



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA

JEMIMA PEREIRA GUEDES

ESTRUTURA, ESTABILIDADE ENERGÉTICA E
PROPRIEDADES ELETRÔNICAS AJUSTÁVEIS DE NANOTUBOS
ARMCHAIR $B_xC_yN_z$
UM ESTUDO TEÓRICO SOBRE A INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO
E DA CONCENTRAÇÃO LOCAL DE CARBONO

TESE DE DOUTORADO

SALVADOR, BA

18 DE DEZEMBRO DE 2015

JEMIMA PEREIRA GUEDES

**ESTRUTURA, ESTABILIDADE ENERGÉTICA E
PROPRIEDADES ELETRÔNICAS AJUSTÁVEIS DE NANOTUBOS
ARMCHAIR $B_xC_yN_z$
UM ESTUDO TEÓRICO SOBRE A INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO
E DA CONCENTRAÇÃO LOCAL DE CARBONO**

*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 Doutor em
Física.*

Orientador:

Prof. Dr. Fernando de Brito Mota

Co-orientador:

Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo

SALVADOR, BA

18 DE DEZEMBRO DE 2015

JEMIMA PEREIRA GUEDES

**ESTRUTURA, ESTABILIDADE ENERGÉTICA E
PROPRIEDADES ELETRÔNICAS AJUSTÁVEIS DE NANOTUBOS
ARMCHAIR $B_xC_yN_z$
UM ESTUDO TEÓRICO SOBRE A INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO
E DA CONCENTRAÇÃO LOCAL DE CARBONO**

*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 Doutor em
Física.*

Data de aprovação: ___ / ___ / ____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando de Brito Mota

Departamento de Física Geral- UFBA

Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo

Departamento de Física- UFPB

Prof. Dr. Carlos Alberto de Lima Ribeiro *Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio Moraes*

Departamento de Física - UEFS

Departamento de Física - UFPB

Prof. Dr. Rivelino de Melo Moreno

Departamento de Física do Estado Sólido - UFBA

Prof. Dr. Thiago Albuquerque de Assis

Departamento de Física Geral - UFBA

Ao Senhor toda honra e toda glória sejam dadas!

Agradecimentos

São muitas as pessoas às quais eu sou grata pela realização dessa etapa tão importante em minha vida, que me fez crescer muito, tanto profissionalmente quanto pessoalmente. Sem esses anjos que Deus colocou no meu caminho, estou certa de que não conseguiria chegar até aqui.

Assim, agradeço primeiramente a Ele, por tudo! Por Teu zelo, por Tua misericórdia e por Teu infinito amor. Eu não conseguiria expressar aqui toda a minha gratidão pela Tua graça, Senhor! Então digo, simplesmente, OBRIGADA.

Agradeço ao professor Fernando pela orientação e por tantos ensinamentos. Agradeço também pelo incentivo e pelo bom ânimo, mesmo diante das pedras que encontramos pelo caminho.

Agradeço ao professor Caio Castilho, por tamanha atenção durante o meu doutorado e por estar sempre disposto a me ajudar. Muito obrigada mesmo, professor. *Well done!*

Agradeço ao professor Sérgio pela orientação, desde a graduação, e pelos aprendizados acadêmicos. Sempre me recordo de suas palavras: “Mesmo que não seja o melhor, faça sempre o **seu** melhor”.

Agradeço ao meu esposo, Germano, e à minha mãe, Mariza, pela ajuda, carinho, incentivo e paciência, de todos os dias. Obrigada por dividirem comigo a tristeza cada vez que as coisas não saíram como havíamos planejado. A vitória é nossa! Amo vocês...

Agradeço à minha filhinha, Sarah, simplesmente por sua presença. Claro que, na prática, ela acabou “bagunçando” um pouquinho o meu doutorado. Mas não tem problemas, foi com emoção!!! (rsrs) Louvo ao Senhor pela tua vida, minha filha!

Agradeço à minha avó Florípedes, pelas orações e por sua presença em minha vida. Te amo vó.

Agradeço ao professor Carlos Alberto, pelos ensinamentos e pela força.

Agradeço aos meus amigos-irmãos, Jime e Jadiel, pela amizade e pelo incentivo mútuo.

Agradeço a todas as minhas amigas pelo carinho e pela torcida, em especial às minhas flores Ana Carla, Vanda e Alyne.

Agradeço aos familiares de meu esposo pela força, em especial ao meu sogro José Guedes (*In memoriam*) e à minha sogra Dona Aracy, pelos votos de sucesso.

Agradeço a Rosinha pelas vezes em que me acolheu em sua casa, nessas minhas idas a Salvador.

Agradeço a Edward, pela amizade e pela ajuda imprescindível no início do curso.

Agradeço a Renatinho, pela amizade e por poder compartilhar com ele alguns momentos de desespero (rsrs).

Agradeço ao professor Frederico Prudente, por tudo! Este é um dos seres humanos mais compassivos que já conheci.

Agradeço a todos os colegas do Gsuma, em especial a Mariana, Cirlei e Patrícia, pelas experiências compartilhadas.

Agradeço ao professor Roberto Rivelino pela tão importante orientação no período do Seminário de Qualificação, em um momento em que eu estava mesmo desorientada.

Agradeço aos amigos Ananias e Matheus, pelas vezes em que me ajudaram quando precisei, mesmo estando longe.

Agradeço a Marli Cabral, pela atenção e pelo carinho.

Por fim, agradeço a CAPES, pelo auxílio financeiro.

Resumo

Nesta tese, empregamos cálculos *DFT*, como implementado no código computacional *SIESTA*, para investigar sistematicamente a estabilidade e as propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos híbridos $B_xC_yN_z$, formados por junções de segmentos de Carbono (C) e de Nitreto de Boro (BN) puros. Nesses cálculos, focamos sobre a influência do diâmetro do tubo e da concentração local de C sobre tais propriedades. Consideramos principalmente nanotubos com linhas/faixas de C e de BN posicionadas paralelamente ao eixo do tubo; no caso de uma e duas linhas de C, exploramos a variabilidade configuracional dos sistemas híbridos, considerando o arranjo desses defeitos também perpendicularmente ao eixo de um nanotubo de BN. Para cada um dos sistemas propostos neste trabalho, investigamos 4 diâmetros pequenos, onde espera-se que os efeitos quânticos sejam realçados. Observamos a transição das propriedades de um nanotubo de BN perfeito a um nanotubo de C perfeito, substituindo gradualmente linhas de BN, diametralmente opostas, por linhas de C. Seguimos de perto a evolução do *band gap* durante esse processo, a fim de estudar o mecanismo de ajuste dos estados eletrônicos dessas estruturas. Um dos principais objetivos deste trabalho foi investigar se o perfil elíptico observado em alguns dos nanotubos abordados afeta, de alguma forma, a estabilidade relativa - energética ou estrutural - desses sistemas. Como resposta à esta questão, não encontramos nenhuma energia de estabilização adicional associada à excentricidade dos nanotubos. Para a investigação das propriedades eletrônicas dos sistemas, fizemos gráficos da estrutura de bandas e das densidades de estados total e projetada por orbital atômico, examinamos as densidades de carga associadas aos estados do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução e, por fim, investigamos a distribuição de carga de valência entre os átomos nas fronteiras dos segmentos de C e de BN. Com efeito, temos uma variedade de sistemas com *band gaps* ajustáveis variando entre 0,27 e 1,72 eV, que pode ser de interesse para aplicações práticas, como em optoeletrônica e em células solares.

Palavras-chave: nanoestruturas híbridas, nanotubos, carbono, nitreto de boro, cálculos de primeiros princípios, energia de formação, energia de coesão, *band gap* ajustável

Abstract

In this thesis we employed DFT calculations, as implemented in the SIESTA computational code, in order to systematically investigate both mechanical stability and the electronic properties of the $B_xC_yN_z$ hybrid nanotubes built by segments of Carbon (C) and Boron Nitride (BN). In these calculations, we focused on the influence of the tube diameter and the local concentration of C on such properties. We have mainly considered nanotubes made of lines/stripes of C and BN parallel to the nanotube axis; on the cases of one-line and of two-lines of C, we explored the configurational variability of the hybrid systems, considering the arrangement of these defects also perpendicularly to the BN-nanotube axis. For every system proposed in this work, we investigated four small diameters, hoping that their quantum effects will be highlighted. We have closely followed the evolution of band gap throughout this process in order to study the mechanism of conformation of the electronic states of these structures. One of the main goals of this work was to investigate whether the elliptical profile observed in some of those nanotubes affects, in some way, their stability either energetic or structural. To study the electronic properties of the systems, we present graphs of the band structure and density of states for both total and projected; we have analyzed the density of charge associated to the top valence and bottom conduction states; finally we investigated the distribution of valence charge between atoms on the border of C and BN segments. Indeed, we have a variety of systems with tunable band gaps varying between 0.27 eV and 1.72 eV, which can be of interest for practical applications such as optoelectronics and solar cells.

Keywords: hybrid nanostructures, nanotubes, carbon, boron nitride, first-principles calculations, cohesive energy, formation energy, tunable band gap

Sumário

Agradecimentos	ii
Resumo	iv
Abstract	v
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xiv
1 Introdução	1
1.1 Grafeno	2
1.2 Nanotubos de carbono	7
1.3 Nanotubos de nitreto de boro	13
1.4 Nanotubos híbridos $B_xC_yN_z$	18
2 Modelagem Computacional	28
2.1 A equação de Schroendiger para um sistema de muitos corpos	28
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	29
2.3 Teoria do Funcional da Densidade	30
2.3.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	31
<i>O Primeiro teorema</i>	31
<i>O Segundo Teorema</i>	33
2.3.2 O esquema de Kohn-Sham	33
2.3.3 Aproximações <i>LDA</i> e <i>GGA</i> para o funcional de troca-correlação	36
2.4 Aproximação do pseudopotencial	37
2.5 Funções base	40
2.6 Critérios numéricos	41
3 Estrutura, estabilidade energética e propriedades eletrônicas de heteronanotubos	
<i>armchair</i> $B_xC_yN_z$	43
3.1 Modelos estudados	43
3.2 Resultados e discussões	48
Propriedades estruturais	48

Estabilidade	51
Propriedades eletrônicas	57
4 Conclusões	76
Referências Bibliográficas	78

Lista de Figuras

- 1.1 O grafeno consiste de uma estrutura hexagonal planar, com um átomo de carbono ocupando cada vértice de um hexágono. 3
- 1.2 Algumas formas alotrópicas do carbono. (a) A grafite é formada pela sobreposição de folhas de grafeno. (b) Como um exemplo de fulereno, o C_{60} , uma molécula que contém 60 átomos de carbono arranjados em 12 pentágonos e 20 hexágonos. Em (c), é mostrado o nanocone de carbono com um ângulo de 113° . Por fim, os nanotubos de carbono, quanto ao número de camadas, podem ser classificados em duas formas: os nanotubos de parede única, exibidos em (d), e os nanotubos de múltiplas paredes, exibidos em (e). 4
- 1.3 Estrutura da rede do grafeno e sua zona de Brillouin. (a) A rede hexagonal do grafeno, feita de uma rede triangular com uma base de dois átomos por célula unitária, pode ser construída através dos vetores da rede no espaço real, \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . Os vetores δ_1 , δ_2 e δ_3 localizam os vizinhos mais próximos de um átomo de carbono. (b) A primeira zona de Brillouin do grafeno, com destaque para os pontos de alta simetria, Γ, M, K e K' . \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 são os vetores da rede recíproca. 5
- 1.4 Gráfico tri-dimensional da banda mais alta ocupada e da mais baixa desocupada na rede hexagonal do grafeno. À direita é exibida uma ampliação das bandas na região dos pontos de Dirac. 6
- 1.5 Formação estrutural dos nanotubos de carbono: uma folha de grafeno enrolada em forma de cilindro. Os vetores \mathbf{C} e \mathbf{T} definem a célula unitária de um nanotubo de carbono, que projetada sobre a folha de grafeno é o retângulo $OAB'B$ da figura superior. 8
- 1.6 Variações estruturais dos nanotubos de carbono: (a) *armchair*, (b) *zigzag* e (c) quiral. 9
- 1.7 Imagens dos (a) *CNTs* e dos (b) *BNNTs*, mostrando a diferença óbvia entre as aparências visíveis desses dois materiais 14
- 1.8 Esboços da estrutura do h-BN e de um nanotubo de BN. (a) Estrutura em camadas do “grafite branco”. (b) Visão superior do h-BN, transparecendo a alternância dos átomos de B e N. (c) Duas visões de um nanotubo de BN de quiralidade *zigzag* (10,0). 15

- 1.9 Imagens *HRTEM* típicas de (a) um $SW-B_xC_yN_z/NT$ individual; (b) um pacote fino de $SW-B_xC_yN_z/NTs$; (c) um pacote grosso de $SW-B_xC_yN_z/NTs$; e (d) um $B_xC_yN_z/NT$ de parede dupla. Barra de escala = 5nm. 20
- 1.10 Evolução das geometrias otimizadas de células unitárias de $B_xC_yN_z/NTs$ durante um *annealing* simulado. Em (a), a configuração randômica inicial dos átomos B, C e N; em (b), a configuração depois de 18×10^6 passos Monte Carlo e, em (c), o modelo resultante. Átomos de C, B e N são os círculos nas cores azul, branco e preto, respectivamente. 21
- 1.11 Representação das células unitárias das super-redes dos primeiros heteronanotubos propostos teoricamente. (a) uma junção C/BN num tubo (10, 10); (b) uma junção C/BN num tubo (6, 6); (c) uma junção BC_2N/BN num tubo (10, 10). Átomos de C aparecem na cor cinza. Os círculos brancos maiores e os círculos escuros menores são os átomos de B e N, respectivamente. 22
- 1.12 Estrutura de bandas para um $SWNT$ (10, 10) $C_{0,5}(BN)_{0,5}$ e a densidade de carga parcial para o topo da banda de valência e para o fundo da banda de condução. Esferas vermelhas, azuis e verdes representam átomos de B, N e C, respectivamente. 23
- 1.13 (a) Estrutura de bandas para um $SWNT$ (11, 0) $C_{0,55}(BN)_{0,45}$. (b) Densidade de estados total (em preto) e densidade de estados projetada referente aos átomos de B, N e C para o tubo mencionado. (c) Densidades de carga (em cinza) para as duas bandas em torno do nível de Fermi; no topo, para o fundo da banda de condução e, embaixo, para o máximo da banda de valência. Esferas azuis, vermelhas e verdes representam átomos de B, N e C, respectivamente. 23
- 1.14 Visão lateral de alguns dos heteronanotubos investigados por W. An e H. Turner, em 2010. Na primeira coluna estão exibidos os tubos (8, 0) e na segunda coluna estão exibidos os tubos (6, 6). Átomos de C, B e N estão nas cores cinza, azul e vermelho, respectivamente. 24
- 1.15 Ilustração de alguns dos nanotubos BC_2N , com faixas de BN e de C arranjadas perpendicularmente aos seus eixos, estudados por M. Machado, T. Kar e P. Piquini, em 2011. As esferas cinzas, azuis e verdes correspondem à átomos de C, N e B, respectivamente. 25
- 1.16 Duas diferentes visões de alguns dos nanotubos BC_2N , com faixas de BN e de C arranjadas paralelamente aos seus eixos, estudados por M. Machado e colaboradores. As esferas cinzas, azuis e verdes correspondem à átomos de C, N e B, respectivamente. 26
- 2.1 Distribuição espacial dos elétrons i e j e dos núcleos A e B 30

- 3.1 Representação das estruturas otimizadas dos $B_xC_yN_z/NTs$ (7,7) com linhas/faixas de C e de BN paralelas ao eixo do nanotubo (caso *i*), nomeados como $IC_m(BN)_{2n-m}NTs$. A estrutura atômica (em cor escura) da célula unitária que gera esses nanotubos é também exibida nesta figura. Em alguns casos, células unitárias múltiplas são mostradas como um guia para os olhos. (a) Seção de corte transversal do $BNNT$ (7,7) puro; (b) Duas vistas diferentes do $IC_1(BN)_{13}NT$; (c) e (d) apresentam duas vistas diferentes do $IC_2(BN)_{12}NT - I$ e do $IC_2(BN)_{12}NT - II$, respectivamente. O que distingue esses dois nanotubos é justamente a maneira como as duas linhas de C estão arranjadas em suas paredes: juntas ou diametralmente opostas. Em (e) e (f) duas vistas diferentes do $IC_4(BN)_{10}NT$ e do $IC_6(BN)_8NT$ são mostradas, respectivamente. Em (g), (h), (i) e (j) somente uma vista do $IC_8(BN)_6NT$, do $IC_{10}(BN)_4NT$, do $IC_{12}(BN)_2NT$ e do CNT (7,7) é, respectivamente, mostrada. Esferas verdes, azuis e rosas representam átomos de C, N e B, respectivamente. 44
- 3.2 Representação das estruturas otimizadas dos $B_xC_yN_z/NTs$ (7,7) com linhas de C e de BN perpendiculares ao eixo do tubo (caso *ii*). (a) e (b) mostram duas diferentes vistas do $a(7,7)C_1(BN)_4NT$ e do $a(7,7)C_2(BN)_3NT$, respectivamente. Nas figuras que mostram as vistas laterais, metade da composição atômica dos nanotubos foi omitida a fim de facilitar a visualização. Esferas verdes, azuis e rosas representam átomos de C, N e B, respectivamente. 45
- 3.3 Excentricidades dos $IC_m(BN)_{2n-m}NTs$ como função da percentagem de carbono no sistema. A sequência *a-b-d-e-f-g-h-i-j* exposta na Fig 3.1 para o nanotubo (7,7) exemplifica a rota que seguimos para realizar a transição de um nanotubo de BN em um nanotubo de C por substituir linhas atômicas posicionadas ao longo do eixo. 51
- 3.4 (a) A energia de formação e (b) a energia de coesão como funções da fração de átomos de carbono nos sistemas com linhas de C (BN) paralelas ao eixo, seguindo a rota já exemplificada para a transição de um $BNNT$ em um CNT . . . 55
- 3.5 Evolução do *band gap* dos $IC_m(BN)_{2n-m}NTs$ como uma função do número de linhas de C substituídas ao longo da transformação dos $BNNTs$ puros em $CNTs$ puros - o ponto final de cada curva. O quadro menor é a fração de C como uma função do número de linhas de C nos sistemas. 59

- 3.6 Estruturas de bandas calculadas ao longo da direção $\Gamma - X$ na zona de Brillouin e as correspondentes densidades de estados (*DOS*) para todas as configurações estudadas sobre o nanotubo (4,4). (a)-(f) mostram como os estados eletrônicos evoluem à medida que as linhas atômicas paralelas ao eixo vão sendo substituídas por átomos de C, seguindo o “caminho” da curva cor-de-rosa exibida na Figura 3.5. Assim: (a) *BNNT* (4,4), (b) *IC₁(BN)₇NT*, (c) *IC₂(BN)₆NT - II*, (d) *IC₄(BN)₄NT*, (e) *IC₆(BN)₂NT* e (f) *CNT* (4,4). (g), (h) e (i) correspondem aos sistemas *IC₂(BN)₆NT - I*, *a(4,4)C₁(BN)₄NT* e *a(4,4)C₂(BN)₃NT*, respectivamente. A linha sólida azul representa a energia de Fermi do sistema. 64
- 3.7 Estruturas de bandas calculadas ao longo da direção $\Gamma - X$ na zona de Brillouin e as correspondentes densidades de estados (*DOS*) para todas as configurações estudadas sobre o nanotubo (5,5). (a)-(g) mostram como os estados eletrônicos evoluem à medida que as linhas atômicas paralelas ao eixo vão sendo substituídas por átomos de C, seguindo o “caminho” da curva verde exibida na Figura 3.5. Assim: (a) *BNNT* (5,5), (b) *IC₁(BN)₉NT*, (c) *IC₂(BN)₈NT - II*, (d) *IC₄(BN)₆NT*, (e) *IC₆(BN)₄NT*, (f) *IC₈(BN)₂NT* e (g) *CNT* (5,5). (h), (i) e (j) correspondem aos sistemas *IC₂(BN)₈NT - I*, *a(5,5)C₁(BN)₄NT* e *a(5,5)C₂(BN)₃NT*, respectivamente. A linha sólida azul representa a energia de Fermi do sistema. 65
- 3.8 Estruturas de bandas calculadas ao longo da direção $\Gamma - X$ na zona de Brillouin e as correspondentes densidades de estados (*DOS*) para todas as configurações estudadas sobre o nanotubo (6,6). (a)-(h) mostram como os estados eletrônicos evoluem à medida que as linhas atômicas paralelas ao eixo vão sendo substituídas por átomos de C, seguindo o “caminho” da curva azul exibida na Figura 3.5. Assim: (a) *BNNT* (6,6), (b) *IC₁(BN)₁₁NT*, (c) *IC₂(BN)₁₀NT - II*, (d) *IC₄(BN)₈NT*, (e) *IC₆(BN)₆NT*, (f) *IC₈(BN)₄NT*, (g) *IC₁₀(BN)₂NT* e (h) *CNT* (6,6). (i), (j) e (l) correspondem aos sistemas *IC₂(BN)₁₀NT - I*, *a(6,6)C₁(BN)₄NT* e *a(6,6)C₂(BN)₃NT*, respectivamente. A linha sólida azul representa a energia de Fermi do sistema. 66

- 3.9 Estruturas de bandas calculadas ao longo da direção $\Gamma - X$ na zona de Brillouin e as correspondentes densidades de estados (*DOS*) para todas as configurações estudadas sobre o nanotubo (7,7). (a)-(i) mostram como os estados eletrônicos evoluem à medida que as linhas atômicas paralelas ao eixo vão sendo substituídas por átomos de C, seguindo o “caminho” da curva marrom exibida na Figura 3.5. Assim: (a) $BNNT$ (7,7), (b) $IC_1(BN)_{13}NT$, (c) $IC_2(BN)_{12}NT - II$, (d) $IC_4(BN)_{10}NT$, (e) $IC_6(BN)_8NT$, (f) $IC_8(BN)_6NT$, (g) $IC_{10}(BN)_4NT$, (h) $IC_{12}(BN)_2NT$ e (i) CNT (7,7). (j), (l) e (m) correspondem aos sistemas $IC_2(BN)_{12}NT - I$, $a(7,7)C_1(BN)_4NT$ e $a(7,7)C_2(BN)_3NT$, respectivamente. A linha sólida azul representa a energia de Fermi do sistema. 67
- 3.10 Densidade de estados projetada (*PDOS*) por orbital atômico, com resolução de *spin*, para todas as configurações estudadas sobre o nanotubo (4,4). Em (a) $BNNT$ (4,4), (b) $IC_1(BN)_7NT$, (c) $IC_2(BN)_6NT - II$, (d) $IC_4(BN)_4NT$, (e) $IC_6(BN)_2NT$, (f) CNT (4,4), (g) $IC_2(BN)_6NT - I$, (h) $a(4,4)C_1(BN)_4NT$ e (i) $a(4,4)C_2(BN)_3NT$. A linha sólida vertical na cor preto indica a energia de Fermi do sistema. 68
- 3.11 Densidade de estados projetada (*PDOS*) por orbital atômico, com resolução de *spin*, para todas as configurações estudadas sobre o nanotubo (5,5). Em (a) $BNNT$ (5,5), (b) $IC_1(BN)_9NT$, (c) $IC_2(BN)_8NT - II$, (d) $IC_4(BN)_6NT$, (e) $IC_6(BN)_4NT$, (f) $IC_8(BN)_2NT$, (g) CNT (5,5), (h) $IC_2(BN)_8NT - I$, (i) $a(5,5)C_1(BN)_4NT$ e (j) $a(5,5)C_2(BN)_3NT$. A linha sólida vertical na cor preto indica a energia de Fermi do sistema. 69
- 3.12 Densidade de estados projetada (*PDOS*) por orbital atômico, com resolução de *spin*, para todas as configurações estudadas sobre o nanotubo (6,6). Em (a) $BNNT$ (6,6), (b) $IC_1(BN)_{11}NT$, (c) $IC_2(BN)_{10}NT - II$, (d) $IC_4(BN)_8NT$, (e) $IC_6(BN)_6NT$, (f) $IC_8(BN)_4NT$, (g) $IC_{10}(BN)_2NT$, (h) CNT (6,6), (i) $IC_2(BN)_8NT - I$, (j) $a(5,5)C_1(BN)_4NT$ e (l) $a(5,5)C_2(BN)_3NT$. A linha sólida vertical na cor preto indica a energia de Fermi do sistema. 70
- 3.13 Densidade de estados projetada (*PDOS*) por orbital atômico, com resolução de *spin*, para todas as configurações estudadas sobre o nanotubo (7,7). Em (a) $BNNT$ (7,7), (b) $IC_1(BN)_{13}NT$, (c) $IC_2(BN)_{12}NT - II$, (d) $IC_4(BN)_{10}NT$, (e) $IC_6(BN)_8NT$, (f) $IC_8(BN)_6NT$, (g) $IC_{10}(BN)_4NT$, (h) $IC_{12}(BN)_2NT$, (i) CNT (7,7), (j) $IC_2(BN)_8NT - I$, (l) $a(5,5)C_1(BN)_4NT$ e (m) $a(5,5)C_2(BN)_3NT$. A linha sólida vertical na cor preto indica a energia de Fermi do sistema. 71

