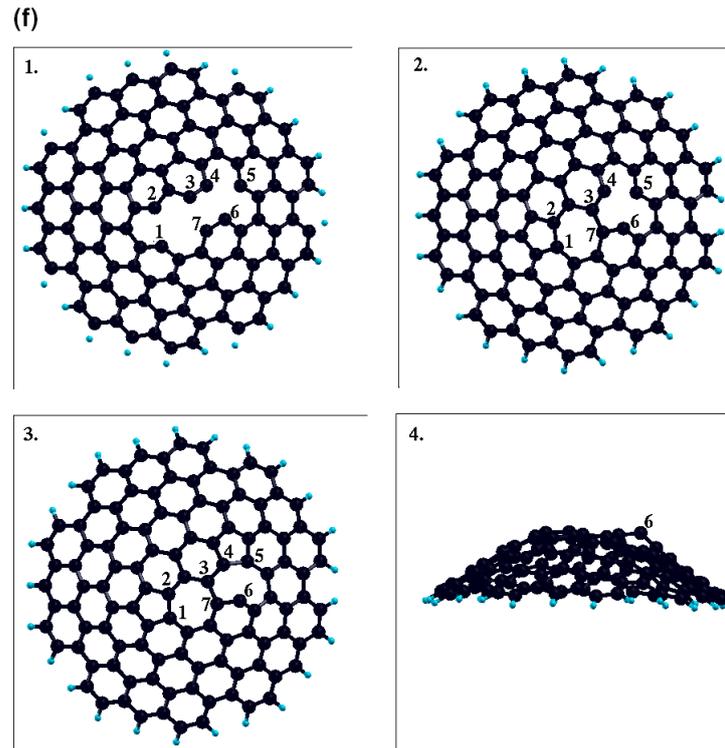


Figura 4.6 Relaxação da multivacância no nanocone de carbono (f). Três átomos de carbono abandonam a rede hexagonal do cone deixando sete átomos bi-coordenados (1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7). Os átomos 1 e 2 aproximam-se à medida que os átomos 3 e 7 também aproximam-se e recombinam-se, inserindo um defeito pentágono-heptágono no cone. A partir daí, o átomo 4 afasta-se do átomo 6 e liga-se ao átomo 5, fechando um defeito pentágono-octógono na rede do cone. O átomo 6 continua bi-coordenado, dentro do octágono. Os grandes anéis no ápice o tornam menos agudo.

mesmo acontece com os átomos 3 e 4, fazendo ligações do mesmo tamanho e inserindo outro pentágono na rede hexagonal de carbono. O átomo 5 praticamente não afasta-se do plano do cone, continuando bi-coordenado e fazendo ligações curtas, menores que $1,40 \text{ \AA}$, com seus dois primeiros vizinhos e mais próximo dos outros átomos do anel, como no defeito em (d). A rede estabiliza numa geometria atômica que contém dois pentágonos e um átomo com uma ligação solta dentro de um anel central de nove membros. Devemos perceber que as trivacâncias otimizadas nos cones (d) e (e) têm a mesma estrutura.

Em (f), temos sete átomos bi-coordenados na borda do buraco, feito com a extração de três átomos do ápice do nanocone de carbono (ver quadro 1 da Figura 4.6). Os átomos 1 e 2 aproximam-se à medida que os átomos 3 e 7 também aproximam-se, inserindo um defeito par pentágono-heptágono na rede hexagonal de carbono, como mostra o quadro 2 da Figura 4.6. Enquanto isso, o átomo 4 afasta-se do átomo 6 e aproxima-se do átomo 5, posteriormente fechando um defeito par pentágono-octógono na rede do cone, como mostra o quadro 3 da figura 4.6. Sendo assim, a estrutura relaxa numa geometria que contém dois pentágonos, um heptágono e um octógono. No entanto, o átomo 6 afasta-se $0,34 \text{ \AA}$ do plano do cone e permanece bi-coordenado dentro do octógono, fazendo ligações C-C curtas (menores que $1,40 \text{ \AA}$)

Tabela 4.7 Distância D entre os primeiros vizinhos da vacância de três átomos, em (f), antes e depois da relaxação do defeito.

Nanocone (f)	D (Å)	
	D_{antes}	D_{depois}
1-2	2,54	1,49
1-3	3,60	3,21
1-5	6,37	5,91
1-7	2,95	3,00
2-3	2,29	2,51
2-7	3,61	3,01
3-4	1,42	1,44
3-7	2,45	1,48
4-5	2,47	1,56
4-6	2,46	2,51
5-6	2,46	2,70
6-7	1,45	1,39

com seus dois vizinhos. A Tabela 4.7 mostra que as ligações entre os átomos 1 e 2 e 3 e 7 têm tamanhos 1,49 e 1,48 Å, respectivamente, sendo pouco maiores que as ligações C-C na borda do defeito não relaxado (entre 1,40 e 1,46 Å). Por outro lado, a ligação 4-5 tem comprimento 1,56 Å. A instabilidade dos anéis de muitos membros parece então ser compensada pela redução do número de ligações pendentes na estrutura. Esses grandes anéis no ápice do cone o tornam menos agudo, como mostra o último quadro da Figura 4.6.

Como sabido, os cones (g) e (h) têm vacâncias grandes de quatro átomos agrupados, que chamamos de quadrivacâncias. Em (g), a ausência de quatro átomos do pentágono deixa um buraco central no ápice do cone, com quatro átomos (1, 3, 4 e 5) com uma ligação solta e ainda, um átomo pendente (2), como mostra o quadro 1 da Figura 4.7. Os átomos 1 e 2, inicialmente distanciados por 2,48 Å, aproximam-se para formar uma ligação C-C de tamanho 1,60 Å e inserir um pentágono na rede, mostrado no quadro 2 da Figura 4.7. A relaxação estrutural prossegue com a aproximação desse pentágono ao átomo 3. Durante esse processo, a ligação 1-2 é quebrada e restaurada várias vezes, quando, finalmente, os átomos 2 e 3 ligam-se numa distância de 1,60 Å (ver Figura 4.7). As distâncias maiores entre os átomos 1 e 5 e 3 e 4 do que entre os átomo 1 e 2 e 2 e 3, como mostra a Tabela 4.9, impossibilitam a inserção de quadrados na rede do cone. Por outro lado, os átomos 4 e 5 não aproximam-se o suficiente para fazerem uma ligação C-C e, assim, ficarem ambos tri-coordenados. Assim, a reorganização da rede acontece de forma que tem-se um defeito par pentágono-pentágono e um grande anel, de onze membros, com dois átomos de carbono bi-coordenados, que aproximam-se dos

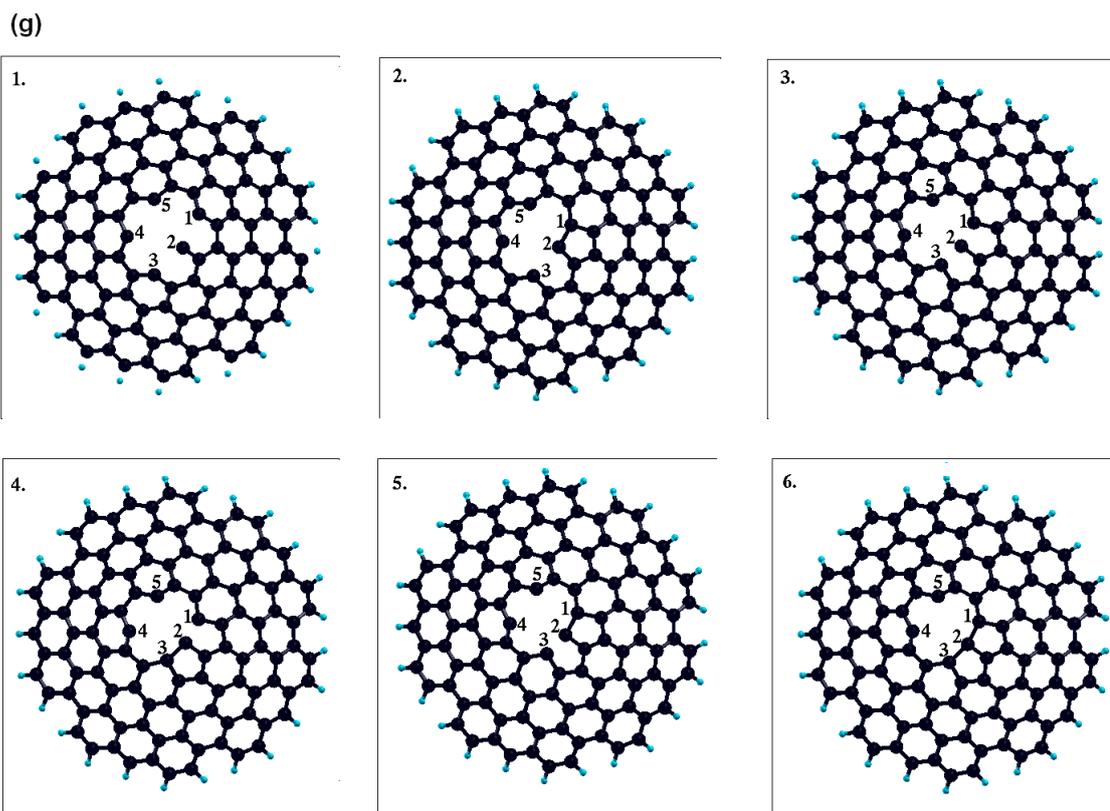


Figura 4.7 Relaxação da multivacância no nanocone de carbono (g). As terminações das bordas são compostas por quatro átomos de carbono bi-coordenados (1, 3, 4 e 5) e um átomo uni-coordenado (2). A relaxação do defeito inicia com a recombinação de ligação entre os átomos 1 e 2, inserindo um pentágono na rede. Daí, o pentágono aproxima-se do átomo 3 para formar outra ligação C-C. Até que os átomos 2 e 3 ligem-se, a ligação 1-2 é quebrada e restaurada várias vezes. A estrutura otimizada possui um par pentágono-pentágono e um undecágono com dois átomos (4 e 5) duplamente coordenados.

Tabela 4.8 Distância D entre os primeiros vizinhos da vacância de quatro átomos agrupados, em (g), antes e depois da relaxação do defeito.

Nanocone (g)	D (Å)	
	D_{antes}	D_{depois}
1-2	2,48	1,60
1-4	4,69	4,17
1-5	2,94	3,03
2-3	2,53	1,60
2-4	3,62	3,48
2-5	3,60	3,49
3-4	2,94	3,03
3-5	4,75	4,17
4-5	2,88	2,66

átomos 1, 2 e 3 no defeito otimizado. As ligações entre os átomos 4 e 5 e seus vizinhos têm comprimentos menores do que 1,40 Å. No grafeno, uma vacância de quatro átomos agrupados tem três pentágonos e em um anel central de dez membros, como resultado de um alto grau de relaxação da rede, na qual todos os átomos estão tri-coordenados. As ligações C-C formadas têm comprimentos de 1,70 Å [91].

No nanocone (h), a borda do buraco possui seis átomos duplamente coordenados, como mostra a Figura 4.8. Os átomos 1 e 2 e 4 e 5 (distantes $\approx 2,50$ Å) aproximam-se simultaneamente para formarem duas ligações C-C de 1,44 e 1,48 Å, respectivamente. Essas recombinações inserem dois pentágonos na estrutura do cone. A relaxação do defeito segue com a aproximação dos átomos 3 e 6, ainda bi-coordenados, e distantes 3,61 Å no defeito não relaxado, como mostra o quadro 3 da Figura 4.8. Finalmente, esses átomos ligam-se a uma distância de 1,51 Å, de maneira que formam um par hexágono-heptágono. Na estrutura otimizada, todos os átomos encontram-se tri-coordenados e o ápice do cone torna-se “achatado”.

Na relaxação do defeito no nanocone (i), não houve nenhuma recombinação de átomos, de modo que cinco átomos continuaram bi-coordenados na borda da vacância feita no ápice. Essa ausência de recombinações de ligações na rede é explicada pela grande distância entre os átomos das terminações do buraco ($\approx 4,70$ Å entre átomos de diferentes hexágonos). A variação média na distância entre esses átomos bi-coordenados foi menor que 1% com respeito ao defeito não-relaxado. Com isso, a diferença entre a energia total do sistema não-relaxado e do sistema relaxado é de 6.93 eV. Por outro lado, no grafeno, a estrutura atômica de uma vacância desse tipo tem três pentágonos, com ligações C-C reconstruídas de 1,68, 1,95 e 1,98 Å [91]. A Tabela 4.10 traz um sumário das características das vacâncias relaxadas nos cones (a)-(h).

Uma maneira simples de calcular a energia de formação de um defeito do tipo vacância é mostrada na expressão abaixo:

$$E_{Vac} = E_{Tot}^{X-N} - (E_{Tot}^X - N\mu). \quad (4.3)$$

E_{Tot}^{X-N} é a energia total do *cluster* com uma vacância de N átomos em relação ao *cluster* perfeito, com X átomos e energia total E_{Tot}^X . μ é o potencial químico do átomo perdido.

As energias de formação das vacâncias, por átomo, nos cones (a)-(i) estão apresentadas na Tabela 4.11, onde os resultados mostram que as energias de formação da vacância são exatamente a diferença entre as energias de formação dos nanocones com defeito e do cone perfeito, comprovando a robustez dos nossos cálculos. De um modo geral, encontramos que a relaxação atômica contribui substancialmente para a estabilidade das vacâncias, visto que a estabilidade dos cones defeituosos não depende do número de átomos em falta, mas depende da reconstrução estrutural que envolve o rearranjo dos primeiros vizinhos da vacância. Como exemplo, (g) e (h) têm ambos quadrivacâncias e, no entanto, apresentam energias de formação bastante diferentes, já que a configuração do defeito no cone (h) permite uma melhor reestruturação da rede.

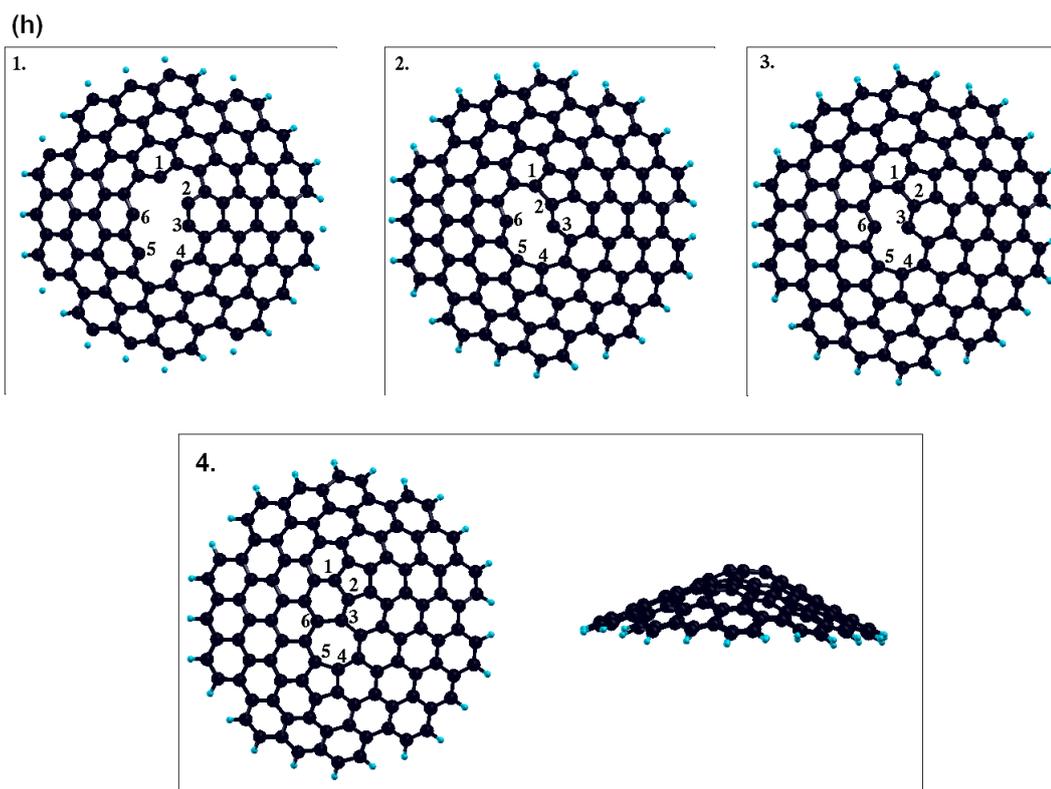


Figura 4.8 Relaxação da multivacância no nanocone de carbono (h). O quadro 1 mostra que quatro átomos de carbono abandonam a rede hexagonal do cone, deixando seis átomos bi-coordenados (1, 2, 3, 4, 5 e 6). A relaxação do defeito parte das recombinações entre os átomos 1 e 2 e 4 e 5, formando dois pentágonos. A partir daí, os átomos 3 e 6 ligam-se e formam um par hexágono-heptágono no ápice do cone. A estrutura estabiliza num arranjo em que todos os átomos estão triplamente coordenados. Um dos pentágonos inseridos na rede pelo defeito é a ponta do cone, deslocando o ápice deste em relação ao cone original.

Tabela 4.9 Distância D entre os primeiros vizinhos da vacância de quatro átomos agrupados, em (h), antes e depois da relaxação do defeito.

Nanocone (h) Átomos	D (Å)	
	D_{antes}	D_{depois}
1-2	2,46	1,44
1-3	3,60	2,53
1-4	5,70	5,56
1-6	2,88	2,84
2-3	1,42	1,42
2-6	3,56	2,44
3-6	3,62	1,51
3-4	2,87	3,06
3-5	3,77	3,06
4-5	2,48	1,48
5-6	2,52	1,42

Tabela 4.10 Comprimentos médios de ligações (L_M), anéis atômicos, número de átomos bi-coordenados (N_{db}) e número de átomos uni-coordenados (N_P) nas estruturas relaxadas das vacâncias nos cones (a)-(h).

Nanocone	L_M (Å)	Anéis atômicos	N_{db}	N_P
(a)	1,55	(5-8)	1	0
(b)	1,48	(5-7-5)	0	0
(c)	1,54	(5-9-5)	0	1
(d)	1,53	(5-9-5)	1	0
(e)	1,54	(5-9-5)	1	0
(f)	1,48	(5-7-5-8)	1	0
(g)	1,60	(5-11-5)	2	0
(h)	1,46	(5-7-5)	0	0

Um exame minucioso dos resultados das energias de formação dos cones (e das vacâncias) e das reestruturações dos defeitos nos nanocônes de carbono mostra que as duas estruturas mais estáveis, (b) e (h), divacância e quadrivacância, respectivamente, estabilizam numa geometria que contém dois defeitos do tipo pentágono e um defeito do tipo heptágono (ver Tabela 4.10). Ou seja, o fato dos cones (b) e (h) terem energias de formação da mesma ordem que o cone sem defeito pode ser explicado pelos aspectos geométricos, onde a incorporação de tais defeitos no cone introduz um pequeno *strain* e não envolve uma nova disclinação. A divacância exhibe claramente sua estabilidade quando comparada com a monovacância, visto que a diferença de energia entre duas monovacâncias e uma divacância é muito grande: 0,07 eV/átomo (no grafeno, $\approx 0,08$ eV/átomo [90]). Essa diferença é ainda maior para a quadrivacância: 0,14 eV/átomo.

Nossos resultados estão inteiramente compatíveis com estudos *DFT* acerca de multivacâncias em grafeno, onde os autores concluíram que vacâncias pares são energeticamente mais favoráveis do que vacâncias ímpares. Ademais, seus resultados indicaram que 2, 4 e 6 são números mágicos quando se trata de vacâncias em grafeno. A saber, número mágico é uma quantidade física fundamental que indica o tamanho de multivacâncias estáveis [91].

Em todos os outros cones, com exceção de (i), as reconstruções na rede resultam pentágonos, heptágonos e anéis de muitos membros (octógono, nonágono, undecágono). Em (i), não houve reconstrução significativa na rede e tal cone apresentou maior energia de formação dentre as estruturas investigadas. Ou seja, a instabilidade desses anéis inseridos na rede hexagonal do cone parece ser compensada pela redução do número de ligações pendentes na estrutura. Além disso, vale salientar que, em nosso estudo sobre vacâncias em nanocônes de carbono, jamais encontramos anéis de quatro membros.

É também perceptível que energias de formação altas estão associadas aos cones (c)

Tabela 4.11 Energia de formação das vacâncias, por átomo, no nancone de carbono com disclinação de 60° . Os valores sublinhados na tabela são os valores mais baixos encontrados.

Nanocone	E_{Vac} (eV/átomo)
(a)	0,04
(b)	<u>0,01</u>
(c)	0,06
(d)	0,05
(e)	0,03
(f)	0,05
(g)	0,08
(h)	<u>0,02</u>
(i)	0,11

e (g), que possuem 1 átomo uni-coordenado e dois átomos bi-coordenados, respectivamente, na estrutura otimizada. (g), além dos dois átomos bi-coordenados, possui um undecágono no defeito relaxado e sua relaxação estrutural envolve um número grande de quebras de ligações. Isso, muito provavelmente, explica a sua instabilidade. Por outro lado, todas as outras estruturas, exceto (b) e (h), em que todos os átomos estão tri-coordenados, possuem um átomo bi-coordenado. Parece então que a maior estabilidade dos cones está fortemente associada à capacidade da rede de se reestruturar numa geometria que reduza o número de ligações pendentes na estrutura. Ademais, as ligações recombinadas têm tamanhos que variam de $1,44 \text{ \AA}$, no cone (h), a $1,60 \text{ \AA}$, no cone (g), maiores do que as ligações usuais no ápice do nanocone perfeito. Por outro lado, essas ligações reconstruídas ao redor das vacâncias num nanocone de carbono têm comprimentos menores do que aquelas reconstruídas em vacâncias no grafeno.

4.0.2 Propriedades Eletrônicas de Defeitos do Tipo Vacâncias em Nanocones de Carbono

Muitos trabalhos experimentais têm relatado a existência de magnetismo em materiais de carbono sob irradiação de elétrons ou íons [67, 92], enquanto outros vários estudos especulam que vacâncias de carbono podem ser responsáveis por essas propriedades magnéticas observadas [93, 94, 95], onde uma característica comum é que átomos removidos a partir da folha de grafeno originam estados quase localizados no nível de Fermi [96]. Vacâncias em nanotubos de carbono podem também induzir magnetismo, dependendo da configuração estrutural ao redor do eixo do tubo [83].

Momentos magnéticos no grafeno, calculados teoricamente via *DFT*, são iguais a 1,12-

1,53 μ_B por vacância, dependendo da concentração de defeito [97]. Além disso, Lehtinen *et al* encontraram que hidrogênio adicional adsorvido sobre a vacância pode destruir esse magnetismo no grafeno [98]. Okada *et al* estudaram como a introdução de átomos de boro ou nitrogênio no grafeno hexagonal pode mudar sua estrutura eletrônica e, de acordo com seus resultados, os orbitais π dos átomos na região da margem do defeito são localizados e responsáveis pelo magnetismo. De um modo geral, esse magnetismo descoberto em sistemas baseados em grafeno, originário de estados locais causados por defeitos, impurezas ou adsorção molecular, abre a possibilidade da aplicação desses materiais em spintrônica [99, 100, 98].

Azevedo *et al* realizaram cálculos *ab initio*, usando *DFT*, para investigar a polarização de *spin* em nanoestruturas de carbono com diferentes ângulos de disclinação e os seus resultados indicaram que compostos com curvatura Gaussiana positiva ou negativa podem exibir momento magnético no estado fundamental [83]. Além disso, os autores concluíram que compostos de carbono que exibem um número ímpar de pentágonos e heptágonos devem apresentar *spin* não-emparelhado. Em outras palavras, qualquer material todo de carbono, que contém anéis com um número ímpar de átomos pode apresentar magnetização. Na verdade, qualquer sistema aromático não-alternante pode apresentar *spin* desemparelhado [101].

É sabido que a região de campo alto de um nanocône imerso em um potencial eletrostático é aquela de maior curvatura, ou seja, a região do ápice, visto que o raio de curvatura no ápice é menor do que na base. Para ser um bom candidato para emissão de elétrons por tunelamento, um estado eletrônico deve ser localizado nas regiões de campo alto da estrutura, e deve estar imediatamente abaixo ou acima do nível de Fermi [27]. Mesmo que os outros níveis também contribuam para a emissão de campo, a maior parte da corrente emitida é provavelmente proveniente dos estados próximos do nível de Fermi. Por esse motivo, alguns nanocônes de carbono peculiares são propostos serem bons candidatos para nanosondas em microscópios de varredura por sonda [102], constituindo pontas bem definidas, ou para qualquer dispositivo de emissão de campo, devido às suas propriedades eletrônicas que rendem interessantes aplicações em nanotecnologia.

Nessa seção, nosso propósito é compreender as propriedades eletrônicas dos nanocônes de carbono estudados nesse trabalho de dissertação. Para tal, iremos analisar a densidade de estados (*DOS*, do inglês *Density Of States*) e a polarização de *spin* em algumas estruturas selecionadas, dentre todas as investigadas, tomando o nanocône de carbono puro, com disclinação de 60° , como referência, reconhecendo as alterações na estrutura eletrônica provocadas pela remoção dos átomos do ápice desse cone. A Tabela 4.12 traz o *spin* total dos cones de carbono puro e com vacâncias. Nas figuras, o nível de Fermi estará centrado no valor zero.

A *DOS* do cone de carbono perfeito, na Figura 4.9, mostra um pico importante, indicado pela seta azul, localizado exatamente na energia de Fermi. Sendo assim, tal cone é um bom candidato, por exemplo, para nanosondas em microscópios de varredura por sonda. A

Tabela 4.12 Spin total nos nanocônes de carbono.

Nanocône	<i>Spin</i> Total
Carbono-60 ⁰	$\frac{1}{2}$
(a)	$\frac{1}{2}$
(b)	$\frac{1}{2}$
(c)	$\frac{1}{2}$
(d)	$\frac{1}{2}$
(e)	$\frac{1}{2}$
(f)	$\frac{1}{2}$
(g)	$\frac{3}{2}$
(h)	$\frac{1}{2}$
(i)	$\frac{5}{2}$

correspondente densidade de carga eletrônica, à direita da DOS na Figura 4.9, associada com esse pico, encontra-se expandida sobre a matriz de carbono, incluindo os cinco átomos do pentágono, mostrando que existe um certo grau de delocalização. Enquanto isso, a DOS com polarização de *spin*, também na Figura 4.9, tem uma diferença entre a população *up* e *down*, localizada na energia de Fermi, correspondente ao *spin* total $S = \frac{1}{2}$, encontrado na estrutura. No entanto, os estados *spin-up* próximos do nível de Fermi são totalmente ocupados e resultam num caráter semicondutor, enquanto estados *spin-down* aparecem cruzando o nível de Fermi. Então, a DOS *spin*-polarizada do nanocône de carbono puro revela um comportamento semi-metálico. A presença do pentágono introduz *spin* não-emparelhado na rede. Adicionalmente, estados eletrônicos associados com a polarização de *spin* são não-localizados e provavelmente são procedentes dos orbitais atômicos p_z do carbono.

O nanocône de carbono (a), com uma monovacância sobre o ápice, possui um *gap* de energia de $\approx 0,38$ eV entre o último orbital molecular ocupado (*HOMO* - *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o primeiro orbital molecular desocupado (*LUMO* - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Quando comparado com o cone de carbono perfeito (ver Figura 4.10), vemos que o defeito destrói o pico em cima do nível de Fermi mas origina estados imediatamente abaixo e acima deste. Os estados localizados abaixo da energia de Fermi e indicados pela seta azul são provenientes dos orbitais p_z do átomo bi-coordenado da borda do defeito e de átomos na extremidade inferior do cone. O *spin* total encontrado para esse sistema foi também $S = \frac{1}{2}$, em acordo com a desigualdade entre a população *spin-up* e *spin-down*, percebida na DOS com polarização de *spin*, também na Figura 4.10. A densidade eletrônica líquida da polarização de *spin* no sistema está altamente localizada sobre um orbital sp^2 do átomo *db*.

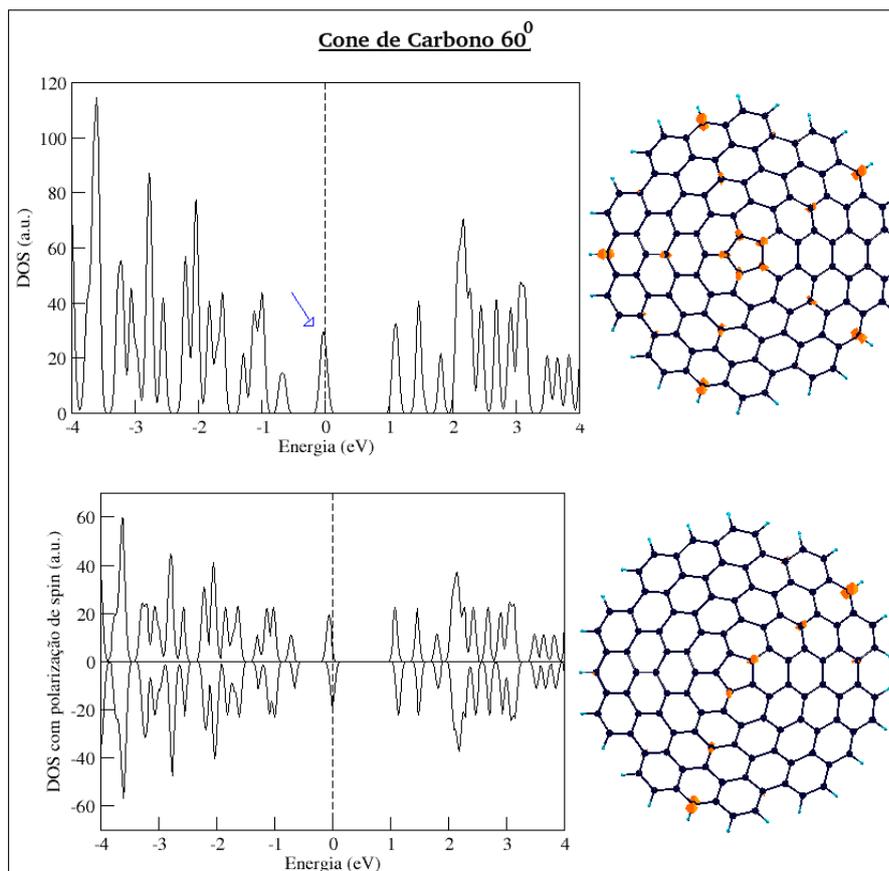


Figura 4.9 Em cima estão mostradas a densidade de estados para o nanocone de carbono puro, com disclinação de 60° , à esquerda, e a distribuição eletrônica dos estados sobre o nível de Fermi, indicados pela seta azul na DOS, à direita. Embaixo, estão mostradas a densidade de estados com *spin up* e *spin down* no nanocone de carbono puro, à esquerda, e a distribuição eletrônica da polarização de *spin* no sistema, que tem *spin total* $S = \frac{1}{2}$, à direita. Os átomos de carbono aparecem na cor preta enquanto os átomos de hidrogênio nas extremidades aparecem na cor azul. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi.

Na estrutura eletrônica do nanocone de carbono (b), foi observado um deslocamento simultâneo dos estados do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução em direção ao nível de Fermi, juntamente com o desaparecimento de estados localizados sobre esse, como mostra a Figura 4.11, apesar do surgimento de estados imediatamente abaixo e acima do nível de Fermi, resultando num *gap* de energia de 0,15 eV. Esses estados estão principalmente associados aos átomos de carbono pertencentes aos defeitos pentagonais e heptagonal, resultantes da “cicatrização” na rede. Encontramos que a divacância no cone de carbono tem um momento magnético de $1,0 \mu_B$, que é resultado de um elétron desemparelhado na estrutura (5-7-5), coerente com um número ímpar de anéis aromáticos não-alternantes. Tanto os estados na vizinhança da energia de Fermi quanto a densidade eletrônica de *spin* líquida são derivados de orbitais p_z do átomo de carbono, ou seja, o elétron p_z desemparelhado no átomo de carbono, com uma ligação π pendente, muito provavelmente irá realizar uma possível condução no sistema. A Figura 4.11 mostra duas visualizações diferentes para a mesma densidade eletrônica. Lee *et al* fizeram simulações de dinâmica molecular *tight-binding* (TBMD) para estudar a difusão de vacâncias

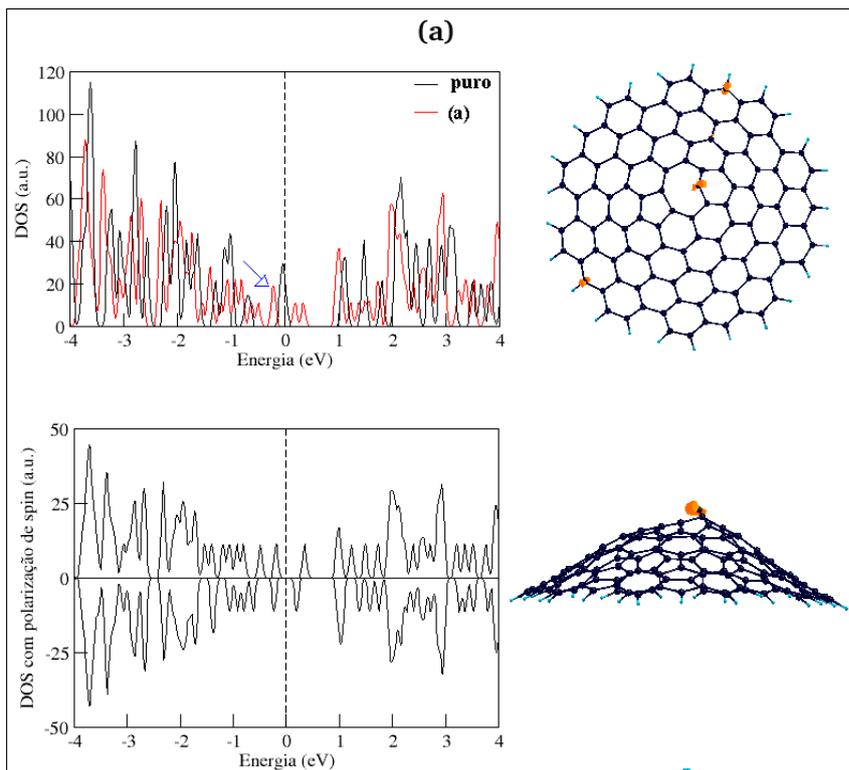


Figura 4.10 Em cima e à esquerda está mostrada a densidade de estados (em vermelho) do nanocone de carbono (a), com uma monovacância no ápice, em comparação com a densidade de estados (em preto) do nanocone de carbono puro. Em cima e à direita está mostrada a distribuição eletrônica no nanocone (a) dos estados associados ao pico indicado pela seta azul na DOS, localizado logo abaixo do nível de Fermi. Embaixo e à esquerda, está mostrada a densidade de estados com *spin-up* e *spin-down* no nanocone de carbono (a). Embaixo e à direita está representada a distribuição eletrônica líquida da polarização de *spin* no sistema, que tem *spin* total $S = \frac{1}{2}$. Os átomos de carbono aparecem na cor preta enquanto os átomos de hidrogênio nas extremidades aparecem na cor azul. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi.

em uma folha de grafeno única e encontraram que a estrutura de duas monovacâncias separadas tem um momento magnético de $1,09 \mu_B$ por vacância [103]. Os pesquisadores encontraram que o momento magnético desaparece quando as vacâncias difundem-se e transformam-se num defeito (5-8-5) ou (555-777). É bom notarmos que, aqui, uma divacância não relaxa num defeito (5-8-5) devido à estrutura inicial, que já contém um defeito pentagonal.

Dentre as vacâncias de três átomos estudadas no cone de carbono, selecionamos a estrutura (e), com uma trivacância, para analisarmos sua estrutura eletrônica. A DOS, na Figura 4.12, mostra que o defeito origina picos acentuados abaixo $\approx 0,38$ eV e acima $\approx 0,40$ eV do nível de Fermi, associados principalmente aos átomos da extremidade inferior do cone, para o primeiro, e aos defeitos pentagonais e átomos da borda do buraco, para o último, resultando em um *gap* de energia de $\approx 0,80$ eV entre o HOMO e o LUMO, juntamente com o desaparecimento total de estados sobre o nível de Fermi. A Figura 4.13 mostra uma não-similaridade entre a população de *spin-up* e *spin-down* na DOS *spin*-polarizada, visto que o defeito induziu um momento magnético igual a $1,0 \mu_B$ na estrutura. A densidade eletrônica da polarização de *spin* resultante está

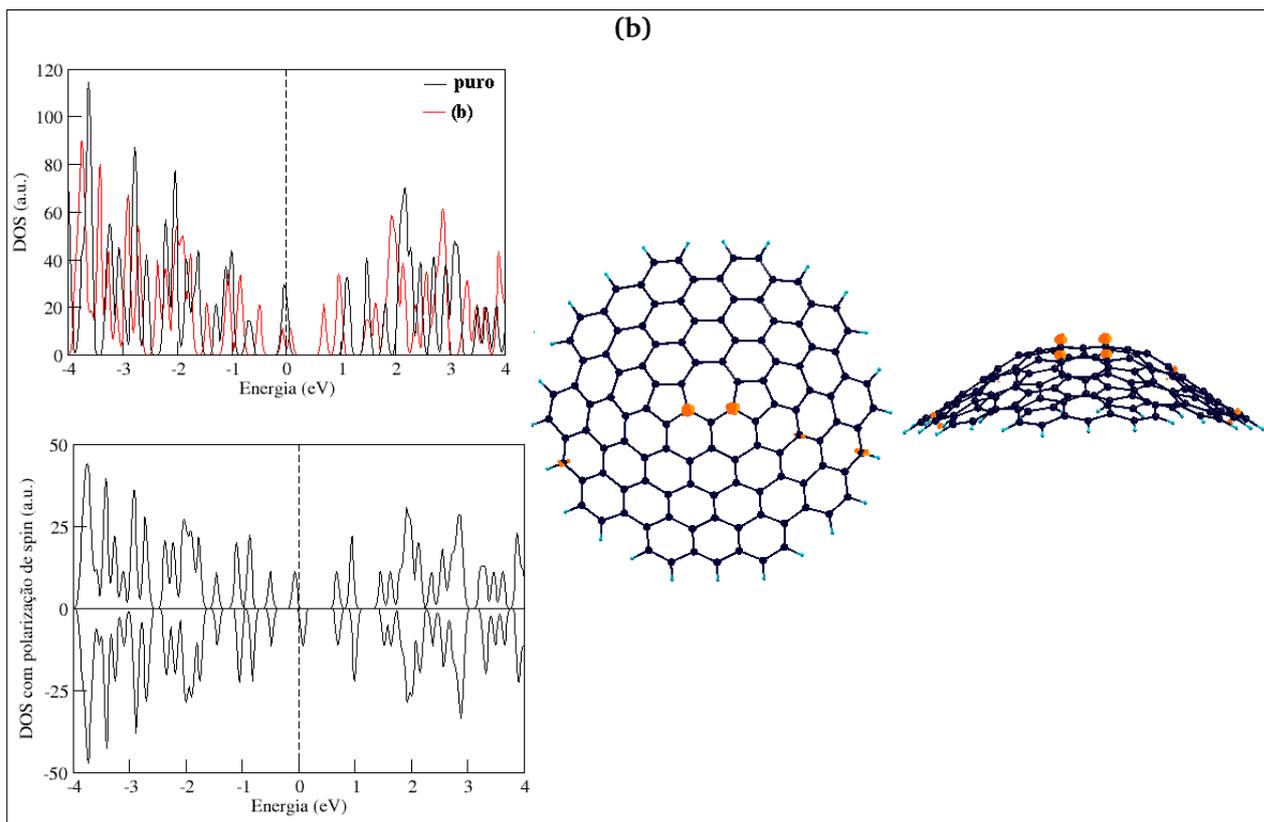


Figura 4.11 Em cima e à esquerda, densidade de estados (em vermelho) do nanocone de carbono (b), com uma divacância no ápice, em comparação com a densidade de estados (em preto) do nanocone de carbono puro. Em baixo e à esquerda, densidade de estados com *spin up* e *spin down* na nanoestrutura, que tem *spin* total $S = \frac{1}{2}$. Ao lado estão expostos duas visualizações diferentes dos orbitais p_z , dos quais são provenientes os estados na proximidade do nível de Fermi e a densidade eletrônica de *spin* líquida diferente de zero no sistema. Os átomos de carbono aparecem na cor preta enquanto os átomos de hidrogênio, nas extremidades, aparecem na cor azul. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi.

unicamente associada a um orbital sp^2 do átomo db , pertencente ao defeito do tipo nonágono introduzido na rede.

A vacância de quatro átomos presente em (g), origina vários estados abaixo do nível de Fermi, com o *HOMO* apresentando um certo grau de delocalização, além de um pico menor imediatamente acima da energia de Fermi. O *spin* total no sistema é $S = \frac{3}{2}$, resultante de três elétrons desemparelhados em orbitais sp^2 dos dois átomos com dupla coordenação no undecágono, como mostra a Figura 4.14. A quadrivacância presente em (h) também provoca o aparecimento de estados ressonantes abaixo do nível de Fermi. Apesar do pequeno *gap* de energia entre o *HOMO* e o *LUMO*, há uma escassez de estados disponíveis próximos (acima) do *LUMO*, como mostra a Figura 4.15. O *spin* total encontrado no sistema foi $S = \frac{1}{2}$ e a Figura 4.15 mostra que um elétron p_z desemparelhado deve estar presente num dos defeitos pentagonais ou na extremidade inferior do cone e basta uma pequena energia fornecida ao sistema para que ele “salte” para o próximo estado desocupado, o *LUMO*. As duas quadrivacâncias resultam num *gap* de energia entre o *HOMO* e o *LUMO* de $\approx 0,20$ eV.

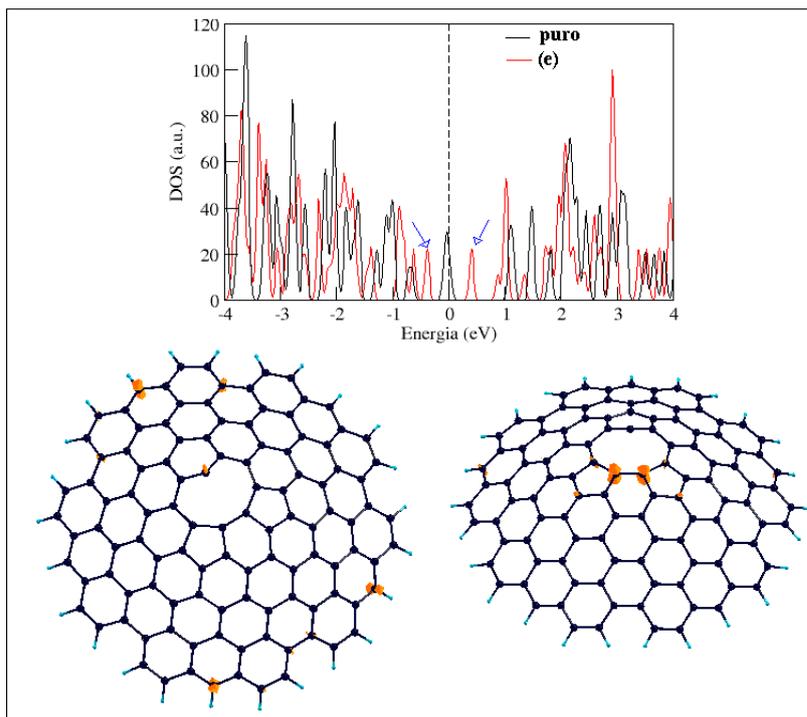


Figura 4.12 Em cima, densidade de estados (em vermelho) do nanocone de carbono (e), com três átomos em falta no seu ápice, em comparação com a densidade de estados (em preto) do nanocone de carbono puro. A linha tracejada vertical indica o nível de Fermi. Embaixo estão mostradas as distribuições eletrônicas no nanocone (e) dos estados associados aos picos logo abaixo do nível de Fermi (à esquerda) e logo acima do mesmo (à direita), ambos indicados por setas azuis na DOS. Os átomos de carbono aparecem na cor preta enquanto os átomos de hidrogênio nas extremidades aparecem na cor azul.

Finalmente, no cone de carbono (i), estados ressonantes foram encontrados dominando a estrutura na região perto e abaixo $\approx 0,35$ eV do nível de Fermi, associados aos átomos de carbono situados próximos dos átomos de hidrogênio. O *gap* de energia entre o *HOMO* e o *LUMO* é de $\approx 0,67$ eV. Como a reestruturação da rede não apresentou recombinações de ligações, os

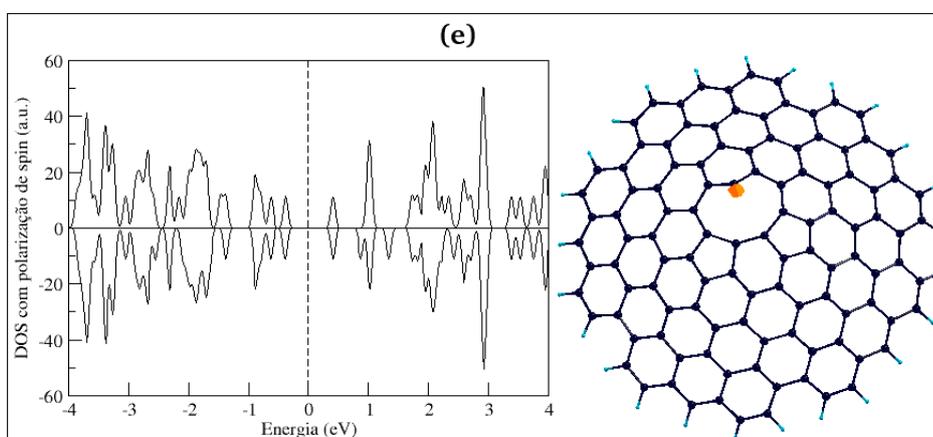


Figura 4.13 À esquerda, densidade de estados com *spin up* e *spin down* no nanocone de carbono (e). A linha tracejada vertical indica o nível de Fermi. À direita está representada a distribuição eletrônica da polarização de *spin* resultante no sistema, que tem *spin* total $S = \frac{1}{2}$. Os átomos de carbono aparecem na cor preta enquanto os átomos de hidrogênio nas extremidades aparecem na cor azul.

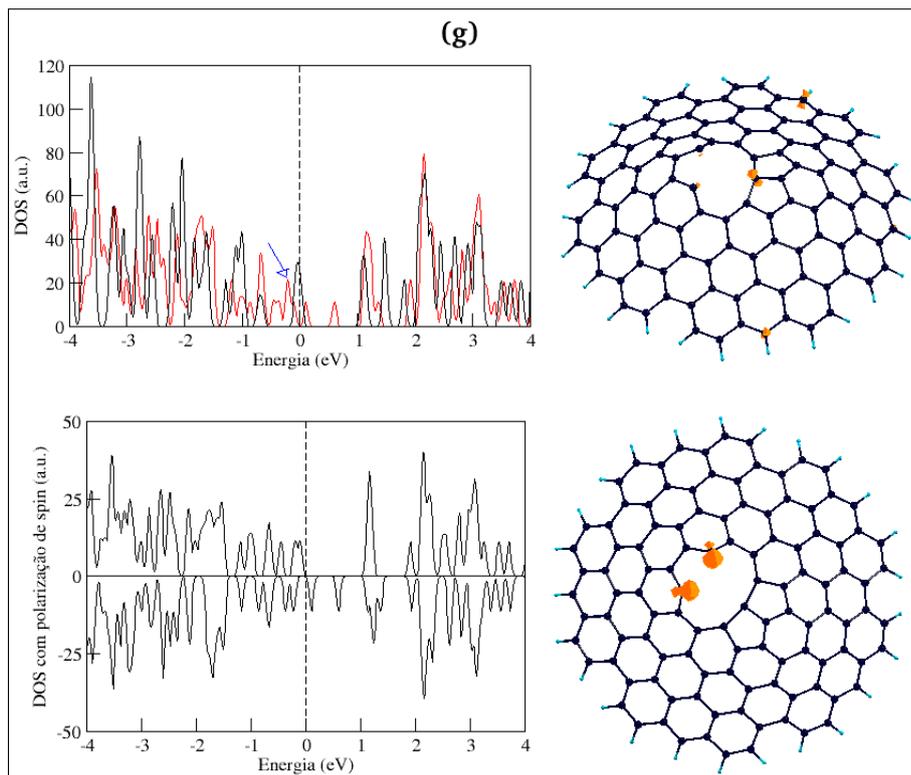


Figura 4.14 Em cima e à esquerda, densidade de estados (em vermelho) do nanocone de carbono (g), com uma vacância de quatro átomos no ápice, em comparação com a densidade de estados (em preto) do nanocone de carbono puro. Em cima e à direita está mostrada a distribuição eletrônica no nanocone (g) dos estados associados ao pico indicado pela seta azul na DOS, localizado logo abaixo do nível de Fermi. Embaixo e à esquerda, densidade de estados com *spin-up* e *spin-down* no nanocone de carbono (g). À direita está representada a distribuição eletrônica da polarização de *spin* no sistema, que tem *spin* total $S = \frac{3}{2}$. Os átomos de carbono aparecem na cor preta enquanto os átomos de hidrogênio nas extremidades aparecem na cor azul. As linhas tracejadas verticais indicam o nível de Fermi.

cinco átomos bi-coordenados na borda do defeito induziram um momento magnético de $5,0 \mu_B$ no sistema, como mostra a Figura 4.16, onde um orbital sp^2 de cada átomo de carbono com coordenação dupla na borda do defeito possui um elétron desemparelhado.

Sob uma perspectiva geral, os níveis de energia encontrados na região perto do nível de Fermi estão associados às orbitais π de átomos de carbono na borda dos buracos e pertencentes a pentágonos, heptágonos, undecágonos etc..., introduzidos pela reestruturação da rede com vacâncias, e aos átomos da extremidade inferior do cone, exceto para o cone (i), no qual um pico nítido abaixo do nível de Fermi está associado somente aos últimos. Por outro lado, a densidade eletrônica líquida, diferente de zero, está associada às orbitais π (para aqueles tri-coordenados) ou híbridos sp^2 (para aqueles bi-coordenados) de átomos de carbono com ligações pendentes nos defeitos. Os cones com as vacâncias são todos semicondutores, com o *gap* de energia entre o *HOMO* e o *LUMO* variando entre 0,15 eV, no cone (b), e 0,80 eV, no cone (e). Além disso, todos eles apresentam polarização de *spin*.

Na seção anterior, mostramos que os nanocones mais estáveis são os cones com uma divacância e com uma quadrivacância, (b) e (h), respectivamente. Nesse sentido, nanocones de

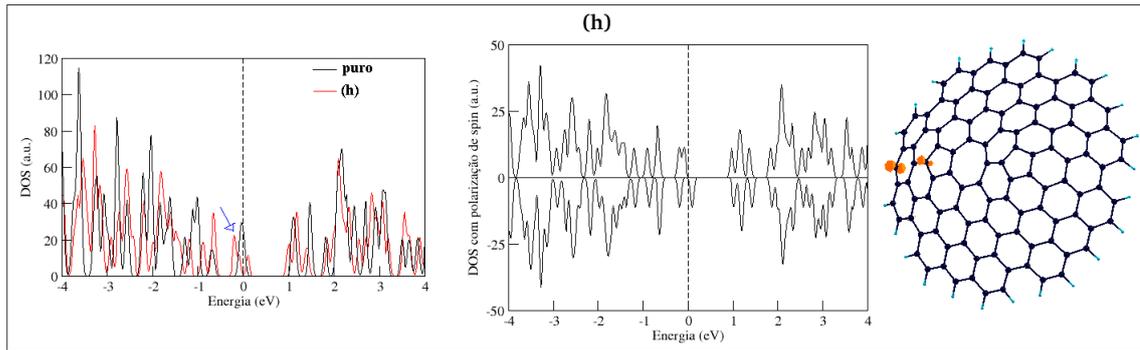


Figura 4.15 À esquerda, densidade de estados (em vermelho) do nanocone de carbono (h), com uma quadrivacância no ápice, em comparação com a densidade de estados (em preto) do nanocone de carbono puro. No meio, densidade de estados com *spin up* e *spin down*. À direita está mostrada a distribuição eletrônica no nanocone (h) dos estados associados ao pico indicado pela seta azul na DOS, localizado logo abaixo do nível de Fermi, que coincide com a distribuição eletrônica da polarização de *spin* no sistema, que tem *spin* total $S = \frac{1}{2}$. Os átomos de carbono aparecem na cor preta enquanto os átomos de hidrogênio nas extremidades aparecem na cor azul. As linhas tracejadas verticais indicam o nível de Fermi.

carbono com disclinação de 60° , com defeitos do tipo vacâncias em seus ápices, devem ser encontrados tendo um *gap* bastante pequeno ($\approx 0,15$ eV) e com uma energia do *HOMO* similar à do cone perfeito, logo, com propriedades de emissão de campo similares às do cone puro. O cone (b), além disso, ainda melhora as características de condução do sistema, visto que estados disponíveis surgem acima do nível de Fermi, em relação ao cone puro.

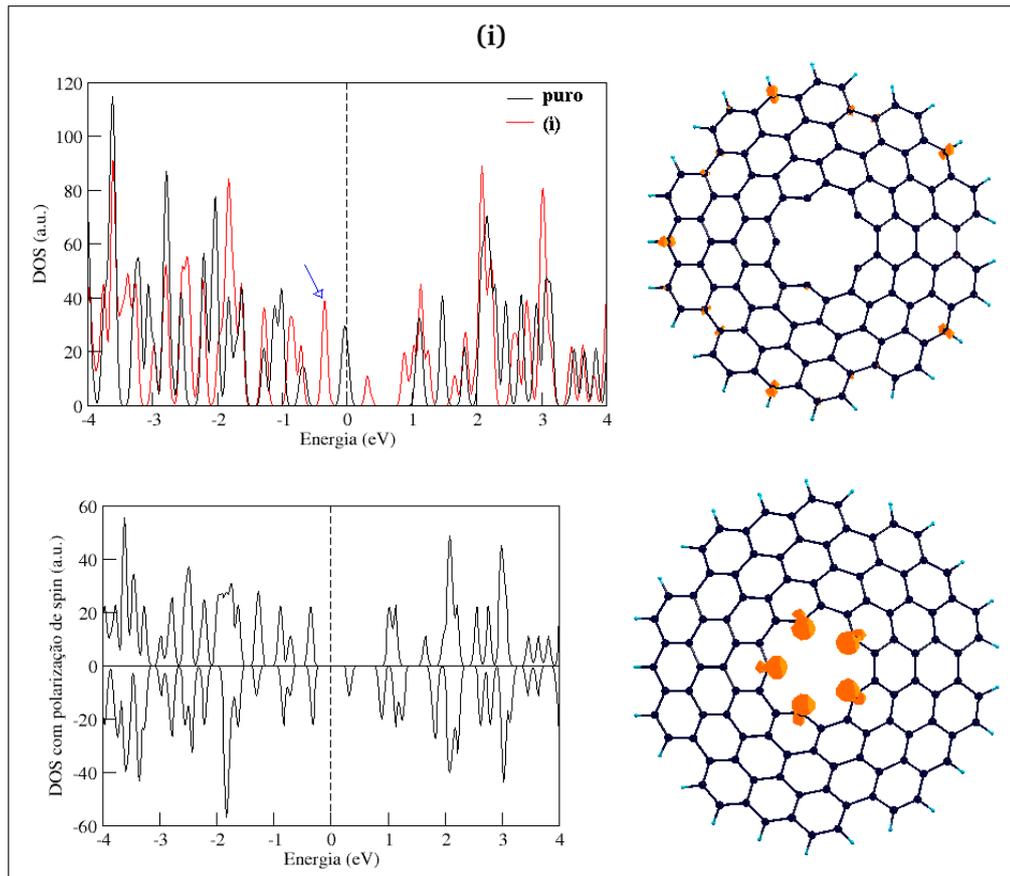


Figura 4.16 Em cima e à esquerda, densidade de estados (em vermelho) do nanocone de carbono (i), com os cinco átomos do pentágono em falta, em comparação com a densidade de estados (em preto) do nanocone de carbono puro. À direita está mostrada a distribuição eletrônica no nanocone (i) dos estados associados ao pico indicado pela seta azul na DOS, localizado logo abaixo do nível de Fermi. Embaixo e à esquerda, densidade de estados com *spin up* e *spin down*. À direita está representada a distribuição eletrônica da polarização de *spin* no sistema, que tem *spin* total $S = \frac{5}{2}$. Os átomos de carbono aparecem na cor preta enquanto os átomos de hidrogênio nas extremidades aparecem na cor azul. As linhas tracejadas verticais indicam o nível de Fermi.

Defeitos do Tipo Vacâncias em Nanocones de Nitreto de Boro

“Estudar as manifestações da Natureza é trabalho que agrada a Deus. É o mesmo que rezar”.

—LEONARDO DA VINCI (1452-1519)

5.0.3 Geometria Atômica e Energética de Defeitos do Tipo Vacâncias em Nanocones de Nitreto de Boro

A fim de abordar a questão da estabilidade relativa dos cones estequiométricos e não-estequiométricos, devemos distinguir as diferentes técnicas que podem ser empregadas em suas sínteses (descarga por arco, ablação a *laser* ou reação substitucional [35]), sendo assim, podemos ter ou ambiente rico em boro ou ambiente rico em nitrogênio, dependendo do reservatório atômico específico empregado. Em ambos os casos, os potenciais químicos teoricamente calculados para o boro e para o nitrogênio, μ_B e μ_N , respectivamente, estão vinculados por

$$\mu_{BN}^{camada} = \mu_B + \mu_N, \quad (5.1)$$

onde $\mu_{BN}^{camada} = -350,18$ eV é o potencial químico por par BN na folha planar infinita de nitreto de boro. Sob condições de crescimento rico em boro, o potencial químico do boro é $\mu_B^{\alpha-B} = -77,22$ eV, obtido da fase α - B metálica, usada como reservatório atômico em ambientes ricos em boro, e o potencial químico do nitrogênio é obtido de

$$\mu_N = \mu_{BN}^{camada} - \mu_B^{\alpha-B}. \quad (5.2)$$

Sob condições de crescimento rico em nitrogênio, o potencial químico do nitrogênio é $\mu_{N_2} = -270,15$ eV, dado como a energia total por átomo da fase N_2 do nitrogênio sólido, e o potencial químico do boro é obtido de

$$\mu_B = \mu_{BN}^{camada} - \mu_{N_2}. \quad (5.3)$$

Agora, para levar em conta as ligações adicionais entre os átomos de hidrogênio, usados para saturar as ligações pendentes nas bordas dos cones, e os átomos de carbono, boro e

nitrogênio, H-C, H-B e H-N, respectivamente, temos os respectivos potenciais químicos, μ_{HC} , μ_{HB} e μ_{HN} e escrevemos a energia de formação dos nanocones $B_xC_yN_z$ como

$$E_{form} = E_{Tot} - n_B\mu_B - n_N\mu_N - n_C\mu_C - n_{HB}\mu_{HB} - n_{HN}\mu_{HN} - n_{HC}\mu_{HC}, \quad (5.4)$$

onde E_{Tot} é a energia total calculada do *cluster*, n_B , n_N e n_C são os números de átomos de boro, nitrogênio e carbono, respectivamente, e n_{HB} , n_{HN} e n_{HC} são os números de ligações H-B, H-N e H-C, respectivamente. Usando uma folha planar finita de nitreto de boro como referência, atribuindo um valor nulo para a sua energia de formação, escrevemos a energia total como

$$E_{Tot}^{folha} = n_{BN}\mu_{BN}^{bulk} + n_{HB}\mu_{HB} + n_{HN}\mu_{HN}, \quad (5.5)$$

onde n_{BN} é o número de pares BN na folha e como $n_{HB} = n_{HN}$, a equação anterior pode ser escrita como

$$E_{Tot}^{folha} = n_{BN}\mu_{BN}^{bulk} + n_H\mu_H, \quad (5.6)$$

onde define-se $\mu_H = (\mu_{HB} + \mu_{HN})/2$. Novamente, usando os cálculos para a camada infinita e para a folha finita, encontramos $\mu_H = -15,45$ eV. A partir da definição de μ_H e da escolha de um reservatório atômico apropriado, obtemos $\mu_{HB}(\mu_{HN})$ uma vez que $\mu_{HN}(\mu_{HB})$ é conhecido. Azevedo *et al* [33] usaram as moléculas de amônia (NH_3) e de BH_3 como reservatórios e obtiveram $\mu_{HN} = -16,16$ eV e $\mu_{HB} = -14,74$ eV num ambiente rico em nitrogênio, e $\mu_{HN} = -15,21$ eV e $\mu_{HB} = -15,69$ eV num ambiente rico em boro. Uma vez que tem-se as energias de formação, as estabilidades relativas das estruturas são determinadas comparando as quantidades $\frac{E_{form}}{n_B}$, em um ambiente rico em nitrogênio, e $\frac{E_{form}}{n_N}$, em um ambiente rico em boro.

Para o nanocone de disclinação 120° , sem defeito, como modelado aqui, os cálculos tornam-se mais simples, visto que o número de átomos de boro é igual ao número de átomos de nitrogênio. Porém, para aqueles com vacâncias, os cálculos anteriores são necessários. Para ambos, a energia de formação é dada por

$$E_{form} = E_{Tot} - n_B\mu_B - n_N\mu_N - n_{HB}\mu_{HB} - n_{HN}\mu_{HN}. \quad (5.7)$$

5.0.3.1 Nanocone Zig-CB

Iniciaremos analisando as energias de formação do nanocone Zig-CB puro, com as monovacâncias V_B , V_N , $V_C^{(1)}$ e $V_C^{(2)}$ e com as multivacâncias V_{3C+B} , V_{3B+N} e V_{C+B+2N} , apresentados no capítulo 3. A Tabela 5.1 mostra os resultados dos cálculos, realizados como descrito acima, das energias de formação por átomo dessas estruturas, tanto em ambiente rico em boro como em ambiente rico em nitrogênio. Os valores sublinhados são aqueles mais baixos encontrados. Claramente, o nanocone Zig-CB perfeito, com energia de formação por átomo igual a 0,13 eV,

Tabela 5.1 Energia de formação, por átomo, dos nanocones Zig-CB perfeito, com monovacâncias ou com multivacâncias.

Estrutura	E_{form} (eV/átomo)	
	$\frac{E_{form}}{n_N}$ (rico-B)	$\frac{E_{form}}{n_B}$ (rico-N)
Zig-CB puro	0,13	0,29
V_B	0,22	0,32
V_N	0,18	0,39
$V_C^{(1)}$	0,16	0,32
$V_C^{(2)}$	0,17	0,32
V_{3C+B}	0,19	0,30
V_{3B+N}	0,24	0,30
V_{C+B+2N}	0,18	0,39

num ambiente rico em B, e 0,29 eV, num ambiente rico em N, é mais estável do que aqueles com defeitos do tipo vacâncias em seus ápices, o que corresponde ao alto custo energético de ligações pendentes nas bordas das vacâncias. Outra segunda percepção nítida é que os valores das energias de formação dos nanocones com multivacâncias (agrupamentos de múltiplos átomos em falta) são comparáveis aos valores das energias de formação dos cones com apenas um átomo em falta.

Podemos perceber também que a estabilidade desses cones não-estequiométricos depende fortemente do ambiente. Para ambiente rico em boro, os cones mais estáveis são aqueles com as monovacâncias de carbono, em sítios diferentes do pentágono, com energias de formação por átomo de 0,16 e 0,17 eV, seguidos pelos cones com a monovacância de nitrogênio e com a multivacância V_{C+B+2N} , ambos com energia de formação por átomo igual a 0,18 eV, e pelo cone com multivacância V_{3C+B} , com energia de formação por átomo igual a 0,19 eV. Nesse ambiente, os cones com a monovacância de boro e com a multivacância V_{3B+N} apresentaram-se como sendo as estruturas mais instáveis, com energias de formação de 0,22 e 0,24 eV/átomo, respectivamente. Como era de se esperar, é difícil que, num ambiente rico em boro, nanocones com vacâncias dessa espécie sejam formados.

Por outro lado, para condições de ambiente rico em nitrogênio, os cones com a monovacância de boro (V_B), com as duas monovacâncias de carbono ($V_C^{(1)}$ e $V_C^{(2)}$), e com as multivacâncias V_{3C+B} e V_{3B+N} apresentaram-se como os mais estáveis e têm energias de formação próximas: 0,32, 0,32, 0,32, 0,30 e 0,30 eV/átomo, respectivamente. Curiosamente, as estruturas com as multivacâncias V_{3C+B} e V_{3B+N} são ligeiramente mais estáveis que aquelas com monovacâncias de boro e de carbono, por uma diferença de energia de 0,02 eV/átomo e têm energias de formação da mesma ordem que o nanocone Zig-CB perfeito (0,29 eV/átomo), quando

crescido num ambiente rico em nitrogênio. Através de cálculos *DFT*, Okada *et al* mostraram que, no h-BN planar, para um ambiente rico em boro, a multivacância V_{3N+B} é mais estável do que a vacância diatômica V_{BN} [104]. Aqui, as estruturas com a monovacância de nitrogênio e com a multivacância V_{C+B+2N} apresentaram energias de formação similares (0,39 eV/átomo), sendo as mais instáveis dentre aquelas investigadas. De um modo geral, os cones Zig-CB com e sem defeitos do tipo vacâncias estudados aqui são mais factíveis de serem sintetizados sob condições de ambiente rico em boro.

Essa forte associação da estabilidade de defeitos com o ambiente de crescimento das estruturas já foi constatado em outros trabalhos. Schmidt *et al* demonstraram [80], utilizando *DFT*, que em nanotubos de nitreto de boro, num ambiente rico em nitrogênio, V_B é mais estável que V_N , enquanto que num ambiente rico em boro, V_N é mais estável do que uma V_B . Noutro estudo *DFT* sobre as vacâncias tetra-atômicas V_{3B+N} e V_{3N+B} em monocamadas de h-BN [104], Okada mostrou que, num estado de carga neutra, a multivacância V_{3B+N} é mais estável que a multivacância V_{3N+B} , para um ambiente rico em nitrogênio, enquanto que o oposto ocorre para um ambiente rico em boro.

Como feito para nanocones de carbono, no capítulo anterior, também calculamos as energias de formação das vacâncias, E_{Vac} , nos cones Zig-CB, Zig-CN e Quadr.BN, que ficam dadas pela expressão abaixo,

$$E_{Vac} = E_{Tot}^{X-N} - (E_{Tot}^X - N_B\mu_B - N_N\mu_N - N_C\mu_C). \quad (5.8)$$

onde E_{Tot}^{X-N} é a energia total do cone com defeito, E_{Tot}^X é a energia total do cone perfeito, N_B , N_N e N_C são os números de átomos de boro, nitrogênio e carbono em falta, respectivamente, e os μ 's são os respectivos potenciais químicos.

Para o cone Zig-CB, os resultados para esses cálculos do gasto energético da formação das vacâncias são mostrados na Tabela 5.2, de onde é possível afirmar que as monovacâncias de carbono, $V_C^{(1)}$ e $V_C^{(2)}$, com energias de formação 1,80 e 1,82 eV, respectivamente, são as mais factíveis de serem formadas no nanocone Zig-CB e apresentam estabilidade similar.

Podemos ver também que a monovacância de boro, com energia de formação igual a 4,37 eV, apresentou-se mais estável do que a monovacância de nitrogênio, com energia de formação igual a 5,34 eV. Resultados semelhantes, onde monovacâncias de boro foram sugeridas ser mais estáveis do que monovacâncias de nitrogênio, foram encontrados em pelo menos dois experimentos com *TEAM*, onde os pesquisadores afirmam que vacâncias aparecem em suas amostras de camadas predominantemente associadas à átomos de boro perdidos [4, 71]. Porém, resultados para nanotubos de BN [5, 105, 106], através de observações *TEM* e de cálculos teóricos, baseados em *DFT*, como implementado no código *SIESTA*, para monocamadas de BN [76, 107], também através do código *SIESTA*, e para nanofitas de BN [108], baseado em *DFT*, afirmam que vacâncias de nitrogênio devem ser mais estáveis do que vacâncias associadas à átomos de

Tabela 5.2 Energias de formação das vacâncias no nanocone Zig-CB.

Estrutura	E_{Vac} (eV)
V_B	4,37
V_N	5,34
$V_C^{(1)}$	1,80
$V_C^{(2)}$	1,82
V_{3C+B}	3,24
V_{3B+N}	8,14
V_{C+B+2N}	7,68

boro.

Dentre as multivacâncias, a mais estável foi a V_{3C+B} , com energia de formação igual a 3,24 eV, seguida por V_{C+B+2N} e por V_{3B+N} , com energias de formação iguais a 7,68 e 8,14 eV, respectivamente. Devemos perceber que as multivacâncias associadas à átomos de C também são mais estáveis do que aquela associada à somente átomos de B e N.

É importante notarmos que os valores das energias de formação das multivacâncias são comparáveis aos valores das energias de formação das monovacâncias. Como exemplo, a energia necessária para formar a multivacância V_{3C+B} é menos da metade da energia necessária para formar duas monovacâncias de carbono isoladas. Dessa forma, agrupamentos de múltiplas vacâncias são energeticamente favoráveis. Estudos com microscopia eletrônica de alta resolução e baseados em *DFT* [5], realizados acerca de nanotubos de BN, deram resultados semelhantes, sugerindo que uma vez que um átomo de nitrogênio é removido ao longo de uma linha de deslocação, o átomo de boro próximo é espontaneamente ejetado e o mesmo efeito é visto se a linha começa com um átomo de boro. Os autores mostraram que depois de ter expulso uma primeira unidade de BN, as energias de formação das próximas vacâncias são quase inalteráveis a um valor de 4,0 eV, menos da metade daquela de uma vacância isolada de nitrogênio.

Seguiremos agora com a análise das geometrias atômicas dos defeitos no nanocone

Tabela 5.3 Distâncias D entre os primeiros vizinhos da monovacância de boro, V_B , no pentágono do nanocone Zig-CB, antes e depois da relaxação do defeito.