- 3.14 A isosuperfície (em prata) para os estados do topo da banda de valência nos nanotubos $(7,7)$ com faixas de C e de BN paralelas ao eixo (caso *i*). As ilustrações presentes na parte inferior da figura são replicações das células unitárias dos sistemas representativos $IC_1(BN)_{13NT}$ e $IC_4(BN)_{10NT}$ 72
- 3.15 A isosuperfície (em prata) para os estados do fundo da banda de condução nos nanotubos $(7,7)$ com faixas de C e de BN paralelas ao eixo (caso *i*). As ilustrações presentes na parte inferior da figura são replicações das células unitárias dos sistemas representativos $IC_1(BN)_{13NT}$ e $IC_4(BN)_{10NT}$ 73
- 3.16 A isosuperfície (em prata) para os estados do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução nos nanotubos $(7,7)$ com faixas de C e de BN perpendiculares ao eixo (caso *ii*). (a) e (b) mostram a isosuperfície para os estados do topo da banda de valência nos tubos $a(7,7)C_1(BN)_4NT$ e $a(7,7)C_2(BN)_3NT$, respectivamente. Por outro lado, (c) e (d) mostram a isosuperfície para os estados do fundo da banda de condução nos tubos $a(7,7)C_1(BN)_4NT$ e $a(7,7)C_2(BN)_3NT$, respectivamente. 74

Lista de Tabelas

3.1	Fração de carbono em cada um dos $B_xC_yN_z$ /NTs considerados no caso i . A tabela divide-se em quatro grupos, correspondentes aos quatro diâmetros distintos considerados.	47
3.2	Valores dos eixos maior e menor e das excentricidades calculadas dos nanotubos híbridos investigados com linhas de C (BN) dispostas paralelamente aos seus eixos. A tabela divide-se em quatro grupos, correspondentes aos quatro diâmetros distintos considerados.	50
3.3	Energias de formação (E_{Form}) e de coesão (E_{Coes}) calculadas e o número de ligações C-C, B-N, C-B e C-N para cada um dos sistemas híbridos $B_xC_yN_z$ investigados e também para os $BNNTs$ e $CNTs$ puros.	54
3.4	<i>Band gap</i> dos sistemas híbridos investigados. A tabela divide-se em quatro grupos, correspondentes aos quatro diâmetros distintos considerados.	58
3.5	Carga de valência média dos átomos nas fronteiras entre os segmentos de C e de BN, para os vários sistemas ternários abordados. C [-N] e C [-B] referem-se aos átomos de C ligados à átomos de N e de B, respectivamente, e N [-C] e B [-C] referem-se aos átomos de N e de B ligados à átomos de C, respectivamente. . .	75

Introdução

A Nanociência e a Nanotecnologia envolvem um conjunto de ações inovadoras e multidisciplinares de pesquisa e desenvolvimento, que exploram as propriedades especiais - ópticas, físicas, químicas, eletrônicas, mecânicas, magnéticas e térmicas - de estruturas com dimensões da ordem de 10^{-9} m [1–3]. Com efeito, estas propriedades especiais estão altamente relacionadas ao tamanho super-reduzido e à baixa dimensionalidade dos materiais nanoestruturados. Um exemplo simples da importância da escala de tamanho dos sistemas sobre as suas propriedades eletrônicas pode ser o bismuto (Bi), que é um semimetal, enquanto que o nanofio de bismuto, com aproximadamente 50 nm de diâmetro, é um semicondutor [4]. Assim, podemos alcançar uma transição metal-semicondutor somente em função do tamanho do sistema. De uma maneira geral, a Nanociência é o estudo dos fenômenos da matéria em escala atômica, enquanto que a Nanotecnologia é a tecnologia desenvolvida a partir dos nanomateriais (a partir da Nanociência!).

Ultimamente, ao ler um jornal ou ao ouvir um noticiário, encontramos de modo corriqueiro palavras contendo o prefixo “nano”. Isso, de fato, se dá num cenário no qual pesquisadores, indústrias, grandes empresas e o governo estão unidos, tanto no âmbito nacional quanto no internacional, em uma verdadeira cruzada em busca de avanços nas áreas da Nanociência e da Nanotecnologia, que anuncia perspectivas de inovações tecnológicas significativas [5–12].

O próprio governo brasileiro considera essas áreas como fundamentais para a competitividade da economia do país no futuro. Prova disto, foi lançada, em agosto de 2013, a Iniciativa Brasileira de Nanotecnologia (IBN) [11], que consiste de um conjunto de ações estratégicas para o fortalecimento científico e tecnológico do setor, instituindo uma rede de 26 laboratórios multiusuários, chamada de Sistema Nacional de Laboratórios em Nanotecnologias (SisNANO). Esta iniciativa visa a ampliação do acesso de pesquisadores e empresas à infraestrutura laboratorial brasileira. Além disso, a Nanotecnologia está entre os oito temas abrangidos pelo Programa Institutos Nacionais de Ciência e Tecnologia (INCT) [13], que visa agregar os melhores grupos de pesquisa em áreas estratégicas para o desenvolvimento sustentável do país, estimulando as pesquisas científica e tecnológica de ponta, em articulação com empresas inovadoras.

Em termos tecnológicos, uma primeira motivação para o desenvolvimento expressivo da Nanotecnologia é o aumento da capacidade de integração na eletrônica, que pode ser firmado associando um número cada vez maior de materiais nanoestruturados em dispositivos eletrônicos cada vez menores. Isso intensificaria a compactação e o desempenho no processamento de informações dos aparelhos modernos. Ao mesmo tempo, uma redução na escala física leva também à uma economia de energia e diminuição nos custos. Deveras, a redução na escala de tamanho tem sido muito importante para o desenvolvimento tecnológico. Temos assistido à apresentação de *laptops*, processadores e celulares cada vez menores e mais leves a cada nova geração tecnológica, reflexo da utilização de componentes eletrônicos cada vez menores e mais eficientes.

A primeira ferramenta a permitir a observação, realização de imagens e manipulação de átomos individuais foi o microscópio de varredura por tunelamento eletrônico (*Scanning Tunneling Microscope - STM*), desenvolvido em 1981 por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, num grupo de pesquisa do *IBM Research Laboratory*, em Zurique [14]. Esse feito os rendeu o Prêmio Nobel de Física em 1986. Grosso modo, esse instrumento pode operar como pinças capazes de mover átomos de um lado para o outro, como já vislumbrado publicamente por Richard Feynman em 1959, durante a sua famosa palestra intitulada “*There is plenty of room at the bottom*”, proferida durante o encerramento do encontro da Sociedade Americana de Física naquele ano [15]. Essa palestra é considerada por muitos como a semente da Nanociência/Nanotecnologia. Naquela ocasião, Feynman falava em “manipular e controlar coisas em escala atômica” e “dispor os átomos um por um da forma que desejamos”. Suas ideias, embora recebidas naquela noite com certo ceticismo pelos seus pares, hoje soam como verdadeira profecia.

1.1 Grafeno

Por causa da versatilidade do átomo de carbono (C) em formar ligações sp , sp^2 e sp^3 , sistemas formados a partir dele exibem um número enorme de estruturas diferentes com uma variedade igualmente extraordinária de propriedades físicas. Inquestionavelmente, o carbono é o elemento que melhor representa a emergência de novos fenômenos e propriedades quando a dimensionalidade ou tamanho dos sistemas são reduzidos.

Dentre os sistemas formados somente com átomos de carbono, o grafeno [16–20] - um alótropo bi-dimensional (2D) do carbono, feito de átomos fortemente arranjados em uma estrutura hexagonal, semelhante a um favo de mel (Figura 1.1) - exerce um papel importante uma vez

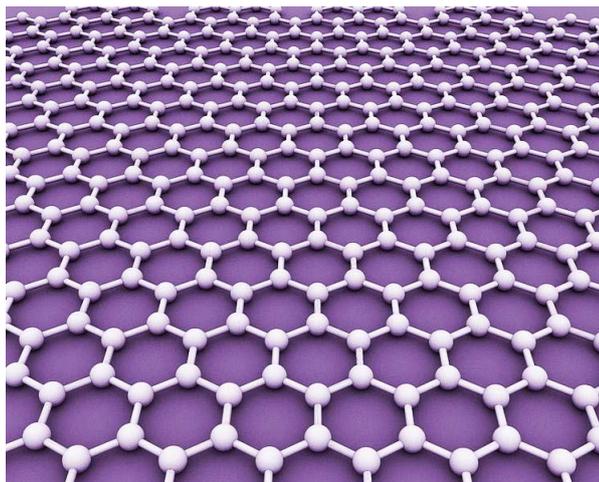


Figura 1.1 O grafeno consiste de uma estrutura hexagonal planar, com um átomo de carbono ocupando cada vértice de um hexágono [21].

que é a base para a compreensão de outros alótropos do carbono, como a grafite, os fulerenos, os nanotubos e os nanocones, que podem ser vistos na Figura 1.2.

A grafite, uma importante ferramenta de escrita para nós, é um alótropo tri-dimensional (3D) do carbono, feita de camadas de grafeno empilhadas, separadas por uma distância igual a $3,35 \text{ \AA}$, e fracamente acopladas pelas forças de van der Waals [26]. Os fulerenos [27, 28], por sua vez, são moléculas tipo “gaiolas” nas quais os átomos de carbono estão arranjados esfericamente e, por isso, do ponto de vista físico, são objetos de dimensão zero (0D). Eles podem ser descritos a partir do grafeno pela introdução de anéis não-hexagonais, como pentágonos. Os nanotubos de carbono [*carbon nanotubes (CNTs)*] são sistemas uni-dimensionais (1D), que podem ser pensados como folhas de grafeno enroladas, em uma dada direção, de maneira a formar estruturas cilíndricas [29, 30]. Por fim, um nanocone de carbono pode ser geometricamente construído por um processo de “corte e colagem” sobre uma folha de grafeno. A extração de uma seção de 60° , por exemplo, com subsequente união das partes remanescentes, nos leva à obtenção de um nanocone de carbono com ângulo de 113° , com a presença de um único pentágono sobre o seu ápice. Nanocones de carbono com ângulos de 19° , 39° , 60° , 85° e 113° foram observados em uma amostra de carbono, gerada por pirólise de hidrocarbonetos [31], e também podem ocorrer nas extremidades fechadas dos nanotubos, chamadas de *caps* [32].

A hibridização sp^2 (entre um orbital s e dois dos orbitais p do carbono) é responsável pela estrutura trigonal planar do grafeno, onde cada átomo faz duas ligações simples e uma ligação dupla com seus três vizinhos, estabelecendo assim três ligações σ no plano, envolvendo os três orbitais sp^2 , e uma ligação tipo π perpendicular ao plano, que envolve o orbital p não

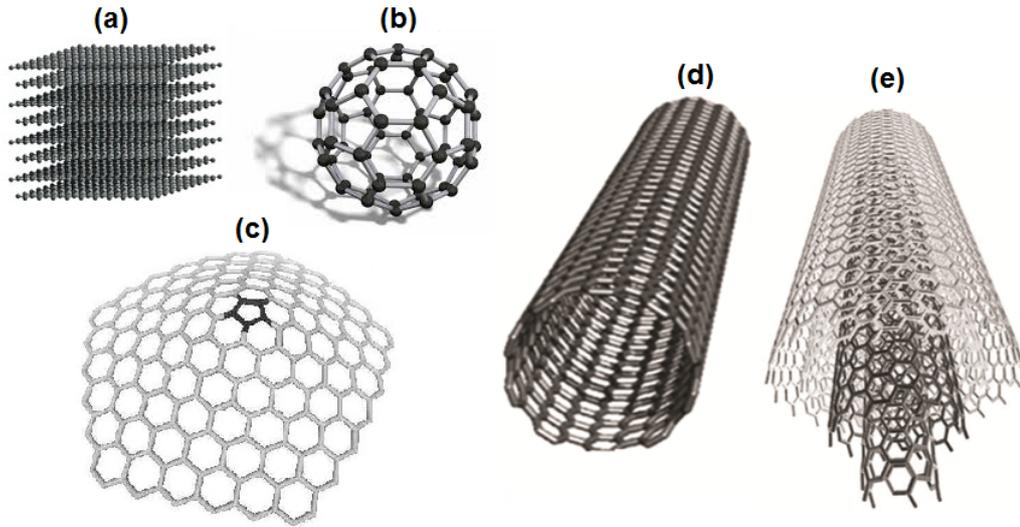


Figura 1.2 Algumas formas alotrópicas do carbono. (a) A grafite é formada pela sobreposição de folhas de grafeno [22]. (b) Como um exemplo de fulereno, o C_{60} , uma molécula que contém 60 átomos de carbono arranjados em 12 pentágonos e 20 hexágonos [23]. Em (c), é mostrado o nanocone de carbono com um ângulo de 113° [24]. Por fim, os nanotubos de carbono, quanto ao número de camadas, podem ser classificados em duas formas: os nanotubos de parede única, exibidos em (d) [25], e os nanotubos de múltiplas paredes, exibidos em (e) [25].

hibridizado, normalmente referenciado como o orbital p_z . A banda σ é responsável pela robustez da estrutura da rede do grafeno e, devido ao princípio de exclusão de Pauli, tem todos os orbitais ocupados, formando assim, uma banda de valência. Por outro lado, os orbitais p_z se sobrepõem entre átomos vizinhos, levando à formação de uma banda π semi-preenchida. As propriedades eletrônicas do grafeno são fortemente determinadas por esses elétrons π delocalizados, fracamente ligados.

Mais especificamente, a estrutura cristalina do grafeno pode ser vista como uma rede triangular com uma base de dois átomos por célula unitária, sendo a distância C-C entre átomos vizinhos igual a $a \approx 1,42 \text{ \AA}$. Esta estrutura pode ser melhor compreendida através da Figura 1.3(a). Os vetores da rede no espaço real, \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , em coordenadas cartesianas, podem ser escritos como:

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

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

Deste modo, a constante de rede da folha do grafeno é igual a $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a' = \sqrt{3}a \approx 2,46 \text{ \AA}$.

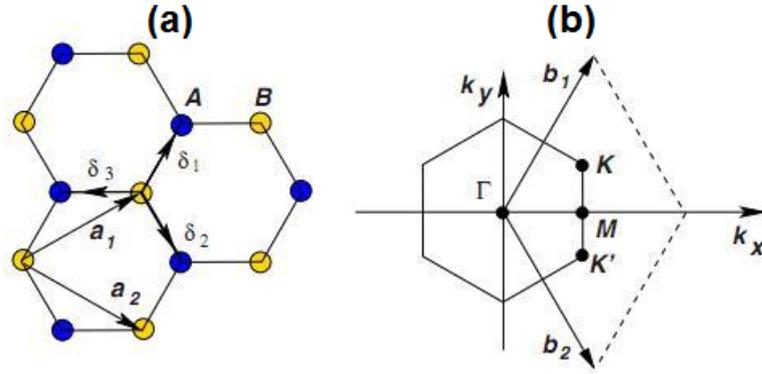


Figura 1.3 Estrutura da rede do grafeno e sua zona de Brillouin. (a) A rede hexagonal do grafeno, feita de uma rede triangular com uma base de dois átomos por célula unitária, pode ser construída através dos vetores da rede no espaço real, \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . Os vetores δ_1 , δ_2 e δ_3 localizam os vizinhos mais próximos de um átomo de carbono. (b) A primeira zona de Brillouin do grafeno, com destaque para os pontos de alta simetria, Γ , M , K e K' . \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 são os vetores da rede recíproca [20].

Os três vetores que localizam vizinhos mais próximos no espaço real são dados por:

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad (1.3a)$$

$$\delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \quad (1.3b)$$

$$\delta_3 = a(-1, 0). \quad (1.3c)$$

Os vetores da rede recíproca, \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , podem ser obtidos a partir da equação

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (1.4)$$

onde $i, j = 1, 2$ indexam os vetores da rede direta e da rede recíproca e δ_{ij} é o símbolo do delta de Kronecker,

$$\delta_{ij} = 0, i \neq j; \quad (1.5a)$$

$$\delta_{ij} = 1, i = j. \quad (1.5b)$$

Deste modo, \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 podem ser escritos como

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}); \quad (1.6)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}), \quad (1.7)$$

de onde concluímos que o parâmetro de rede da folha de grafeno no espaço recíproco é igual a $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = \frac{4\pi}{3a}$. A primeira zona de Brillouin é um hexágono, como se observa na Figura 1.3(b), que inclui quatro pontos de alta simetria, a saber, Γ, M, K e K' , com posições no espaço dos momentos dadas por:

$$\Gamma = (0, 0); \quad (1.8)$$

$$M = \left(\frac{2\pi}{3a}, 0\right); \quad (1.9)$$

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3a\sqrt{3}}\right); \quad (1.10)$$

$$K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3a\sqrt{3}}\right). \quad (1.11)$$

Podemos notar do gráfico da dispersão eletrônica na rede hexagonal do grafeno (Figura 1.4), que a banda de valência toca a banda de condução apenas nos pontos correspondentes àqueles K e K' , em uma maneira que se assemelha a um cone; estes pontos são conhecidos como pontos de Dirac. Esta é a região de maior interesse para a maioria dos fenômenos físicos já que em todos os outros pontos existe um *gap* entre a banda de valência e a banda de condução.

O grafeno propriamente dito fora tido, por certo tempo, como impossível de ser obtido em estado livre, e sua importância se resumia à sua utilidade na descrição das propriedades

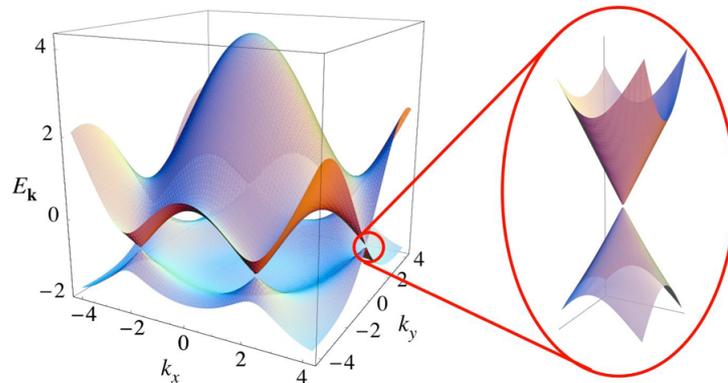


Figura 1.4 Gráfico tri-dimensional da banda mais alta ocupada e da mais baixa desocupada na rede hexagonal do grafeno. À direita é exibida uma ampliação das bandas na região dos pontos de Dirac [20].

estruturais de outros materiais baseados em carbono [16, 17]. Com efeito, a questão sobre a existência de um cristal estritamente 2D foi levantada há 80 anos atrás por Peierls e Landau, que mostraram que flutuações térmicas deveriam resultar na fusão de uma rede 2D à temperatura finita [17].

Em 2004, o grafeno foi isolado e caracterizado pela primeira vez [16], via um processo de esfoliação mecânica (sucessivas etapas de *peeling*) sobre um pedaço de grafite e com o auxílio de uma fita adesiva. Este trabalho rendeu o prêmio Nobel de física de 2010 aos pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov, professores da Universidade de Manchester. Em março de 2007, Geim e Novoselov sacudiram novamente a comunidade científica ao reportarem sobre folhas de grafeno individuais, isoladas do seu ambiente, livremente suspensas no vácuo ou no ar sobre um cadafalso microfabricado, e exibindo ordem cristalina de longo alcance [17]. Contudo, os pesquisadores encontraram que as folhas de grafeno não são estritamente planas, apresentando rugosidades microscópicas correspondentes a deformações para fora do plano (na terceira dimensão, portanto), dentro da faixa de 1 nm. Investigações via microscopia eletrônica de transmissão [*transmission-electron microscopy (TEM)*] revelaram que essas rugosidades tornam-se notavelmente menores para o grafeno bi-camada, e praticamente desaparece para membranas mais grossas, provando que essas características são intrínsecas ao grafeno e que devem ser essenciais para a estabilidade estrutural dessas membranas 2D.

Suas propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas, dentre outras, são igualmente excepcionais: apesar de ser o material mais fino conhecido no universo, com boa condutividade térmica, o grafeno é extremamente robusto e pode sustentar densidades de corrente seis ordens de magnitude maiores do que o cobre. Como é praticamente transparente e bom condutor, o grafeno é compatível, por exemplo, para produzir *touch screens* [33]. Nesse sentido, na proximidade dos limites das melhorias na *performance* da tecnologia atual, a qual é baseada no silício, o grafeno ocupa sua relevante posição como material não-tradicional, apesar do desafio de produzi-lo em larga escala.

1.2 Nanotubos de carbono

Estruturalmente, um nanotubo de carbono de parede simples [*singlewalled carbon nanotube (SW-CNT)*] pode ser considerado como uma folha de grafeno enrolada na forma de um cilindro, com simetria axial e comprimento da ordem de alguns micrômetros, diâmetro nanométrico e que pode ser fechado nas extremidades [29, 30, 34, 35]. Com essas características, os nanotubos

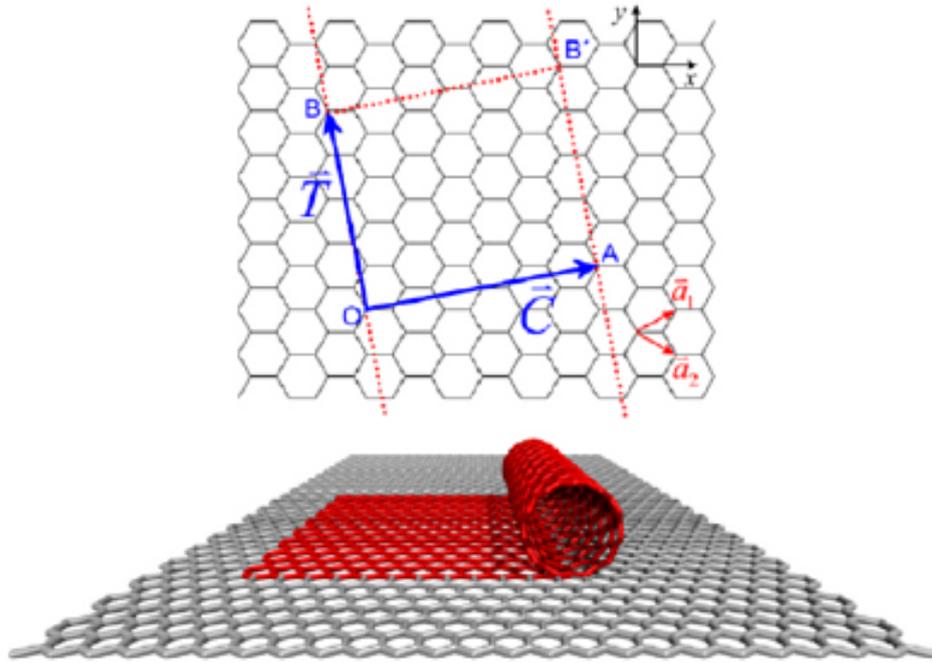


Figura 1.5 Formação estrutural dos nanotubos de carbono: uma folha de grafeno enrolada em forma de cilindro. Os vetores \mathbf{C} e \mathbf{T} definem a célula unitária de um nanotubo de carbono, que projetada sobre a folha de grafeno é o retângulo $OAB'B$ da figura superior.

são considerados cristais unidimensionais (razão comprimento/diâmetro da ordem de 10^4).