V_B Zig-CB	D (Å)	
Átomos	D_{antes}	D_{depois}
C1-N2	2,59	1,45
C1-N3	2,50	2,98
N2-N3	2,53	3,12

Zig-CB. A Figura 5.1 mostra as estruturas não-otimizada e otimizada da monovacância de boro (V_B) em tal cone. O átomo de boro abandona o pentágono apical deixando três átomos bi-coordenados: C1, N2 e N3, distantes entre si por 2,59, 2,50 e 2,53 Å, como pode ser visto na Tabela 5.3. A relaxação do defeito acontece de forma que dois dos três átomos com ligações pendentes recombinam-se, ou seja, depois da relaxação total, o defeito V_B no cone Zig-CB transforma-se espontaneamente em uma configuração “5-1db” (a rede local ao redor da vacância caracteriza-se por um pentágono e um átomo com uma ligação pendente), como acontece numa V_B em nanotubos de BN [106, 5, 105, 80], além da formação de um anel de oito membros. A ligação acontece entre os átomos C1 e N2, mais distantes entre si (2,59 Å), evitando a recombinação na parte mais aguda do ápice e reduzindo a energia total do sistema por ≈ 3.40 eV. É importante salientar que uma ligação N2-N3 foi também evitada na reestruturação da rede, apesar da distância relativamente pequena entre os átomos e por também tratar-se de uma recombinação na lateral do pentágono, confirmando o alto custo de uma ligação frustrada N-N. A ligação C1-N2 formada tem tamanho 1,45 Å, maior do que o comprimento de uma ligação C-N na estrutura relaxada de uma monocamada B-C-N (1,40 Å) [72] e no APB do cone Zig-CN (1,41-1,44 Å). O átomo N3 afasta-se dos outros átomos que terminam a monovacância, saindo 0,24 Å da superfície do cone, como pode ser visualizado na Figura 5.1.

Na monovacância V_N , o único átomo de nitrogênio do pentágono abandona o cone Zig-CB, deixando três átomos de boro (B1, B2 e B3) bi-coordenados ao redor da vacância. Esses átomos *db*'s aproximam-se um do outro e as distâncias resultantes B1-B2, B1-B3 e B2-B3 são 2,11, 2,27 e 2,16 Å, menores do que as separações correspondentes na rede da estrutura perfeita (2,28, 2,49 e 2,47 Å). Essas distâncias B-B reduzidas podem resultar em ligações fracas. Mas, a diferença entre a energia total do sistema antes e depois da convergência é praticamente zero eV. Esse resultado é semelhante ao encontrado por Azevedo *et al* [76] para uma V_N numa

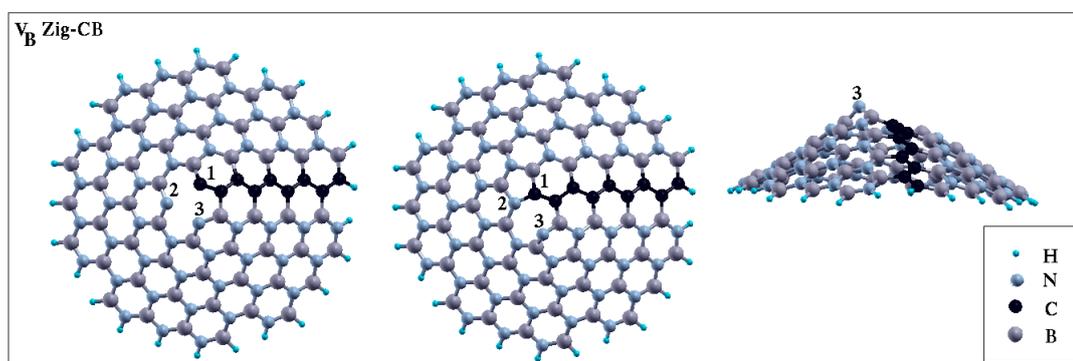


Figura 5.1 Estruturas não-relaxada e relaxada da monovacância de boro (V_B) no ápice do nanocone Zig-CB. O átomo de boro abandona a estrutura, deixando um átomo de carbono e dois átomos de nitrogênio bi-coordenados: C1, N2 e N3. A reconstrução associada com a V_B caracteriza-se pela estrutura “5-1db”, resultante da ligação C1-N2, na lateral do pentágono. O átomo N3 afasta-se dos átomos C1 e N2, sofrendo uma relaxação de 0,24 Å para fora da superfície do cone, necessária para a estabilização da estrutura.

monocamada h-BN, onde os átomos de boro aproximaram-se por distâncias 2,06, 2,10 e 2,10 Å, menores do que as correspondentes na rede perfeita ($\approx 2,52$ Å). Devemos perceber que a monovacância V_N parece provocar uma deformação maior no h-BN planar do que no ápice do cone Zig-CB, visto que no primeiro, a variação média da distância entre os átomos bi-coordenados foi 18% com respeito ao defeito não-relaxado, enquanto que no cone, esse valor está entre 7 e 11%. Analogamente, estudos teóricos sobre as monovacâncias V_N e V_B em nanofitas de BN mostraram que, na primeira, os átomos de boro que terminam a vacância aproximam-se entre si, enquanto que na segunda, os átomos de nitrogênio afastam-se entre si. Os autores explicam que a maior estabilidade encontrada para a V_N pode ser explicada pelas interações fracas entre os átomos de boro no local dessa vacância [108]. Em relação à nanotubos de BN, Gou *et al* mostraram que o defeito V_N transforma-se numa configuração “5-1db”, onde a ligação B-B reconstruída tem tamanho 1,80 Å [105]. Em relação à nanotubos de BN com comprimentos finitos, foi mostrado que o defeito V_N relaxa espontaneamente na configuração “5-1db”, independentemente do sítio no qual a vacância foi formada (perto ou longe das extremidades), originando ligações homoatômicas B-B que variam entre 1,74 e 1,84 Å [106].

No Zig-CB, estudamos duas monovacâncias de carbono: $V_C^{(1)}$ e $V_C^{(2)}$. Na primeira, um átomo de carbono, pentecente ao pentágono apical, abandona a estrutura, deixando dois átomos de boro (B1 e B2) e um átomo de carbono (C3) ambos com uma ligação pendente, distantes entre eles por 2,65, 2,55 e 2,35 Å, como mostra a Tabela 5.4. A otimização estrutural segue com a aproximação mútua desses átomos ao redor da vacância, de maneira que o átomo C3 liga-se tanto ao átomo B1 como ao átomo B2. Ou seja, o átomo de carbono C3 estabiliza fazendo quatro ligações tipo σ com seus primeiros vizinhos, formando um anel de quatro membros e um pentágono no ápice do cone, como pode ser visto na Figura 5.2. As duas ligações B-C têm comprimentos iguais a 1,66 Å, maiores do que numa monocamada B-C-N (1,53 Å) [72] e do que na região do APB (entre 1,54 e 1,58 Å na estrutura otimizada). O *strain*, provocado na rede pela introdução do anel de quatro membros nesta, faz com que o átomo de nitrogênio, destacado na Figura 5.2, relaxe 0,09 Å para fora da superfície do cone. A relaxação atômica da rede do cone reduz a energia total do sistema por ≈ 2.70 eV.

Em relação à monovacância $V_C^{(2)}$, um átomo de carbono, agora, abandona o pentágono deixando dois átomos de carbono (C1 e C2) e um átomo de boro (B3) com ligações pendentes distantes entre eles por 2,48, 2,40 e 2,63 Å. De maneira análoga à $V_C^{(1)}$, a relaxação estrutural evolui com a aproximação mútua desses átomos, de modo que o átomo C1 liga-se tanto ao átomo C2 quanto ao átomo B3. Novamente, um quadrado e um pentágono são introduzidos na rede, devido às ligações químicas recombinadas, e o átomo de carbono C1 estabiliza tetra-coordenado. A ligação C1-C2 tem comprimento 1,51 Å, como mostra a Tabela 5.5, maior do que a ligação C-C típica numa folha de grafeno (1,42 Å) e nos APB's dos cones Zig-CB e Zig-CN (1,39-1,45 Å). Por outro lado, a ligação C1-B3 tem comprimento igual a 1,66 Å, como em

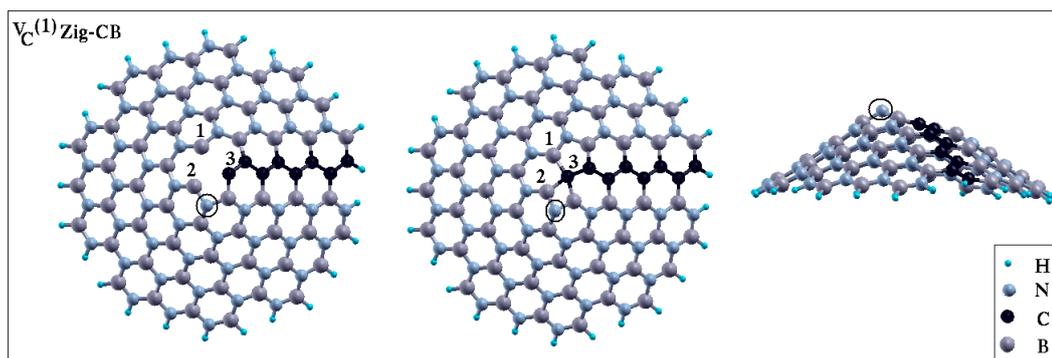


Figura 5.2 Estruturas não-relaxada e relaxada da monovacância de carbono $V_C^{(1)}$, no pentágono do nanocone Zig-CB. O átomo em falta deixa dois átomos de boro (B1 e B2) e um átomo de carbono (C3) bi-coordenados. A relaxação estrutural evolui com a aproximação mútua dos átomos ao redor da vacância. O átomo de carbono C3 liga-se tanto ao átomo B1 quanto ao átomo B2 e estabiliza fazendo quatro ligações simples com seus vizinhos, introduzindo um anel de quatro membros e um pentágono na rede do cone. O átomo em destaque relaxa 0,09 Å para fora do plano do cone.

Tabela 5.4 Distâncias D entre os primeiros vizinhos da monovacância de carbono, $V_C^{(1)}$, no pentágono do nanocone Zig-CB, antes e depois da relaxação do defeito.

$V_C^{(1)}$ Zig-CB	D (Å)	
Átomos	D_{antes}	D_{depois}
B1-B2	2,65	2,43
B1-C3	2,55	1,66
B2-C3	2,35	1,66

$V_C^{(1)}$. O átomo em destaque na Figura 5.3 relaxa 0,10 Å para fora da superfície do cone Zig-CB.

Seguiremos agora com a análise das configurações geométricas das vacâncias tetra-atômicas no nanocone Zig-CB. Já vimos que a multivacância V_{3C+B} significa o agrupamento de três átomos de carbono e um átomo de boro em falta. As terminações da borda dessa vacância são formadas por dois átomos de nitrogênio (N1 e N6), três átomos de boro (B2, B3 e B4) e um átomo de carbono (C5), em acordo com a Figura 5.4. Essa multivacância introduz deformações significativas na rede, uma vez que as ligações homopolares B-B e N-N ao redor do defeito não foram evitadas, além dos átomos B4 e C5 também recombinarem-se. Os comprimentos das ligações B2-B3, B4-C5 e N1-N6 são 1,74, 1,66 e 1,45 Å, respectivamente (ver Tabela 5.6). A estrutura otimizada contém três anéis pentagonais e um anel octogonal, abaixando a energia total do sistema por quase 8.00 eV. O ápice do cone torna-se menos agudo. O valor encontrado aqui para o comprimento da ligação B-B é idêntico ao encontrado para a ligação reconstruída numa V_N , num sítio segundo vizinho de átomos de hidrogênio, que saturam a extremidade de um nanotubo de BN (8,0), de comprimento 17,95 Å [106]. Nesse mesmo tubo, ligações N-N reconstruídas, associadas à V_B , têm comprimentos que variam entre 1,42 e 1,56 Å, dependente da localização do defeito. Ademais, o tamanho da ligação B-C encontrado aqui é semelhante

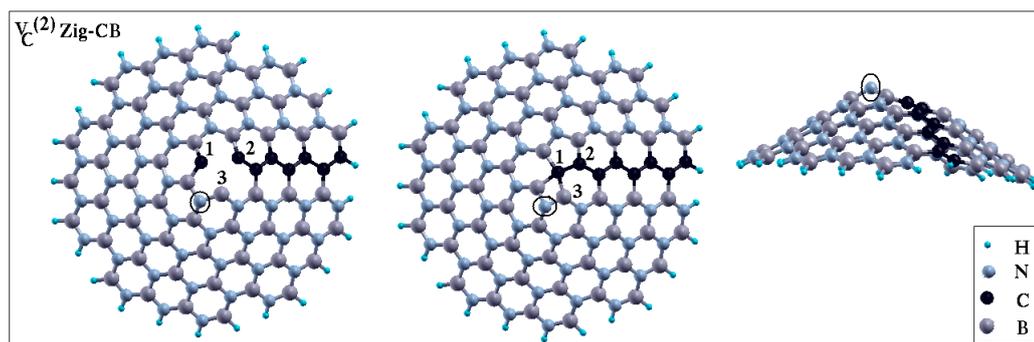


Figura 5.3 Estruturas não-relaxada e relaxada da monovacância de carbono $V_C^{(2)}$, no pentágono do nanocone Zig-CB. O átomo em falta deixa dois átomos de carbono (C1 e C2) e um átomo de boro (B3) bi-coordenados. A relaxação estrutural evolui com a aproximação mútua dos átomos ao redor da vacância. O átomo de carbono C1 liga-se tanto ao átomo C2 quanto ao átomo B3 e estabiliza fazendo quatro ligações simples com seus vizinhos, introduzindo um anel de quatro membros e um pentágono na rede do cone. O átomo em destaque relaxa 0,10 Å para fora do plano do cone.

Tabela 5.5 Distâncias D entre os primeiros vizinhos da monovacância de carbono, $V_C^{(2)}$, no pentágono do nanocone Zig-CB, antes e depois da relaxação do defeito.

$V_C^{(2)}$ Zig-CB	D (Å)	
Átomos	D_{antes}	D_{depois}
C1-C2	2,48	1,51
C1-B3	2,40	1,66
C2-B3	2,63	2,42

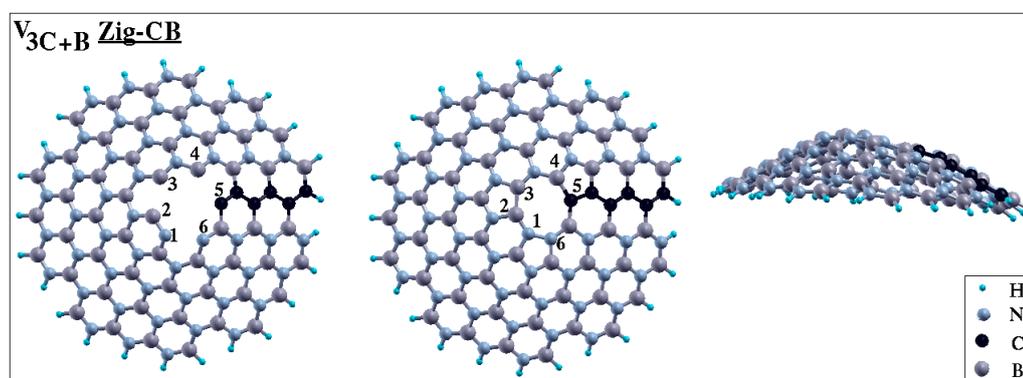


Figura 5.4 Estruturas não-relaxada e relaxada para a multivacância V_{3C+B} no ápice do nanocone Zig-CB. As terminações da borda da vacância são compostas por dois átomos de nitrogênio (N1 e N6), três átomos de boro (B2, B3 e B4) e um átomo de carbono (C5). A estrutura otimizada contém três pentágonos, associados às ligações B2-B3, B4-C5 e N1-N6, e um anel de oito membros. A ponta do cone torna-se menos aguda devido à formação desses anéis no ápice.

Tabela 5.6 Distâncias D entre os primeiros vizinhos da multivacância V_{3C+B} , no ápice do nanocone Zig-CB, antes e depois da relaxação do defeito.

V_{3C+B} Zig-CB	D (Å)	
Átomos	D_{antes}	D_{depois}
N1-B2	1,50	1,43
N1-C5	4,29	3,45
N1-N6	2,53	1,45
B2-B3	2,65	1,74
B3-B4	2,95	2,53
B3-N6	4,88	3,83
B4-C5	2,63	1,66
C5-N6	2,66	2,75

aqueles encontrados nas monovacâncias $V_C^{(1)}$ e $V_C^{(2)}$ otimizadas no cone Zig-CB.

Aqui, percebe-se um contraste notável com a monovacância V_N , onde os átomos de boro não aproximaram-se o suficiente para formarem ligações químicas B-B fortes. Resultados semelhantes aos nossos já foram encontrados para o h-BN planar, onde as estruturas atômicas otimizadas de vacâncias tetra-atômicas possuem ligações B-B, de comprimento 1,95 Å, e N-N, de comprimento 1,63 Å [104]. Quando se trata de divacâncias BN, as distâncias entre os átomos bi-coordenados da borda passam a ser 1,91 e 1,66 Å, para B-B e N-N, respectivamente [104]. Zobelli *et al* também investigaram divacâncias no h-BN planar e mostraram que, diferente do caso das monovacâncias, ligações B-B e N-N são reconstruídas, resultando em dois anéis pentagonais e um anel octogonal. Nesse caso, os dois anéis pentagonais são associados com ligações B-B, de comprimento 1,93 Å, e N-N, de comprimento 1,74 Å [79]. Acerca de nanotubos de BN, Blase *et al* mostraram, usando simulações *DFT*, que um nanotubo *zigzag* (6,0), com uma extremidade aberta terminada por átomos de boro, é muito instável, evoluindo rapidamente para uma ponta amorfa contendo triângulos. Como resultado, 4 a 5 ligações homopolares foram formadas na ponta do sistema [44].

Seguindo com nossa análise, as terminações da borda da multivacância V_{3B+N} , no ápice do cone Zig-CB, são compostas por dois átomos de carbono (C1 e C2), que compõem o sítio *armchair*, e quatro átomos de nitrogênio (N3, N4, N5 e N6), como mostra a Figura 5.5. Como no caso da multivacância anterior, a relaxação do defeito introduz um octógono no ápice do cone, envolvido por três pentágonos, agora associados às duas ligações N-C (N6-C1 e N3-C2) e uma ligação N-N (N4-N5), abaixando a energia total do sistema por ≈ 10.74 eV. As duas ligações N-C têm comprimentos iguais a 1,44 e 1,43 Å, e a ligação N-N tem comprimento 1,47 Å, ambas com comprimentos próximos aqueles das ligações N-C, reconstruída na monovacância

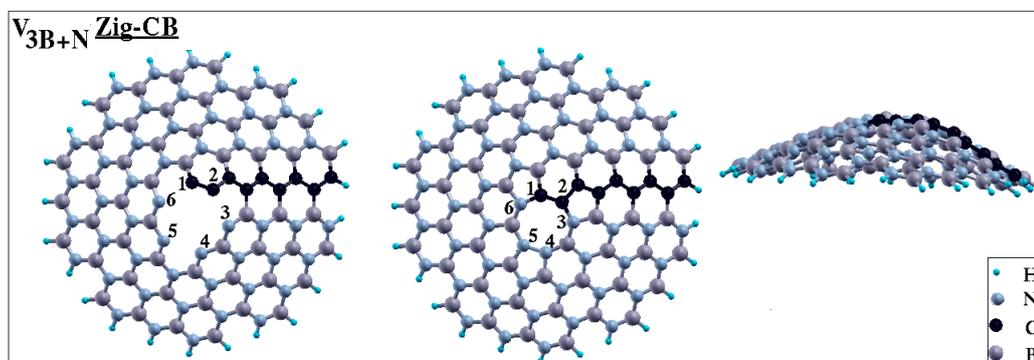


Figura 5.5 Estruturas não-relaxada e relaxada da multivacância V_{3B+N} , no ápice do nanocone Zig-CB. Três átomos de boro e um átomo de nitrogênio em falta deixam seis átomos bi-coordenados ao redor da multivacância, C1, C2, N3, N4, N5 e N6. Todos eles encontram-se tri-coordenados na estrutura otimizada, devido às ligações reconstruídas N6-C1, N3-C2 e N4-N5. O ápice do cone torna-se achatado.

Tabela 5.7 Distâncias D entre os primeiros vizinhos da multivacância V_{3B+N} , no ápice do nanocone Zig-CB, antes e depois da relaxação do defeito.

V_{3B+N} Zig-CB	D (Å)	
	D_{antes}	D_{depois}
Átomos		
C1-C2	1,40	1,40
C1-C5	4,34	3,40
C1-N6	2,60	1,43
C2-N3	2,62	1,44
N3-N4	2,52	2,62
N3-N6	4,69	3,49
N4-N5	2,53	1,47
N5-N6	2,54	1,46

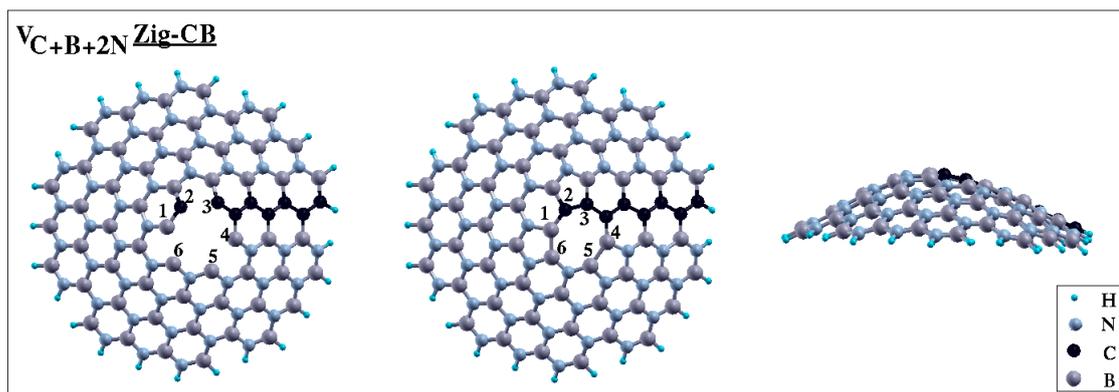


Figura 5.6 Estruturas não-relaxada e relaxada para a tetra-vacância V_{C+B+2N} no cone Zig-CB. As ligações recombinadas B1-B6, B4-B5 e C2-C3 resultam em três pentágonos e um octógono, no defeito relaxado. O ápice do cone torna-se menos agudo.

Tabela 5.8 Distâncias D entre os primeiros vizinhos da multivacância V_{C+B+2N} , no ápice do nanocone Zig-CB, antes e depois da relaxação do defeito.

V_{C+B+2N} Zig-CB	D (Å)	
	D_{antes}	D_{depois}
Átomos		
B1-C2	1,55	1,57
B1-B4	4,54	3,64
B1-B6	2,49	1,73
C2-C3	2,48	1,42
C3-B4	2,63	2,71
C3-B6	4,83	3,98
B4-B5	2,53	1,81
B5-B6	2,51	2,51

V_B (1,45 Å), e N-N, reconstruída na multivacância V_{3C+B} (1,45 Å) (ver Tabela 5.7). De maneira análoga, na multivacância V_{C+B+2N} , as ligações reconstruídas B1-B6, B4-B5 e C2-C3 também resultaram em três pentágonos e um anel octogonal, no defeito otimizado, como mostra a Figura 5.6. Agora, a energia total do sistema foi reduzida por ≈ 8.81 eV. Os comprimentos das ligações reconstruídas são 1,73, 1,81 e 1,42 Å para B1-B6, B4-B5 e C2-C3, respectivamente (ver Tabela 5.8), sendo uma ligação B-B mais curta do que a outra e a ligação C-C de comprimento equivalente ao grafeno e mais curta do que aquela reconstruída na monovacância $V_C^{(2)}$ de carbono. Devemos perceber que a otimização estrutural do cone com uma V_{3B+N} , formando duas ligações N-C e uma ligação N-N, reduziu mais significativamente a energia total do sistema quando comparada à relaxação no cone com uma V_{C+B+2N} , envolvendo a formação de duas ligações B-B e uma ligação C-C.

5.0.3.2 Nanocone Zig-CN

Uma vez discutido a energética e as geometrias atômicas dos defeitos do tipo vacâncias no cone Zig-CB, seguiremos agora com a discussão dessas questões para o cone Zig-CN. A Tabela 5.9 traz os resultados dos cálculos da energia de formação, por átomo, para os cones Zig-CN com as monovacâncias $V_C^{(1)}$, $V_C^{(2)}$ e V_N e com as multivacâncias V_{3C+N} , V_{2C+2N} , V_{C+2B+N} e V_{3N+B} . Novamente, a estabilidade desses cones não-estequiométricos depende fortemente do ambiente. Para um ambiente rico em boro, a estabilidade dos cones com as multivacâncias V_{3N+B} e V_{2C+2N} é muito próxima da estabilidade do cone Zig-CN perfeito, visto que os primeiros têm energias de formação iguais a 0,25 e 0,26 eV/átomo, respectivamente, e o último tem energia de formação igual a 0,25 eV/átomo. Essa estabilidade é seguida pelo cone com a multivacância V_{3C+N} (0,28 eV/átomo), e pelos cones com as monovacâncias $V_C^{(2)}$ e V_N , de energias de formação 0,29 e 0,30 eV/átomo, respectivamente. Os cones com a monovacância $V_C^{(1)}$ e com a multivacância V_{C+2B+N} são as estruturas mais instáveis, num ambiente rico em boro, com energias de formação por átomo iguais a 0,33 e 0,38 eV, respectivamente. Curiosamente, três dos quatro cones com multivacâncias investigados apresentaram-se mais estáveis do que os cones com as monovacâncias de carbono e de nitrogênio. Em relação a essas vacâncias únicas, a estabilidade da monovacância de carbono depende do sítio no qual ela foi formada, sendo a $V_C^{(2)}$ mais estável do que a $V_C^{(1)}$, onde a V_N tem estabilidade intermediária a essas duas. Nesse ambiente, os nanocones com vacâncias associadas à átomos de nitrogênio são mais estáveis do que aquele com vacâncias associadas à átomos de boro, como intuitivamente esperávamos.

Por outro lado, para um ambiente rico em nitrogênio, o nanocone Zig-CN perfeito, com energia de formação igual a 0,09 eV/átomo, apresentou-se mais estável do que aqueles com defeitos do tipo vacâncias em seus ápices. Essa estabilidade é seguida pelo cone com a monovacância de carbono $V_C^{(2)}$, com energia de formação igual a 0,12 eV/átomo. Os cones com os outros defeitos têm energias de formação por átomo muito próximas: 0,16, 0,17, 0,18, 0,19, 0,19 e 0,20 eV para V_{3C+N} , V_{C+2B+N} , $V_C^{(1)}$, V_N , V_{3N+B} e V_{2C+2N} , respectivamente. Agora, dois dos quatro cones com as multivacâncias apresentaram-se mais estáveis do que os cones com as monovacâncias $V_C^{(1)}$ e V_N . De um modo geral, o nanocone Zig-CN perfeito e aqueles com defeitos do tipo vacâncias são mais fáceis de serem sintetizados em ambientes ricos em N do que em ambientes ricos em B.

A Tabela 5.10 traz os resultados dos cálculos para a energia de formação das mono e multivacâncias no cone Zig-CN, onde o valor mais baixo encontrado novamente corresponde a uma monovacância de carbono ($V_C^{(2)}$), com energia de formação igual a 1,91 eV, que é, notoriamente, bem mais estável do que a monovacância $V_C^{(1)}$, com energia de formação igual a 4,60 eV, por motivos que se tornarão óbvios. A monovacância de nitrogênio, V_N , apresentou energia de formação igual a 5,14 eV, menor do que no cone Zig-CB e bastante próximo do valor encon-

Tabela 5.9 Energia de formação, por átomo, dos nanocônes Zig-CN perfeito, com monovacâncias ou multivacâncias.

Estrutura	E_{form} (eV/átomo)	
	$\frac{E_{form}}{n_N}$ (rico-B)	$\frac{E_{form}}{n_B}$ (rico-N)
Zig-CN	0,25	<u>0,09</u>
$V_C^{(1)}$	0,33	0,18
$V_C^{(2)}$	0,29	<u>0,12</u>
V_N	0,30	0,19
V_{3C+N}	0,28	0,16
V_{2C+2N}	0,26	0,20
V_{C+2B+N}	0,38	0,17
V_{3N+B}	0,25	0,19

trado para a formação da multivacância V_{2C+2N} (5,74 eV). A multivacância mais estável foi a V_{3C+N} , com energia de formação igual a 3,92 eV, menor do que a encontrada para as monovacâncias $V_C^{(1)}$ e V_N . Por outro lado, as multivacâncias V_{C+2B+N} e V_{3N+B} , ambas associadas à átomos de boro, apresentam-se altamente instáveis, com energias de formação iguais a 9,59 e 7,78 eV, respectivamente.

A Figura 5.7 mostra o defeito $V_C^{(1)}$ não-relaxado e relaxado no nanocône Zig-CN. Percebe-se que não houve recombinação de ligação entre os átomos bi-coordenados ao redor da vacância (N1, C2 e N3). Na verdade, os átomos de nitrogênio N1 e N3 agem repulsivamente, um em relação ao outro, impedindo a formação de um pentágono na rede, e estabilizando a uma distância de 2,62 Å, maior do que no defeito não-relaxado, 2,45 Å. De maneira análoga, os átomos C2 e N3 também relaxaram em posições afastadas no defeito otimizado (2,59 Å),

Tabela 5.10 Energias de formação das vacâncias no nanocône Zig-CN.

Estrutura	E_{vac} (eV)
$V_C^{(1)}$	4,60
$V_C^{(2)}$	1,92
V_N	5,14
V_{3C+N}	3,92
V_{2C+2N}	5,74
V_{C+2B+N}	9,59
V_{3N+B}	7,78

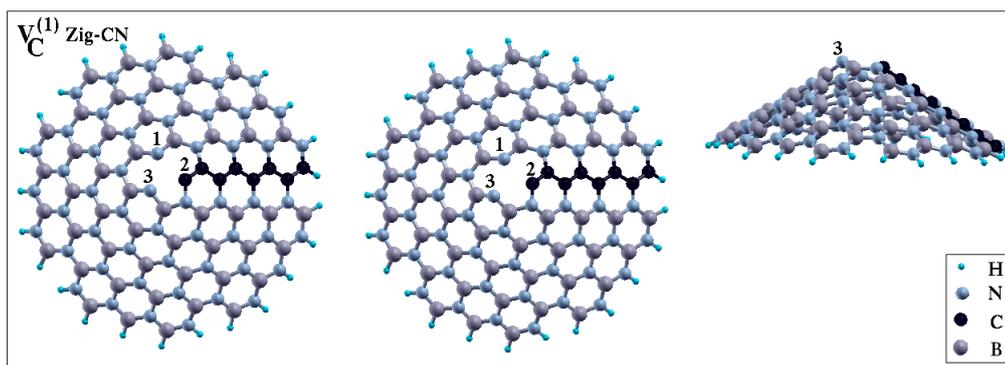


Figura 5.7 Estruturas não-relaxada e relaxada da vacância $V_C^{(1)}$ no cone Zig-CN. A relaxação estrutural evolui com o afastamento dos átomos bi-coordenados ao redor da vacância, N1, C2 e N3, de modo que o defeito otimizado não contém ligação recombinada ou anel pentagonal. O átomo N3 sai da superfície do cone por 0,21 Å.

Tabela 5.11 Distâncias D entre os primeiros vizinhos da monovacância de carbono, $V_C^{(1)}$, no pentágono do nanocone Zig-CN, antes e depois da relaxação do defeito.

$V_C^{(1)}$ Zig-CN	D (Å)	
Átomos	D_{antes}	D_{depois}
N1-C2	2,46	2,48
N1-N3	2,45	2,62
C2-N3	2,30	2,59

como mostra a Tabela 5.11. Com isso, o átomo N3 sai da superfície do cone por 0,21 Å. Os átomos N1 e C2 praticamente mantiveram-se a mesma distância com respeito ao defeito não-otimizado. Isso resulta numa redução na energia total do sistema de menos de 0.70 eV. Esse é um bom contraste com a monovacância V_B no cone Zig-CB, onde os átomos das terminações da borda também são dois átomos de nitrogênio e um átomo de carbono, e onde uma ligação N-C foi formada ao redor da vacância (ver Figura 5.1). Mas, no defeito não-relaxado no Zig-CB, o átomo de carbono, bi-coordenado, está ligado a outro átomo de carbono e a um átomo de boro e, no Zig-CN, o átomo de carbono C2 está ligado a outro átomo de carbono e a um átomo de nitrogênio. Parece, então, que a ligação C-N (1,38 Å ao redor do defeito otimizado), mais curta do que a ligação C-B (1,57 Å ao redor do defeito otimizado), não permite uma relaxação estrutural que inclua a recombinação de átomos no ápice do cone Zig-CN.

Por outro lado, na monovacância $V_C^{(2)}$, um átomo de carbono abandona a estrutura em outro sítio do pentágono, deixando dois átomos de carbono (C1 e C2) e um átomo de nitrogênio (N3) bi-coordenados, ao redor da vacância (ver Figura 5.8). Os dois átomos de carbono aproximam-se a uma distância de 1,47 Å, fazendo uma forte ligação química C-C, no ápice do cone, como mostra a Tabela 5.12, o que reduz a energia total do sistema por ≈ 3.90 eV. O átomo de nitrogênio N3 afasta-se significativamente dos átomos C1 e C2, saindo 0,19 Å da superfície

do cone.

Na monovacância V_N , o átomo de nitrogênio abandona o pentágono do cone Zig-CN, deixando dois átomos de boro (B1 e B2) e um átomo de carbono (C3) com ligações pendentes, como mostra a Figura 5.9. A reconstrução local acontece com a formação da ligação B1-B2, de comprimento 1,74 Å, na lateral do pentágono (ver Tabela 5.13). Devemos perceber que os três átomos bi-coordenados, ao redor da vacância, estão fazendo fortes ligações B-N ou C-C com seus vizinhos, tratando-se de ligações curtas. Uma ligação C-B, de comprimento 1,66 Å, nas vacâncias reconstruídas no cone Zig-CB, e 1,57 Å, na região do APB, demandaria uma relaxação estrutural bastante significativa para formar uma ligação química que não é tão energeticamente favorável quanto uma ligação C-C, por exemplo, formada na monovacância $V_C^{(2)}$ no cone Zig-CN, em circunstâncias parecidas. Sendo assim, a ligação B-B, maior que uma ligação C-B, minimiza o número de ligações pendentes da estrutura. Estudos teóricos *DFT* mostraram que o custo de energia de duas ligações pendentes é maior do que o custo associado com uma ligação homopolar [44]. O átomo C3 afasta-se dos átomos B1 e B2, saindo 0,14 Å do plano do cone.

Partiremos agora para a análise das geometrias atômicas das tetra-vacâncias no cone Zig-CN. Em V_{3C+N} , três átomos de carbono e um átomo de nitrogênio abandonam o ápice do cone Zig-CN, deixando com ligações pendentes dois átomos de boro (B1 e B6), três átomos de nitrogênio (N2, N3 e N4) e um átomo de carbono (C5), como mostra a Figura 5.10. A reconstrução local da rede está associada com a formação das ligações B1-B6, N2-N3 e N4-C5, de comprimentos 1,69, 1,44 e 1,47 Å (ver Tabela 5.14), respectivamente, de maneira que, na estrutura otimizada, todos os átomos encontram-se tri-coordenados. O tamanho da ligação B-B formada nessa multivacância é levemente menor do que aqueles encontrados nos defeitos otimizados V_{C+B+2N} e V_{3C+B} , no cone Zig-CB, e V_N , no cone Zig-CN. A diferença entre a energia total do sistema não-relaxado e do sistema relaxado é de ≈ 8.32 eV.

Por outro lado, no caso de V_{2C+2N} , a reconstrução local está associada à formação de duas ligações B-B (B2-B3 e B4-B5) e uma ligação C-N (N1-C6), devido à configuração altamente instável com seis átomos bi-coordenados no defeito não-otimizado, como mostra a Figura 5.11. Em relação às duas ligações B-B, a Tabela 5.15 mostra que uma é mais curta do que a outra (1,73 e 1,79 Å), enquanto que a ligação N-C tem comprimento 1,43 Å, sendo mais curta do que em V_{3C+N} . Novamente, as tetra-vacâncias otimizadas dispõem de três pentágonos e um anel octogonal em seus ápices.

Na vacância V_{C+2B+N} , um átomo de carbono (C1) e cinco átomos de nitrogênio (N2, N3, N4, N5 e N6) terminam a borda da vacância, como mostra a Figura 5.12. A relaxação do defeito inicia com a formação de uma ligação C-N, dada pela aproximação dos átomos C1 e N6, segue com a formação da ligação N4-N5 e estabiliza com duas ligações pendentes na estrutura, visto que os átomos de nitrogênio N2 e N3 aproximam-se por uma distância de 2,11 Å, que

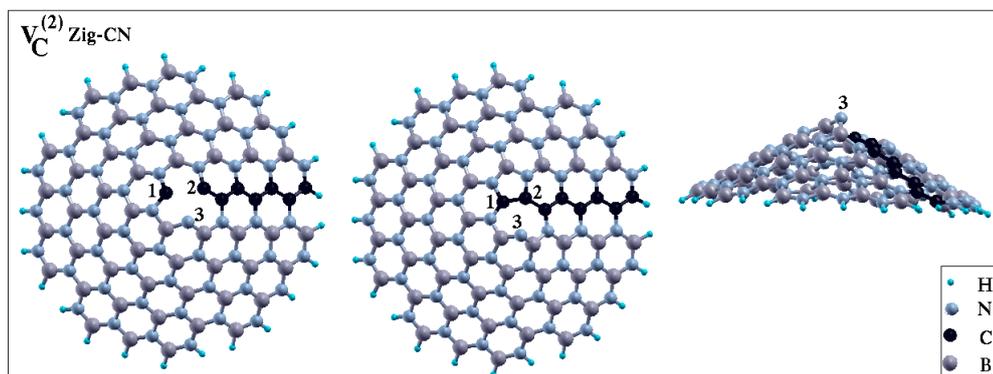


Figura 5.8 Estruturas não-relaxada e relaxada da monovacância $V_C^{(2)}$, no ápice do cone Zig-CN. A relaxação estrutural evolui com a aproximação dos átomos de carbono C1 e C2, bi-coordenados no defeito não-otimizado. A ligação química C-C, formada entre esses átomos, tem comprimento 1,47 Å. O átomo de nitrogênio afasta-se dos outros dois átomos ao redor da vacância, saindo 0,19 Å do plano do cone.

Tabela 5.12 Distâncias D entre os primeiros vizinhos da monovacância de carbono, $V_C^{(2)}$, no pentágono do nanocone Zig-CN, antes e depois da relaxação do defeito.

$V_C^{(2)}$ Zig-CN	D (Å)	
Átomos	D_{antes}	D_{depois}
C1-C2	2,47	1,47
C1-N3	2,29	2,72
C2-N3	2,48	2,85

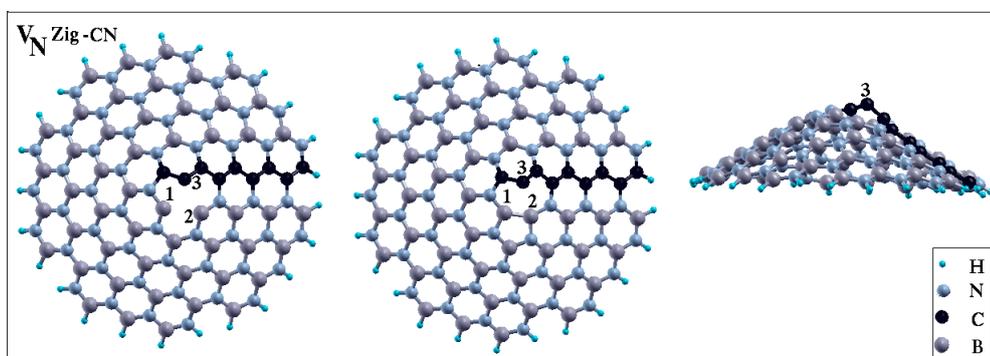


Figura 5.9 Estruturas não-relaxada e relaxada da monovacância V_N no nanocone Zig-CN. A reconstrução local da rede acontece com a formação de uma ligação química B1-B2, na lateral do pentágono. O átomo de carbono C3 afasta-se dos átomos B1 e B2, saindo 0,14 Å do plano do cone.

Tabela 5.13 Distâncias D entre os primeiros vizinhos da monovacância de nitrogênio V_N , no pentágono do nanocone Zig-CN, antes e depois da relaxação do defeito.

V_N Zig-CN	D (Å)	
Átomos	D_{antes}	D_{depois}
B1-B2	2,47	1,74
B1-C3	2,27	2,42
B2-C3	2,45	2,55

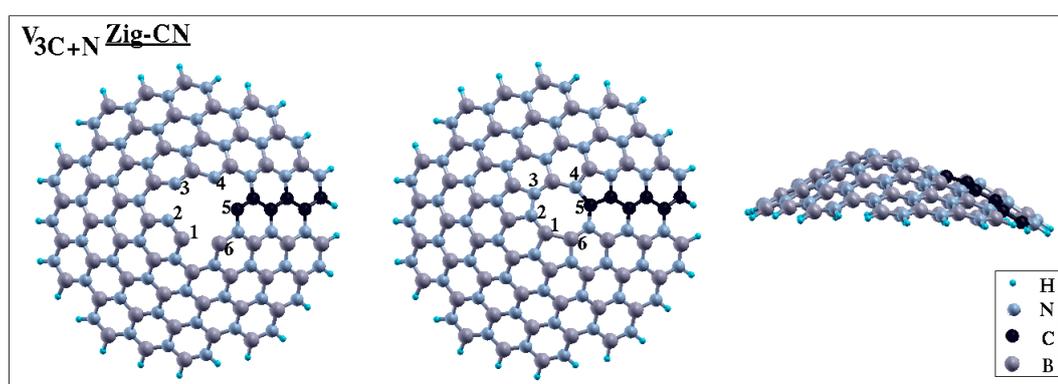


Figura 5.10 Estruturas não-relaxada e relaxada da tetra-vacância V_{3C+N} no ápice do cone Zig-CN. Três átomos de carbono e um átomo de nitrogênio abandonam o ápice do cone Zig-CN, deixando com ligações pendentes dois átomos de boro (B1 e B6), três átomos de nitrogênio (N2, N3 e N4) e um átomo de carbono (C5). A reconstrução local da rede está associada com a formação das ligações B1-B6, N2-N3 e N4-C5. A tetra-vacância otimizada dispõe de três pentágonos e um anel octagonal em seu ápice.

Tabela 5.14 Distâncias D entre os primeiros vizinhos da multivacância V_{3C+N} , no ápice do nanocone Zig-CN, antes e depois da relaxação do defeito.

V_{3C+N} Zig-CN	D (Å)	
Átomos	D_{antes}	D_{depois}
B1-N2	1,45	1,42
B1-C5	4,14	3,50
B1-B6	2,47	1,69
N2-N3	2,45	1,44
N3-N4	2,55	2,68
N3-B6	4,69	3,66
N4-C5	2,48	1,47
C5-B6	2,49	2,54

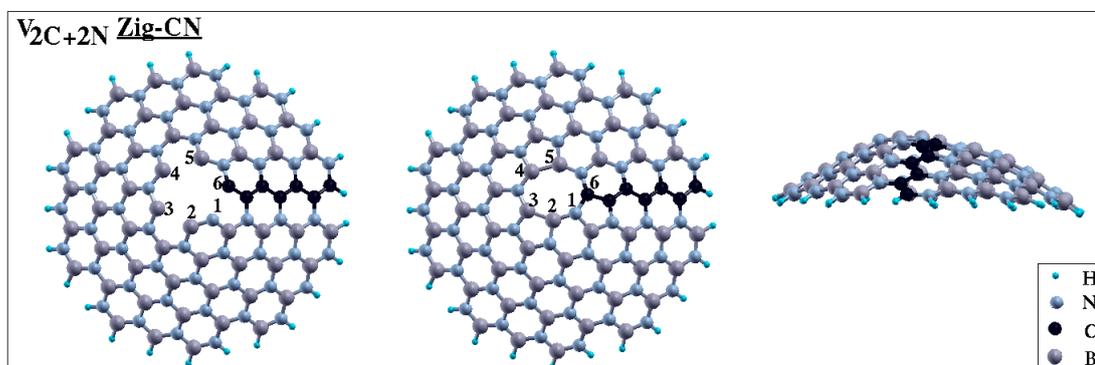


Figura 5.11 Estruturas não-relaxada e relaxada da tetra-vacância V_{2C+2N} no ápice do cone Zig-CN. Dois átomos de carbono e dois átomos de nitrogênio abandonam o ápice do cone Zig-CN, deixando com ligações pendentes quatro átomos de boro (B2, B3, B4 e B5), um átomo de nitrogênio (N1) e um átomo de carbono (C6). A reconstrução local da rede está associada com a formação das ligações B2-B3, B4-B5 e N1-C6. A tetra-vacância otimizada dispõe de três pentágonos e um anel octagonal em seu ápice.

Tabela 5.15 Distâncias D entre os primeiros vizinhos da multivacância V_{2C+2N} , no ápice do nanocone Zig-CN, antes e depois da relaxação do defeito.

V_{2C+2N} Zig-CN	D (Å)	
	D_{antes}	D_{depois}
Átomos		
N1-B2	1,44	1,45
N1-B5	4,14	3,27
N1-C6	2,47	1,43
B2-B3	2,48	1,73
B3-B4	2,49	2,48
B3-C6	4,69	3,89
B4-B5	2,52	1,79
B5-C6	2,50	2,59

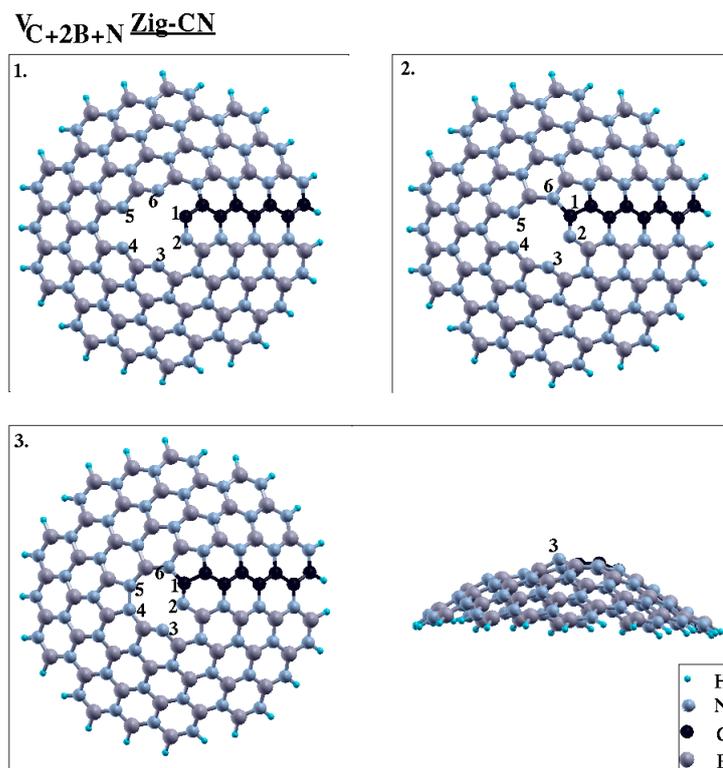


Figura 5.12 Evolução da relaxação estrutural da multivacância V_{C+2B+N} no cone Zig-CN. Um átomo de carbono (C1) e cinco átomos de nitrogênio (N2, N3, N4 e N5) terminam a borda da vacância, como mostra a Figura 5.12. A relaxação do defeito inicia com a formação de uma ligação C-N, dada pela aproximação dos átomos C1 e N6, segue com a formação da ligação N4-N5 e estabiliza com os átomos N2 e N3 separados por 2,11 Å. O átomo N3 sofre uma distorção de 0,15 Å para fora do plano do cone e a estrutura otimizada inclui dois anéis pentagonais e um undecágono.

Tabela 5.16 Distâncias D entre os primeiros vizinhos da multivacância V_{C+2B+N} , no ápice do nanocone Zig-CN, antes e depois da relaxação do defeito.

V_{C+2B+N} Zig-CN	D (Å)	
	D_{antes}	D_{depois}
Átomos		
C1-N2	1,42	1,32
C1-N5	4,16	3,45
C1-N6	2,46	1,43
N2-N3	2,53	2,11
N3-N4	2,55	2,63
N3-N6	4,75	3,97
N4-N5	2,55	1,50
N5-N6	2,53	2,69

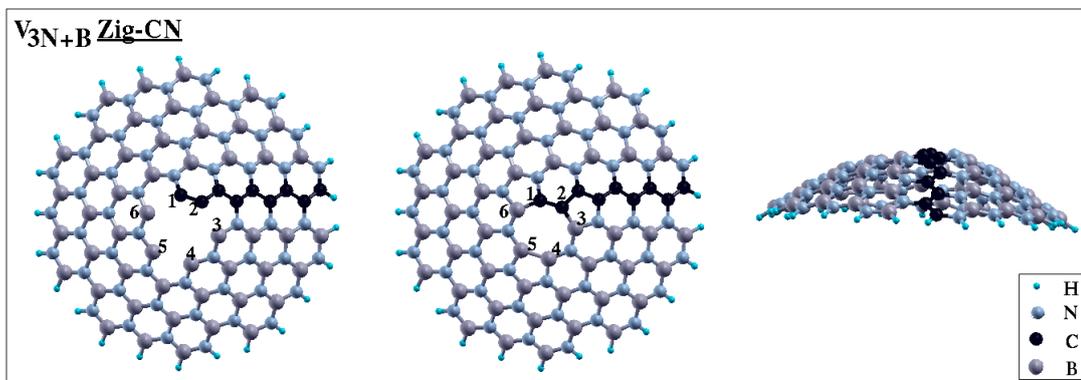


Figura 5.13 Estruturas não-relaxada e relaxada da multivacância V_{3N+B} no cone Zig-CN. Três átomos de nitrogênio e um átomo de boro abandonam o ápice do cone Zig-CN, deixando dois átomos de carbono (C1 e C2) e quatro átomos de boro (B3, B4, B5 e B6) bi-coordenados. No defeito relaxado, duas ligações C-B (C1-B6 e C2-B3) e uma ligação B-B (B4-B5) são formadas no ápice do cone Zig-CN, incluindo três anéis pentagonais e um anel octagonal na estrutura.

Tabela 5.17 Distâncias D entre os primeiros vizinhos da multivacância V_{3N+B} , no ápice do nanocone Zig-CN, antes e depois da relaxação do defeito.

V_{3N+B} Zig-CN	D (Å)	
	D_{antes}	D_{depois}
Átomos		
C1-C2	1,39	1,42
C1-B5	4,14	3,39
C1-B6	2,47	1,58
C2-B3	2,45	1,58
B3-B4	2,52	2,55
B3-B6	4,69	3,80
B4-B5	2,52	1,80
B5-B6	2,53	2,56

parece ser muito grande para formar uma ligação química N-N. Uma explicação cabível para a geometria atômica dessa multivacância pode ser, novamente, o fato das ligações N-N e C-N serem relativamente curtas. Em V_{3B+N} no cone Zig-CB, uma ligação N-N e duas ligações C-N foram formadas, no defeito otimizado, em circunstâncias parecidas. Porém, uma considerável relaxação da rede é compensada pela formação de uma ligação C-N, que é mais favorável energeticamente do que uma ligação N-N [72]. Ademais, o átomo N3 sofre uma distorção de 0,15 Å para fora do plano do cone e os comprimentos das ligações C1-N6 e N4-N5 são 1,43 e 1,50 Å, respectivamente, como mostra a Tabela 5.16. A estrutura otimizada inclui dois anéis pentagonais e um undecágono. Por outro lado, na tetra-vacância V_{3N+B} relaxada no cone Zig-CN, duas ligações C-B (C1-B6 e C2-B3) e uma ligação B-B (B4-B5) são formadas na rede, como mostra a Figura 5.13. Como sabido, tanto uma ligação C-B é maior do que uma ligação C-N, como uma ligação B-B é maior do que uma ligação N-N. Aqui, as duas ligações C-B têm mesmo tamanho (1,58 Å) e a ligação B-B tem o tamanho típico de 1,80 Å, como mostra a Tabela 5.17. Sendo assim, todos os átomos da rede dessa vacância estabilizam tri-coordenados.

5.0.3.3 Nanocone Quadr.BN

Uma vez discutido a estabilidade e a geometria atômica dos cones Zig-CB e Zig-CN, passaremos agora para a análise dos cones Quadr.BN com monovacâncias, apresentados no capítulo 3. A Tabela 5.18 mostra os resultados para os cálculos da energia de formação por átomo nesses cones. O cone estequiométrico Quadr.BN, perfeito, apresenta energia de formação igual a 0,15 eV/átomo, independentemente do ambiente químico. Essa energia por átomo é menor do que aquela nos cones com vacâncias, mostrando a maior estabilidade da estrutura perfeita, com ausência de ligações pendentes. Os valores sublinhados estão relacionados aos cones mais estáveis, e assim, imediatamente percebe-se que aqueles com monovacâncias de boro e de nitrogênio sobre sítios do quadrado são mais factíveis do que aqueles com esses defeitos fora desses sítios.

A estabilidade de $V_B^{(q)}$ e de $V_N^{(q)}$ depende fortemente do ambiente químico. Para um ambiente rico em boro, o cone com $V_N^{(q)}$ é mais estável do que o cone com $V_B^{(q)}$ e o oposto acontece para um ambiente rico em nitrogênio, como em monovacâncias em nanotubos de BN [80]. O cone com $V_B^{(q)}$ tem energia de formação igual a 0,25 eV/átomo, num ambiente rico em boro, e 0,19 eV/átomo, num ambiente rico em nitrogênio. Por outro lado, o cone com $V_N^{(q)}$ tem energia de formação igual a 0,20 eV/átomo, num ambiente rico em boro, e 0,26 eV/átomo, num ambiente rico em nitrogênio.

Em relação às monovacâncias triangulares, num ambiente rico em boro, o cone com uma monovacância de nitrogênio é bem mais estável do que o cone com uma monovacância de boro,

independentemente da localização do defeito (fora do quadrado), por uma diferença de energia por átomo igual a 0,12 e 0,10 eV para a monovacância nas partes superior e inferior do cone, respectivamente. Mas, para um ambiente rico em nitrogênio, os cones com as monovacâncias $V_B^{(T)}$, $V_N^{(T)}$, $V_B^{(ext)}$ e $V_N^{(ext)}$ apresentaram estabilidade similar, todos com energia de formação igual a 0,29 eV/átomo. Na verdade, a monovacância de boro apresentou-se energeticamente desfavorável num sítio fora do quadrado, independentemente do ambiente químico no qual a estrutura é crescida.

Resumindo, o cone com uma monovacância de boro sobre o quadrado, num ambiente rico em N, foi o mais estável dentre aqueles com defeitos estudados. Essa estabilidade é seguida pelo cone com a monovacância de nitrogênio sobre o quadrado, num ambiente rico em boro. De um modo geral, as monovacâncias de boro ou de nitrogênio, fora do quadrado, são indiferentes à localização do defeito, ou seja, a estabilidade de uma monovacância triangular, quer de boro quer de nitrogênio, muda pouco se o defeito está localizado na parte superior do nanocône ou próximo aos átomos de hidrogênio.

A Tabela 5.19 traz os resultados para o cálculo do custo energético para a formação dessas monovacâncias no cone Quadr.BN e podemos concluir que os menores valores encontrados correspondem às monovacâncias de boro e de nitrogênio sobre o quadrado, com energias de formação iguais a 4,66 e 5,18 eV, respectivamente, mostrando que tais átomos devem ser mais facilmente ejetados do quadrado do que de qualquer outra região do cone, tendo uma probabilidade maior de um átomo de B ser removido do que um átomo de N.

Para os defeitos no “corpo” do cone, o comportamento é inverso, visto que as monovacâncias de nitrogênio foram encontradas serem bem mais estáveis do que as monovacâncias de boro, por uma diferença maior que 2,00 eV. Encontramos também que a monovacância de nitrogênio é levemente mais estável na parte superior do cone do que na parte inferior, enquanto que uma monovacância de boro deve ser mais facilmente formada na extremidade inferior do cone do que na parte superior.

As monovacâncias de boro e de nitrogênio sobre o quadrado do cone Quadr.BN, $V_B^{(q)}$ e $V_N^{(q)}$, introduzem deformações significativas na rede do nanocône, onde as reconstruções locais estão associadas à formação de uma ligação N-N ou B-B, entre dois dos três átomos com ligações pendentes ao redor do defeito não-relaxado (*db's*), como mostra as Figuras 5.14, para $V_B^{(q)}$, e 5.15, para $V_N^{(q)}$. No primeiro, a relaxação atômica reduziu a energia total por ≈ 3.20 eV enquanto que no segundo essa redução foi de ≈ 1.70 eV.

Em relação à $V_B^{(q)}$, as distâncias iniciais entre os átomos de nitrogênio são 2,58, 2,56 e 2,25 Å, como mostra a Tabela 5.20, e passaram a ser 3,03, 1,44 e 2,46 Å, no defeito otimizado, respectivamente, onde vemos que a ligação N-N formada tem comprimento 1,44 Å, dentro do intervalo de 1,44 a 1,50 Å, encontrado para as ligações N-N reconstruídas nos cones Zig-CB e Zig-CN, e mais curta do que as ligações N-N reconstruídas ao redor de uma V_B nos tubos de BN

(10,0) e (8,0), 1.47 e 1.49 Å, respectivamente [5, 105].

No defeito $V_N^{(q)}$, no cone Quadr.BN, houve reconstrução local de uma ligação B-B de comprimento igual a 1,79 Å, como mostra a Tabela 5.21, dentro do intervalo de 1,69 a 1,91 Å, encontrado para as ligações B-B reconstruídas ao redor das mono e multivacâncias nos ápices dos cones Zig-CB e Zig-CN. Num nanotubo de BN (10,0), esse comprimento é de 1,82 Å, e num tubo (8,0), 1,80 Å.

Em ambos defeitos, apesar da distância reduzida entre os dois átomos *db*'s do quadrado, a ligação reconstruída acontece na lateral do quadrado, evitando a parte mais aguda do ápice. As geometrias atômicas dos ápices dos cones otimizados incluem um pentágono e um heptágono. Os átomos N2 e B2, mostrados nas Figuras 5.14 e 5.15, respectivamente, movem-se ambos 0,22 Å, com respeito ao defeito não-relaxado, para fora da superfície do cone, afastando-se dos outros átomos ao redor da vacância. Estudos *DFT* acerca de nanotubos de BN mostraram que, em ambos os defeitos (V_B e V_N), o átomo bi-coordenado move-se para fora da superfície do tubo, sendo que esse distanciamento é maior numa V_B do que numa V_N [80, 105].

Tabela 5.18 Energia de formação, por átomo, dos nanocones Quadr.BN com monovacâncias de boro e de nitrogênio.

Nanocone	E_{form} (eV/átomo)	
Quadr.BN	0,15	
	$\frac{E_{form}}{n_N}$ (rico-B)	$\frac{E_{form}}{n_B}$ (rico-N)
$V_B^{(q)}$	0,25	0,19
$V_N^{(q)}$	0,20	0,26
$V_B^{(T)}$	0,35	0,29
$V_N^{(T)}$	0,23	0,29
$V_B^{(ext)}$	0,34	0,29
$V_N^{(ext)}$	0,24	0,29

Tabela 5.19 Energia de formação das monovacâncias de boro e nitrogênio no nanocone Quadr.BN.

Estrutura	E_{vac} (eV)
$V_B^{(q)}$	4,66
$V_N^{(q)}$	5,18
$V_B^{(T)}$	9,29
$V_N^{(T)}$	6,46
$V_B^{(ext)}$	9,05
$V_N^{(ext)}$	6,77

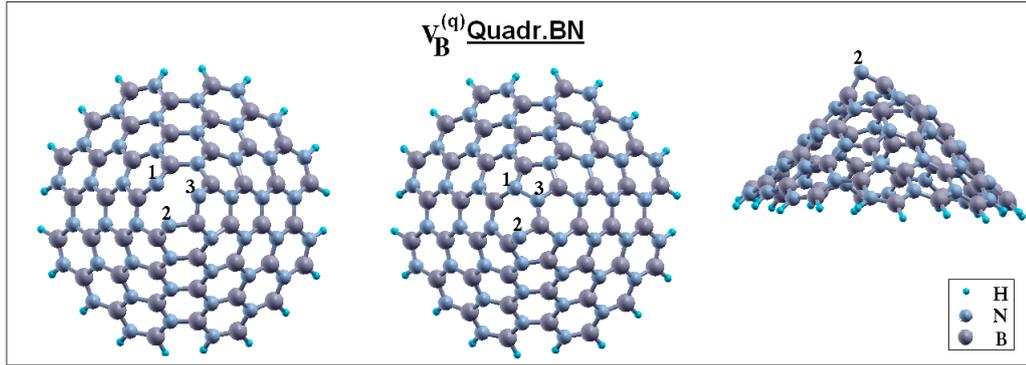


Figura 5.14 Estruturas não-relaxada e relaxada do defeito $V_B^{(q)}$ no nanocone Quadr.BN. A reconstrução local acontece com a formação de uma ligação N-N, de comprimento 1,44 Å, entre dois dos três átomos com ligações pendentes ao redor da vacância não-otimizada, inserindo um pentágono e um heptágono na rede do cone.

É importante salientar que há um notável contraste entre a reconstrução local de monovacâncias de boro e de nitrogênio em estruturas planas e em estruturas curvas de BN. Em nanocones de BN, a reconstrução local ocorre devido a deformação na rede induzida pela curvatura, uma vez que em camadas e em nanofitas de BN, ligações reconstruídas não foram observadas. Na verdade, nessas últimas, para o caso de uma V_B , os átomos de nitrogênio afastam-se entre si, e para uma V_N , os átomos de boro aproximam-se levemente entre si, com distâncias menores do que aquelas na rede perfeita, resultando em interações fracas no local da vacância [76, 108, 4, 107, 79].

Agora, trataremos das vacâncias triangulares de boro e de nitrogênio na região superior do cone Quadr.BN, $V_B^{(T)}$ e $V_N^{(T)}$. No caso do defeito $V_B^{(T)}$ não-relaxado, os três átomos de nitrogênio são distantes um do outro por 2,50, 2,54 e 2,50 Å, formando um triângulo isósceles. A otimização estrutural evolui com o afastamento desses átomos primeiros vizinhos da vacância, que estabilizam distanciados por 2,62, 2,72 e 2,62 Å (similar ao defeito no h-BN planar). Esses valores parecem muito grandes para resultarem em ligações químicas, provavelmente levando a uma ligação pendente em cada átomo de nitrogênio. Por outro lado, no defeito $V_N^{(T)}$, dois dos três átomos de boro ao redor da vacância, distanciados inicialmente por 2,48 Å, aproximaram-se o suficiente (1,88 Å) para formarem uma ligação química B-B, como mostra a Tabela 5.22, mais forte do que as interações fracas entre os átomos de boro, próximos um do outro por \approx 2,06 Å, numa monovacância relaxada de nitrogênio numa monocamada de BN [76]. A ligação B-B associada ao pentágono no defeito $V_N^{(T)}$ é maior do que aquela associada ao defeito $V_N^{(q)}$, ambos no cone Quadr.BN. No ápice desse cone, surgem um anel pentagonal e um nonágono, como mostra a Figura 5.16. Em ambos os defeitos ($V_B^{(T)}$ e $V_N^{(T)}$), nenhum átomo *db* afastou-se da superfície do cone com respeito ao defeito não-otimizado.

Finalmente, analisaremos agora as geometrias atômicas das monovacâncias de boro e de nitrogênio na região próxima aos átomos de hidrogênio, $V_B^{(ext)}$ e $V_N^{(ext)}$. Em relação à primeira,

Tabela 5.20 Distâncias D entre os primeiros vizinhos da monovacância de boro no quadrado do nanocone Quadr.BN, $V_B^{(q)}$, antes e depois da relaxação do defeito.

$V_B^{(q)}$ Quadr.BN	D (Å)	
Átomos	D_{antes}	D_{depois}
N1-N2	2,58	3,03
N1-N3	2,56	1,44
N2-N3	2,25	2,46

os três átomos de nitrogênio ao redor do defeito não-relaxado, distanciados entre si por 2,53, 2,53 e 2,51 Å, afastam-se durante a relaxação estrutural e estabilizam separados pelas distâncias: 2,85, 2,88 e 2,90 Å, que parecem ser realmente grandes para resultarem em ligações químicas do tipo N-N. A diferença entre a energia total do sistema não-relaxado e do sistema relaxado é menor do que 1.0 eV. Isso é semelhante ao ocorrido para essa monovacância triangular localizada na parte superior do cone Quadr.BN, e assim, semelhante também ao que acontece em monocamadas de BN. Por outro lado, contrasta com a reconstrução local, associada com a formação de uma ligação N-N, do defeito $V_B^{(q)}$. Já no defeito $V_N^{(ext)}$, os átomos de boro, distantes entre si por 2,52, 2,51 e 2,52 Å, no defeito não-relaxado, estabilizam separados pelas distâncias 1,92, 2,48 e 1,97 Å, respectivamente, como mostra a Tabela 5.23, provavelmente resultando em ligações B-B mais fracas. Isso abaixa por ≈ 1.75 eV a energia total do sistema. Azevedo *et al* mostraram que, para uma monocamada perfeita de nitreto de boro, no caso do defeito V_B , os valores das distâncias N-N para os três átomos primeiros vizinhos da vacância são 2,64, 2,65 e 2,70 Å, maiores do que as correspondentes na rede perfeita, enquanto que para o caso de uma V_N , os três átomos de boro primeiros vizinhos da monovacância são distantes entre si por 2,06, 2,10 e 2,10 Å; mais próximos do que na monocamada perfeita (2,52 Å). Devemos perceber que as distâncias B-B e N-N nessa região do cone sem defeito assemelham-se aquelas na monocamada de nitreto de boro perfeita. Comparando o defeito V_B relaxado no h-BN planar e no cone, pode-se constatar que os átomos repulsaram-se mais no cone do que no plano. Já para o defeito V_N , enquanto que no plano acontece uma aproximação mútua entre os três átomos de boro, no cone, dois dos três átomos aproximam-se mutuamente do terceiro átomo mas não aproximam-se significativamente entre eles, distorcendo bastante a rede ao redor da vacância, como mostra a Figura 5.17, onde os átomos marcados sobressaem da plano do cone.

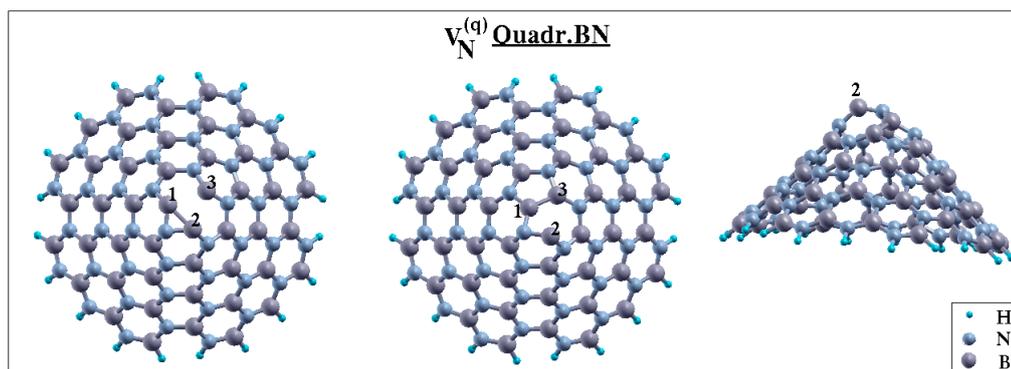


Figura 5.15 Estruturas não-relaxada e relaxada do defeito $V_N^{(q)}$ no nanocone Quadr.BN. A reconstrução local acontece com a formação de uma ligação B-B, de comprimento 1,79 Å, entre dois dos três átomos com ligações pendentes ao redor da vacância não-otimizada, inserindo um pentágono e um heptágono na rede do cone.

Tabela 5.21 Distâncias D entre os primeiros vizinhos da monovacância de nitrogênio no quadrado do nanocone Quadr.BN, $V_N^{(q)}$, antes e depois da relaxação do defeito.

$V_N^{(q)}$ Quadr.BN	D (Å)	
	D_{antes}	D_{depois}
Átomos		
B1-B2	1,87	2,02
B1-B3	2,39	1,79
B2-B3	2,39	2,60

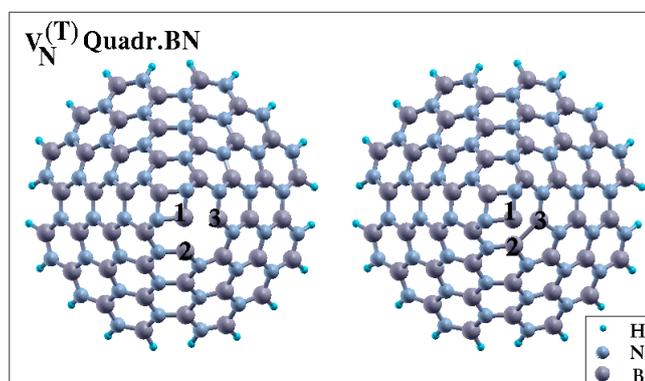


Figura 5.16 Estruturas não-relaxada e relaxada do defeito $V_N^{(T)}$ no nanocone Quadr.BN. A deformação da rede é caracterizada pela formação de uma ligação química B-B, de comprimento 1,88 Å, entre dois dos três átomos $db's$ ao redor da vacância não-otimizada.

Tabela 5.22 Distâncias D entre os primeiros vizinhos da monovacância triangular de nitrogênio na parte superior do nanocone Quadr.BN, $V_N^{(T)}$, antes e depois da relaxação do defeito.