A conformação da rede hexagonal do nanotubo com respeito ao seu eixo é geralmente mencionada como sua quiralidade, do inglês *quirality*, definida por um único vetor, chamado vetor quiral, \mathbf{C} . *CNTs* com diferentes quiralidades podem ter propriedades diferentes, tais como atividades óticas, força mecânica e condutividade elétrica. O vetor quiral define a direção de enrolamento da folha, se estendendo de um átomo de carbono à outro cristalograficamente equivalente, como pode ser visto na figura 1.5. Ele pode ser escrito como uma combinação linear dos vetores da base, \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 :

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2. \quad (1.12)$$

Aqui, n e m são números inteiros denominados índices quirais, onde diferentes pares (n, m) resultam em nanotubos de diferentes estruturas atômicas. De uma maneira geral, nanotubos (n, n) são chamados *armchair*, os com índices $(n, 0)$ são chamados *zigzag* e os demais são chamados quirais. Essas formas estruturais podem ser visualizadas na Figura 1.6. O módulo do vetor quiral \mathbf{C} é igual ao comprimento circunferencial do tubo resultante, de modo que o seu

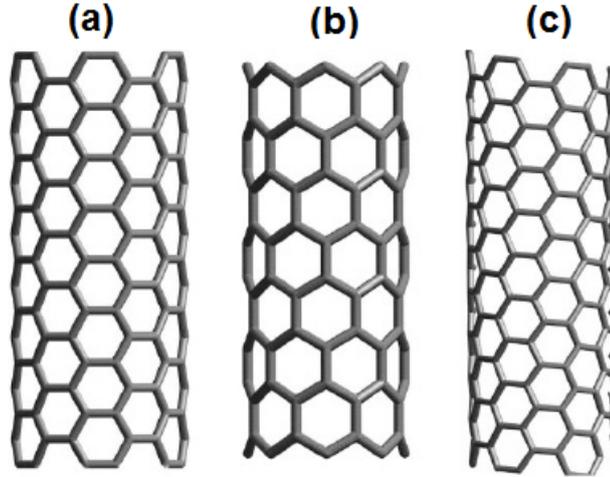


Figura 1.6 Variações estruturais dos nanotubos de carbono: (a) *armchair*, (b) *zigzag* e (c) quiral [36].

diâmetro D fica dado por:

$$D = \frac{|\mathbf{C}|}{\pi} = \frac{a' \sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}; \quad (1.13)$$

assim, o diâmetro D do nanotubo é função apenas dos índices quirais m e n .

Por outro lado, o vetor de translação \mathbf{T} conecta dois átomos de carbono equivalentes ao longo do eixo do nanotubo e pode ser escrito na base mencionada como:

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2. \quad (1.14)$$

Juntos, o vetor de translação e o vetor quiral definem a célula unitária no espaço real de um nanotubo, conforme mostra a Figura 1.5. Como eles são perpendiculares entre si, a seguinte condição deve ser satisfeita:

$$\begin{aligned} \mathbf{C} \cdot \mathbf{T} &= \\ (n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2) \cdot (t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2) &= \\ (n \cdot t_1 + m \cdot t_2)a'^2 + \frac{1}{2}(m \cdot t_1 + n \cdot t_2)a'^2 &= 0 \end{aligned} \quad (1.15)$$

Adicionalmente, usando a condição de que t_1 e t_2 não tenham nenhum divisor comum, exceto a unidade, uma vez que $|\mathbf{T}|$ deve ser o menor possível, temos:

$$\frac{t_1}{2m+n} = -\frac{t_2}{2n+m} = \frac{1}{d_R}. \quad (1.16)$$

Aqui, d_R é o máximo divisor comum (MDC) entre $2m + n$ e $2n + m$. Se tomarmos d como o MDC entre m e n , podemos determinar d_R através da seguinte relação:

$$d_R = \begin{cases} d, & \text{se } (n - m) \text{ não for múltiplo de } 3d, \\ 3d, & \text{se } (n - m) \text{ for múltiplo de } 3d. \end{cases} \quad (1.17)$$

Sabendo que o módulo do vetor \mathbf{T} é igual a

$$T = \sqrt{3} \frac{C}{d_R}, \quad (1.18)$$

a área da célula unitária do nanotubo pode ser escrita como:

$$|\mathbf{C} \times \mathbf{T}| = \sqrt{3} \frac{C^2}{d_R}. \quad (1.19)$$

Por outro lado, a área da célula unitária do grafeno é dada por:

$$|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| = \frac{\sqrt{3}}{2} a'^2. \quad (1.20)$$

Assim, podemos determinar o número de hexágonos dentro da célula unitária de um nanotubo, N :

$$N = \frac{|\mathbf{C} \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2C^2}{a'^2 d_R}. \quad (1.21)$$

Consequentemente, fica conhecido também o número de átomos dentro da célula unitária de um nanotubo, a saber, $2N$.

Podemos agora determinar os vetores base da rede recíproca dos nanotubos de carbono (\mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2) através da relação $\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$, onde novamente $i, j = 1, 2$ indexam os vetores das redes direta, e recíproca, e \mathbf{R}_i são os vetores da rede direta, \mathbf{C} e \mathbf{T} . Logo, temos as seguintes relações:

$$\mathbf{C} \cdot \mathbf{K}_1 = 2\pi, \quad \mathbf{C} \cdot \mathbf{K}_2 = 0 \quad (1.22)$$

$$\mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_1 = 0, \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 = 2\pi. \quad (1.23)$$

Usando essas expressões juntamente com a equação 1.21, encontramos que \mathbf{K}_1 (ao longo da

circunferência do tubo) e \mathbf{K}_2 (ao longo do eixo do tubo) podem ser escritos como:

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\mathbf{b}_1 + t_1\mathbf{b}_2); \quad (1.24)$$

$$\mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}(m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2). \quad (1.25)$$

Por outro lado, seus módulos são dados por:

$$|\mathbf{K}_1| = \frac{2}{D}, \quad |\mathbf{K}_2| = \frac{2\pi}{|\mathbf{T}|}. \quad (1.26)$$

Sendo Ψ a função de onda do sistema, o fato da condição de contorno periódica $\Psi(0) = \Psi(\mathbf{C})$ ser imposta para um período finito, ao longo da circunferência, resulta em funções de onda de Bloch com vetores de onda k discretamente selecionados. Por outro lado, como um nanotubo é considerado como estendido infinitamente ao longo do eixo do tubo, e uma condição de contorno periódica artificial é imposta sobre uma escala macroscópica, os vetores de onda assumem valores contínuos nesta direção. Essas condições de contorno levam ao surgimento de linhas de estados acessíveis, conhecidas como linhas de corte, perpendiculares ao vetor quiral do nanotubo e cuja distância entre elas no espaço recíproco é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo, como pode ser percebido das expressões em 1.26. A menos que o diâmetro seja extremamente pequeno (da ordem de 2 \AA), as estruturas de bandas dos *CNTs* podem ser explicadas em termos da estrutura de bandas 2D do grafite: se uma linha de corte passar por um ponto K da zona de Brillouin, interceptando assim algum vértice, as bandas de energia unidimensionais terão *band gap* nulo, caso contrário, espera-se um comportamento semicondutor da nanoestrutura [35].

De uma maneira geral, o caráter semicondutor ou metálico dos *CNTs* está fortemente ligado aos seus índices (n, m) : todos os nanotubos do tipo *armchair* ($n = m$) são metálicos [37], enquanto que aqueles do tipo *zigzag* ou quiral são metálicos ou semicondutores a depender da diferença $(n - m)$; se $n - m = 3l$, sendo l um inteiro qualquer, temos um nanotubo metálico, caso contrário, temos um comportamento semicondutor [34]. O fato dos *CNTs* exibirem uma variedade de propriedades na condução eletrônica, desde semicondutores típicos a bons metais, prenunciada como uma função da quiralidade e do diâmetro, é uma das características que justifica tamanho interesse dos pesquisadores e da indústria nanoeletrônica por esses materiais.

A descoberta dos *CNTs* é geralmente atribuída a Sumio Iijima, e foi anunciada na conceituada revista *Nature*, em novembro de 1991 [29]. O que Iijima observou, via *TEM*, foram estruturas consistindo de tubos coaxiais de folhas gráficas, variando em número de 2 a cerca

de 50, conhecidas hoje como nanotubos de múltiplas paredes [*multiwalled carbon nanotubes (MW-CNTs)*]. Sobre cada nanotubo observado por Iijima, os hexágonos arrajavam-se em uma forma helicoidal em torno do eixo. Os tubos encontrados variavam de 4 a 30 nm em diâmetro e até 1 μm em comprimento; o menor nanotubo observado tinha um diâmetro igual a 2,2 nm e era o tubo mais interno em uma das estruturas. Por fim, a separação entre tubos coaxiais foi encontrada muito próxima à distância entre camadas de grafeno na estrutura da grafite. Aproximadamente dois anos depois, Iijima demonstrou a síntese abundante de *SWNTs*, encontrados em uma faixa de diâmetro entre 0,7 e 1,6 nm [30].

Podemos citar três métodos experimentais largamente usados na produção de *CNTs*: descarga por arco [38–40], ablação por *laser* [41] e deposição química de vapor [*chemical vapour deposition (CVD)*] [42]. De uma maneira geral, em todos esses métodos, o rendimento, a qualidade, o tamanho do diâmetro e a estrutura dos nanotubos podem sofrer a influência de fatores como temperatura, pressão e tipos de catalisadores e gases utilizados.

Resumidamente, no método de descarga por arco, uma corrente elétrica de alta intensidade é aplicada entre dois eletrodos cilíndricos de grafite, em uma atmosfera controlada em uma câmara de aço, geralmente preenchida por um gás inerte. Átomos de carbono vaporizados a partir da grafite no eletrodo positivo são condensados, depositando-se como fuligem no cátodo ou nas paredes da câmara; tais depósitos contêm os nanotubos. Esse foi o método utilizado por Iijima na obtenção dos seus primeiros nanotubos [29]. O método de ablação por *laser* assemelha-se em alguns aspectos ao método de descarga por arco, no entanto, a grafite é vaporizada pela irradiação de um *laser*. Em ambos, a preparação dos nanotubos requer temperaturas altas (3000 a 4000 °C) e, por isso, têm a vantagem de dar origem à nanotubos mais perfeitos, muito embora produzam uma grande quantidade de carbonos amorfos [43]. A purificação exige uma série de processos químicos e térmicos complicados.

Por sua vez, no método de síntese *CVD*, um gás contendo átomos de carbono (por exemplo, metano ou etileno) é introduzido em um forno juntamente com um catalisador metálico (Fe, Ni ou Co); para que se decomponham, eles são aquecidos até aproximadamente 900 °C. O metal catalisador, então, se aglutina em nanopartículas separadas às quais átomos de carbono provenientes do gás se aderem. Os nanotubos de carbono crescem a partir dessas partículas e têm diâmetros tão grandes quanto o tamanho delas. Adicionalmente, Hata *et al.* demonstraram a síntese *CVD* de “florestas” superdensas de *CNTs* alinhados verticalmente, de alta pureza, e com alturas de até 2,5 mm, resultantes da adição de uma quantidade controlada de vapor d’água à atmosfera de crescimento [44].

É sabido que os *CNTs* têm propriedades extraordinárias: além de serem excelentes condutores de calor, eles possuem altas flexibilidade e resistência à ruptura sob tensão [45, 46]. Somadas às suas propriedades eletrônicas, essas características os qualificam para um número enorme de aplicações importantes em ciência e tecnologia [47–53].

A adição de 0,5 % de *CNTs* na composição de certos materiais pode aumentar a resistência destes em até 20 vezes [54]. Nesse aspecto, é esperado que eles sejam aplicados com sucesso em plataformas petrolíferas subaquáticas, como aditivos em materiais compósitos usados nessa indústria, aumentando a flexibilidade e rigidez dos chamados “enrijecedores de curvatura” - estruturas que conectam os dutos vindo do fundo do mar à plataforma móvel. Os *CNTs* podem também aumentar a resistência ao calor de adesivos do tipo epóxi, que unem as tubulações que trabalham sob temperaturas altas [47]. Em adição, um cimento nanoestruturado já foi patenteado e é resultado de uma síntese inédita, na qual nanotubos de carbono crescem sobre os próprios grãos de silicato que formam a base do cimento. Esse nanocimento tem um potencial aplicativo bastante promissor na construção civil, podendo atuar como redutor de porosidade e intensificador do reforço estrutural e da resistência ao termoestresse, em comparação ao material convencional [53].

No Brasil, muitos esforços têm sido empregados no sentido de produzir *CTNs* em uma escala, pelo menos, pré-industrial, o que viabilizaria a disponibilidade do material para empresas brasileiras interessadas, institutos de pesquisa e também para a pesquisa científica nas universidades do país; nessa área experimental, destacam-se a UFMG, a UFRJ, a Unicamp e a USP. A UFMG, pioneira na produção nacional de *CNTs*, em parceria com a Petrobras, o BNDES e a InterCement, lançou, em 2014, o projeto do Centro de Tecnologia em Nanotubos de Carbono (CT-Nanotubos) [47], cuja sede será construída no Parque Tecnológico de Belo Horizonte. Pesquisadores e investidores têm como principais objetivos intensificar a produção nacional desse insumo e avançar nas pesquisas relacionadas ao material, possibilitando a tão esperada reflexão dessa tecnologia sobre a sociedade. Cerca de R\$ 36 milhões são previstos serem investidos na execução deste projeto [47].

1.3 Nanotubos de nitreto de boro

Materiais de nitreto de boro (BN) são isoelétricos aos seus análogos estruturais compostos totalmente de C, mas apresentam propriedades físicas e químicas bastante diferentes já que, por causa da diferença na eletronegatividade entre os átomos de boro (B) e de nitrogênio (N), as

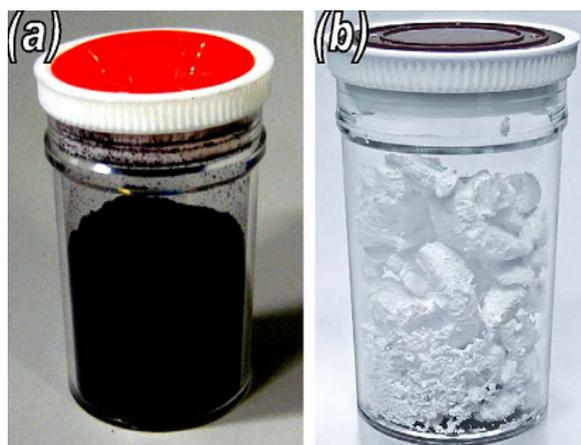


Figura 1.7 Imagens dos (a) *CNTs* e dos (b) *BNNTs*, mostrando a diferença óbvia entre as aparências visíveis desses dois materiais [57].

ligações B-N têm um caráter iônico. Por certo, a distribuição de carga é assimétrica nas ligações B-N em nanotubos de nitreto de boro [*boron nitride nanotubes (BNNTs)*] quando comparada às ligações C-C nos *CNTs* [55, 56]; a densidade eletrônica do B é atraída para os átomos de N devido à eletronegatividade maior do último. Aqui, vale a pena citar uma das diferenças mais óbvias entre *BNNTs* e *CNTs*: suas aparências visíveis. Enquanto os *BNNTs* são brancos, os *CNTs* são totalmente pretos, como pode ser visto na Figura 1.7.

Essa assimetria na distribuição de carga da ligação B-N é encontrada mesmo para o BN hexagonal (h-BN) [55], um material em camadas análogo à grafite, onde os átomos também encontram-se arranjados em uma rede hexagonal e fortemente ligados em uma hibridização sp^2 [55]. Por causa dessas similaridades estruturais, o h-BN é por vezes chamado de “grafite branco”. Ele foi sintetizado pela primeira vez em 1842 e é largamente usado industrialmente como um lubrificante, sendo toneladas desse material produzidas a cada ano [55]. Por causa da sua ionicidade maior, a folha do h-BN é um isolante (valor experimental do *band gap* $\approx 5,8$ eV), em contraste à folha da grafite, que é um semicondutor de *band gap* zero [58, 59].

O esboço da estrutura do h-BN pode ser visualizado através das Figuras 1.8 (a) e (b). Os valores do seu parâmetro de rede da folha e da separação inter-camadas são muito próximos aos encontrados na grafite: 2,50 e 3,33 Å, respectivamente [60]. Além disso, folhas de h-BN empilhadas também estão separadas por interações de Van der Waals. No entanto, existe uma diferença sutil entre as estruturas da grafite e do h-BN: na grafite, camadas de grafeno adjacentes encontram-se deslocadas umas em relação às outras [26] enquanto que, no h-BN, anéis atômicos de folhas adjacentes empilham-se diretamente uns sobre os outros, com hexágonos B_3N_3 se alternando com hexágonos N_3B_3 (ver Figura 1.8(a)).

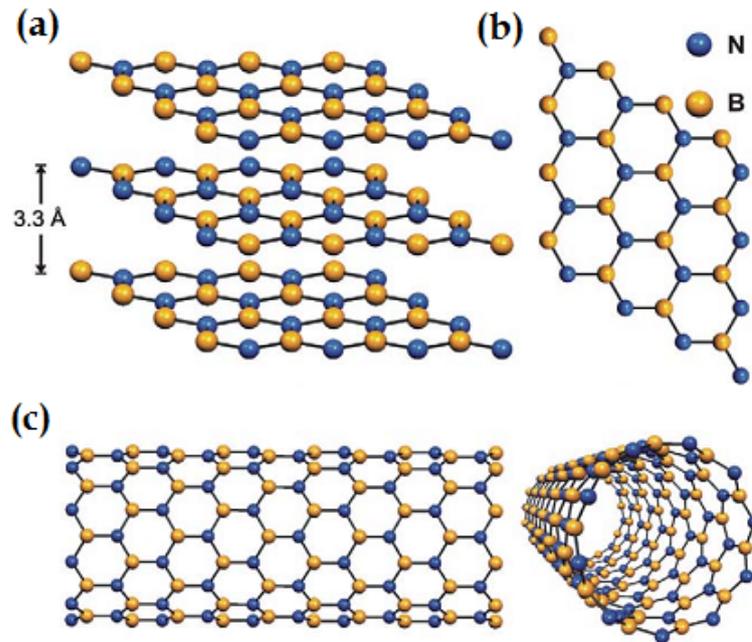


Figura 1.8 Esboços da estrutura do h-BN e de um nanotubo de BN. (a) Estrutura em camadas do “grafite branco”. (b) Visão superior do h-BN, transparecendo a alternância dos átomos de B e N. (c) Duas visões de um nanotubo de BN de quiralidade *zigzag* (10,0) [60].

Estruturalmente, os *BNNTs* assemelham-se aos *CNTs*: eles podem ser pensados como uma folha de h-BN enrolada ou como um *CNT* no qual átomos de B e N, alternados, substituem inteiramente os átomos de C (Figura 1.8 (c)). Similarmente aos *CNTs*, os *BNNTs* também têm quiralidades, mas para eles este parâmetro geométrico não exerce um papel importante na determinação de suas propriedades eletrônicas [55–57, 60].

Foi baseando-se nas similaridades entre os materiais compostos de C e de BN que Rubio e colaboradores propuseram, em 1994, a existência dos *BNNTs* [59]. Através de um estudo teórico via o método *tight-binding*, os autores estudaram as propriedades eletrônicas dos *BNNTs* e encontraram que todos eles seriam materiais semicondutores, com *band gaps* variando entre pouco menos de 1 eV e aproximadamente 4 eV. Alguns meses depois, Rubio e outros colaboradores publicaram um novo artigo, que trazia um estudo *ab initio* extenso, na aproximação da densidade local [*local density approximation (LDA)*] [61], intitulado como “*Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes*” [62]. Neste artigo, mais detalhes a respeito das propriedades dos *BNNTs* foram revelados. Os autores mostraram que, para um mesmo diâmetro, a energia de *strain* - a energia necessária para curvar a folha de maneira a formar um nanotubo - é menor para os *BNNTs* do que para os *CNTs*. Interessantemente, eles também predisseram que os *BNNTs* seriam todos semicondutores com *band gaps* de aproximadamente 5,5 eV, com um

gap direto para os tubos $(n,0)$ e um *gap* indireto - o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução não ocorrem no mesmo vetor de onda - para tubos (n,n) , independentemente de seus raios, quiralidades e do número de paredes de que são formados.

Vale dizer que essa constância no *band gap* dos *BNNTs* os tornam potencialmente interessantes para aplicações tecnológicas, uma vez que amostras contendo tamanhos e/ou estruturas diferentes têm propriedades eletrônicas previsivelmente similares. No entanto, devemos também enfatizar que *BNNTs* extremamente estreitos (por exemplo, diâmetros de 2 Å), portanto altamente tensionados, podem apresentar *band gaps* próximos a 1 eV. Esses nanotubos parecem ser instáveis sob condições ambiente [55,59]. Segundo Blase *et al.*, esse comportamento eletrônico dos nanotubos estreitos pode ser qualitativamente explicado em termos da evolução do *band gap* do h-BN sob pressão: o valor calculado diminui à medida que a pressão aumenta (o parâmetro de rede é reduzido) [62].

Os *BNNTs* foram sintetizados pela primeira vez em 1995 [58], via um método de descarga por arco, que gerou nanotubos de múltiplas camadas, com diâmetros mais internos da ordem de 1 a 3 nm e com comprimentos de até 200 nm, caracterizados através de microscopia eletrônica de transmissão. Neste processo de síntese, uma descarga de arco foi gerada entre um eletrodo de tungstênio (ânodo), preenchido com h-BN, e um eletrodo de cobre (cátodo). Os *BNNTs* foram coletados sobre esse último. A separação observada entre tubos concêntricos foi de aproximadamente 3,3 Å, que é consistente com a distância interplanar no h-BN.

Apesar da facilidade relativa e do baixo custo envolvidos na produção industrial do h-BN, houve uma certa morosidade na identificação de rotas eficientes para a síntese de *BNNTs*, principalmente de amostras em grandes quantidades e de alta qualidade, adequadas para estudos químicos e aplicações, por exemplo. Talvez isso seja explicado pelo fato do h-BN ser a forma de BN de mais baixa energia, exatamente como a grafite é a forma de C de mais baixa energia. No entanto, isso não quer dizer que os *BNNTs* sejam intrinsecamente instáveis; efetivamente, uma vez formados, *BNNTs* dificilmente se destroem quimicamente ou termicamente [55].

Em 1996, Golberg *et al.* relataram ter encontrado *BNNTs*, acidentalmente, ao aquecer a *laser* alvos de cristal cúbico de BN (c-BN), durante um estudo sistemático da fusão deste material em uma bigorna de diamante [*diamond anvil cell (DAC)*] [63]. Era a primeira vez que um método diferente da descarga por arco fora usado na síntese de *BNNTs*. Seguindo os primeiros relatos sobre a síntese de *BNNTs*, outras técnicas para a produção desses materiais, tais como *CVD* [64], reações de substituição [65, 66] e *ball milling* [67], foram adotadas, inventadas e reportadas.