$V_N^{(T)}$ Quadr.BN	D (Å)	
Átomos	D_{antes}	D_{depois}
B1-B2	2,45	2,43
B1-B3	2,45	2,43
B2-B3	2,48	1,88

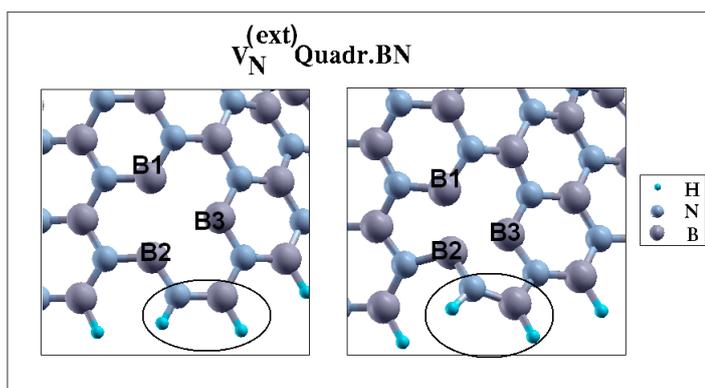


Figura 5.17 Ampliações das estruturas não-relaxada (a esquerda) e relaxada (a direita) do defeito $V_N^{(ext)}$ no nanocone Quadr.BN. Durante a relaxação estrutural do defeito, dois dos três átomos de boro (B1 e B3) aproximam-se mutuamente do terceiro átomo (B2) mas não aproximam-se significativamente entre si, distorcendo bastante a rede ao redor da vacância. Os átomos marcados sobressaem do plano do cone, como resultado da relaxação estrutural.

Tabela 5.23 Distâncias D entre os primeiros vizinhos da monovacância triangular de nitrogênio na parte inferior do cone Quadr.BN, $V_N^{(ext)}$, antes e depois da relaxação do defeito.

$V_N^{(ext)}$ Quadr.BN	D (Å)	
Átomos	D_{antes}	D_{depois}
B1-B2	2,52	1,92
B1-B3	2,51	2,48
B2-B3	2,52	1,97

5.0.4 Propriedades Eletrônicas de Defeitos do Tipo Vacâncias em Nanocones de Nitreto de Boro

Estudos teóricos sobre monovacâncias de nitrogênio e boro em folhas gráficas de BN revelam que a primeira leva a um elétron não-emparelhado no sistema, com $spin\ S = \frac{1}{2}$, enquanto que a segunda leva a uma polarização com um novo momento magnético de $3,0\ \mu_B$, visto que na estrutura de bandas do h-BN perfeito não há polarização de $spin$ [76, 109, 107]. Pesquisadores explicam que a remoção do nitrogênio atua como uma vacância tipo-n enquanto que o átomo de boro perdido forma uma vacância tipo-p [107]. Essa última apresenta ainda um comportamento semi-metálico.

Vacâncias únicas introduzem estados adicionais parcialmente ocupados no gap de *SWNTs* de BN, com valor de $\approx 4,7$ eV, originalmente [5]. Além disso, a principal diferença em estados de vacância entre o tubo e o h-BN planar encontra-se no nível de vacância do boro, no topo da banda de valência: o estado duplamente degenerado do plano perde essa degenerescência no tubo devido à quebra de simetria relacionada à reconstrução da ligação N-N. As estruturas eletrônicas de divacâncias e de defeitos estendidos foram encontradas serem semelhantes, sem estados semi-cheios disponíveis na região do gap e com um nível de defeito vazio devido às ligações homopolares B-B e N-N.

Gonçalves *et al* encontraram que as estruturas eletrônicas de nanocones de BN com ângulos de disclinação de 120 e de 240 graus são fortemente alteradas pela dopagem de carbono [110]. Quando um átomo de boro é substituído por carbono, estados doadores surgem perto do fundo da banda de condução. Por outro lado, quando um átomo de nitrogênio é substituído por carbono, estados aceitadores surgem perto do topo da banda de valência. Ambos defeitos induzem um elétron desemparelhado no sistema, provocando o aparecimento de um momento magnético total com valor de $1,0\ \mu_B$, e todos os estados eletrônicos que surgem na região do gap estão fortemente localizados na impureza de carbono e correspondem ao orbital p_z .

A compreensão das propriedades eletrônicas de defeitos é essencial para o conhecimento do potencial de aplicação tecnológico de nanoestruturas e, como para sistemas baseados em carbono, sabemos que sistemas de BN também não estão livres de defeitos. Apesar disso, até agora, somente poucos estudos teóricos concentram-se na estrutura eletrônica e propriedades magnéticas de defeitos em sistemas de nitreto de boro. Nesse sentido, relatamos nessa seção nossos resultados sobre propriedades eletrônicas e magnéticas de mono e multivacâncias em nanocones de BN com disclinação de 60 e 120 graus. O estudo das densidades de estados e das densidades de estados projetadas (*PDOS*, do inglês *Projected Density Of States*) permitirá entender a relação entre as propriedades estruturais e eletrônicas desses sistemas.

5.0.4.1 Nanocone Zig-CB

Iniciaremos essa seção apresentando as características eletrônicas do nanocone Zig-CB puro, que será tomado como referência para a investigação das alterações causadas pela ausência dos átomos na estrutura. Para tal, mostramos, na Figura 5.18, a *DOS* e a *PDOS* desse cone, que revelam um caráter semicondutor, com um *gap* de energia entre o *HOMO* e o *LUMO* de $\approx 0,57$ eV, como mostra a Tabela 5.24. Aqui, é bom chamar a atenção para a redução notável do *gap* em relação ao cone com um *APB* original ($\approx 2,40$ eV), ou seja, sem a incorporação dos átomos de carbono, e uma redução ainda mais acentuada em relação à folha planar de BN, com um *gap* de $\approx 4,60$ eV [34]. A saber, a tendência geral é que a incorporação de ligações C-C em um nanocone de BN induza a redução do *gap* de energia, independentemente do ângulo de disclinação [35]. A *DOS* mostra que há uma separação de *spin* sobre a energia de Fermi, levando a um elétron desemparelhado no sistema. A densidade de carga eletrônica dos estados do *gap*, que coincide com a polarização de *spin* líquida, é também mostrada nessa Figura (embaixo), onde vemos que os estados estão predominantemente localizados nos estados π do carbono. Da *PDOS*, percebe-se que estados na banda de valência estão associados principalmente à átomos de nitrogênio enquanto que estados da banda de condução estão principalmente associados à átomos de boro, o que é essencialmente atribuído à natureza iônica da ligação B-N [29].

Em seguida, trazemos, na Figura 5.19, as *DOS's* dos nanocones Zig-CB com monovacâncias em comparação com a *DOS* do cone perfeito. É perceptível que as monovacâncias de boro e de carbono, em sítios diferentes do pentágono, não alteraram de maneira significativa a *DOS* do cone perfeito, apenas reduzindo levemente o *gap* de energia entre o *HOMO* e o *LUMO*, como mostra a Tabela 5.24. Distintamente, a monovacância de nitrogênio abriu o *gap* da estrutura, resultando em 1,10 eV. Além disso, a *DOS* na banda de valência mostra uma redução,

Tabela 5.24 *Gap* de energia entre o *HOMO* e o *LUMO* nos nanocones Zig-CB puro e com vacâncias.

Estrutura	<i>Gap</i> (eV)
Zig-CB puro	0,57
V_B	0,52
$V_C^{(1)}$	0,48
$V_C^{(2)}$	0,49
V_N	1,10
V_{3C+B}	1,52
V_{3B+N}	0,50
V_{C+B+2N}	1,28

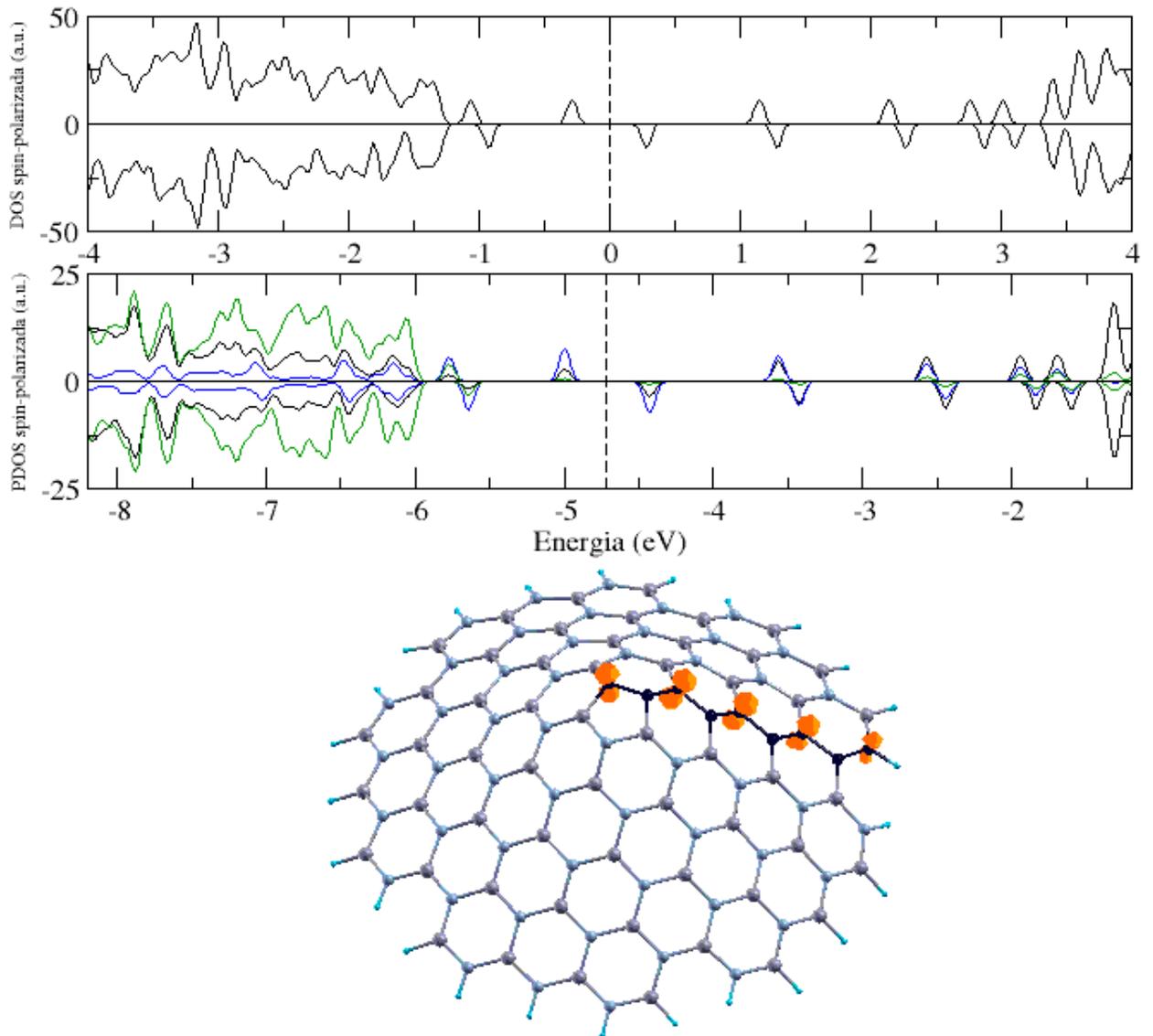


Figura 5.18 *DOS spin-polarizada e PDOS spin-polarizada do nanocone Zig-CB puro. Embaixo está mostrada a diferença da densidade de estados spin-polarizada (*spin-up* - *spin-down*) no sistema, onde átomos de boro, carbono e nitrogênio aparecem nas cores cinza, preta e azul, respectivamente. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi. Nas *DOS's*, a energia de Fermi encontra-se centrada no valor zero. Na *PDOS*, as contribuições dos átomos de boro, carbono e nitrogênio aparecem nas cores preta, azul e verde, respectivamente.*

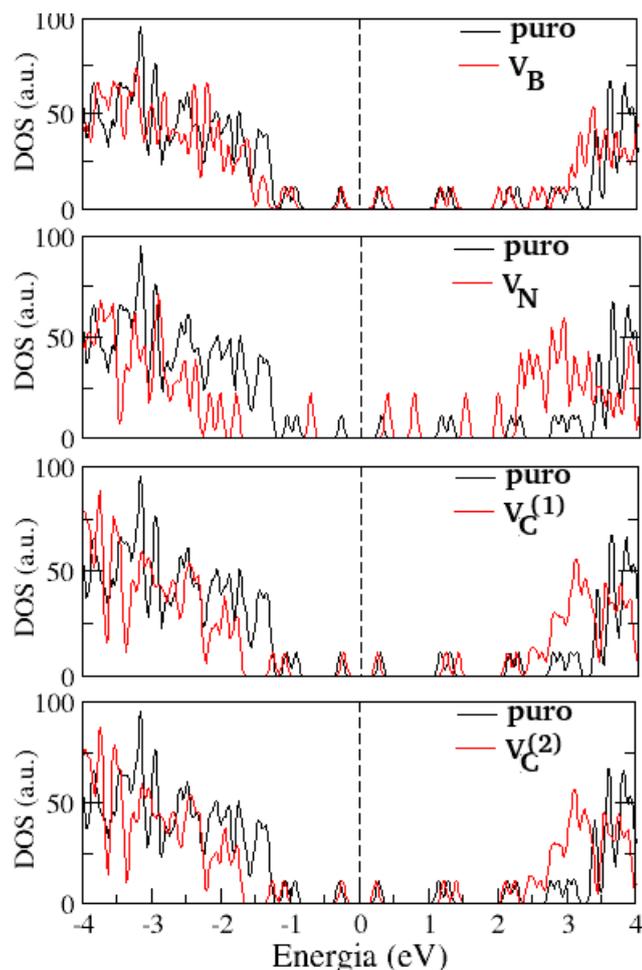


Figura 5.19 *DOS's* dos nanocônes Zig-CB com monovacâncias (em vermelho) em comparação com a *DOS* cone perfeito (em preto). As linhas tracejadas verticais representam a energia de Fermi, centrada no valor zero.

enquanto que a *DOS* na banda de condução sofreu um melhoramento. Isso muito provavelmente está correlacionado com as interações fracas entre átomos de boro ao redor da vacância.

As *DOS's spin*-polarizadas dos cones com monovacâncias são mostradas na Figura 5.20 e a Tabela 5.25 traz os valores dos *spins* totais. O cone com uma monovacância de boro têm momento magnético total igual a $2,0 \mu_B$. Esse resultado é explicado pelo fato de que um átomo de nitrogênio bi-coordenado ao redor da vacância liga-se a um átomo de carbono, também bi-coordenado, e relaxa sem nenhuma ligação pendente. Enquanto isso, um orbital p_z de um átomo de carbono na linha C-C permanece com um elétron desemparelhado, assim como o outro átomo de nitrogênio *db* (ver Figura 5.1). As estruturas com monovacâncias de carbono têm um elétron desemparelhado, com uma separação de *spin* exatamente na energia de Fermi. A Figura 5.21 ilustra a densidade de carga da polarização de *spin* para os dois sistemas, que são similares, localizada nos orbitais p_z dos átomos de carbono, excluindo aquele tetra-coordenado, uma vez que os três átomos, inicialmente bi-coordenados ao redor da vacância, relaxam sem nenhum elétron desemparelhado. É bom salientar que o átomo de carbono central, tetra-coordenado

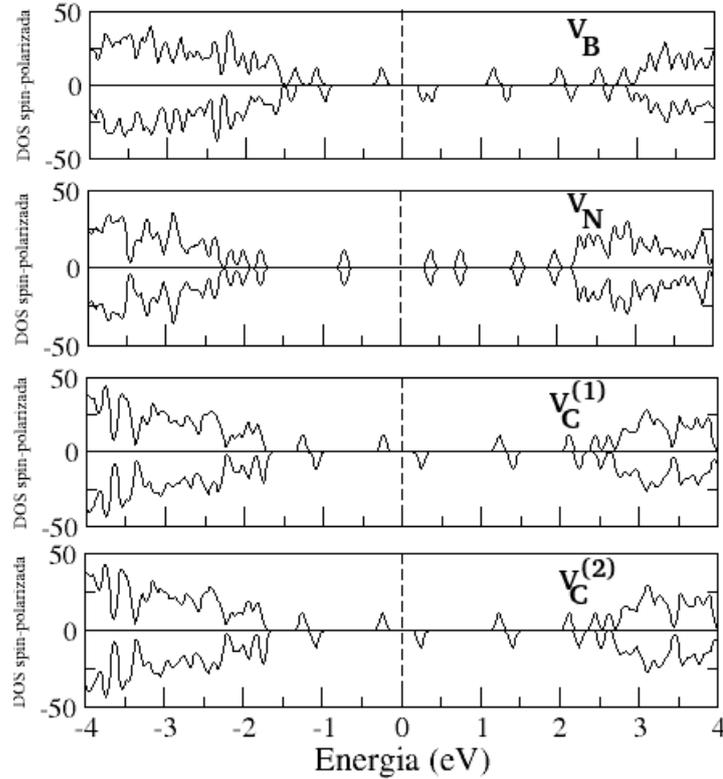


Figura 5.20 DOS's *spin*-polarizadas dos cones Zig-CB com monovacâncias. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi, centrada no valor zero.

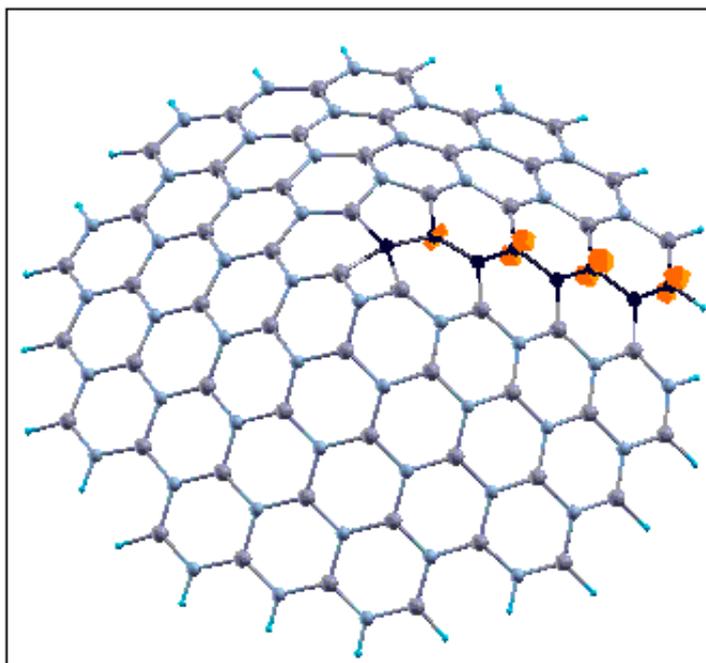
no ápice do cone, deve ter uma mistura de orbitais que assemelha-se à hibridização sp^3 . No entanto, a curvatura do nanocône geralmente afeta a hibridização local e, com isso, os ângulos entre os orbitais híbridos são aproximadamente 100, 100, 94 e 66 graus. Por outro lado, no cone com uma monovacância de nitrogênio, o *spin* total é zero, o que confirma a presença de ligações fracas entre os átomos de boro ao redor do defeito. Na verdade, um dos três deve fazer uma ligação dupla com um átomo de carbono, enquanto que os outros dois recombina-se numa ligação frustrada B-B. A *PDOS* da V_N , na Figura 5.22, mostra três estados, duplamente degenerados, acima do *LUMO*, com contribuição máxima de átomos de boro.

As *PDOS*'s mostradas na Figura 5.22 mostram que o *HOMO* e o *LUMO* desses cones são estados, principalmente, provenientes de átomos de carbono, exceto para aquele com uma V_N , no qual o *LUMO* tem contribuições equivalentes, e unicamente, de átomos de boro e de carbono. Na parte inferior da Figura 5.22 está mostrada a densidade de carga associada ao *LUMO* do cone com uma V_N e podemos ver que ela está localizada sobre orbitais p_z , paralelos ao eixo do cone, de átomos de B e C, vizinhos ao defeito.

A Figura 5.23 traz as *DOS*'s dos nanocones com tetra-vacâncias em comparação com a *DOS* do cone perfeito. Dela, vemos que a vacância V_{3B+N} praticamente não modifica a *DOS* do nanocône perfeito, mantendo o caráter semiconductor com polarização de *spin*, como pode ser visto da *DOS spin*-polarizada, na Figura 5.24. Isso deve-se ao fato de que o cone com

Tabela 5.25 *Spin* total nos nanocones Zig-CB puro e com vacâncias.

Estrutura	<i>Spin</i> Total
Zig-CB puro	$\frac{1}{2}$
V_B	1
V_C^1	$\frac{1}{2}$
V_C^2	$\frac{1}{2}$
V_N	0
V_{3C+B}	0
V_{3B+N}	$\frac{1}{2}$
V_{C+B+2N}	0

**Figura 5.21** Diferença da densidade de estados spin-polarizada (*spin-up* - *spin-down*) no cone zig-CB com uma vacância de carbono no ápice.

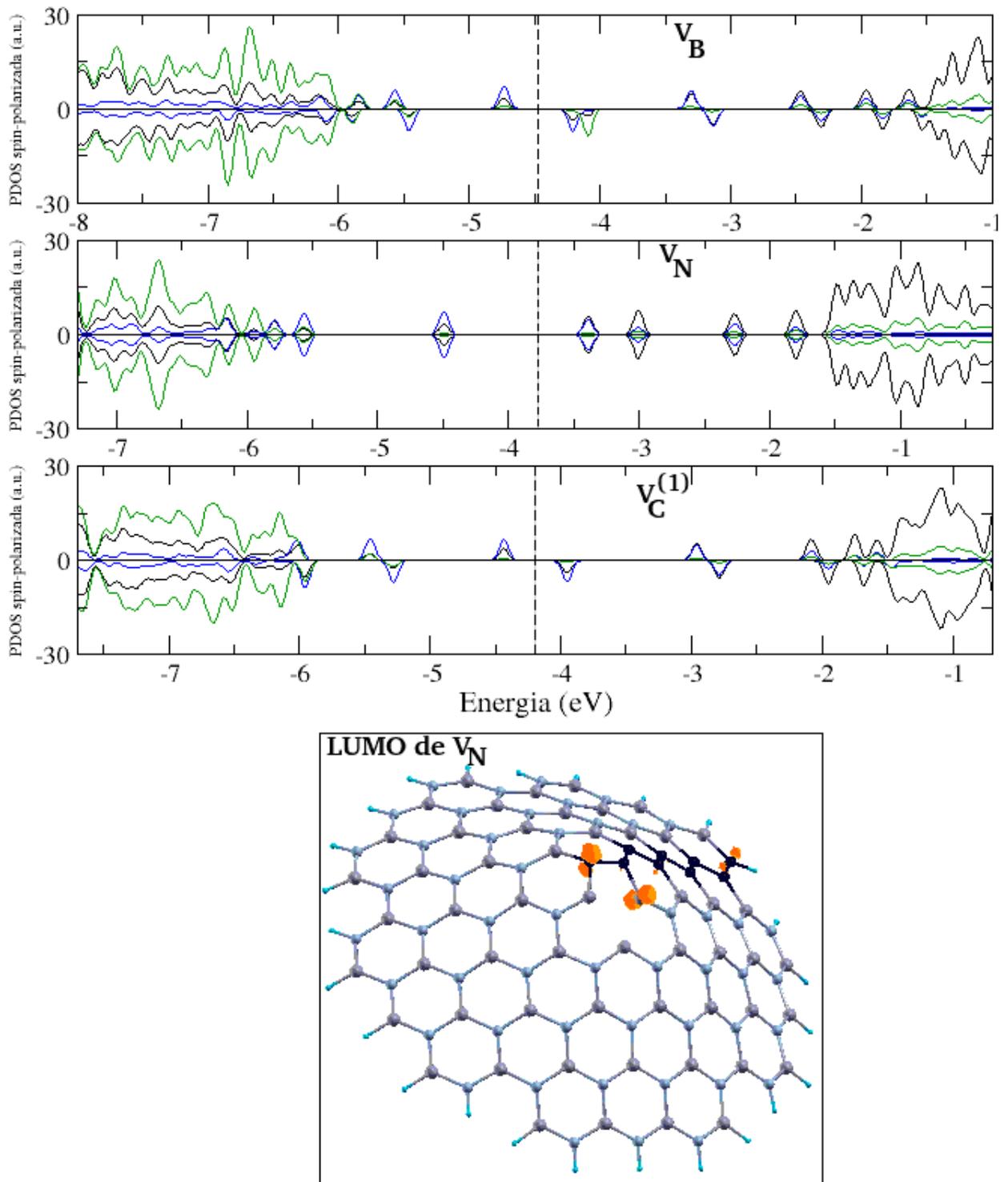


Figura 5.22 PDOS's dos cones Zig-CB com monovacâncias. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi. As contribuições dos átomos de boro, carbono e nitrogênio aparecem nas cores preta, azul e verde, respectivamente. Embaixo está ilustrada a densidade de carga do LUMO no cone Zig-CB com uma V_N . Átomos de boro, carbono e nitrogênio aparecem nas cores cinza, preta e azul, respectivamente.

V_{3B+N} tem um elétron desemparelhado no orbital p_z de um dos átomos de carbono, que estão em número ímpar na estrutura (ver Figura 5.25). Por outro lado, a multivacância V_{3C+B} , apesar de aumentar o *gap* de energia entre o *HOMO* e o *LUMO*, origina picos ressonantes na região da energia de Fermi, acima e abaixo, visto que tal defeito possui ligações B-B e N-N em sua estrutura otimizada. Pode-se ver, no lado direito da Figura 5.23, que o *HOMO* está fortemente associado aos pares isolados dos dois átomos de nitrogênio da ligação homonuclear N-N. Já o defeito V_{C+B+2N} torna o *HOMO*, o *LUMO* e picos da banda de condução mais acentuados. As ligações recombinadas nesse defeito foram duas B-B e uma C-C. O *HOMO* e o *LUMO* desse cone estão fortemente associados aos orbitais p_z dos átomos de carbono, como pode ser visto nas Figuras 5.26 e 5.27, onde a última mostra a densidade de carga do *HOMO* (à esquerda) e do *LUMO* (à direita).

Os cones com as multivacâncias V_{3C+B} e V_{C+B+2N} são ambos semicondutores não-magnéticos, com *gaps* de 1,52 e 1,28 eV, respectivamente, sendo o *HOMO* e o *LUMO* dessas duas estruturas duplamente degenerados. Os dois defeitos relaxados têm todos os seus átomos tri-coordenados e um número par de átomos de carbono, o que explica a ausência de polarização de *spin*.

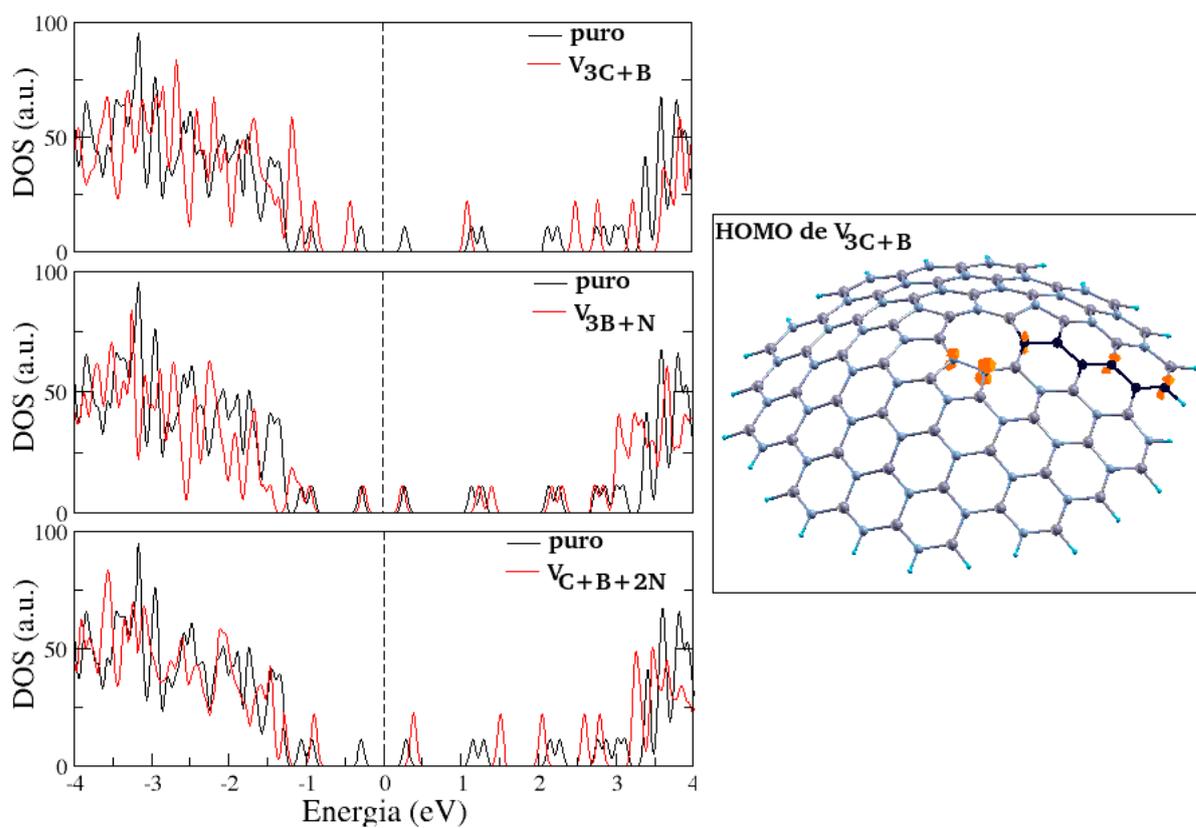


Figura 5.23 DOS's dos nanocônes Zig-CB com tetra-vacâncias (em vermelho) em comparação com a DOS do cone perfeito (em preto). As linhas tracejadas verticais representam a energia de Fermi, centrada no valor zero. Ao lado está mostrada a densidade de carga associada ao HOMO do cone Zig-CB com uma V_{3C+B} .

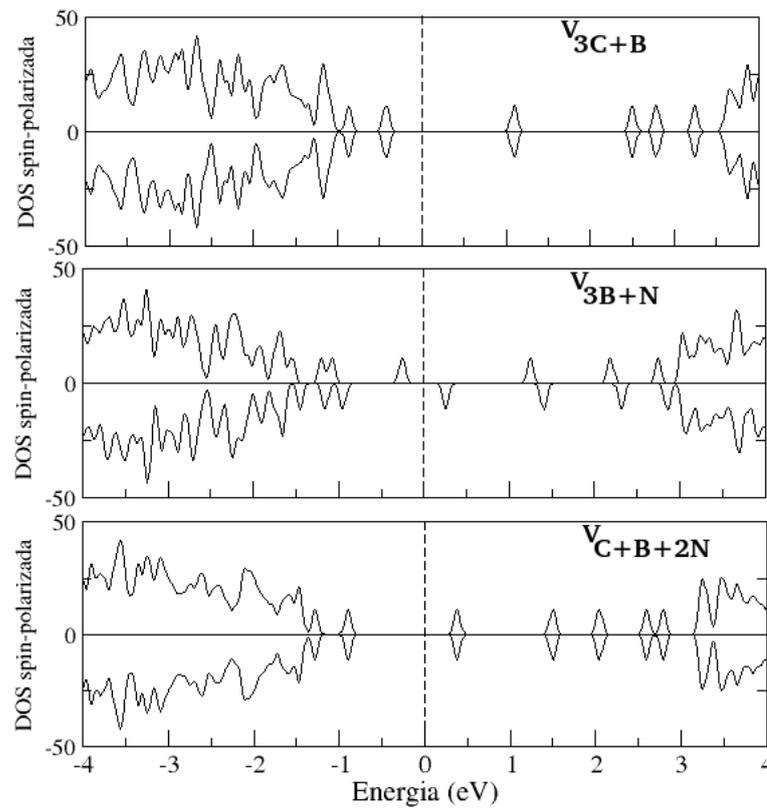


Figura 5.24 DOS's *spin*-polarizadas dos cones Zig-CB com tetra-vacâncias. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi, centrada no valor zero.

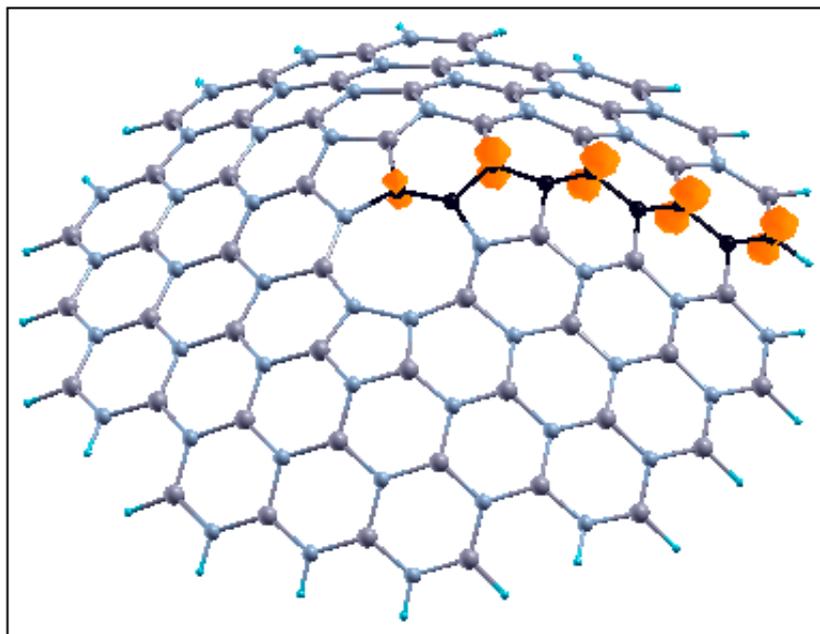


Figura 5.25 Densidade de carga da polarização de *spin* no nanocone Zig-CB com a multivacância V_{3B+N} .