Devido à similaridade estrutural entre *CNTs* e *BNNTs*, *BNNTs* podem ser obtidos a partir dos *CNTs* via reações de substituição. Nesse método, *CNTs* são reagidos com B_2O_3 , em uma atmosfera de N_2 (ou NH_3), que funciona como fonte de N. O produto obtido trata-se principalmente de nanotubos híbridos $B_xC_yN_z$ ($B_xC_yN_z/NTs$), sendo necessária, portanto, uma subsequente oxidação para a remoção de C extra. Por isso, embora esse método seja usado para produzir *BNNTs*, o produto final pode conter também quantidades razoáveis de *BNNTs* dopados com C. Por outro lado, a vantagem desse método é que a morfologia nos *CNTs* usados na síntese pode ser mantida nos *BNNTs* resultantes.

A produção de *BNNTs* através do método *ball-milling* foi proposto por Chen *et al.*, em 1999 [67]. Os pesquisadores usaram pó de B como material precursor e NH_3 como gás reagente, colocados juntos por 150 h, a temperatura ambiente, num *ball-mill* - equipamento usado para moer materiais num pó extremamente fino. O processo de moagem induz reações entre o pó de B e o gás amônia, gerando BN desordenado. Os *BNNTs* crescem a partir dessas estruturas meta-estáveis, durante um tratamento térmico (*annealing*), a temperaturas ≥ 1000 °C, na presença de gás nitrogênio. Esse método requer temperaturas e pressões relativamente baixas em comparação a maioria das técnicas de produção de *BNNTs*. Além disso, ele produz *BNNTs* dentro de uma faixa larga de tamanhos e tem vantagens como baixo custo e fácil controle. Por fim, os métodos de *CVD* e de *ball-milling* são, atualmente, os mais largamente usados na síntese de *BNNTs* [56].

Dentre as propriedades dos *BNNTs*, um dos pontos atraentes é que, apesar de serem isolantes elétricos, eles possuem condutividade térmica bastante alta [68]. Também, assim como os *CNTs*, eles têm ótimas propriedades mecânicas [57]. Cálculos teóricos do seu módulo de Young resultaram em valores entre 0,7 e 0,9 TPa, aproximadamente. Para *CNTs*, resultados teóricos prevêm valores em torno de 1 TPa. Por outro lado, *BNNTs* possuem estabilidade térmica e resistência à oxidação maiores quando comparados aos *CNTs*; no ar, *BNNTs* altamente cristalinos resistem à oxidação até 1000 °C, enquanto *BNNTs* são estáveis até 500 °C, sob as mesmas condições [57].

Devido às suas propriedades, os *BNNTs* podem ser usados em várias aplicações. Eles já foram usados, por exemplo, no preparo de materiais compósitos para melhoria das propriedades mecânicas e resistência à deformação [69]. A capacidade dos *BNNTs* de absorver nêutrons foi também noticiada [70]. Eles têm sido investigados como agentes contraste na terapia de captura de nêutrons, um método inovador no tratamento de cânceres agressivos. Por fim, os *BNNTs* têm sido cotados como úteis na armazenagem de hidrogênio [57].

1.4 Nanotubos híbridos $B_xC_yN_z$

As estreitas relações dimensionais, morfológicas e estruturais entre a grafite e o h-BN convidam à possibilidade de que híbridos desses materiais possam ser feitos. De fato, o primeiro relato sobre a síntese de materiais em camadas, com estrutura hexagonal e uma composição $B_xC_yN_z$, parece ser de Badzian *et al.* [71], em 1972. Seguindo este relato, Kaner *et al.* [72] sintetizaram híbridos similares, de caráter semicondutor, com uma composição aproximada $B_{0.35}C_{0.30}N_{0.35}$. Nos dois casos citados, as sínteses foram realizadas via métodos *CVD* a partir de compostos precursores contendo os elementos B, C e N. Embora os produtos tenham sido caracterizados como estruturas tipo grafite, existiam incertezas acerca do grau de ordem e homogeneidade das amostras.

Em 1989, Kouvetakis e colaboradores realizaram a síntese de um híbrido tipo grafite de composição BC_2N , com constante de rede intracamada e espaçamento interplanos com valores muito próximos aos da grafite [73]. No entanto, as técnicas de difração de raio-X se fizeram ineficientes na determinação exata da distribuição atômica dentro dos planos híbridos. Baseado nisso, o grupo de pesquisa de Cohen, da Universidade da Califórnia, em Berkeley, fez cálculos de primeiros princípios para três possíveis arranjos atômicos em uma monocamada BC_2N , usando, em cada caso, uma célula unitária de oito átomos [74]. Este seria um dos primeiros trabalhos teóricos divulgados a tangenciar a física dos híbridos $B_xC_yN_z$.

O tamanho interesse científico pelos nanotubos de carbono, desencadeado logo após sua descoberta (em 1991), somado à previsão da existência dos nanotubos de nitreto de boro, intuitivamente despertou nos pesquisadores a curiosidade a respeito das propriedades eletrônicas ajustáveis (esperadas) para nanotubos provenientes da “mistura” desses nanomateriais. Assim, em 1994 [75], o grupo de Cohen propôs uma outra classe de nanotubos, compostos por átomos de B, C e N, obtidos simplesmente pelo enrolamento de folhas hexagonais BC_2N , de diferentes configurações atômicas. Através de cálculos de primeiros princípios para as estruturas de bandas de tubos com uma quiralidade (2,2), os autores encontraram que eles deveriam se comportar como metais ou semicondutores, a depender do arranjo atômico.

Ao que tudo indica, os primeiros $B_xC_yN_z$ /NTs foram obtidos experimentalmente ainda em 1994 [76], com diferentes morfologias, através de um processo de descarga por arco elétrico modificado, no qual foram utilizados ânodos compostos e cátodos de grafite, em uma

atmosfera de nitrogênio. Uma mistura de boro amorfo e grafite em pó foi colocada dentro de um buraco central feito no ânodo de grafite. Os autores afirmaram encontrar nanotubos com diversificadas concentrações de B, C e N, no entanto, sempre em uma razão 1:1 entre átomos de B e N, o que confirma a presença desses elementos em uma estequiometria (B_xN_x).

Em abril de 1995, a síntese de $B_xC_yN_z$ /NTs foi novamente noticiada [77]. Os cientistas usaram métodos de descarga por arco para a produção das estruturas, identificadas via microscopia eletrônica de transmissão de alta-resolução (*HRTEM*). A descarga foi feita entre um ânodo de grafite preenchido com BN e um cátodo de grafite, em uma atmosfera de hélio. Várias combinações diferentes de composição B-C-N para o ânodo, corrente e pressão foram investigadas. Como resultado, foram observados tubos com diâmetros variando entre 10 nm e 0.1 μm e comprimentos variando entre 0.1 e 0.3 μm . Um espaçamento igual a $3,35 \pm 0.1 \text{ \AA}$ entre tubos adjacentes foi encontrado. Espectroscopia de perda de energia de elétrons (*electron-energy-loss spectroscopy - EELS*) foi usada para a determinação das composições atômicas dos tubos individuais. Essa análise revelou uma razão B:C:N dominante de 23:60:17. Além disso, os pesquisadores notaram que um único tubo pode ter uma composição atômica que varia ao longo de seu comprimento. Por fim, os tubos compostos observados apresentavam extremidades abertas, ou seja, sem *caps*.

Muitos esforços posteriores foram dedicados no sentido da realização de sínteses bem-sucedidas dos $B_xC_yN_z$ /NTs [65, 78–89] e, através do controle apropriado de alguns parâmetros durante cada processo de crescimento, distintas formas de nanoestruturas $B_xC_yN_z$, com uma rica variedade de propriedades físicas e composições, puderam ser sintetizadas experimentalmente. Com efeito, se dava a emergência de pesquisas experimentais e estudos teóricos considerando a possível atuação desses nanotubos no campo futuro de materiais/dispositivos baseados em nanoestruturas. A Figura 1.9 mostra imagens *HRTEM* de nanotubos $B_xC_yN_z$ obtidos experimentalmente via métodos *CVD* [78]. A respeito das propriedades estruturais dos $B_xC_yN_z$ /NTs, alguns métodos de síntese levam à segregação entre fases de C e BN, que resulta em configurações “tipo ilha”, enquanto outros levam à estruturas nas quais átomos de B, C e N estão misturados.

A primeira vantagem dos $B_xC_yN_z$ /NTs sobre os *CNTs*, vista pelos pesquisadores, foi a simplicidade relativa em manipular as propriedades eletrônicas do tubo. Um nanotubo de carbono pode, em verdade, se comportar como metal ou como semicondutor, dependendo sensivelmente da sua quiralidade; no entanto, o controle desta característica permanece um desafio dentre todos os métodos de síntese conhecidos. Em contraste, a estrutura eletrônica de um $B_xC_yN_z$ /NT deve ser fortemente controlada por sua estequiometria, de tal maneira que o *band*

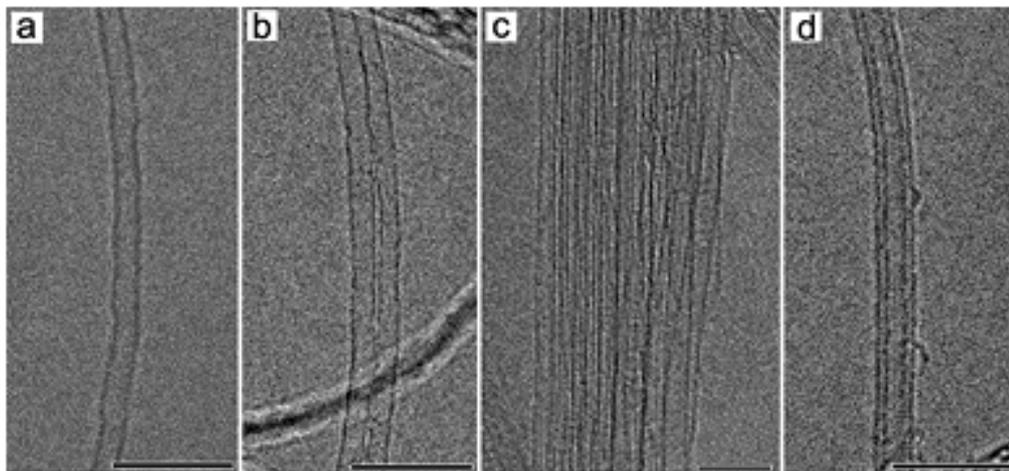


Figura 1.9 Imagens *HRTEM* típicas de (a) um $SW-B_xC_yN_z/NT$ individual; (b) um pacote fino de $SW-B_xC_yN_z/NTs$; (c) um pacote grosso de $SW-B_xC_yN_z/NTs$; e (d) um $B_xC_yN_z/NT$ de parede dupla. Barra de escala = 5nm [78].

gap possa ser ajustado, dentro de uma faixa significativa de valores, por meramente variar sua composição química. Mas, está claro, de dados experimentais disponíveis, que os *band gaps* dos $B_xC_yN_z/NTs$ não são determinados somente pela estequiometria (x, y, z) , mas também por outras propriedades estruturais, que cooperam e afetam a estrutura eletrônica, tais como ordem/desordem composicional, defeitos e quiralidade [90].

Do ponto de vista teórico, várias estequiometrias e vários modelos têm sido propostos para os $B_xC_yN_z/NTs$, e suas propriedades eletrônicas têm sido extensivamente estudadas [91–98]. Vale salientar que a maioria dos trabalhos teóricos destaca a segregação de regiões de BN e de C como uma característica chave dos sistemas $B_xC_yN_z$, de uma forma geral. Tal preferência estrutural por esse arranjo atômico é usualmente explicada pela minimização do número das ligações não convencionais C-B e C-N, menos favorecidas energeticamente em comparação às ligações C-C e B-N.

Martins e Chacham [90], ao empregarem uma combinação de cálculos de primeiros princípios e simulação de *annealing* na investigação das propriedades de camadas e nanotubos $B_xC_yN_z$, encontraram evidências de que, para uma dada estequiometria, as propriedades eletrônicas dos tubos podem ser “sintonizadas” pelo grau de desordem posicional. De fato, durante o processo de *annealing*, os átomos se separaram em ilhas de C e de BN isoladas (ver Figura 1.10); à medida que as ilhas vão sendo formadas, a densidade de estados eletrônicos sofria modificações, e o *band gap* aumentava.

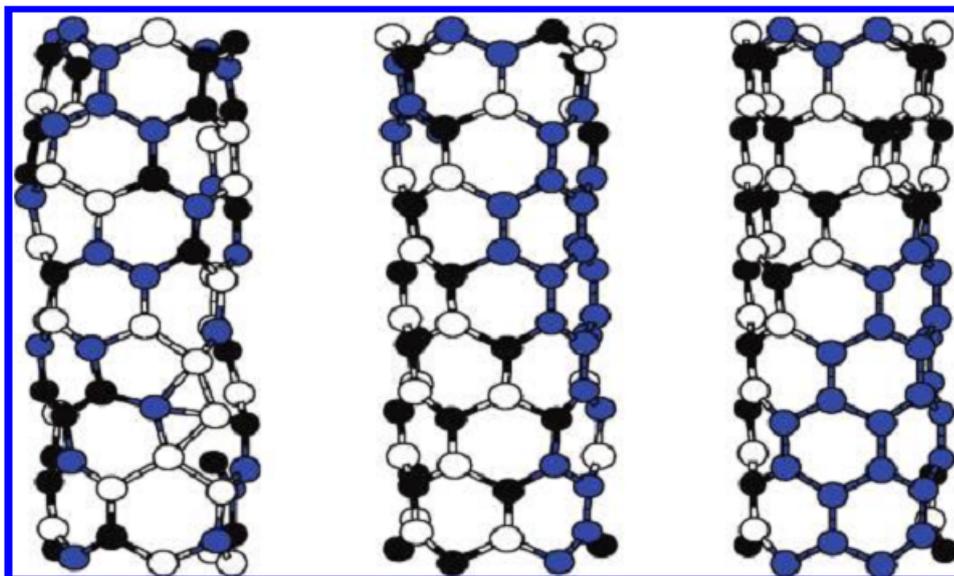


Figura 1.10 Evolução das geometrias otimizadas de células unitárias de $B_xC_yN_z$ /NTs durante um *annealing* simulado. Em (a), a configuração randômica inicial dos átomos B, C e N; em (b), a configuração depois de 18×10^6 passos Monte Carlo e, em (c), o modelo resultante. Átomos de C, B e N são os círculos nas cores azul, branco e preto, respectivamente [90].

Dentre os arranjos atômicos mais largamente usados para a construção ideal desses nanotubos ternários de B, C e N, salientamos as chamadas heterojunções - conexões lineares entre segmentos contínuos de C e BN, paralelas ou perpendiculares ao eixo do tubo. Os tubos resultantes desse arranjo de átomos são conhecidos como “heteronanotubos”. Alguns exemplos estão exibidos na Figura 1.11. Adicionalmente, algumas evidências experimentais já comprovaram a síntese destes nanotubos [87, 88].

Com efeito, existe uma variedade rica de junções entre regiões de C e de BN que podem ser realizadas na construção de heteronanotubos $B_xC_yN_z$. Neste contexto, várias configurações geométricas têm sido exploradas. Como um primeiro exemplo, uma série de *SWNTs* $(10,10)C_y(BN)_x$ foi construída e todas as geometrias foram otimizadas e suas estruturas de bandas calculadas [93]. Os nanotubos citados são formados pela junção de dois segmentos contínuos de C e de BN (ver Figura 1.12). Encontrou-se que o *band gap* é aberto se y for menor do que 0,3. Adicionalmente, os autores também predisseram que nanotubos *zigzag* similares devem apresentar *band gaps* diretos, com valores entre 0,4 e 0,8 eV, independentemente do diâmetro do nanotubo. Por fim, nanotubos semelhantes foram também estudados por outros pesquisadores, que encontraram resultados equivalentes [94] (ver Figura 1.13).

Através da estrutura de bandas para o tubo $(10,10)C_{0,5}(BN)_{0,5}$, exibida na Figura 1.12,

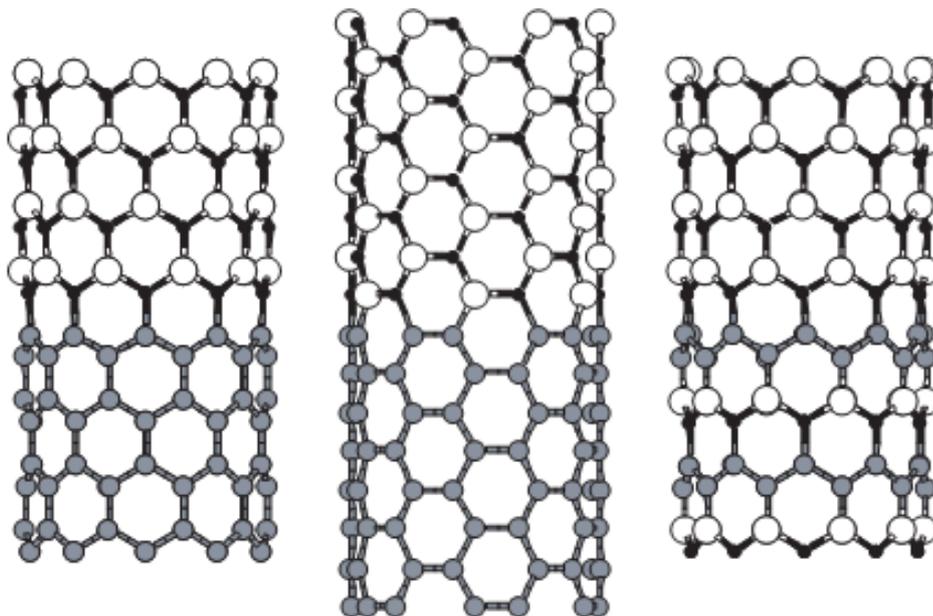


Figura 1.11 Representação das células unitárias das super-redes dos primeiros heteronanotubos propostos teoricamente. (a) uma junção C/BN num tubo (10,10); (b) uma junção C/BN num tubo (6,6); (c) uma junção BC_2N /BN num tubo (10,10). Átomos de C aparecem na cor cinza. Os círculos brancos maiores e os círculos escuros menores são os átomos de B e N, respectivamente [91].

notamos uma condutância grandemente melhorada em relação ao tubo de BN puro. Podemos também apontar que as densidades de carga associadas à banda mais alta ocupada e à banda mais baixa desocupada estão localizadas sobre o segmento de C. Além disso, a interface C-B afeta a banda de valência máxima enquanto que a interface C-N afeta a banda de condução mínima.

W. An e H. Turner [95], a fim de proverem mais informações acerca desses materiais híbridos, realizaram cálculos *DFT* sobre nanotubos *zigzag* (8,0) e *armchair* (6,6), com segmentos alternados de C e BN, sendo as junções perpendiculares ao eixo do tubo. Essas estruturas podem ser visualizadas na Figura 1.14. Os pesquisadores inferiram que os heteronanotubos com poucas junções (por unidade de comprimento) podem ser tão termodinamicamente estáveis quanto os *CNTs* e *BNNTs*. A respeito das propriedades eletrônicas, eles concluíram que o *band gap* pode ser “sintonizado” pela extensão dos segmentos, já que estruturas com a mesma fração de C, mas com um número diferente de conexões entre regiões de C e de BN ao longo de seu comprimento, apresentaram *band gaps* semicondutores diferentes. Como exemplo, os tubos (a) e (b) na segunda coluna da Figura 1.14 têm *band gaps* iguais a 1,42 e 0,78 eV, respectivamente, embora eles tenham a mesma fração de C em suas composições, a saber, 50 %.

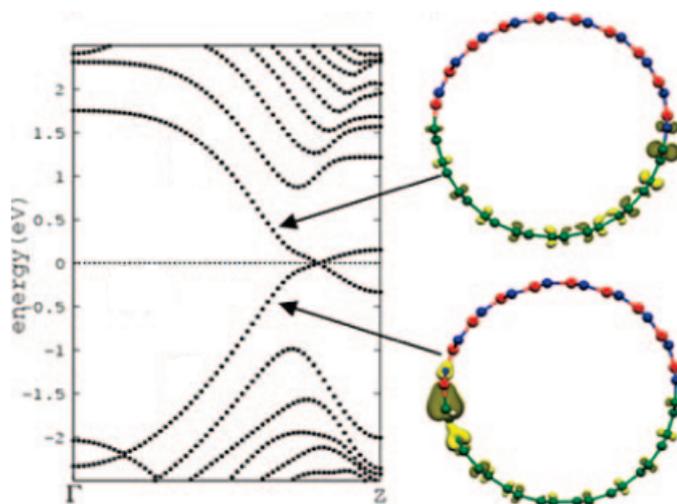


Figura 1.12 Estrutura de bandas para um *SWNT* (10, 10) $C_{0,5}(BN)_{0,5}$, com distribuição atômica proposta por Du *et al.* [93], e a densidade de carga parcial para o topo da banda de valência e para o fundo da banda de condução. Esferas vermelhas, azuis e verdes representam átomos de B, N e C, respectivamente.

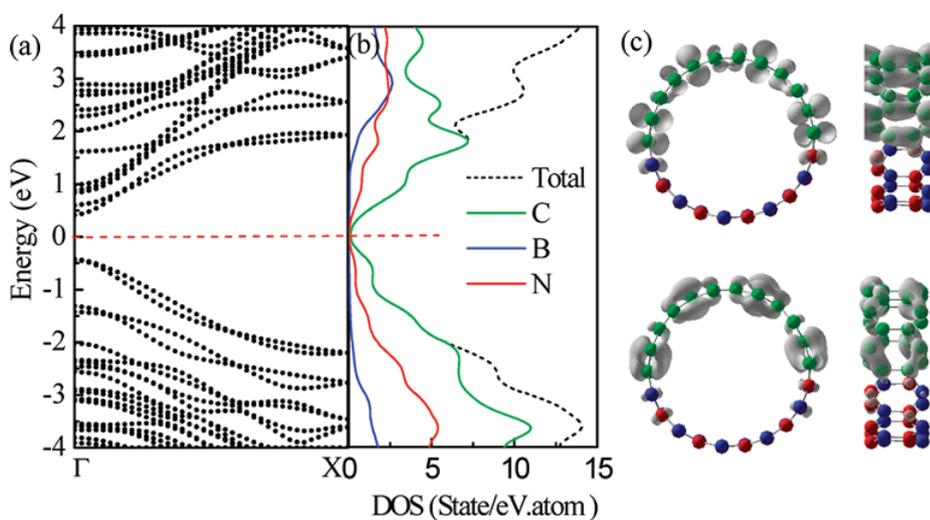


Figura 1.13 (a) Estrutura de bandas para um *SWNT* (11, 0) $C_{0,55}(BN)_{0,45}$. (b) Densidade de estados total (em preto) e densidade de estados projetada referente aos átomos de B, N e C para o tubo mencionado. (c) Densidades de carga (em cinza) para as duas bandas em torno do nível de Fermi; no topo, para o fundo da banda de condução e, embaixo, para o máximo da banda de valência. Esferas azuis, vermelhas e verdes representam átomos de B, N e C, respectivamente. [94]

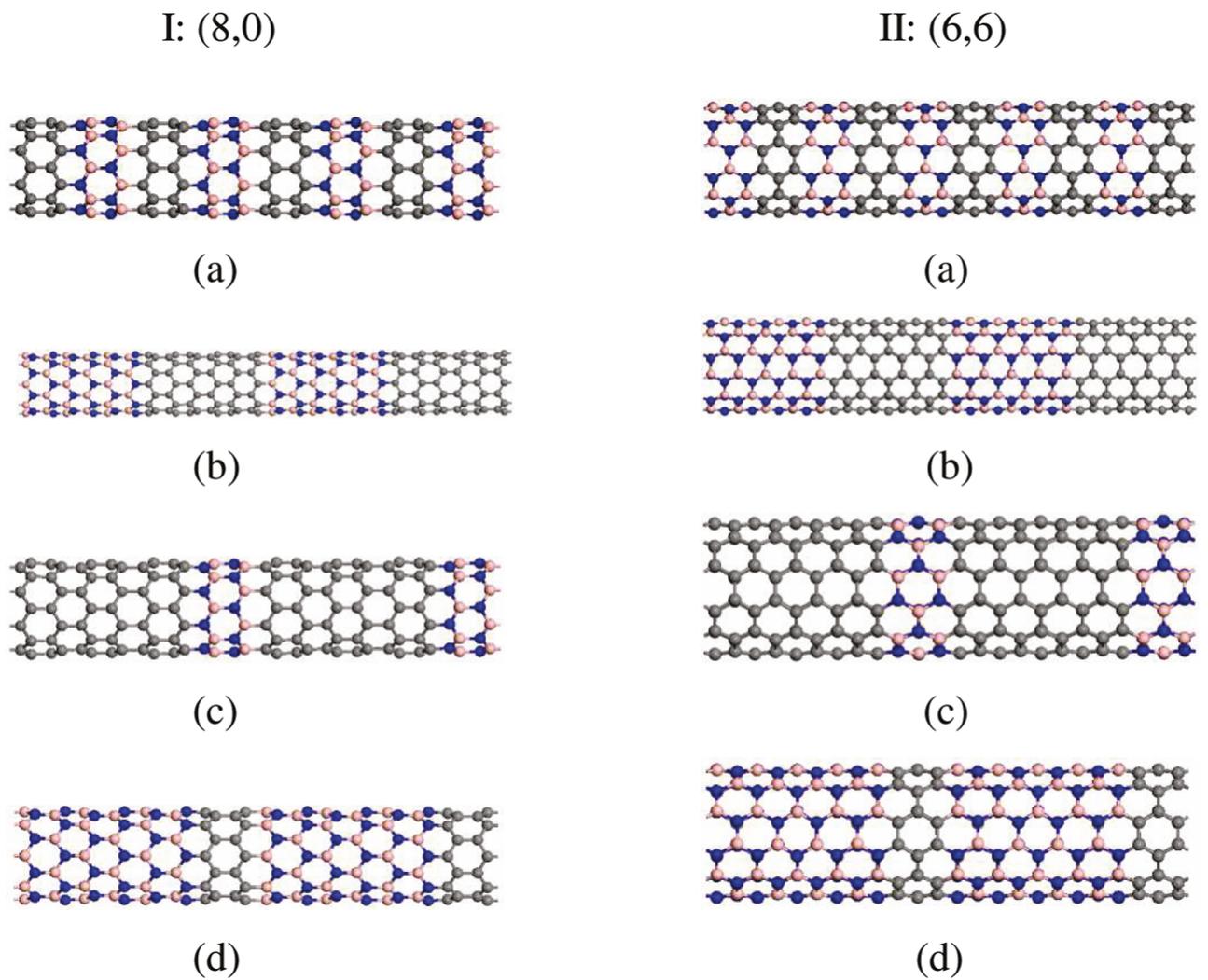


Figura 1.14 Visão lateral de alguns dos heteronanotubos investigados por W. An e H. Turner, em 2010 [95]. Na primeira coluna estão exibidos os tubos (8,0) e na segunda coluna estão exibidos os tubos (6,6). Átomos de C, B e N estão nas cores cinza, azul e vermelho, respectivamente.