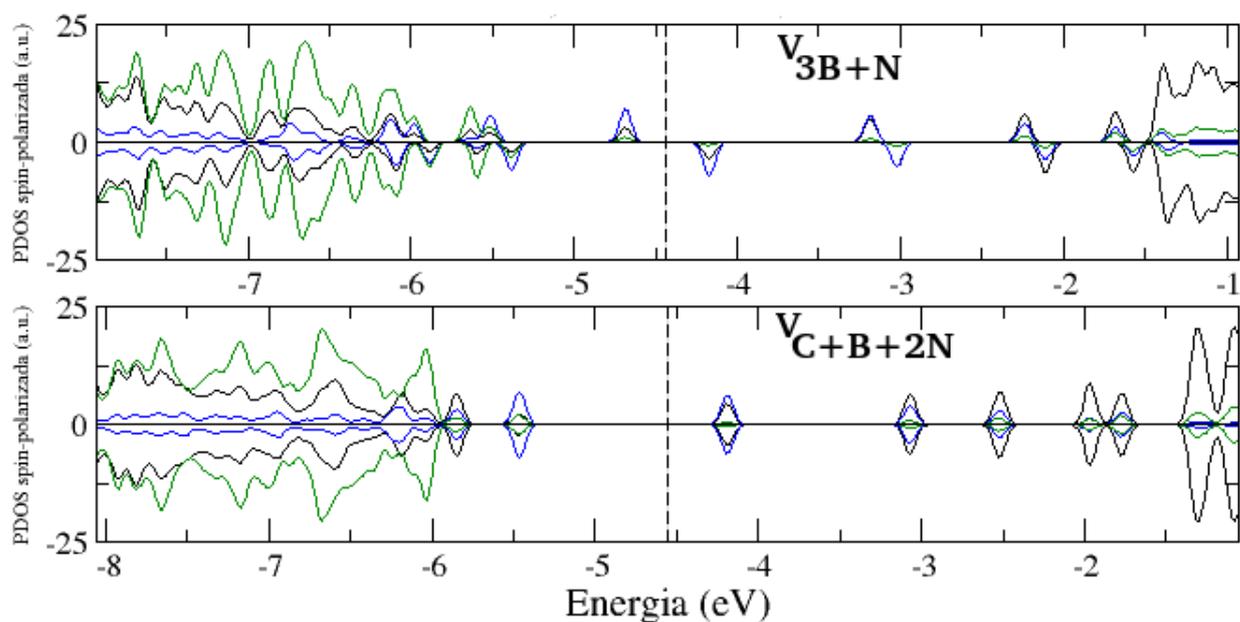


Figura 5.26 PDOS's dos cones Zig-CB com tetra-vacâncias. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi. As contribuições dos átomos de boro, carbono e nitrogênio aparecem nas cores preta, azul e verde, respectivamente.

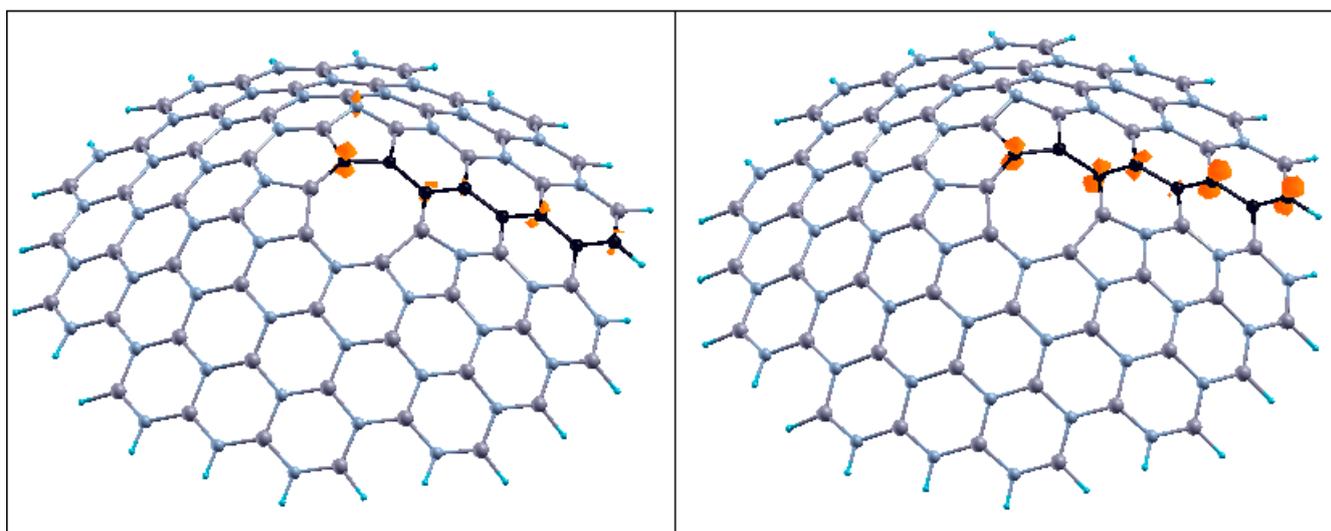


Figura 5.27 Densidades de carga do *HOMO* (a esquerda) e do *LUMO* (a direita) no cone Zig-CB com a multivacância V_{C+B+2N} . Átomos de boro, carbono e nitrogênio aparecem nas cores cinza, preta e azul, respectivamente.

5.0.4.2 Nanocone Zig-CN

Como pode ser visto na Figura 5.28, o nanocone Zig-CN perfeito é um semicondutor, com um *gap* de energia entre o *HOMO* e o *LUMO* de 0,49 eV, pouco menor que o do cone Zig-CB, e com uma separação de *spin* sobre a energia de Fermi, que resulta num momento magnético de $1,0 \mu_B$, devido a um elétron desemparelhado nos orbitais p_z dos átomos de carbono, que são em número ímpar no sistema. A Tabela 5.26 mostra que as duas monovacâncias de carbono estudadas reduzem o *gap* do cone Zig-CN. A monovacância $V_C^{(1)}$ relaxada não está associada à reconstrução de ligações químicas e então dois átomos de nitrogênio e um átomo de carbono, ao redor do defeito, permanecem bi-coordenados. No entanto, o átomo de carbono deve fazer uma ligação dupla com um vizinho C. Nesse sentido, cada um dos três átomos deve ter um elétron desemparelhado nos seus orbitais híbridos sp^2 (ver Figura 5.31). A *DOS* revela que, abaixo do nível de Fermi, os estados *up* excedem os estados *down*, induzindo um momento magnético de $3,0 \mu_B$. O *gap* do cone com $V_C^{(1)}$ tem valor 0,22 eV. A *PDOS*, na Figura 5.32, mostra que os estados na região da energia de Fermi estão associados principalmente à átomos de carbono e de nitrogênio.

A monovacância $V_C^{(2)}$ reduz o *gap* do cone Zig-CN para 0,30 eV. A *DOS* do cone com tal defeito, também na Figura 5.29, mostra que o *HOMO* tornou-se mais acentuado, muito provavelmente devido à ligação C-C reconstruída na borda do defeito. Na verdade, uma ligação dupla é formada entre os dois átomos de carbono inicialmente bi-coordenados (ver Figura 5.8). No entanto, um elétron desemparelhado deve existir no átomo de nitrogênio, com uma ligação pendente, induzindo um *spin* total igual a $\frac{1}{2}$ no sistema, como pode ser visto na Tabela 5.27. Por outro lado, a monovacância de nitrogênio aumenta o *gap* do cone Zig-CN para 0,85 eV e origina picos bastante acentuados próximo da energia de Fermi, como mostra a *DOS*, na Figura 5.29. Tal cone é um semicondutor não-magnético, como mostra a *DOS spin*-polarizada,

Tabela 5.26 *Gap* de energia entre o *HOMO* e o *LUMO* nos nanocones Zig-CN com vacâncias.

Estrutura	<i>Gap</i> (eV)
Zig-CN puro	0,49
$V_C^{(1)}$	0,22
$V_C^{(2)}$	0,30
V_N	0,85
V_{3C+N}	1,50
V_{2C+2N}	0,48
V_{C+2B+N}	0,56
V_{3N+B}	0,48

na Figura 5.30. Isso deve acontecer porque o átomo de carbono na borda do defeito, embora esteja bi-coordenado, deve fazer uma ligação dupla com cada um dos seus dois vizinhos (ver Figura 5.9). A *PDOS* confirma que os estados ressonantes na região da energia de Fermi são provenientes dos átomos de carbono e que não há elétrons desemparelhados neles.

Como mostra a Figura 5.33, as tetra-vacâncias praticamente não modificaram o *gap* de energia entre o *HOMO* e o *LUMO* do cone Zig-CN, exceto a V_{3C+N} , que causou uma aber-

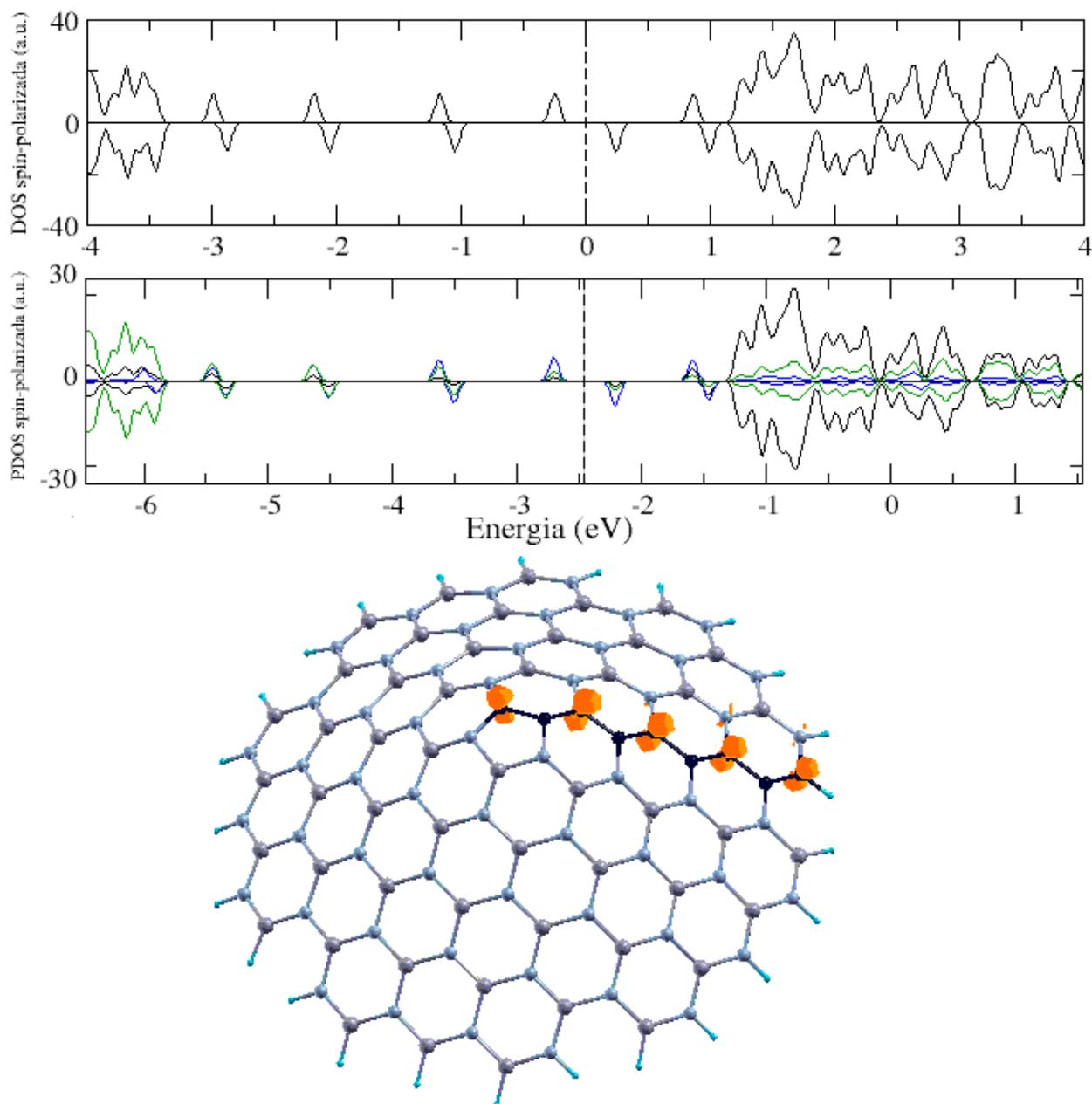


Figura 5.28 *DOS spin-polarizada* e *PDOS spin-polarizada* do nanocôno Zig-CN puro. Embaixo está mostrada a polarização de *spin* líquida no sistema, onde átomos de boro, carbono e nitrogênio aparecem nas cores cinza, preta e azul, respectivamente. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi. Nas *DOSs*, a energia de Fermi encontra-se centrada no valor zero. Na *PDOS*, as contribuições dos átomos de boro, carbono e nitrogênio aparecem nas cores preta, azul e verde, respectivamente.

Tabela 5.27 *Spin* total nos nanocones Zig-CN com vacâncias.

Estrutura	<i>Spin</i> Total
Zig-CN puro	$\frac{1}{2}$
$V_C^{(1)}$	$\frac{3}{2}$
$V_C^{(2)}$	$\frac{1}{2}$
V_N	0
V_{3C+N}	0
V_{2C+2N}	$\frac{1}{2}$
V_{C+2B+N}	0
V_{3N+B}	$\frac{1}{2}$

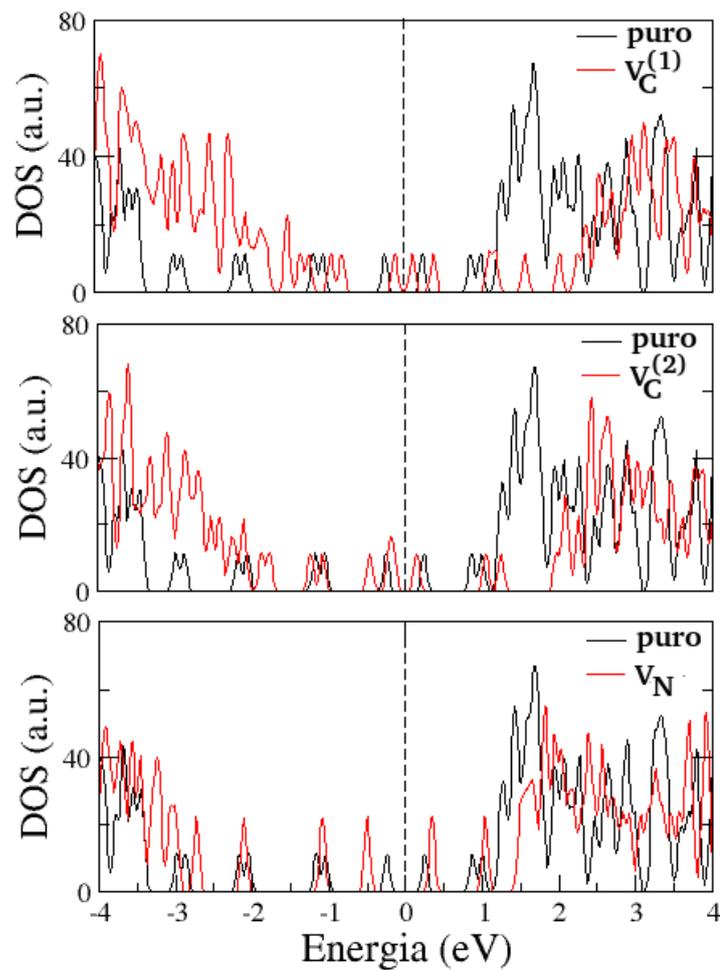


Figura 5.29 DOSs dos nanocones Zig-CN com monovacâncias (em vermelho) em comparação com a DOS do cone perfeito (em preto). As linhas tracejadas verticais representam a energia de Fermi, centrada no valor zero.

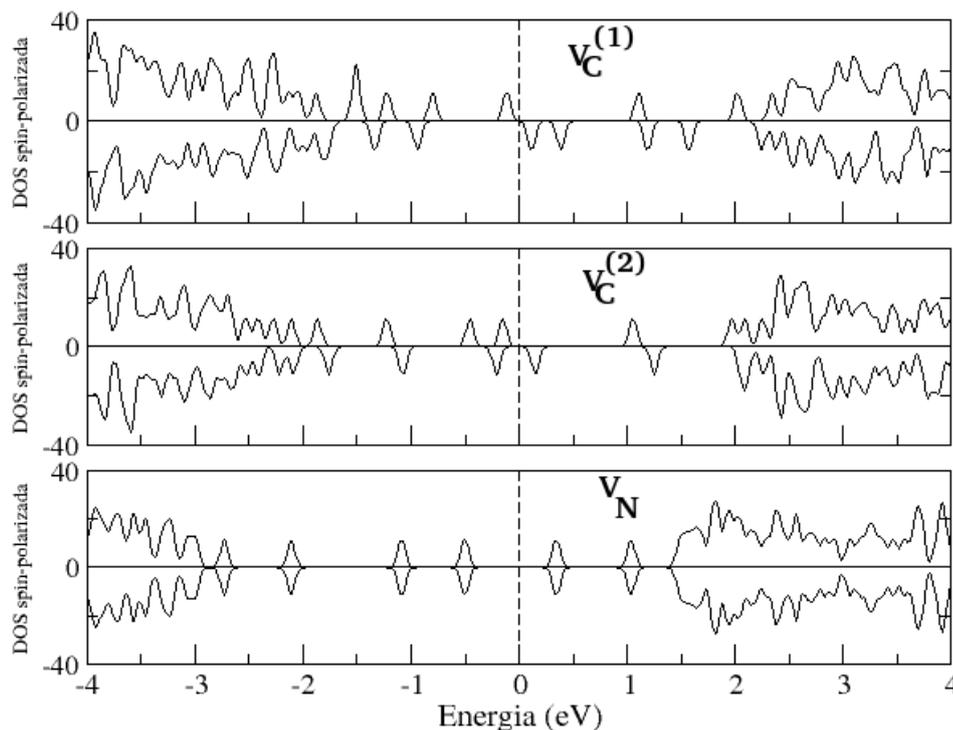


Figura 5.30 DOSs *spin*-polarizadas dos cones Zig-CN com monovacâncias. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi, centrada no valor zero.

tura do *gap* para 1,50 eV, além de originar picos acentuados na região da energia de Fermi. Nesse defeito, que contém uma ligação N-N e uma ligação B-B, o *HOMO* está principalmente associado á átomos de carbono, enquanto que o *LUMO* está principalmente associado à átomos de boro. Em todos os outros casos, o *HOMO* e o *LUMO* estão fortemente associados à átomos de carbono, como pode ser visto na Figura 5.36. As multivacâncias V_{3C+N} e V_{C+2B+N} destroem o magnetismo no cone Zig-CN, como mostra a DOS *spin*-polarizada, na Figura 5.34. Na primeira, todos os átomos estão triplamente coordenados e existe um número par de átomos de carbono no sistema e na segunda, uma explicação cabível para tal resultado são as interações fracas entre átomos de nitrogênio na borda do defeito (ver Figura 5.12). Por outro lado, as multivacâncias V_{2C+2N} e V_{3N+B} sustentam o momento magnético de $1,0 \mu_B$ no sistema, uma vez que todos os átomos estão triplamente coordenados e um número ímpar de carbono compõem o sistema. A Figura 5.35 esclarece que a densidade de carga da polarização de spin nessas duas nanoestruturas está localizada nos orbitais p_z de átomos de carbono.

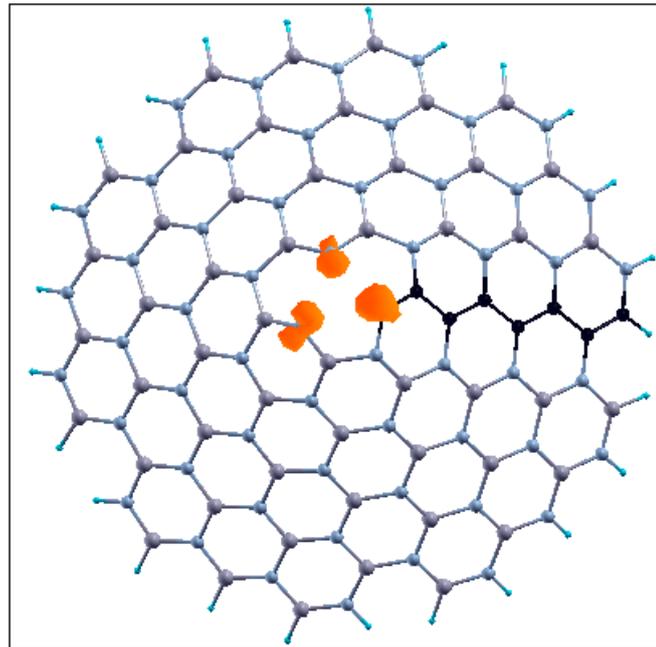


Figura 5.31 Densidades de carga da polarização de *spin* no cone Zig-CN com a monovacância $V_C^{(1)}$. Um elétron está desemparelhado num orbital híbrido sp^2 de cada átomo bi-coordenado na borda da vacância: dois N e um C.

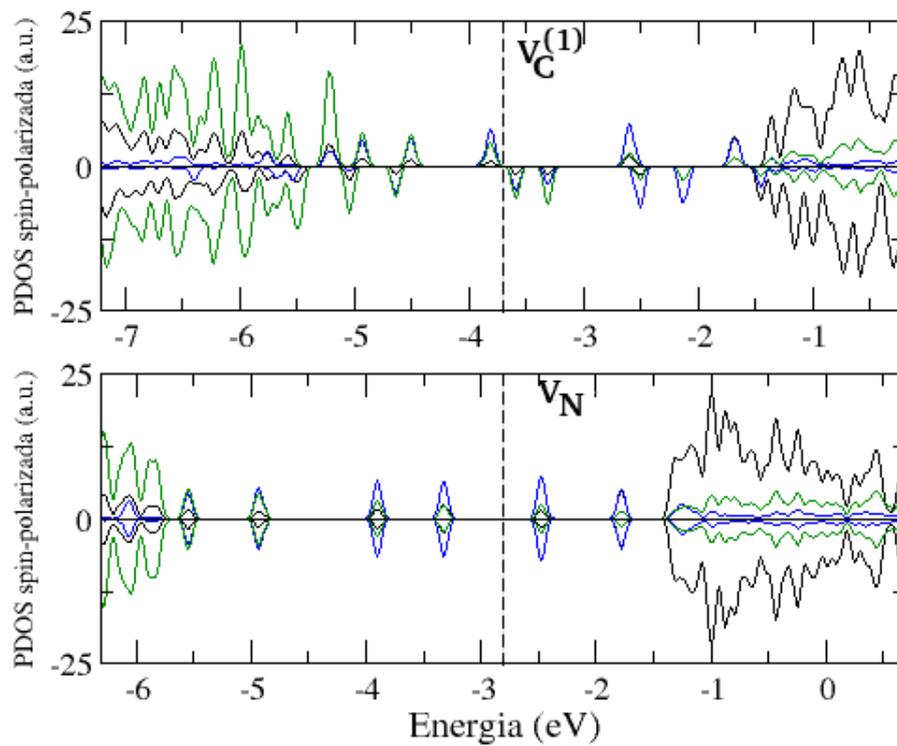


Figura 5.32 *PDOS's* dos cones Zig-CN com monovacâncias. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi. As contribuições dos átomos de boro, carbono e nitrogênio aparecem nas cores preta, azul e verde, respectivamente.

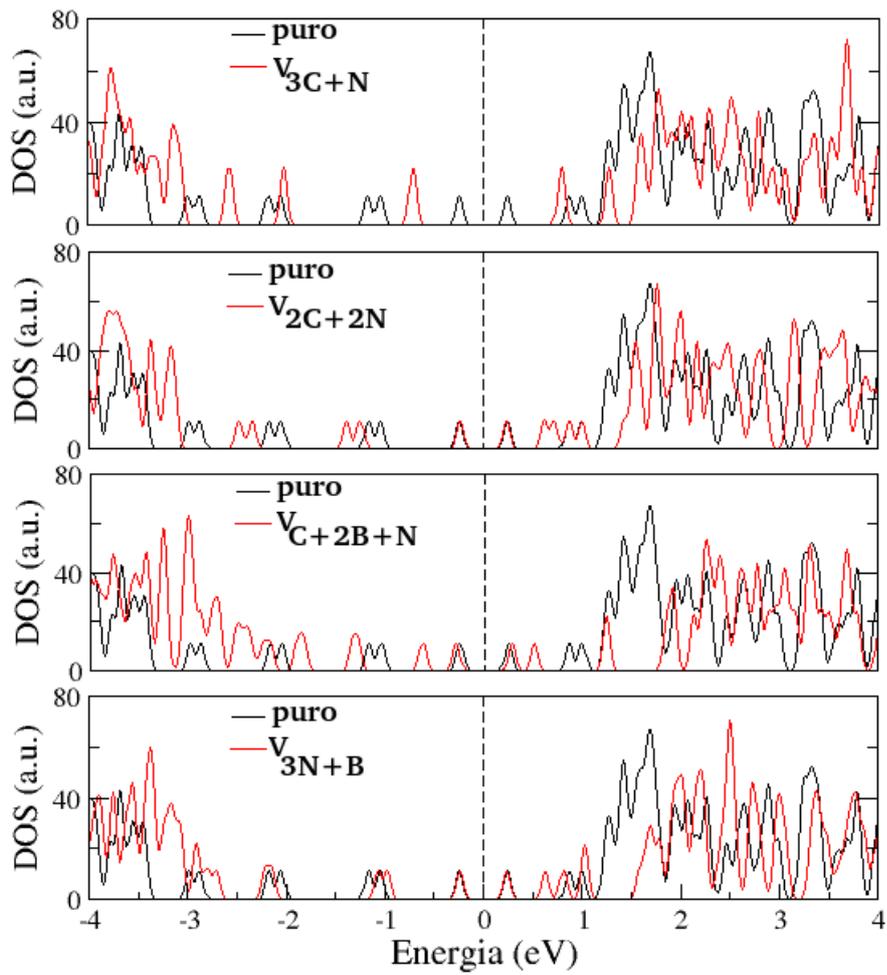


Figura 5.33 DOS's dos nanocônes Zig-CN com tetra-vacâncias (em vermelho) em comparação com a DOS do cone perfeito (em preto). As linhas tracejadas verticais representam a energia de Fermi, centrada no valor zero.

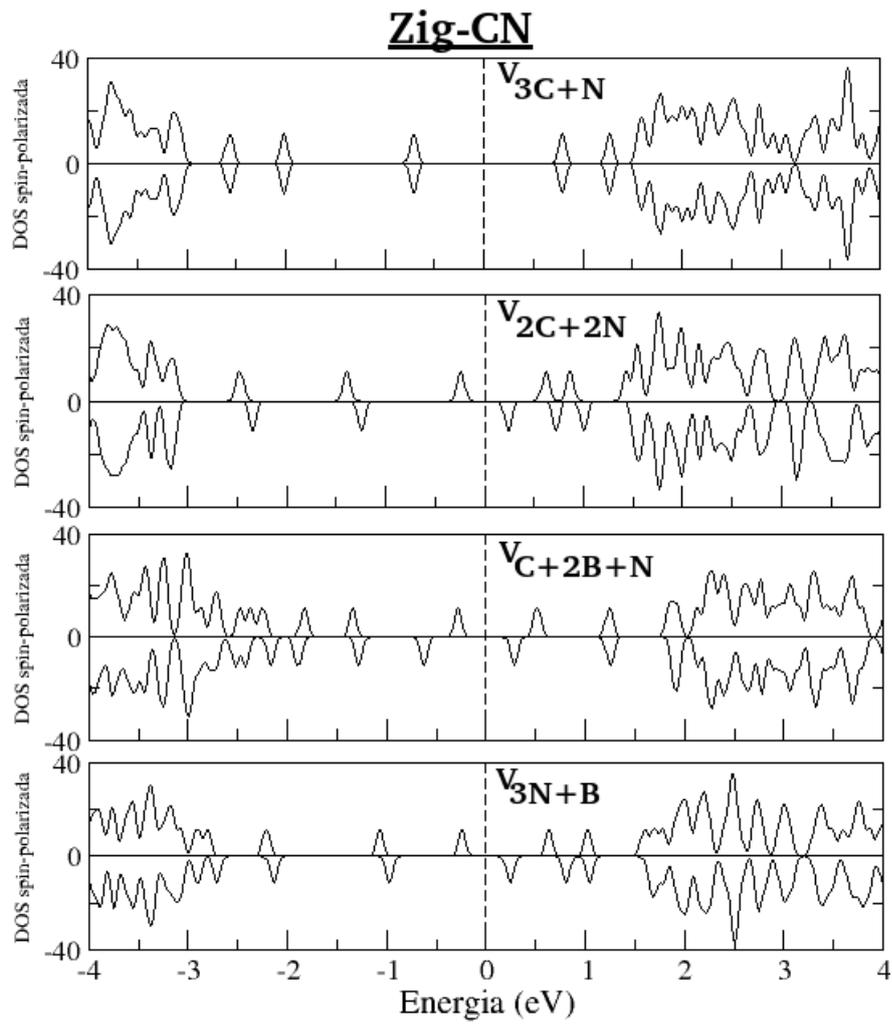


Figura 5.34 DOS's *spin*-polarizadas dos cones Zig-CN com tetra-vacâncias. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi, centrada no valor zero.

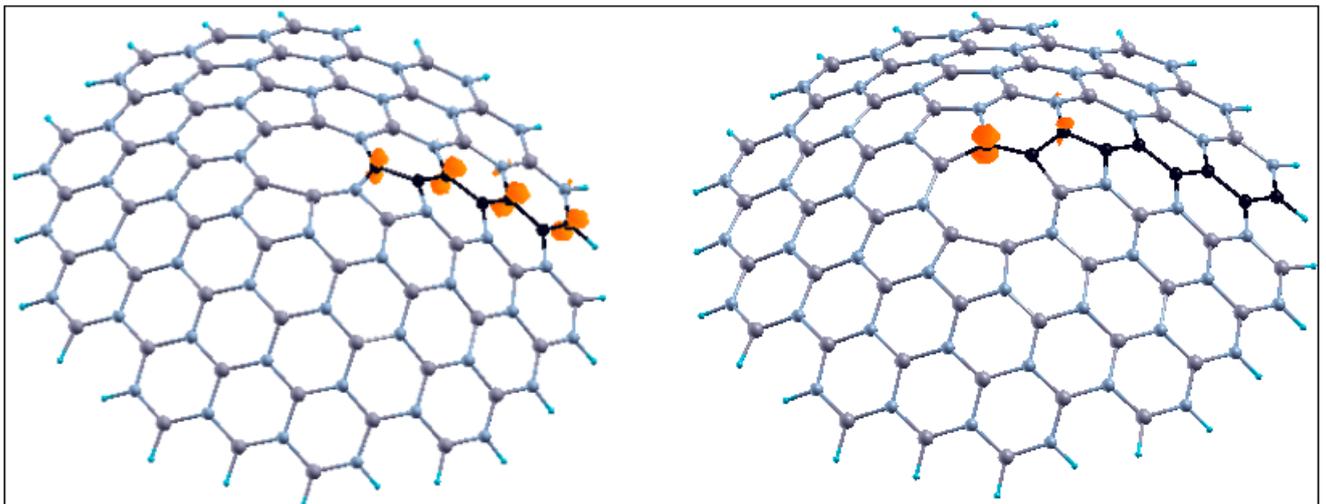


Figura 5.35 A densidade de carga da polarização de *spin* do cone Zig-CN com as multivacâncias V_{2C+2N} (a esquerda) e V_{3N+B} (a direita) está localizada nos orbitais p_z dos átomos de carbono.

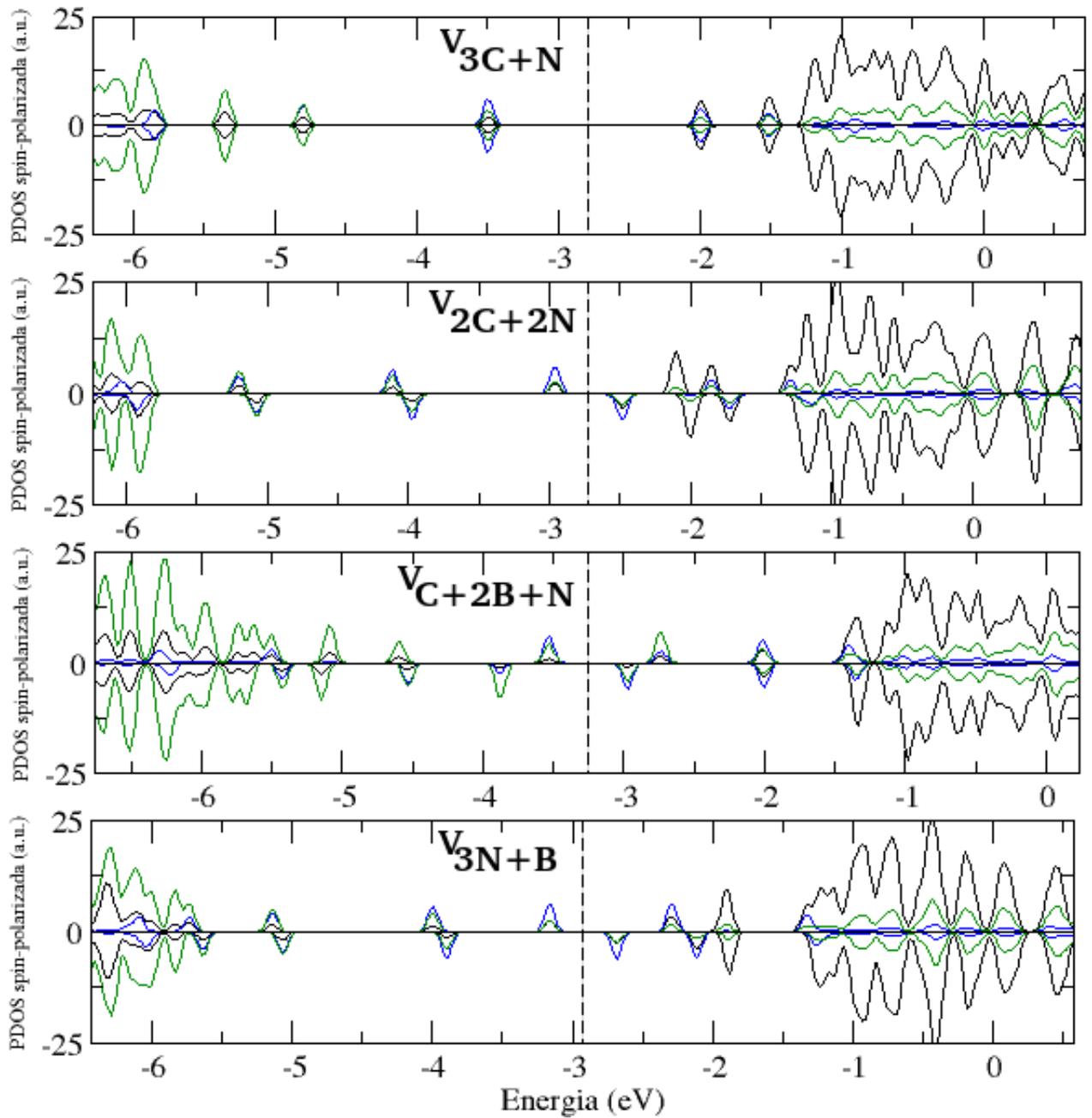


Figura 5.36 PDOS's dos cones Zig-CN com tetra-vacâncias. As linhas tracejadas verticais indicam a energia de Fermi. As contribuições dos átomos de boro, carbono e nitrogênio aparecem nas cores preta, azul e verde, respectivamente.

5.0.4.3 Nanocone Quadr.BN

A Figura 5.37 mostra as *DOS's* dos cones com defeitos em comparação com a *DOS* do cone Quadr.BN puro e a Tabela 5.28 traz os valores do *gap* de energia entre o *HOMO* e o *LUMO* nessas estruturas. O *gap* do cone puro é de aproximadamente 4,60 eV, praticamente idêntico ao *gap* da folha planar de nitreto de boro, ou seja, a curvatura induzida na rede para a formação do cone com ângulo de disclinação de 120 graus, juntamente com a ausência de ligações “erradas”, não provocaram o aparecimento de estados eletrônicos na região do *gap*. Resultados teóricos indicam que os tipos de ligações químicas presentes na estrutura são mais importantes do que a topologia específica na determinação da existência, posição e ressonância de estados no *gap* [34]. Porém, distorções extremas (por exemplo, 240 e 300 graus) podem induzir estados no *gap*.