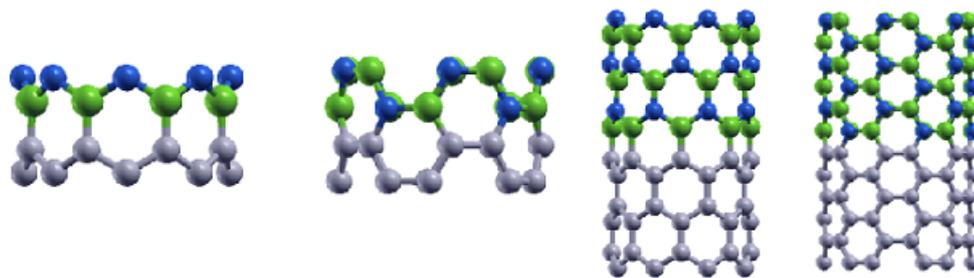


Figura 1.15 Ilustração de alguns dos nanotubos BC_2N , com faixas de BN e de C arranjadas perpendicularmente aos seus eixos, estudados por M. Machado, T. Kar e P. Piquini, em 2011 [96]. As esferas cinzas, azuis e verdes correspondem à átomos de C, N e B, respectivamente.

Recentemente, M. Machado, T. Kar e P. Piquini estudaram, via *DFT*, várias distribuições espaciais de linhas de C e de BN também nos nanotubos (8,0) e (6,6), mas com a estequiometria exata BC_2N . Os autores consideraram três formas de empilhamento das linhas em relação ao eixo do tubo: paralelamente (Figura 1.15), perpendicularmente (Figura 1.16) e formando arranjos helicoidais (não exibidos aqui). Dentre os resultados, foi mostrado que a estabilidade relativa dos nanotubos está diretamente relacionada à razão entre o número de ligações não convencionais (C-B e C-N) e o número total de ligações nos nanotubos. Além disso, os resultados também indicaram que o aumento na segregação das partes de C e de BN nos tubos tende a aumentar a estabilidade.

Interessantemente, as geometrias finais dos tubos mostrados nas Figuras 1.16 (a) e (b) têm seções de corte elipsoidais; as excentricidades calculadas foram iguais a 0,52 e 0,55, respectivamente. Encontrou-se que o semieixo menor repousa entre as duas faixas de C enquanto que o semieixo maior está entre as duas seções de BN. A explicação desse fenômeno foi associada à energia de *strain* dos nanotubos - a energia necessária para dobrar folhas planares em nanotubos - maior para os *CNTs* do que para os *BNNTs*.

Nos últimos anos, os materiais nanoestruturados têm provocado intensa pesquisa por causa do seu enorme potencial no desenvolvimento de futuros dispositivos. Na corrida pela miniaturização dos equipamentos, o grafeno, por exemplo, têm sido cotado como possível sucessor do silício na indústria eletrônica. Não somente o grafeno, mas também os nanotubos de carbono e os nanotubos de nitreto de boro, têm, como vimos, propriedades intrínsecas interessantes, que estão associadas à sua baixa dimensionalidade, estrutura atômica e espécies químicas constituintes. No entanto, a estrutura eletrônica de alguns desses materiais levam à algumas limitações práticas, por não apresentarem o *band gap* necessário para o controle de sua condutividade pela inserção de níveis eletrônicos intermediários.

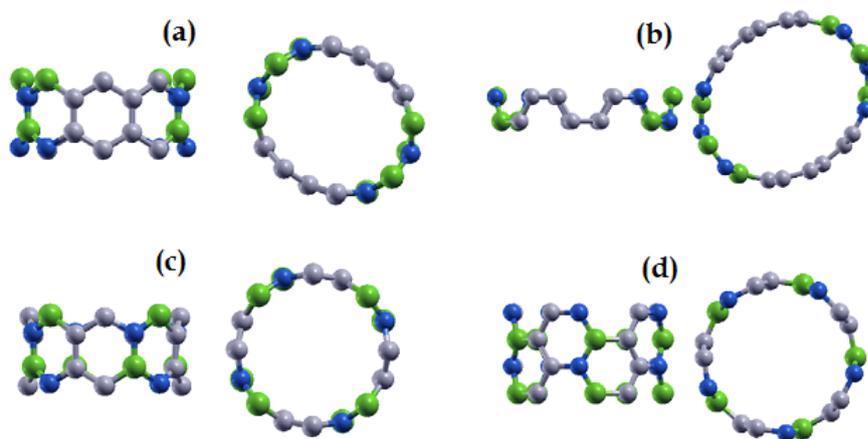


Figura 1.16 Duas diferentes visões de alguns dos nanotubos BC_2N , com faixas de BN e de C arranjadas paralelamente aos seus eixos, estudados por M. Machado e colaboradores [96]. As esferas cinzas, azuis e verdes correspondem à átomos de C, N e B, respectivamente.

Em verdade, dopar estruturas baseadas em C com BN é uma proposta natural para o desenvolvimento de estruturas híbridas com *band gap*. Por outro lado, o efeito de dopar uma estrutura 1D ou 2D [99, 100], com *band gap* zero, pode ser bastante diferente do caso 3D de semicondutores usuais; nestes, o nível eletrônico (de doador ou aceitador) é introduzido, pelo dopante em uma concentração pequena, no *band gap* do espectro de energia do material hospedeiro. Adicionalmente, alguns métodos experimentais, tais como adsorção [101], hidrogenação [102] e o corte do grafeno em nanofitas [103], têm sido empregados no intuito de abrir seu *band gap*, em uma maneira controlada.

De fato, a engenharia do *band gap* dos nanomateriais é muito importante para aplicações práticas e, por isso mesmo, é um dos tópicos mais “quentes” da física atual. Essa observação se torna nítida pelo fato de palavras-chave como “*modulation*” e “*tunable*”, com referências ao *band gap*, serem facilmente encontradas na literatura da nanociência [90,94,95,98–108]. É justamente neste cenário que materiais $B_xC_yN_z$ atraem bastante atenção, particularmente devido ao “ajuste sob medida” do seu *band gap* semicondutor, podendo prover uma transição consistente de metal a isolante.

Em linhas gerais, nesta tese, empregamos cálculos de primeiros princípios para investigar a estabilidade e as propriedades estruturais e eletrônicas de heteronanotubos *armchair*, compostos de átomos de B, C e N, num estudo sistemático que leva em conta a concentração local de C nos sistemas e a largura dos nanotubos. Os resultados desse estudo estão apresentados no Capítulo 3. No próximo capítulo fazemos uma explanação sobre a modelagem computacional

utilizada para a realização do nosso trabalho. As considerações finais são colocadas no Capítulo 4. Um resumo dos resultados apresentados neste trabalho foi publicado na revista *The European Physical Journal B* (DOI: 10.1140/epjb/e2015-60493-6).

Modelagem Computacional

Com a ciência computacional podemos simular a realidade física de moléculas e sólidos e empregar os resultados para complementar as informações obtidas experimentalmente, entendendo melhor o que está sendo observado, prever fenômenos não observados ainda e, além disso, propor novos materiais. Nesta tese, em particular, para calcular a estrutura eletrônica dos sistemas propostos, empregamos a Teoria do Funcional da Densidade [61, 109–116] - um método de modelagem computacional bem-sucedido, atualmente bastante usado em física e química computacionais na investigação de sistemas de muitos corpos. A implementação deste método requer algumas aproximações e, indiscutivelmente, a compreensão dessa teoria e das aproximações utilizadas são fundamentais para o uso adequado das técnicas computacionais.

2.1 A equação de Schroendiger para um sistema de muitos corpos

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

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (2.1)$$

Nessa equação, \hat{H} é o operador Hamiltoniano, E é a energia total do sistema e ψ é a função de onda do sistema. A forma não relativística do Hamiltoniano para uma distribuição de elétrons e núcleos (ver Figura 2.1) é a soma das energias cinéticas não relativísticas e das interações coulombianas dos elétrons e dos núcleos:

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

\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, a carga do elétron, a massa do elétron e a constante

reduzida de Planck, $\frac{h}{2\pi}$, ficam definidas como a unidade, e temos que:

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

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

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_{AB}|} \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{iA}|} \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|}. \quad (2.7)$$

Z_A é a carga nuclear do núcleo A , $|\mathbf{R}_{AB}|$ é a distância entre o núcleo A e o núcleo B , $|\mathbf{r}_{iA}|$ é a distância entre o elétron i e o núcleo A e $|\mathbf{r}_{ij}|$ 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. Contudo, a equação de Schroendiger, da forma como foi escrita, é muito complicada. Uma simplificação sobre esta equação, conhecida como Aproximação Born-Oppenheimer [111, 117, 118], é ubíqua em cálculos de física e química computacionais.

2.2 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. Com efeito, como as velocidades eletrônicas são bem maiores do que as velocidades nucleares, devido ao fato dos núcleos serem bem mais pesados do que os elétrons ($m_{\text{núcleo}} \approx 10^4 m_{\text{elétron}}$), vamos considerar os núcleos como estacionários e os elétrons movendo-se uns em relação aos outros. 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. No Hamiltoniano, o termo da energia cinética nuclear torna-se nulo e o termo da energia potencial repulsiva núcleo-núcleo torna-se constante. Assim,

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{NN}, \quad (2.8)$$

onde

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{iA}|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^n \sum_{i=1}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|} \quad (2.9)$$

é o chamado Hamiltoniano eletrônico, que descreve o movimento de n elétrons em um campo de N cargas pontuais fixas (os núcleos). Assim, fazendo

$$\hat{H}_{ele} \Psi_{ele}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A) = E_{ele} \Psi_{ele}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A) \quad (2.10)$$

e sabendo que a adição de qualquer constante a um operador não provoca qualquer efeito sobre suas autofunções, alterando apenas os seus autovalores pela soma de tal constante, a energia total do sistema fica dada por

$$E = E_{ele} + \left(\frac{1}{2} \sum_{B \neq A} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_{AB}|} \right), \quad (2.11)$$

ou seja, a energia total é dada como a soma da energia eletrônica mais a energia de repulsão núcleo-núcleo.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade [*density functional theory (DFT)*] foi estabelecida, nos anos 1964 e 1965, por Hohenberg, Kohn e Sham [61, 109]. Sua premissa básica é usar a den-

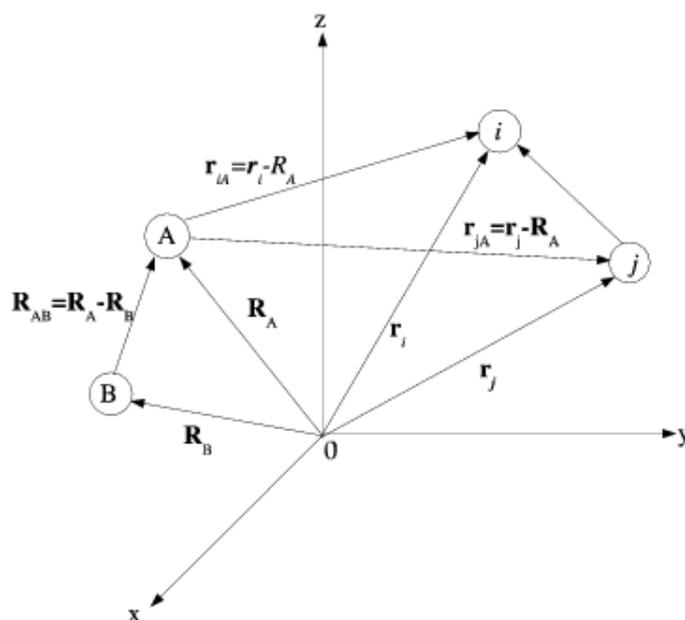


Figura 2.1 Distribuição espacial dos elétrons i e j e dos núcleos A e B [117].

sidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ para descrever os efeitos intrincados da interação de muitos corpos, incluindo de maneira formalmente exata os efeitos de *exchange* e correlação eletrônica, dentro de um formalismo de partícula independente. Esta ideia central da *DFT* é, com efeito, original por substituir a função de onda, usada em métodos computacionais como Hartree-Fock [117], pela densidade eletrônica; a densidade eletrônica é uma função de somente 3 variáveis enquanto a função de onda depende de $3n$ variáveis. Foi no trabalho de 1964 que Hohenberg e Kohn estabeleceram que ρ determina completamente e exatamente todas as propriedades eletrônicas (do estado fundamental) do sistema de muitos corpos, sendo assim a variável básica dessa teoria.

2.3.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

O Primeiro teorema

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

$$\rho(\mathbf{r}) \longrightarrow v(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

$$v(\mathbf{r}) = v[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.13)$$

A prova desse teorema é feita baseada numa redução ao absurdo. Seja $\rho(\mathbf{r})$ a densidade do estado fundamental de um certo sistema de N elétrons sujeitos a um potencial externo $v_1(\mathbf{r})$, caracterizado pela função de onda Φ_1 e pelo hamiltoniano eletrônico \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 o operador de energia potencial da interação elétron-elétron e \hat{V} é o operador de energia potencial externa (nuclear). Assim,

$$E_1 = \langle \Phi_1 | \hat{H}_1 | \Phi_1 \rangle, \quad (2.14)$$

onde

$$\langle \Phi_1 | \hat{H}_1 | \Phi_1 \rangle = \langle \Phi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_1 \rangle + \langle \Phi_1 | \hat{v}_{ext1} | \Phi_1 \rangle \quad (2.15)$$

e

$$\hat{v}_{ext1} = \sum_{i=1}^n v_1(\mathbf{r}_i). \quad (2.16)$$

Lembremos que podemos escrever a densidade eletrônica como

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Phi | \sum_{i=1}^n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Phi \rangle \quad (2.17)$$

e então

$$\langle \Phi_1 | \hat{v}_{ext1} | \Phi_1 \rangle = \sum_{i=1}^n \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_n \Phi_1(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) v_1(\mathbf{r}_i) \Phi_1^*(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) \quad (2.18)$$

$$\langle \Phi_1 | \hat{v}_{ext1} | \Phi_1 \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) v_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.19)$$

Logo

$$E_1 = \langle \Phi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_1 \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) v_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.20)$$

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

$$E_2 = \langle \Phi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_2 \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) v_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.21)$$

Considerando estados não degenerados, pelo Princípio Variacional temos

$$\begin{aligned} E_1 < \langle \Phi_2 | \hat{H}_1 | \Phi_2 \rangle &= \int \rho(\mathbf{r}) v_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle \Phi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int (v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (2.22)$$

e, de maneira análoga

$$\begin{aligned} E_2 < \langle \Phi_1 | \hat{H}_2 | \Phi_1 \rangle &= \int \rho(\mathbf{r}) v_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle \Phi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_1 \rangle \\ &= E_1 + \int (v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Somando-se as equações 2.22 e 2.23 chegamos em

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1. \quad (2.24)$$

Vemos então que não deve existir um segundo potencial diferente de $v_1(\mathbf{r}) + cte$ que resulte na mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$. 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 $\rho(\mathbf{r})$ 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 $O = \langle \Phi | \hat{O} | \Phi \rangle = O[\rho(\mathbf{r})]$, sendo portanto um funcional único da densidade eletrônica.

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

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.25)$$

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 total e $V_{ee}[\rho]$ é a energia de interação de Coulomb total.

O Segundo Teorema

O princípio variacional da *DFT*: A energia $E_0[\rho]$ do estado fundamental é mínima para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ 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 $\rho_0(\mathbf{r})$ do estado fundamental, ou seja, $E[\rho] \geq E_0[\rho]$. Para o estado fundamental do sistema, a energia é dada por

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \langle \Phi_0 | \hat{v}_{ext} | \Phi_0 \rangle. \quad (2.26)$$

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

$$E[\Phi_0] < E[\Phi], \quad (2.27)$$

$$\langle \Phi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{v}_{ext} | \Phi_0 \rangle < \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{v}_{ext} | \Phi \rangle, \quad (2.28)$$

$$F_{HK}[\rho_0] + \langle \Phi_0 | \hat{v}_{ext} | \Phi_0 \rangle < F_{HK}[\rho] + \langle \Phi | \hat{v}_{ext} | \Phi \rangle, \quad (2.29)$$

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (2.30)$$

Dessa maneira, a energia total é um funcional único da densidade eletrônica.

Até aqui, o funcional $F_{HK}[\rho]$ foi definido abstratamente e não sabemos escrevê-lo explicitamente; os teoremas de Hohenberg-Kohn não fornecem um meio prático para a construção deste funcional. Felizmente, um ano depois, Kohn e Sham se dedicariam à essa questão.

2.3.2 O esquema de Kohn-Sham

No formalismo de Kohn-Sham, a expressão para a energia total do estado fundamental é formulada como abaixo:

$$E[\rho] = T_n[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.31)$$

Nessa expressão, $T_n[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de n elétrons não interagentes, tomado como referência dentro do formalismo de Kohn-Sham, e sua forma explícita é dada por:

$$T_n[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \Phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.32)$$

$V_H[\rho]$ é a energia clássica de repulsão elétron-elétron, conhecida como energia de Hartree, dada por:

$$V_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (2.33)$$

$V_{xc}[\rho]$ - chamado de funcional de troca-correlação (*exchange-correlation*) - é composto de ambas as energias cinética e potencial e não há uma forma explícita disponível para ele. Em outras palavras, neste termo está contido tudo que é desconhecido, ou seja, tudo que não sabemos expressar explicitamente como um funcional exato da densidade eletrônica. Por fim, o último termo do lado direito da expressão 2.31 é o potencial externo devido aos núcleos.

Como já temos a expressão para o funcional de energia, vamos agora minimizá-la em relação ao argumento $\rho(\mathbf{r})$, ou seja, a equação 2.31 deve ser estacionária em relação às variações de $\rho(\mathbf{r})$:

$$\delta E[\rho(\mathbf{r})] = 0. \quad (2.34)$$

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: $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n$. Assim, usando o método de multiplicadores de Lagrange, o funcional a ser minimizado será

$$E[\rho(\mathbf{r})] - \lambda \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - n \right), \quad (2.35)$$

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

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left[E[\rho(\mathbf{r})] - \lambda \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - n \right) \right] = 0. \quad (2.36)$$

Para uma melhor compreensão do assunto, vamos começar pelo caso de n elétrons não interagentes submetidos a um potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$. Então, a equação 2.31 fica

$$E[\rho] = T_n[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.37)$$

Substituindo 2.37 em 2.36 obtemos

$$\frac{\delta T_n[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{ext}(\mathbf{r}) - \lambda = 0. \quad (2.38)$$

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:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.39)$$

Por outro lado, para o sistema interagente, o processo de minimização leva à expressão

$$\frac{\delta T_n[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \lambda = 0. \quad (2.40)$$

As expressões 2.38 e 2.40 são muito parecidas: a diferença entre elas é que na 2.38 existe um potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, enquanto que na equação 2.40 temos um potencial efetivo

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.41)$$

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 fictício, que gera a mesma densidade real de cargas do sistema interagente.* Desta forma, elétrons em átomos, moléculas e sólidos podem ser vistos como partículas independentes, movendo-se em um potencial efetivo V_{KS} , e a densidade eletrônica pode então ser calculada através das equações de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \Phi_i = E_i \Phi_i \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad (2.42)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{ocup} \Phi_i^* \Phi_i, \quad (2.43)$$

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. Nessa teoria, os n orbitais ocupados são obtidos de modo equivalente ao procedimento usado na equação de Schroendiger monoelétrica.

Esse conjunto de equações deve ser resolvido por cálculos auto-consistentes. Um procedimento correto feito dentro da *DFT* para a determinação da densidade eletrônica do estado fundamental é a proposição de um valor inicial para esta, de onde obtém-se o potencial de Kohn-Sham V_{KS} , que é diagonalizado para a obtenção dos autovalores e autovetores. Tendo o novo conjunto $\{\Phi_i\}$ de funções monoelétrônicas, 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.

Resolvendo as equações de Kohn-Sham, as energias monoelétrônicas são dadas por:

$$E_i = \int \Phi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \Phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int V_{KS}(\mathbf{r}) |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}. \quad (2.44)$$

E então:

$$T_n[\rho] = \sum_{i=1}^n E_i + \int V_{KS}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.45)$$

Assim, substituindo esta expressão para a energia cinética $T_n[\rho]$ na expressão dada em 2.31, temos a energia total escrita em função dos autovalores de Kohn-Sham, como segue:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^n E_i - V_H[\rho] - \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + V_{xc}[\rho]. \quad (2.46)$$

Se o potencial de troca-correlação fosse exato, a *DFT* descreveria exatamente a natureza quântica da matéria. Porém, como uma forma explícita para o funcional de troca e correlação não é conhecida, precisamos realizar aproximações neste termo para que as equações iterativas de Kohn-Sham sejam resolvidas. Segundo A. J. Cohen e colaboradores, num *review* recente sobre *DFT* [112], essa natureza aproximada do funcional de troca-correlação é a razão para ambos sucesso e falhas das aplicações desta teoria. Assim, diante de toda popularidade da *DFT*, torna-se compreensível o que A. D. Becke quis dizer, no *The Journal of Chemical Physics* em comemoração aos 50 anos da *DFT*, ao chamar o $V_{xc}[\rho]$ de “*holy grail*” da estrutura eletrônica [113].