De um modo geral, a Tabela 5.28 mostra que todas as monovacâncias investigadas reduziram significativamente o *gap* do cone Quadr.BN. Esses resultados indicam que defeitos

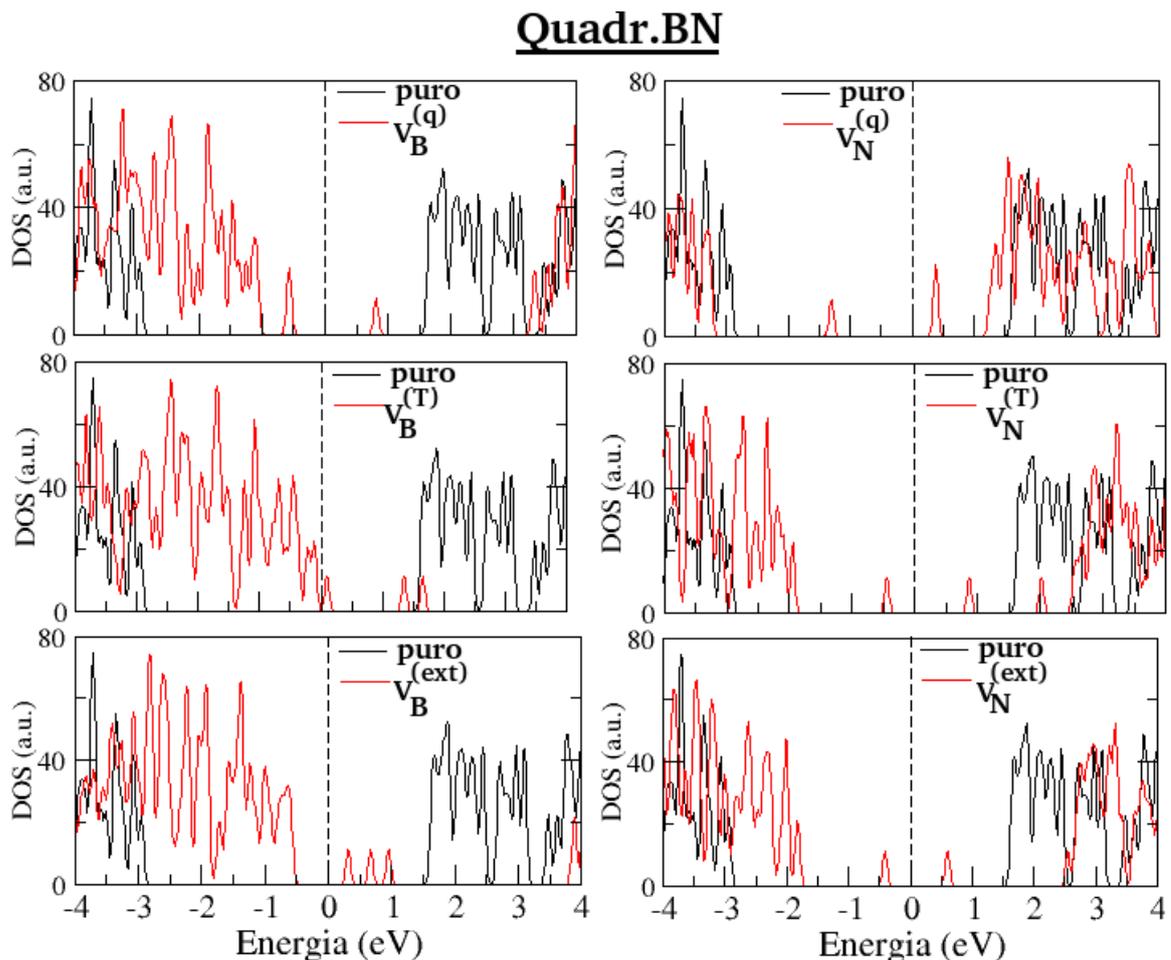


Figura 5.37 *DOS* do cone Quadr.BN puro (em preto) em comparação com as *DOS's* dos cones com monovacâncias (em vermelho). A energia de Fermi aparece centrada no valor zero e é indicada pela linha vertical tracejada.

Tabela 5.28 *Gap* de energia entre o *HOMO* e o *LUMO* nos nanocônes Quadr.BN com vacâncias.

Estrutura	<i>Gap</i> (eV)
Quadr.BN puro	4,60
$V_B^{(q)}$	1,36
$V_N^{(q)}$	1,70
$V_B^{(T)}$	0,22
$V_N^{(T)}$	1,32
$V_B^{(ext)}$	0,88
$V_N^{(ext)}$	1,00

pontuais do tipo-vacâncias afetam fortemente as propriedades de emissão de campo de cones de nitreto de boro com disclinação de 120 graus, com mudanças significantes em sua *performance* para tal. Resultados semelhantes já foram encontrados para o h-BN planar [109]. A mudança mais notável foi encontrada para o cone com uma monovacância de boro próximo ao quadrado, $V_B^{(T)}$, com um *gap* de somente 0,22 eV. De uma maneira geral, as monovacâncias de boro provocaram uma redução mais intensa no *gap* do cone Quadr.BN do que as monovacâncias de nitrogênio.

As seis colunas, na cor vermelha, na Figura 5.38, mostram a estrutura eletrônica dos cones, com as diferentes monovacâncias, dentro do *gap* de energia entre o *HOMO* e o *LUMO* do cone Quadr.BN puro, representados pelas linhas pretas mais escuras. As linhas sólidas horizontais representam estados ocupados enquanto que as linhas tracejadas horizontais representam estados disponíveis. A monovacância de boro, no quadrado, $V_B^{(q)}$, introduz um estado, duplamente degenerado e totalmente ocupado, acima $\approx 0,50$ eV do *HOMO* e dois níveis de energia, ambos vazios, até a proximidade do *LUMO*. Por outro lado, a vacância única de nitrogênio, no quadrado do cone, $V_N^{(q)}$, origina um nível, ocupado por um elétron desemparelhado, localizado a quase 2,00 eV do *HOMO*. Além disso, três níveis de energia disponíveis surgiram na metade superior do *gap*.

A vacância simples de boro, na proximidade do quadrado, $V_B^{(T)}$, faz surgir dois estados, duplamente degenerados e totalmente ocupados, logo acima do *HOMO* de Quadr.BN, e três níveis de energia, disponíveis, são encontrados na metade inferior do *gap*. Já quando se trata de uma vacância de nitrogênio nessa mesma região, um nível, semi-cheio (*spin-up*), aparece a aproximadamente 1,50 eV do *HOMO*, e o próximo nível disponível (*spin-down*) aparece distante dele por 1,32 eV. Além destes, mais três níveis de energia aparecem na parte superior do *gap*.

Quando se trata das vacâncias na extremidade, a ausência do boro provoca o apareci-

mento de um estado, semi-cheio, imediatamente acima do *HOMO* de Quadr.BN. Além dele, outros quatro níveis de energia, vazios, surgem na região do *gap*. Enquanto isso, a vacância de nitrogênio origina um estado semi-cheio a $\approx 1,44$ eV do *HOMO* de Quadr.BN. Nesse caso, há uma separação de *spin* de 1,0 eV. Novamente, níveis de energia surgem até o *LUMO*.

Uma característica importante mostrada na Figura 5.38 é o aumento expressivo (em até 2,00 eV, para o defeito no quadrado) na energia do estado eletrônico mais alto ocupado para as estruturas que contêm monovacâncias de nitrogênio. Isso levaria a uma redução significativa na energia de ionização desses nanocones de nitreto de boro e de nanotubos fechados com eles. As monovacâncias de boro aumentaram pouco a energia do *HOMO*, sendo a mudança mais notável encontrada para o defeito no quadrado (um aumento de 0,50 eV). Esses resultados indicam que o desempenho de nanocones de BN ou nanotubos tampados com eles em dispositivos de emissão de campo seria muito sensível ao tipo de espécie química em falta: aqueles com vacâncias de nitrogênio devem ser melhores emissores de elétrons do que aqueles com vacâncias de boro.

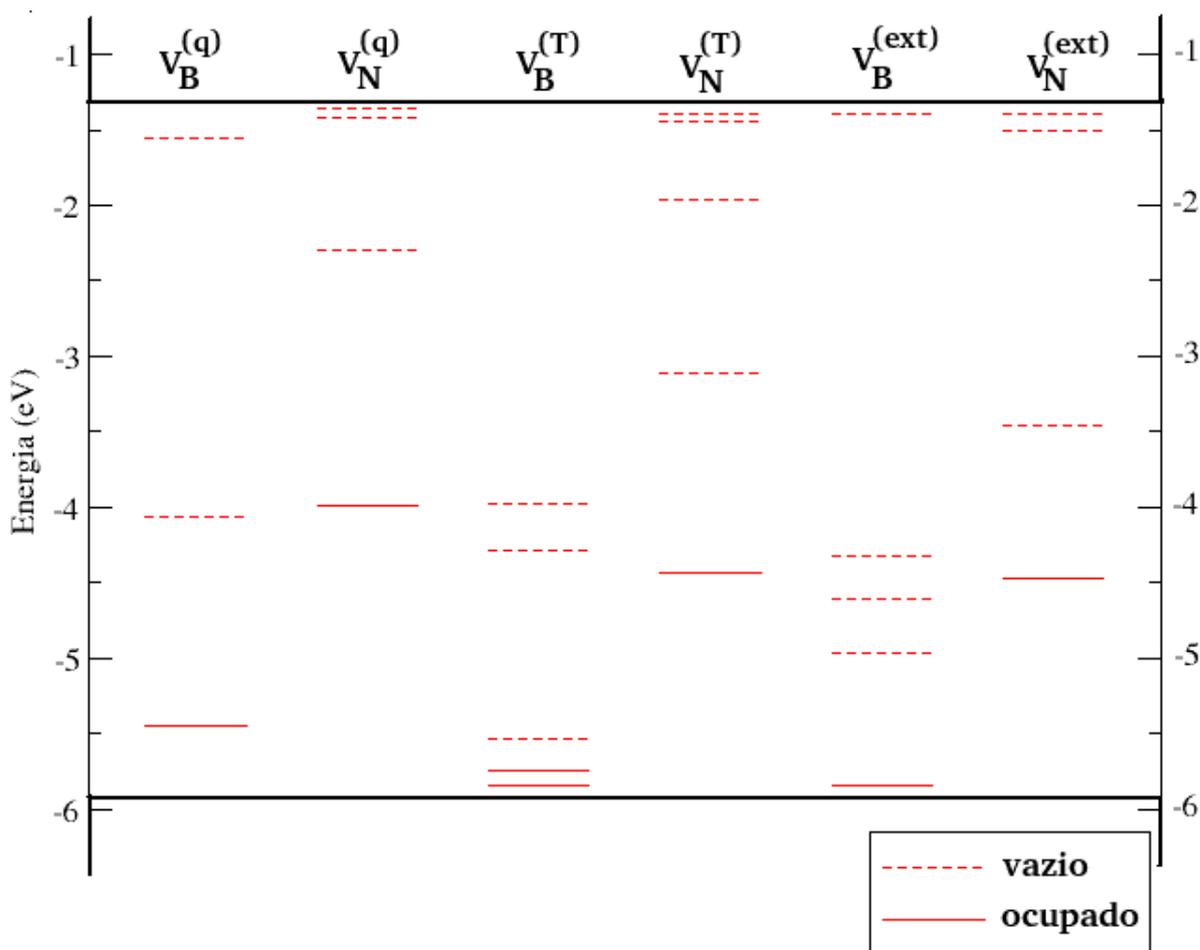


Figura 5.38 Estados eletrônicos, na cor vermelha, dos cones Quadr.BN com vacância únicas. Linhas sólidas representam estados ocupados enquanto que linhas tracejadas representam estados disponíveis. O *HOMO* e o *LUMO* do cone Quadr.BN puro são representados pelas linhas pretas mais escuras.

A Figura 5.39 mostra as densidades eletrônicas de carga associadas aos estados do *gap*. Vemos que, em todos os casos, os estados eletrônicos do *gap* são provenientes de átomos ao redor do defeito. No cone com $V_B^{(q)}$, os *lone-pairs* dos dois átomos de nitrogênio da ligação homonuclear N-N mais um elétron sp^2 do nitrogênio *db* são os responsáveis pelos estados do *gap*. Quando o defeito é na vizinhança do quadrado ou na extremidade inferior do cone, orbitais sp^2 dos três átomos de nitrogênio ao redor da vacância são os responsáveis pelas mudanças na estrutura eletrônica do cone Quadr.BN. Devemos notar que esses orbitais sp^2 dos átomos de nitrogênio não se sobrepõem. No entanto, os estados localizados dos defeitos V_N consistem de orbitais p_z de átomos de boro com uma ligação solta ou da sobreposição de orbitais sp^2 dos átomos nas ligações homonucleares B-B. Resultados similares já foram encontrados para o h-BN planar e para nanofitas de BN [109, 108]. Azevedo *et al* explicam que um elétron associado aos orbitais híbridos sp^2 de um átomo de boro com uma ligação pendente é transferido para o orbital p_z , que estava vazio [109]. Os pesquisadores afirmam ainda que essas interações ligantes, mais fortes, entre os átomos de boro são responsáveis pela estabilidade mais alta do defeito V_N quando comparado aos defeito V_B .

Até aqui, podemos concluir que a tendência geral é que a presença de ligações N-N introduza estados na metade inferior do *gap*, enquanto que estados associados com ligações B-B estão na metade superior do *gap*. Resultados desse tipo já foram encontrados por Azevedo *et al* [34]. Esse comportamento implica que defeitos do tipo V_B têm caráter aceitador, ou seja, a remoção de um átomo de boro atua como uma vacância tipo-p. Por outro lado, a remoção de um átomo de nitrogênio atua como uma vacância tipo-n. As *PDOS's* *spin*-polarizadas, na Figura 5.40, confirmam que estados da banda de valência estão altamente associados à átomos de nitrogênio enquanto que estados da banda de condução estão altamente associados à átomos de boro. Além disso, os estados na vizinhança da energia de Fermi são provenientes de átomos de nitrogênio, nos cone com defeitos do tipo V_B , e de átomos de boro, nos cones com defeitos do tipo V_N , como já havíamos mostrado.

A Figura 5.41 mostra as *DOS's* *spin*-polarizadas dos cones Quadr.BN puro e com as monovacâncias. Percebe-se que, no cone perfeito, todos os estados estão duplamente ocupados, indicando ausência de polarização de *spin*. Porém, todos os defeitos investigados introduzem polarização de *spin* no sistema. A Tabela 5.29 traz os valores do *spin* total nas estruturas. Em todos os casos, o novo momento magnético encontrado foi $1,0 \mu_B$, exceto para o cone com $V_B^{(T)}$, no qual encontramos $3,0 \mu_B$. Iremos, então, analisar as estruturas otimizadas e as densidades de carga *spin up* - *spin-down*, mostradas na Figura 5.42, para entendermos esses resultados. No cone com o defeito $V_B^{(q)}$, dois dos três átomos de nitrogênio ao redor da vacância recombinam-se e estabilizam sem nenhum elétron desemparelhado. Porém, um orbital sp^2 do átomo de nitrogênio *db* está ocupado por um único elétron. Nesse caso, o orbital p_z está totalmente ocupado. Essa é a origem do momento magnético no sistema. No caso do defeito $V_B^{(T)}$, depois da

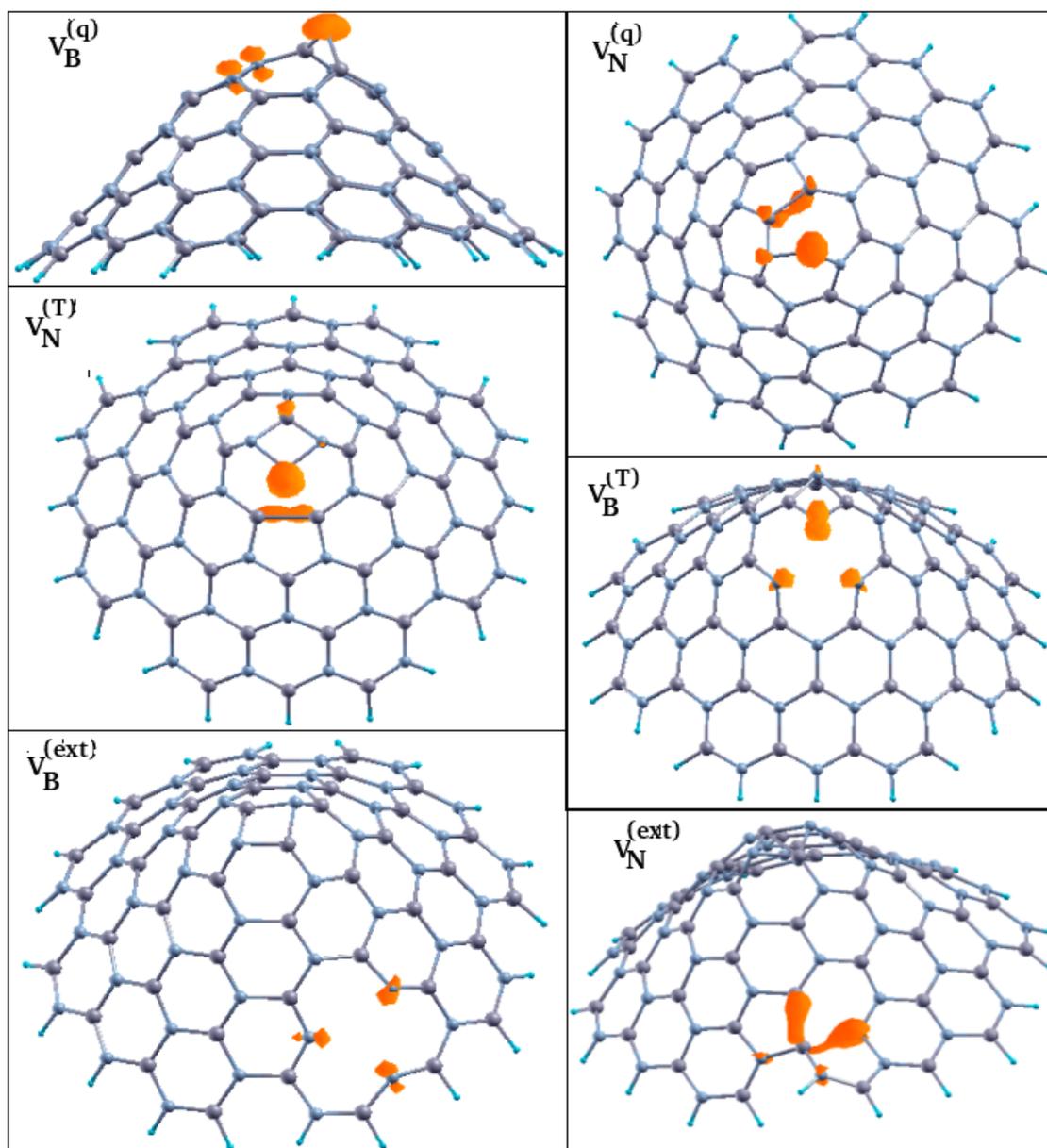


Figura 5.39 Densidade de carga associada aos estados que surgiram na região do *gap*. De um modo geral, os átomos ao redor da vacância são os responsáveis pelas alterações na estrutura eletrônica do cone Quadr.BN. Átomos de boro e de nitrogênio aparecem nas cores cinza e azul, respectivamente.

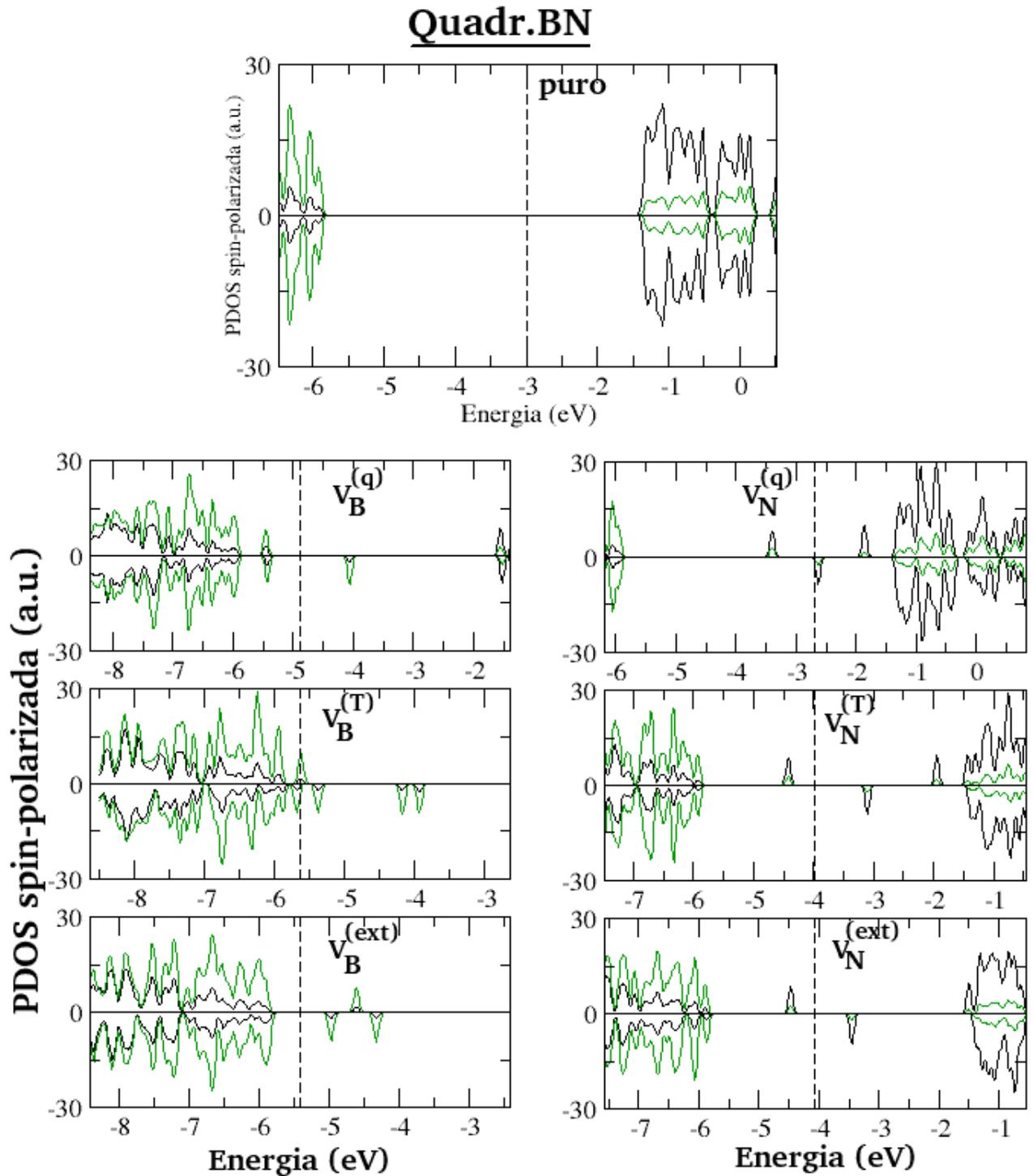


Figura 5.40 PDOS's *spin*-polarizadas do cone Quadr.BN puro e com as monovacâncias estudadas. A linha tracejada vertical indica a energia de Fermi. As contribuições dos átomos de boro e de nitrogênio aparecem nas cores preta e verde, respectivamente.

Tabela 5.29 *Spin* total nos nanocônes Quadr.BN com vacâncias.

Estrutura	<i>Spin</i> Total
Quadr.BN puro	0
$V_B^{(q)}$	$\frac{1}{2}$
$V_N^{(q)}$	$\frac{1}{2}$
$V_B^{(T)}$	$\frac{3}{2}$
$V_N^{(T)}$	$\frac{1}{2}$
$V_B^{(ext)}$	$\frac{1}{2}$
$V_N^{(ext)}$	$\frac{1}{2}$

remoção do átomo de boro, cada um dos três átomos de nitrogênio tem um elétron sp^2 desemparelhado, o que explica o momento magnético igual a $3,0 \mu_B$, encontrado na estrutura. Por outro lado, nos defeitos $V_N^{(q)}$ e $V_N^{(T)}$, dois dos três átomos de boro recombina-se, preenchendo totalmente seus três orbitais híbridos sp^2 . Mas, um elétron desemparelhado deve ocupar o orbital p_z do átomo de boro db , de acordo com a discussão anterior.

Em relação às vacâncias na extremidade inferior do cone, para o defeito $V_B^{(ext)}$, vimos no início do capítulo que as distâncias resultantes entre os átomos de nitrogênio, na borda do buraco, foram 2,85, 2,88 e 2,90 Å. Poderíamos pensar que essas distâncias relativamente grandes não implicariam na formação de ligações químicas entre esses átomos, mas o momento magnético total, igual a $1,0 \mu_B$, mostra que, na verdade, interações fracas devem acontecer entre dois desses três átomos. O mesmo deve ocorrer no defeito $V_N^{(ext)}$, no qual as distâncias resultantes foram 1,92, 2,48 e 1,97 Å. Devemos perceber que duas dessas ligações são mais curtas que a terceira. A Figura 5.42 mostra claramente a sobreposição das densidades de carga, em duas possíveis situações, indicando que interações fracas devem acontecer entre esses átomos de boro.

Quadr.BN

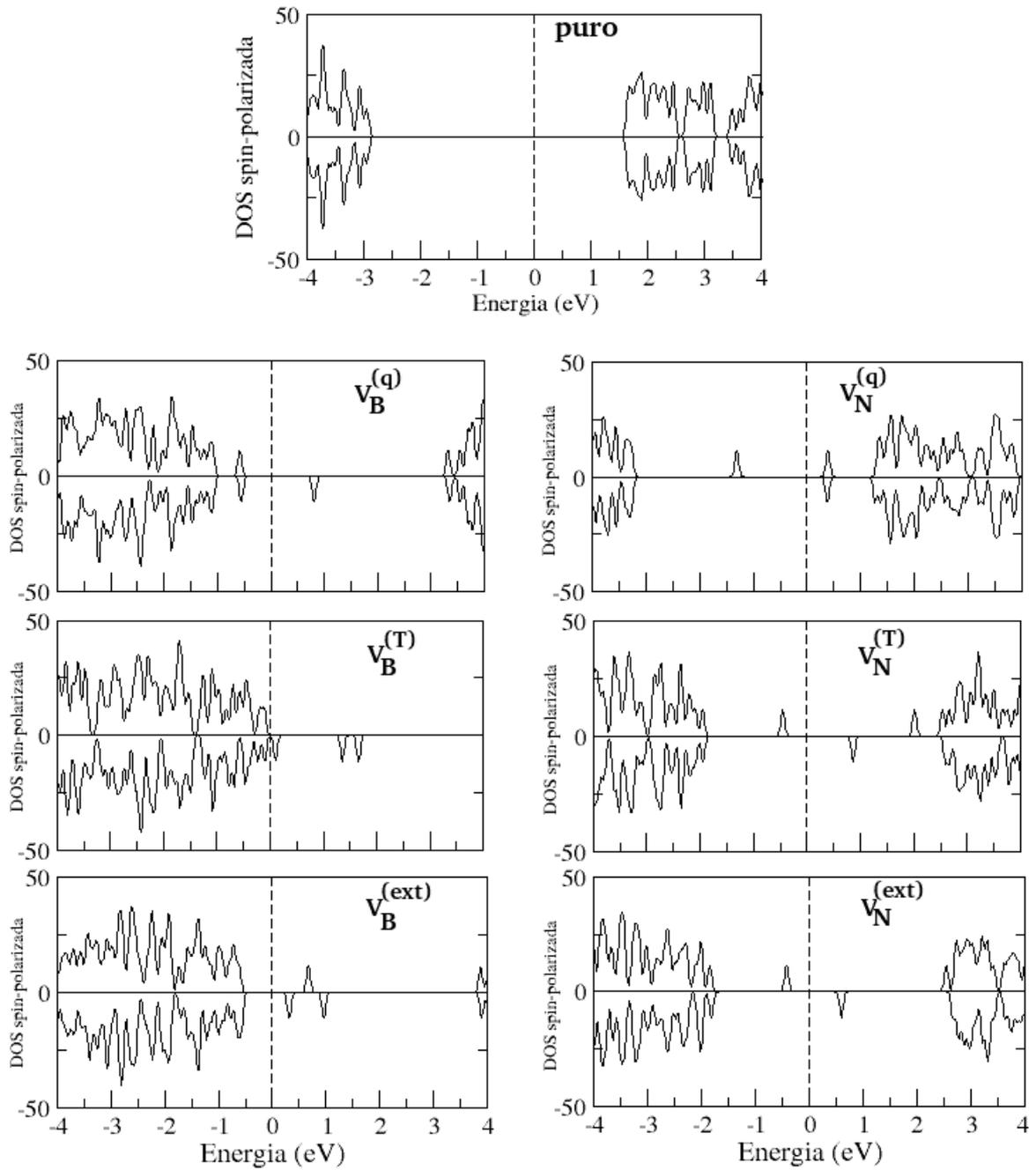


Figura 5.41 DOS's *spin*-polarizadas dos cones Quadr.BN puro e com vacâncias. A energia de Fermi aparece centrada no valor zero e indicada pela linha tracejada vertical.

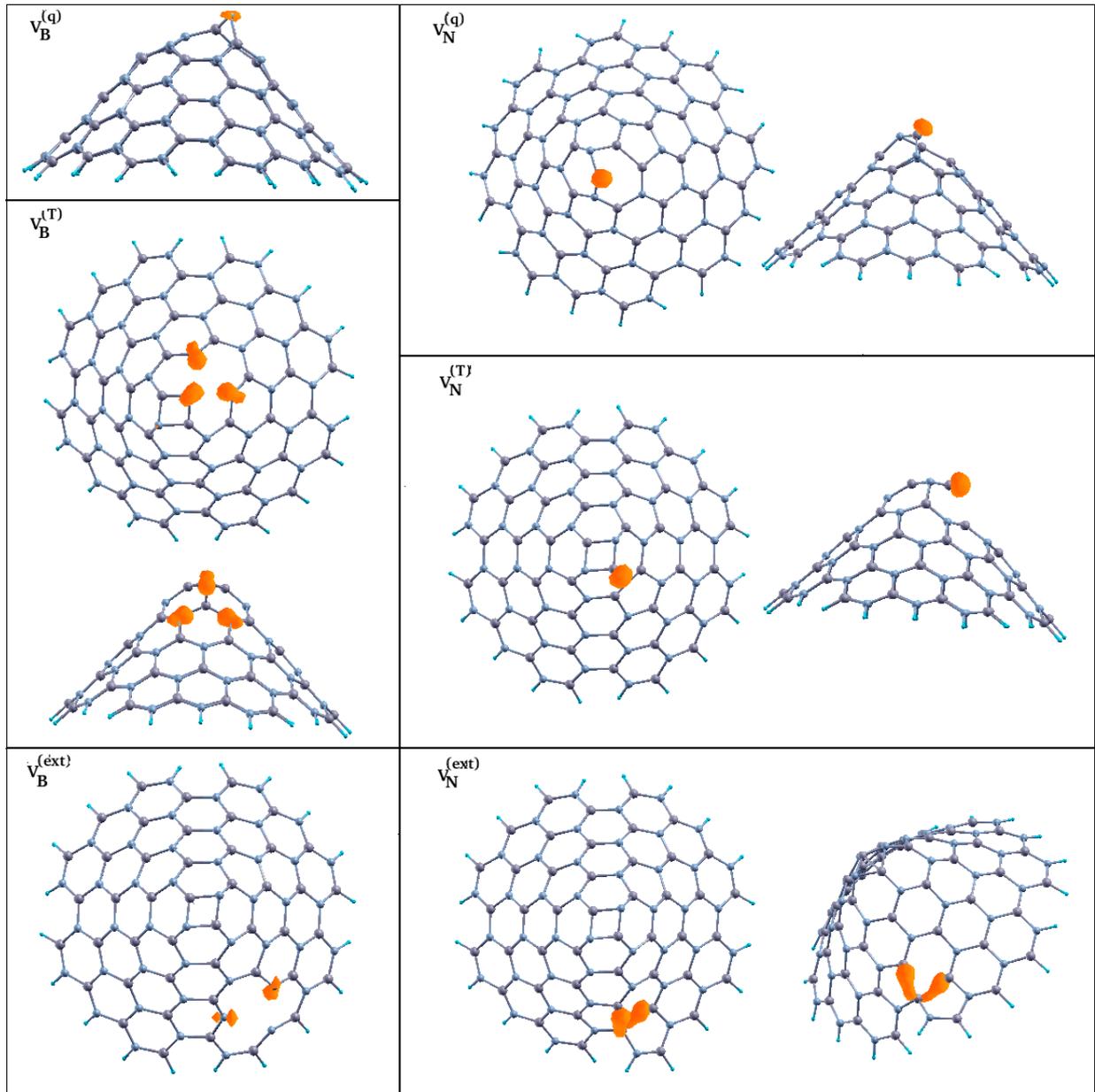


Figura 5.42 Diferença das densidades de estados *spin*-polarizadas (*spin-up* - *spin-down*) para o cone Quadr.BN com as monovacâncias investigadas. Átomos de boro e nitrogênio aparecem nas cores cinza e azul, respectivamente.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

“Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor.

Mas lutamos para que o melhor fosse feito.

Não somos o que gostaríamos de ser.

Não somos o que ainda iremos ser.

Mas, graças a Deus, não somos o que eramos.”

—MARTIN LUTHER KING (1929-1968)

Nos últimos anos, uma atenção considerável tem sido focada em nanoestruturas, tendo em vista os seus potenciais de aplicações, e então, as técnicas para crescimento e preparação dessas estruturas têm se desenvolvido. Consequentemente, devido à esse crescimento de possibilidades tecnológicas, há um aumento na demanda pela compreensão das propriedades dessas nanoestruturas. Estudos *TEAM* e experimentos sobre crescimento de estruturas de C e de BN têm mostrado que um fenômeno comum nas amostras são defeitos do tipo vacâncias. Como uma característica particularmente atraente desses sistemas é a forte sensibilidade de suas propriedades com respeito à configuração geométrica e ambiente químico dos átomos, a compreensão dessas vacâncias é uma parte essencial para o processo de controle das propriedades das nanoestruturas.

Nesse contexto, percebe-se que um aspecto importante é o efeito da curvatura na reestruturação da rede hexagonal de estruturas, formadas por boro, carbono e nitrogênio, com presença de defeitos. Considerando que nanotubos têm sido extensivamente estudados e que nanocones são estruturas curvas que aparecem no fechamento dos nanotubos, torna-se importante o estudo desses sistemas. No entanto, existem diversos trabalhos sobre a estabilidade de vacâncias em camadas, nanotubos e nanofitas de C e de BN, mas, até então, nenhum estudo tinha sido direcionado a esses defeitos em nanocones.

Nesse trabalho, apresentamos um estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de defeitos do tipo vacâncias em nanocones de carbono e de nitreto de boro. Para os primeiros, estudamos aquele com disclinação de 60° , que possui um anel pentagonal em seu ápice, visto que a minimização da energia leva a estruturas de carbono curvas desse tipo. Para os segundos, estudamos dois tipos de disclinação: 60° e 120° . Para a disclinação de 60° , escolhemos dois cones do tipo $B_xC_yN_z$, que dispõem de átomos de carbono em suas linhas de defeitos (*APB's*),

substituindo as ligações homonucleares não-BN. Isso foi feito como uma maneira de estabelecer contato com experimentos de sínteses de nanocones de BN a partir de moldes de carbono, além da existência de resultados teóricos que mostram que um par único de átomos de carbono é mais estável sobre o *APB* do que no *bulk* de um cone de BN. Por outro lado, para a disclinação de 120° , investigamos aquele que tem um anel de quatro membros no ápice, apresentando-se como uma estrutura favorável energeticamente, devido à ausência de ligações B-B ou N-N.

Para o entendimento das propriedades estruturais dos nanocones defeituosos, fizemos dois diferentes cálculos: para a energia de formação dos nanocones e para a energia de formação das vacâncias. O primeiro permiti-nos analisar a possibilidade do surgimento de buracos durante o crescimento dos nanocones e o segundo fornece o custo energético para a remoção de átomos a partir da rede dos nanocones. Além disso, para cada defeito, determinamos a geometria atômica totalmente relaxada. No que diz respeito ao entendimento das propriedades eletrônicas, analisamos as *DOS's*, as *PDOS's* e a polarização de *spin* nos sistemas.

Encontramos que, em todos os casos, os nanocones perfeitos são mais energeticamente favoráveis do que aqueles com defeitos do tipo vacâncias e que a remoção de átomos a partir dos nanocones requer um custo energético. Isso é essencialmente explicado pela presença de ligações pendentes nas bordas dos buracos e pelo *strain* causado pela incorporação de anéis diferentes de hexágonos na rede dos nanocones. A saber, as reconstruções nas redes resultaram em quadrados, pentágonos, heptágonos, octógonos, nonágonos e undecágonos, que, nos cones de nitreto de boro, podem incluir as ligações homonucleares B-B e/ou N-N. Percebemos também que, não necessariamente, vacâncias maiores sejam mais instáveis do que vacâncias menores. De um modo geral, a relaxação atômica contribui substancialmente para a estabilidade das vacâncias, que depende fortemente dos rearranjos dos primeiros vizinhos do defeito, e uma distorção para fora do plano é necessária para a estabilização estrutural das vacâncias.

Dentre os cones de carbono defeituosos, os dois mais estáveis são (b) e (h), que contêm uma divacância e uma quadrivacância, e têm energias de formação iguais a 0,05 e 0,06 eV/átomo, respectivamente. Tais cones estabilizam numa geometria que apresenta dois defeitos do tipo pentágono e um defeito do tipo heptágono (5-7-5), o que explica o fato deles terem energias de formação da mesma ordem que o cone puro (0,04 eV/átomo), visto que a incorporação de tais defeitos introduz um pequeno *strain* e não envolve uma nova disclinação. A divacância exhibe claramente sua estabilidade quando comparada com a monovacância, visto que a diferença de energia entre duas monovacâncias e uma divacância é muito grande: 0,07 eV/átomo. Essa diferença é ainda maior para a quadrivacância: 0,14 eV/átomo. Concluímos também que vacâncias pares são energeticamente mais favoráveis do que vacâncias ímpares, como encontrado para o grafeno.

Investigamos também a estabilidade do cone de carbono com a ausência dos seus cinco átomos do pentágono e encontramos que a variação média na distância entre os átomos bi-

coordenados ao redor da vacância foi menor que 1 % com respeito ao defeito não-relaxado, o que explica sua alta instabilidade. Parece então que a maior estabilidade dos cones está fortemente associada à capacidade da rede de se reestruturar numa geometria que reduza o número de ligações pendentes. Ademais, as ligações C-C reconstruídas ao redor das vacâncias, no nanocone de carbono, têm comprimentos que variam entre 1,44 e 1,60 Å, menores do que aqueles encontrados para mono e multivacâncias reconstruídas no grafeno.

Em relação às propriedades eletrônicas dos cones de carbono defeituosos, encontramos que todos eles são semicondutores, com um *gap HOMO-LUMO* que varia entre 0,15 eV, no cone (b), e 0,80 eV, no cone (e). Como o cone puro apresenta um comportamento semi-metálico, tendo um nível cruzando a energia de Fermi, podemos afirmar que as vacâncias provocam uma leve abertura no *gap HOMO-LUMO*. Os estados próximos da energia de Fermi estão associados à orbitais π de átomos de carbono pertencentes aos anéis introduzidos na rede e de átomos da extremidade inferior do cone. Além disso, encontramos que todos eles apresentam momento magnético diferente de zero (entre 1,0 e 5,0 μ_B), devido à elétrons desemparelhados em orbitais π (para aqueles tri-coordenados) ou híbridos sp^2 (para aqueles bi-coordenados) de átomos de carbono com ligações pendentes nas bordas dos defeitos.

Como os cones (b) e (h) são semicondutores, com *gap HOMO-LUMO* de 0,15 e 0,20 eV, respectivamente, e não alteraram a energia do *HOMO* do cone original, podemos concluir que cones de carbono, com disclinação de 60° e com defeitos do tipo vacâncias em seus ápices, devem ser encontrados sendo semicondutores e com propriedades de emissão de campo similares às do cone puro. O cone (b), além disso, ainda melhora as características de condução do sistema, visto que estados disponíveis foram originados acima do *LUMO*.

A estabilidade dos cones de nitreto de boro com vacâncias é fortemente dependente do ambiente químico. O que usualmente encontramos é que, num ambiente rico em boro, nanocones com vacâncias associadas à átomos de nitrogênio são mais factíveis do que cones com vacâncias associadas á átomos de boro enquanto que, num ambiente rico em nitrogênio, nanocones com vacâncias associadas à átomos de boro são mais factíveis do que cones com vacâncias associadas à átomos de nitrogênio. Na verdade, os cones Zig-CB, com e sem defeitos do tipo vacâncias em seus ápices, são mais energeticamente favoráveis num ambiente rico em boro enquanto que os cones Zig-CN, com e sem defeitos do tipo vacâncias em seus ápices, são mais energeticamente favoráveis num ambiente rico em nitrogênio.

Encontramos que os valores das energias de formação dos nanocones com multivacâncias são comparáveis aos valores das energias de formação dos cones com monovacâncias e, em alguns casos, são até menores. Encontramos ainda que a energia de formação da multivacância V_{3C+B} no cone Zig-CB, 3,24 eV, é menor do que a energia de formação das monovacâncias V_B e V_N , no mesmo cone, 4,37 e 5,34 eV, respectivamente. Quando se trata do cone Zig-CN, a multivacância V_{3C+N} tem energia de formação igual a 3,92 eV enquanto que as monovacâncias

$V_C^{(1)}$ e V_N têm energias de formação iguais a 4,60 e 5,14 eV, respectivamente. Na verdade, nos cones com disclinação de 60° , os valores mais baixos encontrados para a energia de formação dos cones e para a energia de formação das vacâncias correspondem à estruturas com vacâncias de carbono.

No cone Zig-CB, a monovacância de boro é energeticamente mais favorável do que a monovacância de nitrogênio, em acordo com resultados experimentais, por uma diferença de quase 1,00 eV. Em relação às multivacâncias, V_{3B+N} tem energia de formação igual a 8,14 eV, no cone Zig-CB, enquanto que V_{3N+B} , no cone Zig-CN, tem energia de formação igual a 7,78 eV.

No cone Zig-CN, encontramos que $V_C^{(2)}$ é bem mais estável do que $V_C^{(1)}$. Isso deve ser explicado pelo fato de que a relaxação estrutural da primeira envolve a formação de uma ligação C-C enquanto que, na otimização estrutural da segunda, os átomos bi-coordenados afastam-se ao redor da vacância. Também, a multivacância V_{C+2B+N} , no nanocone Zig-CN, apresentou-se energeticamente desfavorável, com energia de formação igual a 9.59 eV. Nesse caso, dois átomos de nitrogênio bi-coordenados, na borda da vacância, estabilizam separados por uma distância igual a 2,11 Å, que parece ser muito grande para formar uma ligação N-N. Nesse sentido, as estabilidades das vacâncias podem ser correlacionadas com suas evoluções da geometria local.

Encontramos que o cone de BN, com disclinação de 120° e com uma monovacância de boro ou de nitrogênio em seu quadrado, é mais fácil de ser sintetizado do que aqueles com esses defeitos fora desses sítios. A saber, a diferença entre o custo energético para a formação de uma monovacância de boro no quadrado do cone e no “corpo” do cone é pouco menos que 5,00 eV. Isso é coerente com o fato de que camadas de BN são mais resistentes a perda de átomos do que as estruturas curvas.

Para condições de ambiente rico em boro, os cones com uma monovacância de nitrogênio, fora do quadrado, apresentaram-se mais factíveis do que aqueles com monovacâncias de boro nesses sítios. Porém, para crescimento em condições de ambiente rico em N, os cones com monovacâncias fora do quadrado apresentaram estabilidade similar, independentemente da espécie química em falta.

Para a formação duma monovacância de boro sobre um sítio do quadrado do cone Quadr.BN é necessário uma energia de 4.66 eV enquanto que para uma monovacância de nitrogênio, também no quadrado, é necessário um gasto energético de 5.18 eV, mostrando que a primeira é mais favorável energeticamente do que a segunda. Porém, esse comportamento muda quando a localização desses defeitos é no “corpo” do cone, ou seja, monovacâncias de nitrogênio passam a ser mais estáveis do que monovacâncias de boro, por uma diferença de energia maior que 2,00 eV.

Nesse contexto, vale a pena salientar que há um notável contraste entre a reconstrução

local de vacâncias de boro e nitrogênio em estruturas planas e em estruturas curvas de BN. Para os defeitos no quadrado, as ligações homonucleares B-B ou N-N não foram evitadas, ao contrário do que é observado em camadas e em nanofitas de BN, onde para uma V_B , os átomos de nitrogênio repusam-se, e para uma V_N , os átomos de boro estabilizam afastados por uma distância que permite apenas interações fracas entre eles.

Porém, quando essas monovacâncias são no “corpo” do cone, para uma V_B , os átomos de nitrogênio afastam-se entre si, dificultando a formação de ligações químicas, enquanto que numa V_N , ligações B-B de comprimentos maiores passam a existir entre os átomos de boro ao redor da vacância. Esse comportamento no “corpo” do cone é semelhante ao encontrado para o h-BN planar. Isso deve explicar a maior estabilidade das monovacâncias de nitrogênio nessa região.

Sob uma perspectiva geral, um átomo de boro é mais facilmente removido do pentágono do cone Zig-CB do que do quadrado do cone Quadr.BN, com uma economia de energia de quase 0.30 eV. Por outro lado, a energia de formação de uma monovacância de nitrogênio nos ápices dos cones Zig-CN e Quadr.BN é praticamente a mesma e menor $\approx 0,20$ eV do que a energia necessária para a remoção de tal átomo do pentágono do cone Zig-CB.

Concluimos que tais defeitos do tipo vacâncias alteraram pouco as propriedades eletrônicas dos cones Zig-CB e Zig-CN, quando comparado às mudanças significantes encontradas nas propriedades eletrônicas dos cone de BN com disclinação de 120 graus. Os nanocones Zig-CB defeituosos têm um *gap HOMO-LUMO* que varia entre $\approx 0,48$ eV, para as monovacâncias de carbono, e 1,52 eV, para a multivacância V_{3C+B} , sendo que ambas apresentaram-se bastante energeticamente favoráveis. Nesse cone, juntamente com V_{3C+B} , vacâncias associadas à átomos de nitrogênio provocaram uma abertura mais acentuada do *gap*. Também, algumas estruturas sustentaram o momento magnético de $1,0 \mu_B$ enquanto que outras destruíram o momento magnético do cone original.

Os cones Zig-CN com vacâncias foram encontrados sendo todos semicondutores, com um *gap HOMO-LUMO* que varia entre 0,22 eV, na monovacância $V_C^{(1)}$, e 1,50 eV, na multivacância V_{3C+N} . A estrutura mais energeticamente favorável, com $V_C^{(2)}$, reduziu por quase 0,20 eV o *gap HOMO-LUMO* do cone Zig-CN. Foram encontrados três valores diferentes para o momento magnético total dos cones defeituosos: 0,0, 1,0 e 3,0 μ_B . O último está unicamente associado ao cone com a monovacância $V_C^{(1)}$, no qual não há reconstruções de ligações químicas ao redor do defeito e onde cada um dos três átomos bi-coordenados deve ter um elétron desemparelhado nos seus orbitais híbridos sp^2 .

Encontramos que os cones Quadr.BN com vacâncias têm um momento magnético total igual a $1,0 \mu_B$, com exceção de $V_B^{(T)}$, que apresentou um momento magnético igual a $3,0 \mu_B$. Nesse caso, cada um dos três átomos de nitrogênio tem um elétron sp^2 desemparelhado. Vale salientar que o cone Quadr.BN é, originalmente, um sistema não-magnético.

O *gap* de energia entre o *HOMO* e o *LUMO* do cone Quadr.BN é de 4,60 eV, quase idêntico ao *gap* da folha planar de nitreto de boro, mas nossos resultados mostraram que todas as monovacâncias investigadas causaram o surgimento de estados eletrônicos na região do *gap*, onde a redução mais intensa neste foi provocada pela monovacância de boro próxima ao quadrado, $V_B^{(T)}$, resultando num *gap HOMO-LUMO* de apenas 0,22 eV. Em todos os casos, os estados eletrônicos do *gap* são provenientes de átomos ao redor do defeito. De uma maneira geral, as monovacâncias de boro provocaram uma redução mais notável no *gap* do que as monovacâncias de nitrogênio.

Concluimos também que a tendência geral é que a presença de ligações N-N introduza estados na metade inferior do *gap* enquanto que estados associados à ligações B-B estejam na metade superior do *gap*. Nesse sentido, uma característica importante encontrada foi o aumento expressivo (em até 2,00 eV) na energia do estado eletrônico mais alto ocupado, para as estruturas que contém monovacâncias de nitrogênio. Isso levaria a uma redução significativa na energia de ionização desses nanocones de nitreto de boro e de nanotubos fechados com eles, afetando fortemente suas propriedades de emissão de campo, com mudanças significantes em sua *performance* para tal.

Referências Bibliográficas

- [1] S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, and K. Takahashi. Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns. *Chemical Physics Letters*, 309:165–170, 1999.
- [2] Caglar O. Girit, Jannik C. Meyer, Rolf Erni, Marta D. Rossel, C. Kisielowski, Li Yang, Cheol-Hwan Park, M. F. Crommie, Marvin L. Cohen, Steven G. Louie, and A. Zettl. Graphene at the edge: Stability and dynamics. *Science*, 323(1705):1705–1708, 2009.
- [3] Jannik Meyer, Andrey Chuvilin, Gerardo Algara-Siller, Johannes Biskupek, and Ute Kaiser. Selective sputtering and atomic resolution imaging of atomically thin boron nitride membranes. *Nano Letters*, 9(7):2683–2689, 2009.
- [4] Chuanhong Jin, Fang Lin, Kazu Suenaga, and Sumio Iijima. Fabrication of a freestanding boron nitride layer and its defect assignments. *Physical Review Letters*, 102(195505), 2009.
- [5] A. Zobelli, C. P. Ewels, A. Gloter, G. Seifert, G. Stephan, S. Csillag, and C. Colliex. Defective structure of BN nanotubes: From single vacancies to dislocation lines. *Nano Letters*, 6(9):1955–1960, 2006.
- [6] Bruce M. Mahan and Rollie J. Myers. *Química. Um Curso Universitário*. Editora Edgard Blucher LTDA. São Paulo, 1995.
- [7] C. Meyer, Jannik, a. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Nososelov, T. J. Booth, and S. Roth. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446:60–63, 2007.
- [8] H. W. Kroto, J. R. Heath, R. F. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985.
- [9] Romeu C. Rocha-Filho. Os fulerenos e sua espantosa geometria molecular. *Química Nova Na Escola*, 4:7–11, 1996.
- [10] Humberto Terrones and Mauricio Terrones. Curved nanostructured materials. *New Journal of Physics*, 5:126.1–126.37, 2003.

- [11] E. Pasqualini. Nuclear nanocapsules and curved carbon structures. *Carbon*, 35(6):783–789, 1997.
- [12] Simon H. Friedman, Dianne L. Decamp, Rint P. Sijbesma, Gordana Srđanov, Fred Wudl, and George L. Kenyon. Inhibition of the HIV-1 protease by fullerene derivatives: model building studies and experimental verification. *Journal Of The American Chemical Society*, 115(15):6506–6509, 1993.
- [13] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.
- [14] Sumio Iijima and Toshinari Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363:603–605, 1993.
- [15] D. Bethune, C-H. Kiang, M. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez, and R. Beyers. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363:605–607, 1993.
- [16] Solange Binotto Filho, Antônio Gomes de Souza e Fagan. Funcionalização de nanotubos de carbono. *Quim. Nova*, 30(7):1965–1703, 2007.
- [17] Hongjie Dai. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science*, 500:218–241, 2002.
- [18] D. Golberg, Y. Bando, C. C. Tang, and C. Y. Zhi. Boron nitride nanotubes. *Advanced materials*, 19(18):2413–2432, 2007.
- [19] Susumu Okada, Susumu Saito, and Atsushi Oshiyama. Electronic and geometric structures of multi-walled BN nanotubes. *Physica B*, 323:224–226, 2002.
- [20] J. J. Fu, Y. N. Lu, K. F. Huo, X. Z. Wang, L. Li, Z. Hu, and Y. Chen. The synthesis of boron nitride nanotubes by an extended vapour-liquid-solid method. *Nanotechnology*, 15:727–730, 2004.
- [21] D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, and T. Sato. Insights into the structure of BN nanotubes. *Applied Physics Letters*, 77(13):1979–1881, 2000.
- [22] Minh Zhang, Y. Bando, and K. Wada. Sol-gel template preparation of t_iO_2 nanotubes and nanorods. *Journal of Materials Science Letters*, 20(2):167–170, 2004.
- [23] J. Y. Li, X. L. Chen, Z. Y. Qiao, H. Li, and Y. G. Cao. Synthesis of gan nanotubes. *Journal of Materials Science Letters*, 20(12):1987–1988, 2004.
- [24] M. Zhao, Y. Xia, D. Zhang, and L. Mei. Stability and electronic of aln nanotubes. *Physical Review B*, 68(235415), 2003.

- [25] S. Azevedo, R. Paiva, and J. R. Kaschny. Stability and electronic structure of $B_xC_yN_z$ nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18:10871–10879, 2006.
- [26] Sumio Iijima, Toshinari Ichinashi, and Yoshinori Ando. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. *Nature*, 356:776–778, 1992.
- [27] Jean-Christophe Charlier and Gian-Marco Rignanese. Electronic structure of carbon nanocones. *Physical Review Letters*, 86(26):5970–5973, 2001.
- [28] Klaus Sattler. Scanning tunneling microscopy of carbon nanotubes and nanocones. *Carbon*, 33(7):915–920, 1995.
- [29] M. Machado, P. Piquini, and R. Mota. Electronic structure of selected BN nanocones. *Materials Characterization*, 50:179–182, 2003.
- [30] M. Muñoz Navia, J. Dorantes-Dávila, M. Terrones, and H. Terrones. Ground-state electronic structure of nanoscale carbon cones. *Physical Review B*, 72(235403), 2005.
- [31] Sérgio Azevedo. Effect of substitutional atoms in carbon nanocones. *Physics Letters A*, 325:283–286, 2004.
- [32] L. Bourgeois, Y. Bando, W. Q. Han, and T. Sato. Structure of boron nitride nanoscale cones: Ordered stacking of 240° and 300° disclinations. *Physical Review B*, 61(11):7686–7691, 1999.
- [33] Sérgio Azevedo, Mário S. C. Mazzoni, H. Chacham, and R. W. Nunes. Stability of antiphase line defects in nanometer-sized boron nitride cones. *Physical Review B*, 70(205412), 2004.
- [34] Sérgio Azevedo, Mário S. C. Mazzoni, H. Chacham, and R. W. Nunes. Electron states in boron nitride nanocones. *Applied Physics Letters*, 82(14):2323–2325, 2003.
- [35] S. Azevedo and M. Machado. First-principles study of structural and electronic properties of $B_xC_yN_z$ nanocones. *Nanotechnology*, 20(115709), 2009.
- [36] D. Pedreira, S. Azevedo, and M. Machado. Electronic properties of boron nitride nanocones under the influence of parallel and perpendicular external electric fields. *Physical Review B*, 78(085427):085427–1–085427–6, 2008.
- [37] Maohui Ge and Klaus Sattler. Bundles of carbon nanotubes generated by vapor-phase growth. *Applied Physics Letters*, 64(6):710–711, 1994.
- [38] Maohui Ge and Klaus Sattler. Observation of fullerene cones. *Chemical Physics Letters*, 220(3-5):192–196, 1994.

- [39] A. Krishnan, E. Dujardin, M. M. J. Treacy, J. Hugdahl, S. Lynum, and T. W. Ebbesen. Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces. *Nature*, 388:451–454, 1997.
- [40] Ryo Tamura and Masaru Tsukada. Disclinations of monolayer graphite and their electronic states. *Physical Review B*, 49(11):7697–7708, 1993.
- [41] D. L. Carroll, P. Redlich, P. M. Ajayan, J. C. Charlier, X. Blase, A. De Vita, and R. Car. Electronic structure and localized states at carbon nanotube tips. *Physical Review Letters*, 78(14):2811–2814, 1997.
- [42] N. G. Chopra, R. J. Luyken, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl. Boron nitride nanotubes. *Science*, 269:966–967, 1995.
- [43] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug, and H. Pascard. Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge. *Physical Review Letters*, 76(25):4737–4740, 1996.
- [44] X. Blase, A. De Vita, J. C. Charlier, and R. Car. Frustration effects and microscopic growth mechanisms for BN nanotubes. *Physical Review Letters*, 80(8):1666–1669, 1998.
- [45] E. Bengu and L. D. Marks. Single-walled BN nanostructures. *Physical Review Letters*, 86(11):2385–2387, 2001.
- [46] D. Golberg, Y. Bando, O. Stéphan, and K. Kurashima. Octahedral boron nitride fullerenes formed by electron beam irradiation. *Applied Physics Letters*, 73(17):2441–2443, 1998.
- [47] M. Terrones, W. K. Hsu, H. Terrones, J. P. Zhang, S. Ramos, J. P. Hare, R. Castilho, A. K. Prassides, K. Cheetham, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton. Metal particle catalysed production of nanoscale BN structures. *Chemical Physics Letters*, 259:568–573, 1996.
- [48] M. Terauchi, M. Tanaka, K. Suzuki, A. Ogino, and K. Kimura. Production of zigzag-type BN nanotubes and BN cones by thermal annealing. *Chemical Physics Letters*, 324:359–364, 2000.
- [49] N. H. Morgon and R. Custodio. Teoria do funcional da densidade. *Química Nova*, 18(1):44–55, 1995.
- [50] W. Kohn and P. Hohenberg. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, 1964.

- [51] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- [52] José David M. Vianna, Adalberto Fazzio, and Sylvio Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e sólidos. Simulação computacional*. Editora Livraria da Física. São Paulo, 2004.
- [53] D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20):1494–1497, 1979.
- [54] Alex Zunger and Marvin L. Cohen. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and applications to atoms. *Physical Review B*, 18(10):5440–5472, 1978.
- [55] G. P. Kerker. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13:L189–L194, 1980.
- [56] N. Troullier and José Luriaas Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(3):1993–2006, 1991.
- [57] Leonard Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical review Letters*, 48(20):1425–1428, 1982.
- [58] Victor W. Brar, Yuanbo Zhang, Yossi Yayan, Taisuke Ohta, Jessica L. McChesney, Aaron Bostwick, Eli Rotenberg, Karsten Horn, and Michael F. Crommie. Scanning tunneling spectroscopy of inhomogeneous electronic structure in monolayer and bilayer graphene on SiC. *Applied Physics Letters*, 91(122102), 2007.
- [59] G. M. Rutter, J. N. Crain, N. P. Guisinger, T. Li, P.N. First, and J. A. Stroscio. Scattering and interference in epitaxial graphene. *Science*, 317(219):219–222, 2007.
- [60] Masa Ishigami, J. H. Chen, W. G. Cullen, M. S. Fuhrer, and E. D. Willians. Atomic structure of graphene on SiO₂. *Nano Letters*, 7(6):1643–1648, 2007.
- [61] <http://ncem.lbl.gov/TEAM> project. Acesso em: 16 jan. 2010.
- [62] Jannick C. Meyer, C. O. Girit, M. F. Crommie, and A. Zettl. Imaging and dynamics of light atoms and molecules on grafhene. *Nature*, 454:319–322, 2008.
- [63] Jessica Campos-Delgado, Jose Mannuel Romo Herrera, Xiaoting Jia, David A. Culle, Hiroyuki Muramatsu, Yoong Ahm Kim, Takuya Hayashi, Zhifeng Ren, David J. Smith, Yu Okuno, Tomonori Ohba, Hirogumi Kanoh, Katsumi Kaneko, Morinobu Endo, Humberto Terrones, Mildred S. Dresselhaus, and Mauricio Terrones. Bulk production of a

- new form of sp^2 carbon: crystalline graphene nanoribbons. *Nano Letters*, 8(9):2773–2778, 2008.
- [64] Mhairi H. Gass, Ursel Bangert, Andrew W. Bleloch, Peng Wang, Rahul R. Nair, and A. K. Geim. Free-standing graphene at atomic resolution. *Nature Nanotechnology*, 3:676–681, 2008.
- [65] Jannik C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, D. Rossell, Marta, M. F. Crommie, and A. Zettl. Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes. *Nano Letters*, 8(11):3582–3586, 2008.
- [66] A. J. Stone and D. J. Wales. Theoretical studies of icosahedral C_{60} and some related species. *Chemical Physics Letters*, 128(5-6):501–503, 1986.
- [67] Ayako Hashimoto, Kazu Suenaga, Alexandre Gloter, Koki Urita, and Sumio Iijima. Direct evidence for atomic defects in graphene layers. *Nature*, 430:870–873, 2004.
- [68] Kazu Suenaga, Hideaki Wakabayashi, Masanori Koshino, Yuta Sato, Koki Urita, and Sumio Iijima. Imaging active topological defects in carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 2:358–360, 2007.
- [69] P. M. Ajayan, V. Ravikumar, and J. C. Charlier. Surface reconstructions and dimensional changes in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 81(7):1437–1440, 1998.
- [70] Florian Banhart. Irradiation effects in carbon nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, 62:1181–1221, 1999.
- [71] Nasim Alem, Rolf Erni, Christian Kisielowski, Marta D. Rossell, Will Gannett, and A. Zettl. Atomically thin hexagonal boron nitride probed by ultrahigh-resolution transmission electron microscopy. *Physical Review B*, 80(155425), 2009.
- [72] Sérgio Azevedo. Energetic stability of B-C-N monolayer. *Physics Letters A*, 351:109–112, 2006.
- [73] I. Jiménez, A. F. Jankowski, L. J. Terminello, D. G. J. Sutherland, J. A. Carlisle, W. M. Doll, G. L. Tong, D. K. Shuh, and F. J. Himpsel. Core-level photoabsorption study of defects and metastable bonding configurations in boron nitride. *Physical Review B*, 55(18):12025–12037, 1997.
- [74] I. Jiménez, A. F. Jankowski, L. J. Terminello, D. G. J. Sutherland, J. A. Carlisle, J. V. Doll, G. L. Mantese, W. M. Tong, D. K. Shuh, and F. J. Himpsel. Near-edge x-ray

- absorption fine structures study of bonding modifications in bn films by ion implantation. *Applied Physics Letters*, 68(20):2816–2818, 1996.
- [75] Win Coene, Guido Janssen, Marc Op de Beeck, and Dirk Van Dyck. Phase retrieval through focus variation for ultra-resolution in field-emission transmission electron microscopy. *Physical Review Letters*, 69(26):3743–3746, 1992.
- [76] Sérgio Azevedo, J. R. Kaschny, Caio M. C. de Castiho, and F. de Brito Mota. A theoretical investigation of defects in a boron nitride monolayer. *Nanotechnology*, 18(495707), 2007.
- [77] A. Zobelli, A. Gloter, C. P. Ewels, G. Seifert, and C. Colliex. Electron knock-on cross section of carbon and boron nitride nanotubes. *Physical Review B*, 75(245402), 2007.
- [78] K. M. Rogers, P. W. Fowler, and G. Seifert. Chemical versus steric frustration in boron nitride heterofullerene polyedra. *Chemical Physics Letters*, 332:43–50, 2000.
- [79] A. Zobelli, C. P. Ewels, A. Gloter, and G. Seifert. Vacancy migration in hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 75(094104), 2007.
- [80] T.M. Schmidt, R.J. Baierle, P. Piquini, and A. Fazzio. Theoretical study of native defects in BN nanotubes. *Physical Review B*, 67(113407), 2003.
- [81] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985.
- [82] D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, and T. Sasaki. Boron-doped carbon fullerenes and nanotubules formed through electron irradiation-induced solid-state phase transformation. *Applied Physics Letters*, 72(17):2108–2110, 1998.
- [83] S. Azevedo, R. de Paiva, and J. R. Kaschny. Spin polarization in carbon nanostructures with disclinations. *Physics Letters A*, 372:2315–2318, 2008.
- [84] W. Orellana and H. Chacham. Atomic geometry and energetics of vacancies and antisites in cubic boron nitride. *Applied Physics Letters*, 74(20):2984–2986, 1999.
- [85] Walter Orellana and H. Chacham. Energetics of carbon and oxygen impurities and their interaction with vacancies in cubic boron nitride. *Physical Review B*, 62(15):10135–1014, 2000.
- [86] Simone S. Alexandre, Hélio Chacham, and R. W. Nunes. Structure and energetics of boron nitride fullerenes: The role of stoichiometry. *Physical Review B*, 63(045402), 2001.

- [87] R.J. Baierle, Solange B. Fagan, R. Mota, Antônio J. R. da Silva, and A. Fazzio. Electronic and structural properties of silicon-doped carbon nanotubes. *Physical Review B*, 64(085413), 2001.
- [88] A.V. Krasheninnikov, K. Nordlund, M. Sirvio, E. Salonen, and J. Keinonen. Formation of ion-irradiation-induced atomic-scale defects on walls of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 63(245405), 2001.
- [89] A.V. Krasheninnikov and K. Nordlund. Stability of irradiation-induced point defects on walls of carbon nanotubes. *Journal of vacuum Science and Technology B*, 20(2):728–733, 2002.
- [90] Kazuaki Yamashita, Mineo Saito, and Tatsuki Oda. Atomic geometry and stability of mono-, di-, and trivacancies in graphene. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(8A):6534–6536, 2006.
- [91] Mineo Saito, Kazuaki Yamashita, and Tatsuki Oda. Magic numbers of graphene multivacancies. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(47):L1185–L1187, 2007.
- [92] Koki Urita, Kazu Suenaga, Toshiki Sugai, Hisanori Shinohara, and Sumio Iijima. *In Situ* observation of thermal relaxation of interstitial-vacancy pair defects in a graphite gap. *Physical Review Letters*, 94(155502), 2005.
- [93] Tatiana L. Makarova, Bertil Sundqvist, Roland Hohne, Pablo Esquinazi, Yakov Kopelevich, Peter Scharff, A. Davydov, Valerii, Ludmila S. Kashevarova, and Aleksandra V. Rakhmanina. Magnetic carbon. *Nature*, 413:716–718, 2001.
- [94] S. Bandow, F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, and S. Iijima. Unique magnetism observed in single-wall carbon nanohorns. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 73(3):281–285, 2001.
- [95] Yuchen Ma, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, and R. M. Nieminen. Magnetic properties of vacancies in graphene and single-walled carbon nanotubes. *New Journal of Physics*, 6(68), 2004.
- [96] Vitor M. Pereira, F. Guinea, J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto. Disorder induced localized states in graphene. *Physical Review Letters*, 96(036801), 2006.
- [97] V. Yazyev, Oleg and Lothar Helm. Defect-induced magnetism in graphene. *Physical Review B*, 75(125408), 2007.

- [98] P. O. Lehtinen, A. S. Foster, Yuchen Ma, A. V. Krasheninnikov, and R. M. Nieminen. Irradiation-induced magnetism in graphite: A density functional study. *Physical Review Letters*, 93(18):187202–2–187202–4, 2004.
- [99] Erjun Kan, Zhenyu Li, and Jinlong Yang. Magnetism in graphite systems. *Nano*, 3:433–442, 2008.
- [100] Yan Wang, Yi Huang, You Song, Xiaoyan Zhang, Yanfeng Ma, Jiajie Liang, and Yongsheng Chen. Room-temperature ferromagnetism of graphene. *Nano Letters*, 9(1):220–224, 2009.
- [101] N. Park, M. Yoon, S. Berba, H. Ihm, E. Osawa, and D. Tomanek. Magnetism in all-carbon nanostructures with negative gaussian curvature. *Physical Review Letters*, 91(23):237204–1–237204–4, 2003.
- [102] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, and R. E. Smalley. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy. *Nature*, 384:147–150, 1996.
- [103] Gun-Do Lee, C. Z. Wang, Euijon Yoon, Nong-Moon Hwang, Doh-Yeon Kim, and K. M. Ho. Diffusion, coalescence, and reconstruction of vacancy defects in graphene layers. *Physical Review Letters*, 95(205501):205501–1–205501–4, 2005.
- [104] Susumu Okada. Atomic configurations and energetics of vacancies in hexagonal boron nitride: First-principles total-energy calculations. *Physical Review B*, 80(161404), 2009.
- [105] G. Y. Gou, B. C. Pan, and L. Shi. Theoretical study of size-dependent properties of BN nanotubes with intrinsic defects. *Physical Review B*, 76(155414), 2007.
- [106] G. Y. Gou, B. C. Pan, and L. Shi. Theoretical study of the site-dependent stabilities of intrinsic in a polar BN nanotube with finite length. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(49):19353–19359, 2008.
- [107] M. S. Si and D. S. Xue. Magnetic properties of vacancies in a graphitic boron nitride sheet by first-principles pseudopotential calculations. *Physical Review B*, 75(193409), 2007.
- [108] Shaobin Tang and Zexing Cao. Theoretical study of stabilities and electronic properties of the vacancy and carbon-doping defects in zigzag boron nitride nanoribbons. *Computational Materials Science*, 48:648–654, 2010.
- [109] S. Azevedo, J. R. Kaschny, C. M. C. Castilho, and F. de Brito Mota. Electronic structure of defects in a boron nitride monolayer. *The European Physical Journal B*, 67:507–512, 2009.

- [110] R. D. Gonçalves, S. Azevedo, F. Moraes, and M. Machado. Electronic structure of boron nitride nanostructures doped with a carbon atom. *The European Physical Journal B*, 73:211–214, 2010.
- [111] Robert Martin Eisberg. *Fundamentos de Física Moderna*. Editora Guanabara DOIS S.A. Rio de Janeiro, 1979.