2.3.3 Aproximações LDA e GGA para o funcional de troca-correlação

A aproximação mais simples para o funcional de troca-correlação $V_{xc}[\rho]$ foi apresentada por Kohn e Sham em 1965 [61] e é conhecida como aproximação da densidade local [*local density approximation (LDA)*]. Nela, assume-se que $V_{xc}[\rho]$ é dado pelo funcional local:

$$V_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.47)$$

onde $v_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca-correlação, por partícula, em um gás de elétrons homogêneo, de densidade $\rho = \rho(\mathbf{r})$. Através dessa expressão para $V_{xc}[\rho]$, temos que

$$\frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta v_{xc}[\rho]}{\delta \rho} + v_{xc}[\rho]. \quad (2.48)$$

O funcional $v_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ pode ser escrito como uma soma das energias de troca e de correlação, ou seja,

$$v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = v_x[\rho(\mathbf{r})] + v_c[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.49)$$

onde $v_x[\rho(\mathbf{r})]$ é dada por [111]:

$$v_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} [\rho(\mathbf{r})]^{\frac{1}{3}}. \quad (2.50)$$

O termo $v_c[\rho(\mathbf{r})]$ é mais complexo e uma das parametrizações mais utilizadas é a de Perdew e Zunger [119], baseada em resultados de Monte Carlo Quântico para um gás homogêneo de elétrons interagentes, com uma faixa grande de valores para a densidade eletrônica, obtidos por Ceperly e Alder [120].

Quando a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ é fortemente não uniforme, a energia de troca-correlação, calculada usando a densidade de gás de elétrons uniforme, não é uma boa aproximação [118]. Nesse caso, uma forma de melhorar a LDA é usando a aproximação do gradiente generalizado [*generalized gradient approximation (GGA)*], que leva em conta a não homogeneidade da densidade eletrônica, ao incorporar o gradiente da densidade de carga na seguinte fórmula funcional semilocal:

$$V_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.51)$$

De fato, existem algumas propostas para o funcional $V_{xc}^{GGA}[\rho]$. Contudo, na implementação dos cálculos *DFT* envolvidos nesta tese, usamos a aproximação *GGA* para o termo de troca-correlação na parametrização particular *PBE* (Perdew-Burke-Ernzerhof) [121].

2.4 Aproximação do pseudopotencial

A aproximação do pseudopotencial foi desenvolvida para simplificar cálculos de estrutura eletrônica. Ela baseia-se nos seguintes fatos: os elétrons mais internos dos átomos estão fortemente ligados ao núcleo e, por isso, não fazem parte das ligações químicas e as funções de onda que os representam praticamente não são afetadas quando o átomo é colocado 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.

De fato, as rápidas oscilações das funções de onda eletrônicas na região próxima ao núcleo, devido ao potencial muito forte, e a condição de ortogonalidade entre os estados, signi-

ficam um custo computacional alto, demandando uma conjunto-base grande. Assim, na aproximação do pseudopotencial, a densidade de carga total é dividida em duas contribuições: uma do caroço (núcleo + elétrons mais internos) e outra da valência. Ao caroço (núcleo + elétrons mais internos) atribui-se um pseudopotencial, que deve reproduzir os estados de valência do átomo real. Adicionalmente, uma característica importante que estes pseudopotenciais devem ter é a chamada transferabilidade, de maneira que o pseudopotencial calculado para um determinado átomo possa ser usado quando este átomo estiver em diferentes ambientes químicos.

O pseudopotencial tem simetria esférica e é construído de forma a obedecer quatro critérios [122], citados abaixo:

I) Para determinado momento angular l , os autovalores da pseudofunção de onda - associada ao pseudopotencial - e da função de onda real devem ser iguais, isto é:

$$E_l^{ps} = E_l^{real}. \quad (2.52)$$

II) As pseudofunções de onda devem ser iguais às funções de onda reais a partir de um certo raio de corte definido, r_c , que delimita a região do caroço. Assim,

$$\psi_l^{ps}(r) = \psi_l^{real}(r), \text{ para } r > r_c. \quad (2.53)$$

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):

$$\int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{ps}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{real}(r)|^2 dr. \quad (2.54)$$

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, através do teorema de Gauss, que o potencial eletrostático produzido fora do raio de corte seja o mesmo para as distribuições de carga real e pseudo.

IV) As funções de onda dos elétrons de valência, obtidas a partir do pseudopotencial, não devem possuir nodos.

Um pseudopotencial que satisfaça esses critérios é denominado pseudopotencial de norma conservada.

Partiremos agora para a construção dos pseudopotenciais de norma conservada, seguindo o procedimento de Zunger e Cohen [123]. Considerando que a blindagem eletrônica possui simetria esférica, os cálculos são realizados auto-consistentemente através da solução da equação radial de Kohn-Sham

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) \right) rR_{nl}(r) = E_{nl} rR_{nl}(r), \quad (2.55)$$

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 de todos os elétrons de valência e ρ é a densidade eletrônica para as funções de onda $R_{nl}(r)$ ocupadas. A partir daí, a técnica para obtenção dos pseudopotenciais é substituir a parte oscilatória da função de onda atômica radial $R_{nl}(r)$, na região do caroço, por uma função $F(r)$ analítica conveniente, sujeita às condições determinadas anteriormente. Contudo, sabemos que a pseudofunção apropriada deve ser tal que seja idêntica à função efetiva para r maior do que r_c , especificado para cada função de onda atômica radial. A proposta de G. P. Kerker é que a função $F(r)$ tenha a forma abaixo [124]:

$$F(r) = rR_l^{ps}(r) = r[r^l f(r)]. \quad (2.56)$$

Nesta expressão, $R_l^{ps}(r)$ é a pseudofunção de onda radial na região do caroço ($r < r_c$) e $f(r)$ é uma função exponencial dada por $e^{p(r)}$, sendo $p(r)$ um polinômio do tipo $p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^4 c_i r^i$. Notoriamente, os parâmetros c_i devem obedecer aos critérios estabelecidos nas condições I, II, III e IV.

O pseudopotencial de Troullier-Martins [125] é um refinamento do método de Kerker, e também obedece ao princípio de conservação da norma. 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 $p(r)$ do tipo

$$p(r) = c_0 + \sum_{2n}^6 c_{2n} r^{2n}, \quad (2.57)$$

onde eles consideraram todos os termos de potências ímpares como sendo zero.

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

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{ps}(\rho, r) \right) rR_l^{ps}(r) = E_l rR_l^{ps}(r). \quad (2.58)$$

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

$$V^{PS}(r) = E_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r} R_l^{PS} \frac{d^2}{dr^2} (r R_l^{PS}). \quad (2.59)$$

Uma vez que 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 transferência para o pseudopotencial. Isso é feito subtraindo o potencial de Hartree e o potencial de troca-correlação dos elétrons de valência, $V_H^{PS}[\rho_v]$ e $V_{xc}^{PS}[\rho_v]$, respectivamente, do potencial blindado, restando o potencial iônico abaixo:

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_l^{PS}(r) - V_H^{PS}[\rho_v] - V_{xc}^{PS}[\rho_v]. \quad (2.60)$$

2.5 Funções base

As funções base mais comuns são ondas planas, orbitais atômicos numéricos e os orbitais do tipo gaussianos [126, 127]. As ondas planas têm sido muito utilizadas para sistemas cristalinos, pois reproduzem as condições periódicas de contorno, usadas em cálculos de estruturas desse tipo. Apresentam algumas desvantagens pois necessita-se de um grande número de ondas planas para descrever a maioria dos átomos da natureza, implicando num grande custo computacional. A respeito das funções base do tipo gaussianas, elas 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 gaussiano. 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*) [128, 129], usado para a realização dos cálculos dessa tese, escreve os orbitais de Kohn-Sham como combinações lineares de orbitais atômicos [*linear combinations of atomic orbitals (LCAO)*], que dão uma boa descrição 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 orbitais atômicos permitem o trabalho com bases simples (*single* – $\zeta(SZ)$) ou bases mais completas (*double* – $\zeta(DZ)$, *multiple* – $\zeta(MZ)$). 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 *MZs* escolhendo-se outros valores para o raio externo.

2.6 Critérios numéricos

Como mencionado anteriormente, utilizamos o código computacional *SIESTA* para realizar os cálculos de estrutura eletrônica considerados neste trabalho. O *SIESTA* realiza cálculos auto-consistentes, por primeiros princípios, e todo seu formalismo é fundamentado na teoria do funcional da densidade. O termo de troca-correlação é tratado com a *LDA* ou com a *GGA*. Adicionalmente, o *SIESTA* faz uso de pseudopotenciais de norma conservada.

Em nossos cálculos, a aproximação *GGA*, na forma *PBE*, foi empregada a fim de descrever o potencial de troca-correlação. A interação entre caroços iônicos e elétrons de valência foi descrita por pseudopotenciais de Troullier-Martins, na forma não local Kleinman-Bylander form [130]. Os orbitais de Kohn-Sham para os elétrons de valência foram descritos pelo conjunto base *double*- ζ com função polarização (*DZP*). A densidade de carga foi representada no espaço real por um *mesh cutoff* (raio de corte, em energia) de 200 Ry. Condições periódicas de contorno foram aplicadas em todos os sistemas simulados, com a periodicidade do nanotubo ao longo do eixo-z e os tamanhos das células periódicas escolhidos de tal maneira a evitar interações entre imagens de nanotubos em células vizinhas.

Para a otimização estrutural de todos os sistemas, representamos a zona de Brillouin por $1 \times 1 \times 25$ pontos- k , enquanto que para os cálculos das propriedades eletrônicas, usamos $1 \times 1 \times 100$ pontos- k . Para todos os sistemas estudados, esperávamos que as posições atômicas fossem relaxadas até que as componentes da força, em cada átomo, se tornassem menores do que 0.01 eV/\AA . Isso, felizmente, foi alcançado para 34 dos 38 nanohíbridos investigados. Para os casos remanescentes as componentes das forças estavam acima desse limiar, no entanto, ainda menores do que $0,04 \text{ eV/\AA}$. Por fim, a convergência auto-consistente desejada era obtida quando a diferença máxima entre entrada e saída de cada elemento da matriz densidade fosse menor do que 10^{-5} .

Estrutura, estabilidade energética e propriedades eletrônicas de heteronanotubos *armchair* $B_xC_yN_z$

Em uma visão geral, empregamos cálculos por primeiros princípios para investigar a estabilidade e as propriedades estruturais e eletrônicas de heteronanotubos *armchair* compostos de átomos de B, C e N. Com o objetivo de compreender como essas propriedades mudam (e se elas mudam!) entre nanotubos com larguras diferentes, consideramos mais de um diâmetro. Neste aspecto, esse é ainda um território pouco explorado; usualmente, os trabalhos publicados sobre $B_xC_yN_z$ /NTs concentram-se em distribuições atômicas diferentes e/ou estequiometrias variadas sobre um único nanotubo. Além disso, escolhemos trabalhar com diâmetros pequenos, onde espera-se que os efeitos quânticos sejam realçados.

3.1 Modelos estudados

Escolhemos investigar heteronanotubos consistindo, principalmente, de faixas de C e de BN com junções ao longo do eixo do tubo. Nossos heteronanotubos são análogos àquele exposto na Figura 1.16(b), mas trabalhamos com uma ampla variedade em composição atômica. Um dos nossos principais objetivos é compreender a relação da excentricidade dessas nanoestruturas com a largura das partes de C (BN), e entender se esse parâmetro geométrico afeta, de alguma forma, a estabilidade energética e as propriedades eletrônicas dos tubos. O parecer de M. Machado e colaboradores, no artigo relacionado ao assunto [96], é que essa configuração deve dar origem à uma energia de estabilização adicional, devido às distorções na forma circular regular dos nanotubos.

Consideramos as quiralidades (4,4), (5,5), (6,6) e (7,7) e, partindo de um *BNNT*, substituímos, gradualmente, linhas atômicas paralelas ao eixo por átomos de C, até alcançarmos um *CNT* puro; isso nos rendeu uma família de heteronanotubos. Com efeito, acompanhamos de perto a evolução do *band gap* nessa transformação gradual. Nos casos de uma e duas linhas de C, exploramos a variabilidade configuracional dos $B_xC_yN_z$ /NTs, por considerar esses defeitos também ao redor do eixo do tubo de BN.

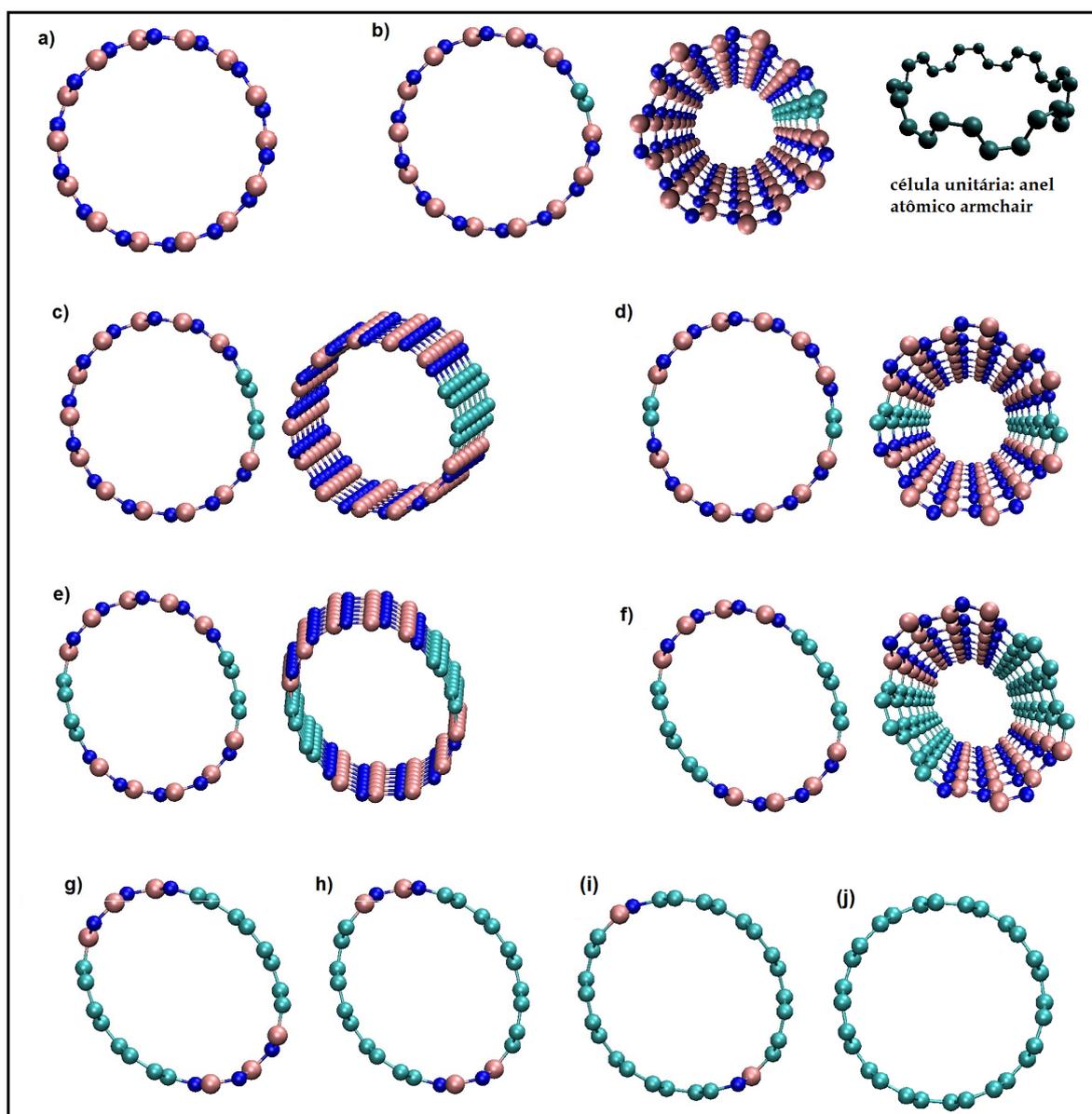


Figura 3.1 Representação das estruturas otimizadas dos $B_xC_yN_z/NTs$ (7,7) com linhas/faixas de C e de BN paralelas ao eixo do nanotubo (caso i), nomeados como $IC_m(BN)_{2n-m}NTs$. A estrutura atômica (em cor escura) da célula unitária que gera esses nanotubos é também exibida nesta figura. Em alguns casos, células unitárias múltiplas são mostradas como um guia para os olhos. (a) Seção de corte transversal do $BNNT$ (7,7) puro; (b) Duas vistas diferentes do $IC_1(BN)_{13}NT$; (c) e (d) apresentam duas vistas diferentes do $IC_2(BN)_{12}NT - I$ e do $IC_2(BN)_{12}NT - II$, respectivamente. O que distingue esses dois nanotubos é justamente a maneira como as duas linhas de C estão arranjadas em suas paredes: juntas ou diametralmente opostas. Em (e) e (f) duas vistas diferentes do $IC_4(BN)_{10}NT$ e do $IC_6(BN)_8NT$ são mostradas, respectivamente. Em (g), (h), (i) e (j) somente uma vista do $IC_8(BN)_6NT$, do $IC_{10}(BN)_4NT$, do $IC_{12}(BN)_2NT$ e do CNT (7,7) é, respectivamente, mostrada. Esferas verdes, azuis e rosas representam átomos de C, N e B, respectivamente.

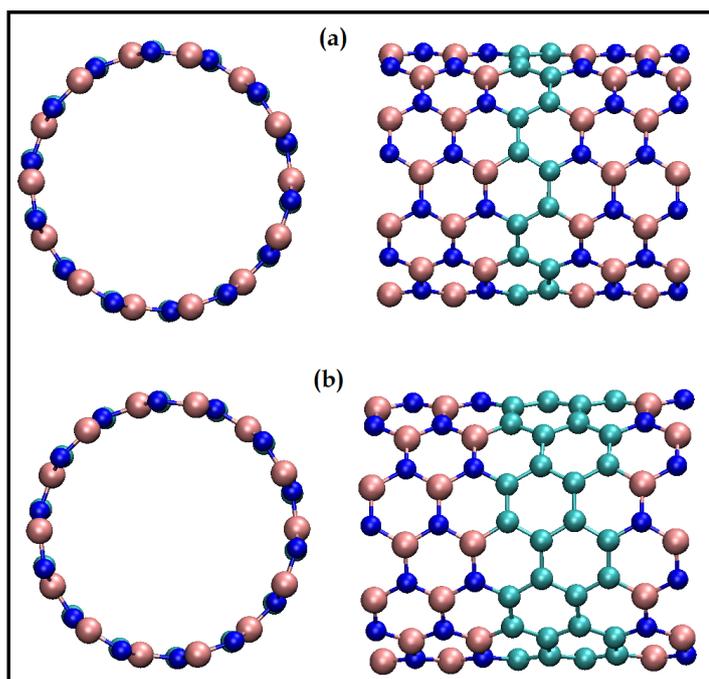


Figura 3.2 Representação das estruturas otimizadas dos $B_xC_yN_z/NTs$ (7,7) com linhas de C e de BN perpendiculares ao eixo do tubo (caso *ii*). (a) e (b) mostram duas diferentes vistas do $a(7,7)C_1(BN)_4NT$ e do $a(7,7)C_2(BN)_3NT$, respectivamente. Nas figuras que mostram as vistas laterais, metade da composição atômica dos nanotubos foi omitida a fim de facilitar a visualização. Esferas verdes, azuis e rosas representam átomos de C, N e B, respectivamente.

Como já mencionado, para cada tipo de $B_xC_yN_z/NT$ investigado em nossa proposta, consideramos quatro diâmetros diferentes. No caso dos $BNNTs$ puros, esses valores (médios) são iguais a 5,60 Å, 7,09 Å, 8,40 Å e 9,81 Å, correspondentes às quiralidades (4,4), (5,5), (6,6) e (7,7), respectivamente. Nos $CNTs$ puros, esses valores são 5,59 Å, 7,05 Å, 8,31 Å e 9,75 Å, respectivamente.

Podemos classificar os heteronantubos investigados de acordo com o arranjo espacial das linhas atômicas de BN e de C e, com isso, separá-los em 2 grupos: (*i*) nanotubos $C_y(BN)_x$ com linhas atômicas de BN e de C paralelas ao eixo do tubo e (*ii*) nanotubos $C_y(BN)_x$ com linhas de BN e de C posicionadas perpendicularmente ao eixo do tubo.

No caso (*i*) temos várias situações, como pode ser visualizado na Figura 3.1 para os nanotubos (7,7). Em (a) é exibida a seção de corte transversal do $BNNT$ puro. Em (b), temos a substituição de uma única linha de BN por C. Em (c) e (d), temos duas linhas de C em dois diferentes arranjos, juntas e diametralmente opostas, respectivamente; ponderamos essas duas configurações a fim de compreender como as propriedades de um $BNNT$ podem ser afetadas

pela distribuição espacial dessas linhas de C sobre sua parede. Em (e), quatro linhas de C são distribuídas em duas faixas diametralmente opostas, sendo cada faixa constituída de duas linhas; em (f), seis linhas de C estão arranjadas em duas faixas diametralmente opostas, sendo cada faixa constituída de três linhas. Nesta maneira, as substituições são realizadas até que o tubo seja totalmente composto de C (Figura 3.1(j)). Adicionalmente, em tais casos, as células unitárias dos nanotubos são anéis formados por átomos de B, C e N, onde o número total desses átomos e o diâmetro dependem da quiralidade (n, n) do nanotubo correspondente.

A sequência *a-b-d-e-f-g-h-i-j* retrata a trajetória que seguimos para acompanhar a evolução da estabilidade e das propriedades estruturais e eletrônicas durante a transformação progressiva de um *BNNT* em um *CNT*. Quando o número de linhas de C torna-se maior do que o número de linhas de BN, podemos considerar o sistema híbrido como um nanotubo de C dopado com BN (por exemplo, o tubo da Figura 3.1(h)).

Se (n, n) é a quiralidade de um nanotubo, ele é composto de $2n$ linhas atômicas ao longo do seu eixo. Isso nos permite chamar os nanotubos do caso *i* de acordo com o número de linhas de C (BN) sobre eles: se m é o número de linhas de C em um nanotubo, $(2n - m)$ é o número de linhas de BN e o nomeamos como $lC_m(BN)_{2n-m}NT$. Nanotubos com o mesmo número de linhas de C e de BN (ver Figura 3.1(c) e (d)), serão diferenciados por numerais romanos, como indicado na legenda da Figura 3.1.

Com respeito aos nanotubos com linhas de C (BN) perpendiculares ao eixo do tubo (caso *ii*), consideramos tanto um anel simples quanto um anel duplo de C em supercélulas dos *BNNTs*, cada uma composta de 5 células unitárias (5 anéis), como mostra a Figura 3.2 para o tubo $(7, 7)$. Podemos denominar os nanotubos do caso *ii* também de acordo com o número de linhas atômicas que os compõem: nanotubos (n, n) com um e dois anéis de átomos de C serão chamados de $a(n, n)C_1(BN)_4NT$ e $a(n, n)C_2(BN)_3NT$, respectivamente.

A Tabela 3.1 oferece a fração de C em cada nanotubo híbrido dos casos *i*. Para os tubos do caso *ii*, essa concentração é igual a 0,20 e 0,40 para os $a(n, n)C_1(BN)_4NTs$ e $a(n, n)C_2(BN)_3NTs$, respectivamente.

Tabela 3.1 Fração de carbono em cada um dos $B_xC_yN_z/NT$ s considerados no caso i . A tabela divide-se em quatro grupos, correspondentes aos quatro diâmetros distintos considerados.

Quiralidade	Sistema	Fração de C
(4,4)	$lC_1(BN)_7NT$	0,12
	$lC_2(BN)_6NT - I$	0,25
	$lC_2(BN)_6NT - II$	0,25
	$lC_4(BN)_4NT$	0,50
	$lC_6(BN)_2NT$	0,75
(5,5)	$lC_1(BN)_9NT$	0,10
	$lC_2(BN)_8NT - I$	0,20
	$lC_2(BN)_8NT - II$	0,20
	$lC_4(BN)_6NT$	0,40
	$lC_6(BN)_4NT$	0,60
(6,6)	$lC_8(BN)_2NT$	0,80
	$lC_1(BN)_{11}NT$	0,08
	$lC_2(BN)_{10}NT - I$	0,16
	$lC_2(BN)_{10}NT - II$	0,16
	$lC_4(BN)_8NT$	0,33
	$lC_6(BN)_6NT$	0,50
	$lC_8(BN)_4NT$	0,66
$lC_{10}(BN)_2NT$	0,83	
(7,7)	$lC_1(BN)_{13}NT$	0,07
	$lC_2(BN)_{12}NT - I$	0,14
	$lC_2(BN)_{12}NT - II$	0,14
	$lC_4(BN)_{10}NT$	0,28
	$lC_6(BN)_8NT$	0,42
	$lC_8(BN)_6NT$	0,57
	$lC_{10}(BN)_4NT$	0,71
$lC_{12}(BN)_2NT$	0,86	

3.2 Resultados e discussões

Nesta seção, vamos apresentar os resultados procedentes de um estudo sistemático sobre a estabilidade energética e as propriedades estruturais e eletrônicas dos heteronanotubos propostos. Para conhecermos melhor a estrutura dos tubos, medimos os tamanhos de todas as ligações presentes em cada estrutura e também as larguras dos semieixos maior e menor dos tubos do caso *i*. Diante disso, calculamos as excentricidades. Para estimar a estabilidade energética relativa e a estabilidade estrutural dos tubos, usamos os conceitos de energia de formação e de energia de coesão, respectivamente, e levamos em conta o número de ligações não convencionais presentes nos tubos na interpretação destes resultados. Por fim, no estudo da condução eletrônica dos heteronanotubos, fizemos gráficos da estrutura de bandas e das densidades de estados total e projetada por orbital atômico. Adicionalmente, examinamos as isosuperfícies de distribuição de carga associadas com o máximo da banda de valência e com o mínimo da banda de condução e investigamos a distribuição de carga de valência entre os átomos localizados nas fronteiras dos segmentos de C e de BN.

Propriedades estruturais

Para os nanotubos do caso *i*, obtivemos valores para o parâmetro de rede, ao longo do eixo do tubo, que variam entre 2,49 Å e 2,51 Å, independentemente do diâmetro. Mais especificamente, à medida que a concentração de C aumenta na parede do nanotubo, o valor do parâmetro de rede aproxima-se daquele encontrado no tubo de C perfeito (2,49 Å). Para os nanotubos do caso *ii*, encontramos valores entre 12,55 Å e 12,58 Å.

Calculamos também os comprimentos das ligações envolvidas nas geometrias otimizadas dos *NTs* e encontramos uma variedade significativa de valores, mas ainda em bom acordo com outros resultados teóricos [74, 96, 99, 105, 131–133]. Para as ligações C-C, encontramos comprimentos entre 1,42 Å e 1,47 Å e, para as ligações B-N, entre 1,43 Å e 1,47 Å; nos *CNTs* e *BNNTs* puros, os valores achados são iguais a 1,44 Å e 1,45 Å, respectivamente. No tocante às ligações envolvendo carbono e outros átomos, encontramos distâncias variando de 1,52 Å a 1,56 Å, para as ligações C-B, e entre 1,39 Å e 1,42 Å, para as ligações C-N. De modo notório, com o aumento das partes de C no nanotubo ocorre uma redução no comprimento dessas ligações não convencionais, localizadas nas fronteiras entre as regiões puras de C e de BN.

Não encontramos em nossas estruturas otimizadas átomos que tenham se deslocado para dentro ou para fora das paredes dos nanotubos. No entanto, apesar dos tubos com anéis atômi-

cos de C ao redor dos seus eixos (caso *ii*) não apresentarem características estruturais especiais, aqueles com linhas de C dispostas paralelamente em relação ao eixo (caso *i*) exibem uma configuração que está longe daquela convencional, como já mencionado e esperado. Efetivamente, constatamos a geometria incomum desses nanotubos, com uma seção de corte apresentando um aspecto elíptico, em lugar da geometria cilíndrica, como se nota claramente do perfil geral de alguns nanotubos listados na Figura 3.1. Nitidamente, o semieixo menor se dispõe entre as partes de BN enquanto que o semieixo maior se dispõe entre as partes de C. Além disso, notamos que esse efeito é mais pronunciado em alguns nanotubos do que em outros.

Na busca por uma compreensão melhor desse fenômeno, consideramos o cálculo da excentricidade [134], uma importante característica de uma elipse, usualmente representada pela letra e , e definida pela relação

$$e = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{a}, \quad (3.1)$$

onde a é o semieixo maior e b é o semieixo menor, ambos da elipse. A excentricidade de uma elipse é menor do que a unidade.

As excentricidades calculadas para todos os nanotubos do caso *i*, juntamente com as medidas dos eixos maior e menor, estão colocadas na Tabela 3.2. Uma primeira observação a ser feita é que a substituição de uma única linha de átomos de C num nanotubo de BN já é suficiente para causar pequenas distorções na geometria do tubo, independentemente da sua largura, uma vez que a excentricidade é diferente de zero para estes sistemas. Podemos notar também que, com exceção do nanotubo (5,5) (segundo grupo na tabela), os sistemas $IC_2(BN)_{2n-2}NT - I$ e $IC_2(BN)_{2n-2}NT - II$ têm excentricidades similares. Com essas observações iniciais podemos deduzir que a forma elipsoidal pode ser encontrada em outros nanotubos híbridos de B, C e N, além daqueles com linhas atômicas distribuídas em porções paralelas. Além disso, nossos resultados contrariam a sugestão (não verificada) de M. Machado e colaboradores [96] de que essas distorções (da forma circular regular) devem ser observadas para qualquer combinação de faixas de C e de BN alinhadas paralelamente, desde que sua largura seja maior do que aquela de uma única linha.

A Figura 3.3 mostra como a excentricidade evolui em função da fração de carbono nas estruturas. A sequência *a-b-d-e-f-g-h-i-j* exposta na Figura 3.1 para o nanotubo (7,7) exemplifica a rota que seguimos para realizar a transição de um nanotubo de BN em um nanotubo de C, por substituir linhas atômicas posicionadas ao longo do eixo. A partir dos nanotubos de BN, na medida em que linhas de átomos são substituídas dentro da rede, a excentricidade cresce até

Tabela 3.2 Valores dos eixos maior e menor e das excentricidades calculadas dos nanotubos híbridos investigados com linhas de C (BN) dispostas paralelamente aos seus eixos. A tabela divide-se em quatro grupos, correspondentes aos quatro diâmetros distintos considerados.

Sistema	Eixo maior (Å)	Eixo menor (Å)	Excentricidade
$lC_1(BN)_7NT$	5,89	5,48	0,37
$lC_2(BN)_6NT - I$	6,07	5,30	0,49
$lC_2(BN)_6NT - II$	6,04	5,30	0,48
$lC_4(BN)_4NT$	6,36	4,99	0,62
$lC_6(BN)_2NT$	6,04	5,26	0,49
$lC_1(BN)_9NT$	7,37	6,79	0,42
$lC_2(BN)_8NT - I$	7,50	6,67	0,46
$lC_2(BN)_8NT - II$	7,62	6,53	0,52
$lC_4(BN)_6NT$	7,80	6,33	0,58
$lC_6(BN)_4NT$	7,99	6,34	0,61
$lC_8(BN)_2NT$	7,55	6,67	0,47
$lC_1(BN)_{11}NT$	8,57	8,09	0,33
$lC_2(BN)_{10}NT - I$	8,83	7,86	0,46
$lC_2(BN)_{10}NT - II$	8,79	7,84	0,45
$lC_4(BN)_8NT$	9,15	7,49	0,57
$lC_6(BN)_6NT$	9,33	7,39	0,61
$lC_8(BN)_4NT$	9,32	7,55	0,59
$lC_{10}(BN)_2NT$	8,77	8,00	0,41
$lC_1(BN)_{13}NT$	10,01	9,56	0,30
$lC_2(BN)_{12}NT - I$	10,20	9,37	0,40
$lC_2(BN)_{12}NT - II$	10,17	9,34	0,40
$lC_4(BN)_{10}NT$	10,62	8,86	0,55
$lC_6(BN)_8NT$	10,24	8,33	0,58
$lC_8(BN)_6NT$	10,86	8,74	0,59
$lC_{10}(BN)_4NT$	10,91	8,92	0,58
$lC_{12}(BN)_2NT$	10,38	9,31	0,44

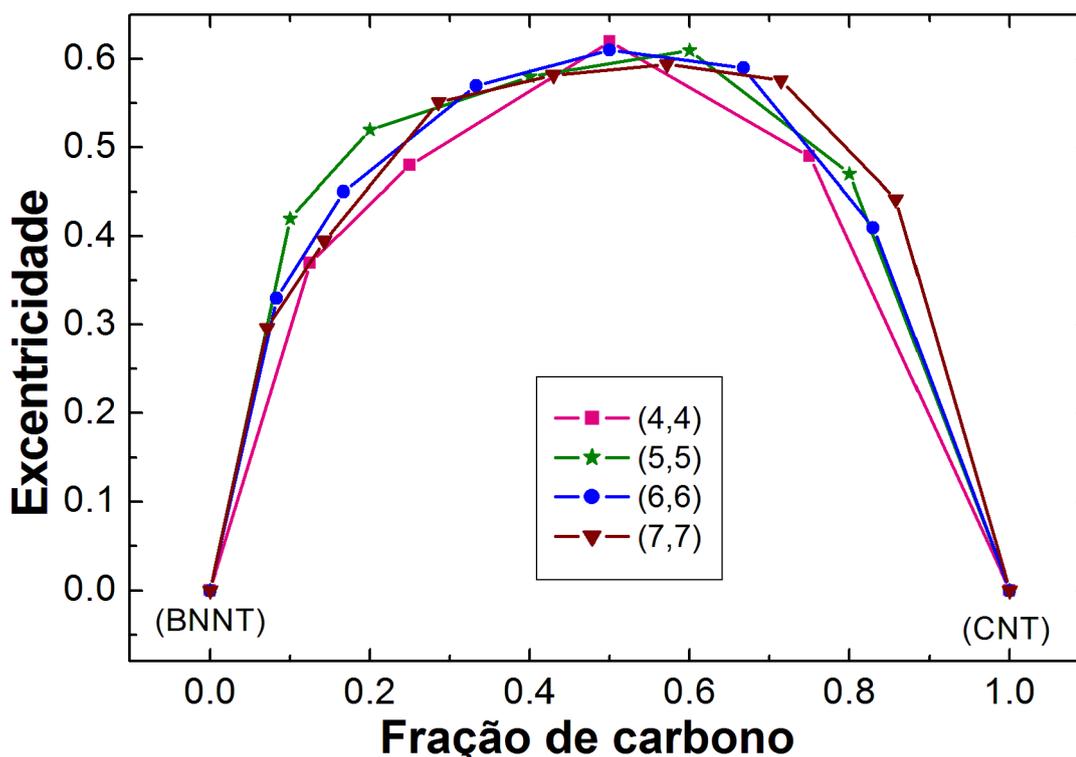


Figura 3.3 Excentricidades dos $LC_m(BN)_{2n-m}NTs$ como função da percentagem de carbono no sistema. A sequência *a-b-d-e-f-g-h-i-j* exposta na Fig 3.1 para o nanotubo (7,7) exemplifica a rota que seguimos para realizar a transição de um nanotubo de BN em um nanotubo de C por substituir linhas atômicas posicionadas ao longo do eixo.

atingir seu pico, quando a percentagem de C é aproximadamente 50 %. As ligações C-C mais rígidas devem produzir tensão sobre as ligações B-N da estrutura, mostrando sua preferência pelo arranjo espacial planar, em comparação às partes de BN, que nitidamente se dobram mais.

Estabilidade

A fim de estimar o custo energético dos nanotubos sob diferentes condições estequiométricas, calculamos a energia de formação (E_{Form}), numa abordagem que baseia-se na determinação prévia de potenciais químicos adequados, correspondentes às espécies químicas em estados padrões. Esse método já é bem-estabelecido, sendo amplamente usado na análise da estabilidade energética relativa de misturas híbridas $B_xC_yN_z$, como nanotubos [94, 96, 131, 135], nanocônes [136], nanofitas [137] e monocamadas [105, 108, 138], e também em outros materiais, como cristais de SiB [139], por exemplo.

Dentro desse método, a energia de referência é tomada no limite de completa segregação de fases. Portanto, a energia de formação obtida pode ser entendida como uma energia forte-

mente associada à mistura das fases puras de C e de BN. No presente trabalho, tomamos as energias de formação das folhas perfeitas do h-BN e do grafeno como sendo iguais a zero, o que nos provê um padrão de referência para a comparação da estabilidade energética das nossas estruturas de diferentes composições.

A energia de formação, por átomo, é dada como

$$E_{Form} = [E_{total} - n_B\mu_B - n_C\mu_C - n_N\mu_N]/n_{total}, \quad (3.2)$$

onde E_{total} é a energia total do sistema, enquanto n_B , n_C e n_N são, respectivamente, o número de átomos de B, C e N, individualmente, e n_{total} é o número total de átomos por célula unitária; μ_B , μ_C e μ_N são, respectivamente, os potenciais químicos do B, C e N.

Podemos reescrever a expressão em 3.2 como:

$$E_{Form} = [E_{total} - n_{BN}\mu_{BN}^{folha} - n_{CC}\mu_{CC}^{folha}]/n_{total}. \quad (3.3)$$

Aqui, n_{BN} e n_{CC} são os números de pares de BN e de CC na célula unitária do sistema, respectivamente. Por outro lado, μ_{BN}^{folha} (μ_{CC}^{folha}) é o potencial químico por par BN (CC), obtido a partir do cálculo da folha infinita de h-BN (grafeno); $\mu_{BN}^{folha} = -350,17$ eV e $\mu_{CC}^{folha} = -309,72$ eV. Por fim, chamamos a atenção para o fato de que valores menores da E_{Form} correspondem à estruturas com custo energético mais baixo que, no equilíbrio termodinâmico, devem ser favorecidas.

Além do cálculo da energia de formação, consideramos, em nossa análise sobre a estabilidade estrutural dos tubos, o cálculo da energia de coesão, E_{Coes} , dada pela seguinte equação [96, 97, 99, 105, 139]:

$$E_{Coes} = [n_BE_B + n_CE_C + n_NE_N - E_{total}]/n_{total}; \quad (3.4)$$

E_B , E_C e E_N representam a energia total dos átomos de B, C e N livres, respectivamente, aqui aproximado por células unitárias amplas, na estrutura cúbicas simples com parâmetro de rede igual a 20 Å. Como bem-conhecido, quanto maior a energia de coesão, maior a estabilidade estrutural do nanohíbrido. A energia de formação e a energia de coesão dão, em geral, tendências opostas, uma vez que quanto maior a energia necessária para formar uma dada estrutura (energia de formação) mais baixa será sua energia de coesão.

A Tabela 3.3 exhibe as energias de formação e de coesão, por átomo, bem como o número de ligações C-C, B-N, C-B e C-N na célula unitária, para todos os nanotubos híbridos investigados. A Tabela 3.3 mostra também a estabilidade relativa dos *BNNTs* e *CNTs* puros. Adicionalmente, as curvas na Figura 3.4 dão as energias de formação e de coesão como funções da fração de carbono, tal que podemos analisar como a estabilidade relativa evolui na medida em que linhas atômicas paralelas ao eixo são substituídas na transição de um *BNNT* a um *CNT*.

Uma primeira análise sobre os valores calculados para a E_{Form} - expostos na segunda coluna da Tabela 3.3 - dá mostras de que muitos dos nanohíbridos investigados têm estabilidades energéticas comparáveis àquelas dos *BNNTs* e dos *CNTs* puros, o que os tornam viáveis para síntese. Podemos observar também que a E_{Form} do sistema $1C_1(BN)_7NT$ foi encontrada tendo valor igual ao da E_{Form} do *CNT* (4,4); nessa questão, vale lembrar que em nanotubos com diâmetros muito pequenos, como é o caso do (4,4), efeitos de curvatura podem se tornar bastante importantes.

Seguindo a análise dos nossos resultados, podemos ver na Figura 3.4(a) que as energias de formação relativas elevam-se com a fração de C até que esta atinja cerca de 0,2. Nesta região, o número de “ligações não convencionais”, a saber, aquelas C-B e C-N, cresce de 0 até 4, por célula unitária (ver Tabela 3.3). Acima desse limite, a razão entre o número de ligações químicas regulares, C-C e B-N, e o número de ligações não convencionais permanece a mesma. Isso resulta em energias de formação variando muito suavemente ou estabilizando - a depender do diâmetro - até que se atinja a percentagem de aproximadamente 80% de C, onde as energias caem para os respectivos *CNTs*. Com efeito, existe um consenso geral de que a redução (aumento) do número relativo de ligações não convencionais na estrutura ocasiona a redução (aumento) da energia de formação, o que explica a estabilidade similar encontrada entre muitos dos nanohíbridos considerados.

Muitos resultados teóricos relatam que o aumento dos nanodomínios de BN (C) sobre C (BN) puro resulta em um aumento da energia de formação, o que é habitualmente vinculado ao custo energético interfacial maior, derivado dos perímetros mais extensos dos domínios incorporados. Em nosso estudo, não encontramos diferenças significativas nas energias de formação relativas entre alguns nanotubos, apesar do tamanho dos “defeitos” reunidos na rede variar para cada sistema (ver Figuras 3.1(d)-(i)), porque o ambiente químico ao redor dos domínios permanece o mesmo, de maneira tal que o número de ambas ligações C-B e C-N não muda.

Podemos facilmente concluir que o fato do nanotubos apresentar um perfil elipsoidal não afeta diretamente sua estabilidade; caso contrário, aqueles com diferentes excentricidades se-

Tabela 3.3 Energias de formação (E_{Form}) e de coesão (E_{Coes}) calculadas e o número de ligações C-C, B-N, C-B e C-N para cada um dos sistemas híbridos $B_xC_yN_z$ investigados e também para os *BNNTs* e *CNTs* puros.

Sistema	E_{Form} (eV/átomo)	E_{Coes} (eV/átomo)	C-C	B-N	C-B	C-N
<i>BNNT</i> (4,4)	0,39	6,75	0	24	0	0
$IC_1(BN)_7NT$	0,46	6,78	2	20	1	1
$IC_2(BN)_6NT - I$	0,48	6,85	5	17	1	1
$IC_2(BN)_6NT - II$	0,52	6,81	4	16	2	2
$IC_4(BN)_4NT$	0,56	6,96	10	10	2	2
$IC_6(BN)_2NT$	0,58	7,13	16	4	2	2
<i>CNT</i> (4,4)	0,46	7,44	24	0	0	0
$a(4,4)C_1(BN)_4NT$	0,49	6,79	16	88	8	8
$a(4,4)C_2(BN)_3NT$	0,51	6,93	40	64	8	8
<i>BNNT</i> (5,5)	0,33	6,81	0	30	0	0
$IC_1(BN)_9NT$	0,38	6,83	2	26	1	1
$IC_2(BN)_8NT - I$	0,40	6,89	5	23	1	1
$IC_2(BN)_8NT - II$	0,43	6,86	4	22	2	2
$IC_4(BN)_6NT$	0,46	6,98	10	16	2	2
$IC_6(BN)_4NT$	0,47	7,13	16	10	2	2
$IC_8(BN)_2NT$	0,47	7,28	22	4	2	2
<i>CNT</i> (5,5)	0,15	7,75	30	0	0	0
$a(5,5)C_1(BN)_4NT$	0,43	6,86	20	110	10	10
$a(5,5)C_2(BN)_3NT$	0,44	7,00	50	80	10	10
<i>BNNT</i> (6,6)	0,30	6,84	0	36	0	0
$IC_1(BN)_{11}NT$	0,34	6,86	2	32	1	1
$IC_2(BN)_{10}NT - I$	0,35	6,91	5	29	1	1
$IC_2(BN)_{10}NT - II$	0,38	6,88	4	28	2	2
$IC_4(BN)_8NT$	0,40	6,99	10	22	2	2
$IC_6(BN)_6NT$	0,41	7,11	16	16	2	2
$IC_8(BN)_4NT$	0,41	7,23	22	10	2	2
$IC_{10}(BN)_2NT$	0,40	7,37	28	4	2	2
<i>CNT</i> (6,6)	0,21	7,69	36	0	0	0
$a(6,6)C_1(BN)_4NT$	0,39	6,90	24	132	12	12
$a(6,6)C_2(BN)_3NT$	0,40	7,04	60	96	12	12
<i>BNNT</i> (7,7)	0,28	6,86	0	42	0	0
$IC_1(BN)_{13}NT$	0,31	6,88	2	38	1	1
$IC_2(BN)_{12}NT - I$	0,32	6,92	5	35	1	1
$IC_2(BN)_{12}NT - II$	0,35	6,90	4	34	2	2
$IC_4(BN)_{10}NT$	0,36	6,99	10	28	2	2
$IC_6(BN)_8NT$	0,37	7,09	16	22	2	2
$IC_8(BN)_6NT$	0,37	7,20	22	16	2	2
$IC_{10}(BN)_4NT$	0,37	7,31	28	10	2	2
$IC_{12}(BN)_2NT$	0,36	7,43	34	4	2	2
<i>CNT</i> (7,7)	0,07	7,83	42	0	0	0
$a(7,7)C_1(BN)_4NT$	0,37	6,92	28	154	14	14
$a(7,7)C_2(BN)_3NT$	0,38	7,07	70	112	14	14

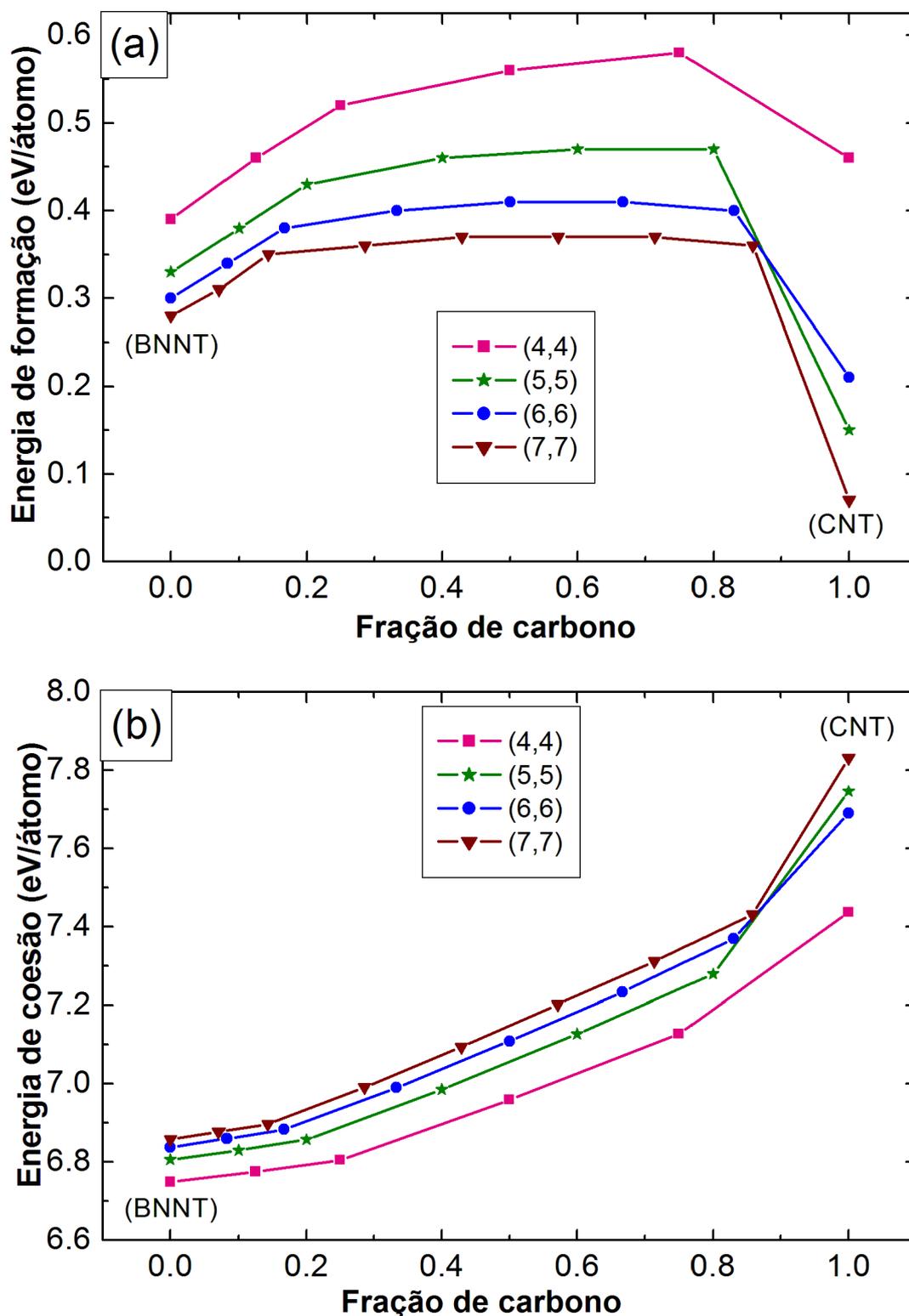


Figura 3.4 (a) A energia de formação e (b) a energia de coesão como funções da fração de átomos de carbono nos sistemas com linhas de C (BN) paralelas ao eixo, seguindo a rota já exemplificada para a transição de um *BNNT* em um *CNT*.

riam, de modo claro, desigualmente favorecidos energeticamente, que não é o caso. De modo adicional, podemos ver, ainda na Figura 3.4(a), que a parte central das curvas, que corresponde à *NTs* com faixas de C (BN) diametralmente opostas, torna-se mais plana com o aumento do diâmetro. Podemos então deduzir que para nanotubos suficientemente largos, feitos de linhas atômicas de C e de BN arranjadas como sugerido aqui, a energia de formação deva ser independente da razão de BN e C no sistema, sendo portanto sistemas igualmente favorecidos em processos adequados de síntese.

Com respeito aos nanotubos com uma linha de C única ou com uma linha dupla de C, eles têm estabilidades energéticas bastante próximas, como pode ser visto na Tabela 3.3, através dos cálculos da E_{Form} . Esta observação é válida tanto no caso dessas linhas serem paralelas (como exemplo, ver Figuras 3.1(b) e (c)) quanto no caso delas formarem anéis perpendiculares (Figuras 3.2(a) e (b)), ambas em relação ao eixo do tubo. A razão para isso vem dos argumentos já discutidos sobre o número de ligações não convencionais. Esses resultados foram encontrados independentemente do diâmetro.

Apesar dos sistemas $lC_2(BN)_{2n-m}NT - I$ e $lC_2(BN)_{2n-m}NT - II$ terem o mesmo diâmetro, a mesma quiralidade e a mesma estequiometria, a energia de formação (coesão) do último é sutilmente maior (menor). Com efeito, os sistemas $lC_2(BN)_{2n-m}NTs - I$ ganham estabilidade sobre os $lC_2(BN)_{2n-m}NTs - II$ como um resultado da energia interfacial minimizada pela maximização das fortes ligações C-C e B-N.

Como uma regra geral, inferimos que a energia de coesão é fortemente associada à estequiometria dos sistemas sugeridos, de maneira tal que aquelas estruturas com uma razão maior entre os pares CC e BN presentes são estruturalmente mais estáveis. Nossas conclusões baseiam-se em três observações: (I) encontramos que todos os $B_xC_yN_z/NTs$ investigados têm energia de coesão intermediária entre aquelas do *BNNT* puro e do *CNT* puro. Consequentemente, eles apresentam estabilidade estrutural entre estes. Resultados similares foram encontrados para outros compostos $B_xC_yN_z$ [97, 99, 105, 131]; (II) a parte do meio das curvas na Figura 3.4(b) exibe um crescimento linear com a concentração de carbono, apesar do número de ligações não convencionais presentes nos *NTs* se manter constante nesta região; (III) uma linha dupla de C é relativamente mais estável do que uma linha simples sobre o mesmo *BNNT*, seja no caso *i* ou no caso *ii*. Em última análise, observamos que todos esses resultados são independentes do diâmetro do tubo.

Propriedades eletrônicas

Para investigarmos como seriam as propriedades eletrônicas dos nanotubos ternários propostos e como elas devem variar em função dos componentes e diâmetros, calculamos os diagramas de bandas eletrônicas, ao longo da direção $\Gamma - X$ na zona de Brillouin, para todos os sistemas, inclusive para os *BNNTs* e *CNTs* perfeitos. Os valores calculados para o *gap* de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução (*band gap*) em todos os sistemas ternários foram calculados e são dados na Tabela 3.4.

Sobre os *NTs* perfeitos, de fato, encontramos que todos os *BNNTs armchair* são isolantes, com valores para o *band gap* iguais a 4,25 eV, 4,46 eV, 4,50 eV e 4,57 eV para os tubos (4,4), (5,5), (6,6) e (7,7), respectivamente, enquanto que todos os *CNTs armchair* exibem um comportamento metálico, em acordo com resultados bem-estabelecidos [34, 35, 37, 60, 62, 92]. Assim, intuitivamente espera-se que os nanotubos híbridos abordados apresentem propriedades eletrônicas intermediárias a essas e ajustáveis através das suas composições. Com efeito, como pode ser notado a partir da Tabela 3.4, os nanohíbridos investigados exibem *band gaps* semicondutores - com valores que variam a depender da estequiometria, da configuração atômica e do diâmetro - com exceção dos sistemas $IC_6(BN)_2NT$ e $IC_{10}(BN)_2NT$, que têm *band gaps* iguais a 0,00 eV e 0,02 eV, embora suas frações de BN sejam iguais a 25 % e 17 %, respectivamente.

Observando a Tabela 3.4 podemos notar que alguns defeitos de C resultam em *band gaps* similares em nanotubos com diâmetros diferentes. Fazemos esta afirmação baseando-se, por exemplo, na comparação dos valores alocados entre a primeira e a quarta linhas de cada bloco dessa tabela. Todavia, no tocante aos nanotubos do caso *i*, um mesmo número de linhas de C representa diferentes concentrações de C em nanotubos de larguras diferentes; isso pode ser melhor compreendido através do gráfico no quadro menor na Figura 3.5. Assim, em conformidade, fizemos o gráfico do *band gap* dos nanotubos do caso *i* como uma função do número de linhas de C no sistema, que pode ser visualizado no quadro maior da Figura 3.5. Por fim, vale dizer que nesta figura usamos a rota já mencionada para realizar a transição dos *BNNTs* aos *CNTs*.

Inicialmente, podemos chamar a atenção para a proximidade dos valores do *band gap* dos sistemas $IC_1(BN)_{2n-1}NTs$ e dos sistemas $IC_2(BN)_{2n-2}NTs - II$, que formam um “degrau” nas curvas do gráfico maior da Figura 3.5. Devemos notar que, embora a distribuição e a concentração de C sejam diferentes em cada caso, essas nanoestruturas citadas têm a mesma largura mínima de C puro entre os contornos de domínios de BN puro (ver Figuras 3.1(b) e (d)). Desse modo, nossos resultados são consistentes com a tendência geral, notada em outros estudos, sobre a impotência do papel desempenhado pelo confinamento quântico dos segmentos

Tabela 3.4 *Band gap* dos sistemas híbridos investigados. A tabela divide-se em quatro grupos, correspondentes aos quatro diâmetros distintos considerados.

Sistema	<i>Band gap</i> (eV)
$IC_1(BN)_7NT$	1,58
$IC_2(BN)_6NT - I$	0,72
$IC_2(BN)_6NT - II$	1,69
$IC_4(BN)_4NT$	0,91
$IC_6(BN)_2NT$	0,00
$a(4,4)C_1(BN)_4NT$	1,16
$a(4,4)C_2(BN)_3NT$	1,72
$IC_1(BN)_9NT$	1,63
$IC_2(BN)_8NT - I$	0,71
$IC_2(BN)_8NT - II$	1,68
$IC_4(BN)_6NT$	0,91
$IC_6(BN)_4NT$	0,62
$IC_8(BN)_2NT$	0,54
$a(5,5)C_1(BN)_4NT$	1,18
$a(5,5)C_2(BN)_3NT$	1,54
$IC_1(BN)_{11}NT$	1,65
$IC_2(BN)_{10}NT - I$	0,72
$IC_2(BN)_{10}NT - II$	1,69
$IC_4(BN)_8NT$	0,87
$IC_6(BN)_6NT$	0,47
$IC_8(BN)_4NT$	0,41
$IC_{10}(BN)_2NT$	0,02
$a(6,6)C_1(BN)_4NT$	1,21
$a(6,6)C_2(BN)_3NT$	1,82
$IC_1(BN)_{13}NT$	1,66
$IC_2(BN)_{12}NT - I$	0,72
$IC_2(BN)_{12}NT - II$	1,70
$IC_4(BN)_{10}NT$	0,83
$IC_6(BN)_8NT$	0,38
$IC_8(BN)_6NT$	0,22
$IC_{10}(BN)_4NT$	0,24
$IC_{12}(BN)_2NT$	0,27
$a(7,7)C_1(BN)_4NT$	1,24
$a(7,7)C_2(BN)_3NT$	1,40

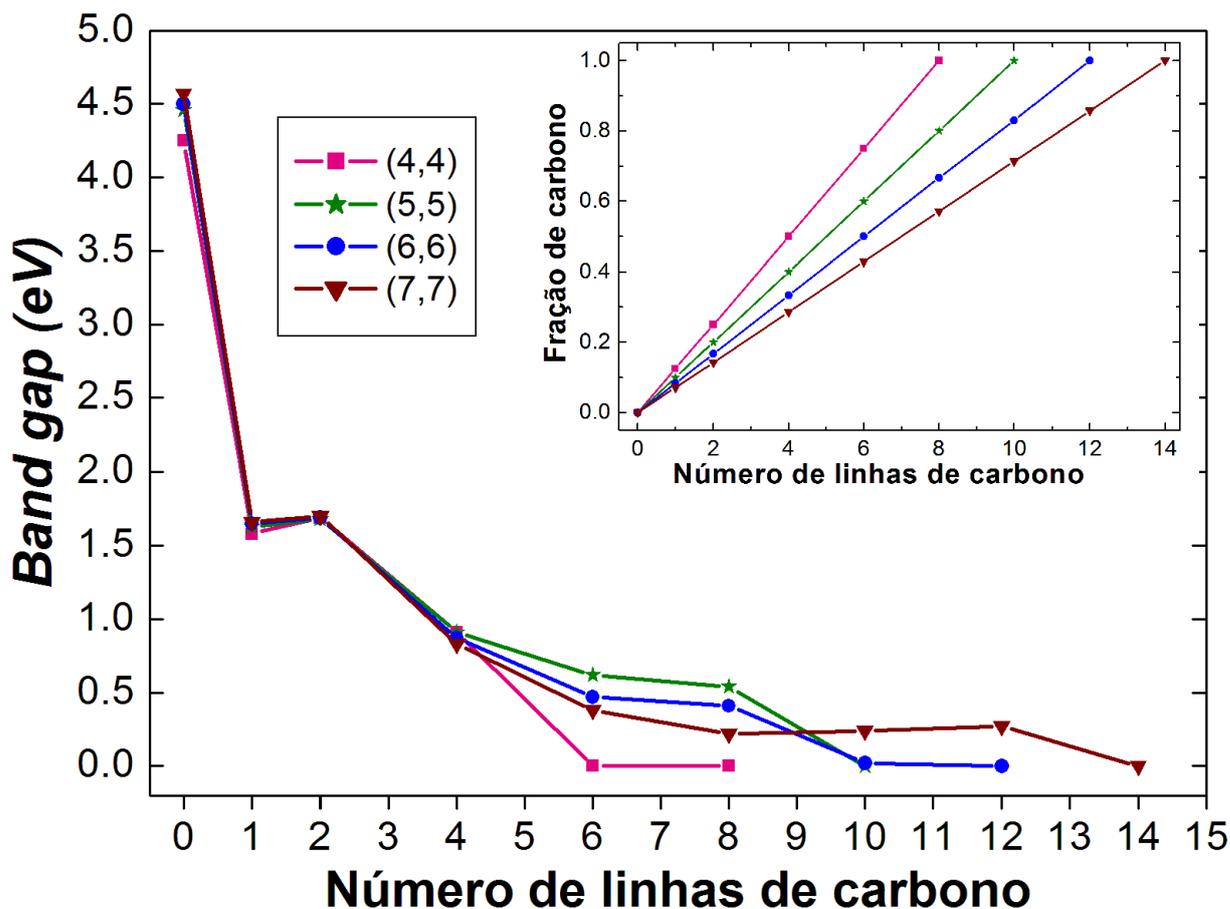


Figura 3.5 Evolução do *band gap* dos $IC_m(BN)_{2n-m}NTs$ como uma função do número de linhas de C substituídas ao longo da transformação dos $BNNTs$ puros em $CNTs$ puros - o ponto final de cada curva. O quadro menor é a fração de C como uma função do número de linhas de C nos sistemas.

de C sobre as propriedades eletrônicas de sistemas de BN dopados com C. Assim, nanoestruturas híbridas aparentemente distintas podem apresentar o mesmo *band gap*. Fenômeno similar também ocorre entre os sistemas $IC_2(BN)_{2n-2}NTs - I$ e os sistemas $IC_4(BN)_{2n-4}NTs$, que têm ambos largura mínima de C igual a duas linhas (ver Figuras 3.1(c) e (e)). No entanto, neste caso existe uma diferença mais saliente entre os valores de *band gap* (ver Tabela 3.4), uma vez que os efeitos do confinamento quântico diminuem com o aumento da largura do segmento de C.

A partir da discussão anterior, podemos concluir que as propriedades semicondutoras dos $IC_m(BN)_{2n-m}NTs$ com faixas estreitas de C são principalmente influenciadas pelos efeitos do confinamento quântico dos segmentos de C, em detrimento de parâmetros como diâmetro ou estequiometria. Por outro lado, o diâmetro é um fator influente sobre os valores do *band gap* dos $IC_m(BN)_{2n-m}NTs$ com regiões mais largas de C (ver Figura 3.5). Ainda assim, esses valores variam dentro de uma faixa de energia situada entre 0,00 e 0,62 eV.

Uma análise parecida pode ser feita sobre os valores do *band gap* dos tubos do caso *ii*. Para todos os diâmetros considerados, a substituição de um único anel atômico do *BNNT* por átomos de C provoca a redução do *band gap* para valores similares. Por outro lado, quando o segmento de C tem a largura de dois anéis, existe uma diferença mais significativa entre os valores do *band gap* dos tubos com diferentes larguras, mostrando que os efeitos do confinamento quântico já não são tão expressivos neste caso.

Ainda da Figura 3.5, podemos notar que, para o nanotubo (7,7), a linha conectando os pontos permanece quase plana para os sistemas com 8, 10 e 12 linhas de C. Isso permite-nos prever que $IC_m(BN)_{2n-m}NTs$ de diâmetros grandes e com regiões extensas de C devem ter o *band gap* aproximadamente constante, portanto, independente da concentração de C. Isso contradiz a ideia convencional de que o *band gap* deve monotonicamente diminuir com o aumento da concentração local de átomos de carbono.

Também encontramos que, independentemente da largura do tubo, o *band gap* do sistema $IC_2(BN)_{2n-2}NT - I$ é menor do que aquele encontrado para o sistema $IC_4(BN)_{2n-4}NT$, embora este último tenha o dobro de concentração de C quando comparado ao primeiro. Fenômeno parecido acontece com os nanotubos do caso *ii*, onde aqueles com segmentos mais largos de C apresentaram surpreendentemente *band gaps* maiores (ver Tabela 3.4 novamente). Resultados similares foram encontrados sobre monocamadas de grafeno dopadas com BN [99]. Adicionalmente, encontramos que os $IC_2(BN)_{2n-2}NTs - II$ devem ter um *band gap* expressivamente maior em comparação aos $IC_2(BN)_{2n-2}NTs - I$; todavia, as proporções CC/BN são idênticas nesses dois sistemas. Essas observações reforçam a ideia de que outros fatores, como o arranjo dos átomos ou a ordem/desordem composicional, devem afetar os estados eletrônicos, além da proporção dos átomos constituintes em estruturas híbridas de B, C e N.

As estruturas de bandas calculadas estão exibidas nas Figuras 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9 para os tubos (4,4), (5,5), (6,6) e (7,7), respectivamente, juntamente com a densidade de estados [*density of states (DOS)*] correspondente para cada um dos sistemas abordados. Podemos ver que todos os *BNNTs* perfeitos têm *band gap* largo e indireto, enquanto que, contrariamente, duas bandas cruzam o nível de Fermi dos *CNTs* perfeitos, no mesmo vetor de onda, e conseqüentemente estes materiais exibem um comportamento metálico.

Os primeiros diagramas de cada uma das Figuras 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9 mostram como as estruturas de bandas dos *BNNTs* evoluem à medida que as linhas atômicas paralelas ao eixo vão sendo substituídas por átomos de C, seguindo o “caminho” das curvas exibidas na Figura

3.5. Conforme a concentração de C aumenta, podemos ver que novas bandas aparecem, levando a um *gap* que é progressivamente mais estreito em um ponto a aproximadamente $2/3$ do espaço- k $\Gamma - X$, onde justamente as duas bandas se cruzam no nível de Fermi do *CNT* puro. Isso mostra que a natureza eletrônica dos *CNTs armchair* exerce um papel importante nas propriedades eletrônicas desses heteronanotubos. Claramente, podemos notar que a inserção dos átomos de C na estrutura ocasiona um aumento de estados, disponíveis e ocupados, na região do *band gap*, como mostra bem os picos na *DOS* em torno do nível de Fermi dos nanohíbridos. Por outro lado, as estruturas de bandas referentes aos nanotubos do caso *ii* revelam estados eletrônicos não dispersivos (tipo-defeito) em torno do nível de Fermi. Essa é a tendência geral observada para todos os diâmetros considerados. Por fim, através da *DOS* observada no nível de Fermi, podemos inferir que os tubos ternários $IC_6(BN)_2NT$ e $IC_{10}(BN)_2NT$ apresentam um caráter metálico mais pronunciado do que os *CNTs* (ver Figuras 3.6(e) e (f) e Figuras 3.8(g) e (h)).

Zhang e colaboradores [94] examinaram as propriedades eletrônicas de nanotubos *armchair* resultantes de junções, paralelas ao eixo, de dois segmentos contínuos de C e de BN (ver exemplo na Figura 1.13). Nesse estudo, nanotubos com a estequiometria exata de alguns dos nossos sistemas - como o $IC_4(BN)_4NT$ e o $IC_6(BN)_6NT$ - foram investigados. Aquele com estequiometria equivalente ao $IC_4(BN)_4NT$ foi caracterizado como semicondutor de *band gap* indireto e aquele equivalente ao $IC_6(BN)_6NT$ apresentou comportamento metálico. Como vimos, encontramos que ambos são semicondutores de *band gap* direto. Neste ponto, vale lembrar que nossos nanotubos se diferem desses, propostos por Zhang, somente pela maneira na qual as faixas de C e de BN são arranjadas paralelamente ao eixo do tubo. Assim, combinações de segmentos de C e de BN podem levar a materiais ternários com estruturas eletrônicas ajustáveis, altamente dependentes do arranjo específico desses materiais componentes.

Para intensificar nosso estudo acerca das propriedades eletrônicas dos nanohíbridos, calculamos também as projeções da *DOS*, com resolução de *spin*, sobre cada orbital atômico [*projected density of states (PDOS)*]. Os resultados estão apresentados nas Figuras 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13, para as quiralidades (4,4), (5,5), (6,6) e (7,7), respectivamente. Uma primeira constatação a ser feita é a de que todos os sistemas híbridos abordados são estáveis em estados fundamentais não-magnéticos, como se pode notar da igualdade entre a *PDOS spin up* e a *PDOS spin down*. Podemos também observar que, nos *BNNTs* perfeitos, a maior contribuição para os estados da banda de valência é dada pelos orbitais p_z dos átomos de N enquanto que, para os estados da banda de condução, a contribuição majoritária provém dos átomos de B, também através dos orbitais p_z . Na medida em que as linhas atômicas paralelas são substituídas na rede do nanotubo, a contribuição advinda de orbitais p_z dos átomos de C (em vermelho) segue dominando a *DOS*.

Através de um exame sobre os diagramas das *PDOSs* dos nanohíbridos, podemos ver que os estados eletrônicos na vizinhança imediata à energia de Fermi surgem, principalmente, dos átomos de C, com uma contribuição minoritária dos átomos de B e de N. No que diz respeito aos tubos do caso *i*, as Figuras 3.14 e 3.15, de (a) a (h), apresentam as isosuperfícies da distribuição de carga desses estados no tubo representativo (7,7). Num momento inicial, podemos chamar a atenção para a assimetria existente entre as densidades de carga interna e externa com respeito às paredes dos tubos. Isso, efetivamente, se dá devido à repulsão coulombiana entre os elétrons; como o espaço externo ao tubo é mais amplo, a densidade eletrônica se faz maior nesta região, de modo a minimizar a energia total do sistema.

A partir das figuras 3.14 e 3.15, podemos concluir que a *DOS* grande em torno do nível de Fermi dos nanohíbridos origina-se das junções entre os segmentos de C e de BN puros. Os estados ocupados correspondem à densidade de carga localizada entre os pares C-B, numa forma que se assemelha a um orbital sp^2 ligeiramente deformado. Por outro lado, os estados disponíveis são derivados, principalmente, dos átomos de C e de N ligados entre si nas fronteiras, com a densidade de carga sobre o orbital p_z do C e sobre o orbital não ligante do N. A contribuição para esses estados estende-se também, em uma maneira menos saliente, aos orbitais p_z dos átomos de C mais internos. Isso é o que observamos independentemente do diâmetro do tubo ou da sua proporção CC/BN.

As ilustrações presentes na parte inferior das Figuras 3.14 e 3.15 são replicações das células unitárias dos sistemas representativos $IC_1(BN)_{13}NT$ e $IC_4(BN)_{10}NT$, que permitem visualizar como as isosuperfícies associadas aos estados nas imediações do nível de Fermi não se espalham sobre o nanotubo inteiro, exibindo linhas/faixas com densidades eletrônicas localizadas.

A Figura 3.16 traz a densidade de carga associada aos estados do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução nos tubos (7,7) representativos do caso *ii*. Dessa figura, notamos que a isosuperfície está principalmente localizada sobre o segmento de C, nos dímeros de C e em orbitais p_z isolados, com uma contribuição minoritária dos átomos de B e de N localizados nas fronteiras. No entanto, em (a) podemos notar que a densidade de carga tem um caráter mais delocalizado, se estendendo sobre uma região maior entre os átomos de C e os átomos de B.

Finalmente, para todos os nanohíbridos considerados em nosso estudo, calculamos a carga de valência média dos átomos de C, B e N localizados nas fronteiras. Os cálculos foram

realizados via o método proposto por Bader [128] e os resultados estão disponíveis na Tabela 3.5. De uma maneira geral, encontramos que a extensão do segmento de C e a largura do nanotubo não são fatores que afetam, de modo considerável, a transferência/distribuição de carga entre os átomos. Com efeito, notamos um caráter iônico para as ligações C-N e C-B que não deve ser ignorado; os átomos de C nas fronteiras cedem carga eletrônica aos átomos de N e, por outro lado, ganham alguma carga dos átomos de B. Isso, então, explica o fato dos átomos de C dos dímeros C-B serem os principais contribuintes para os estados mais altos ocupados, enquanto que os átomos de C ligados aos átomos de N dão a contribuição majoritária para os estados disponíveis acima do nível de Fermi.

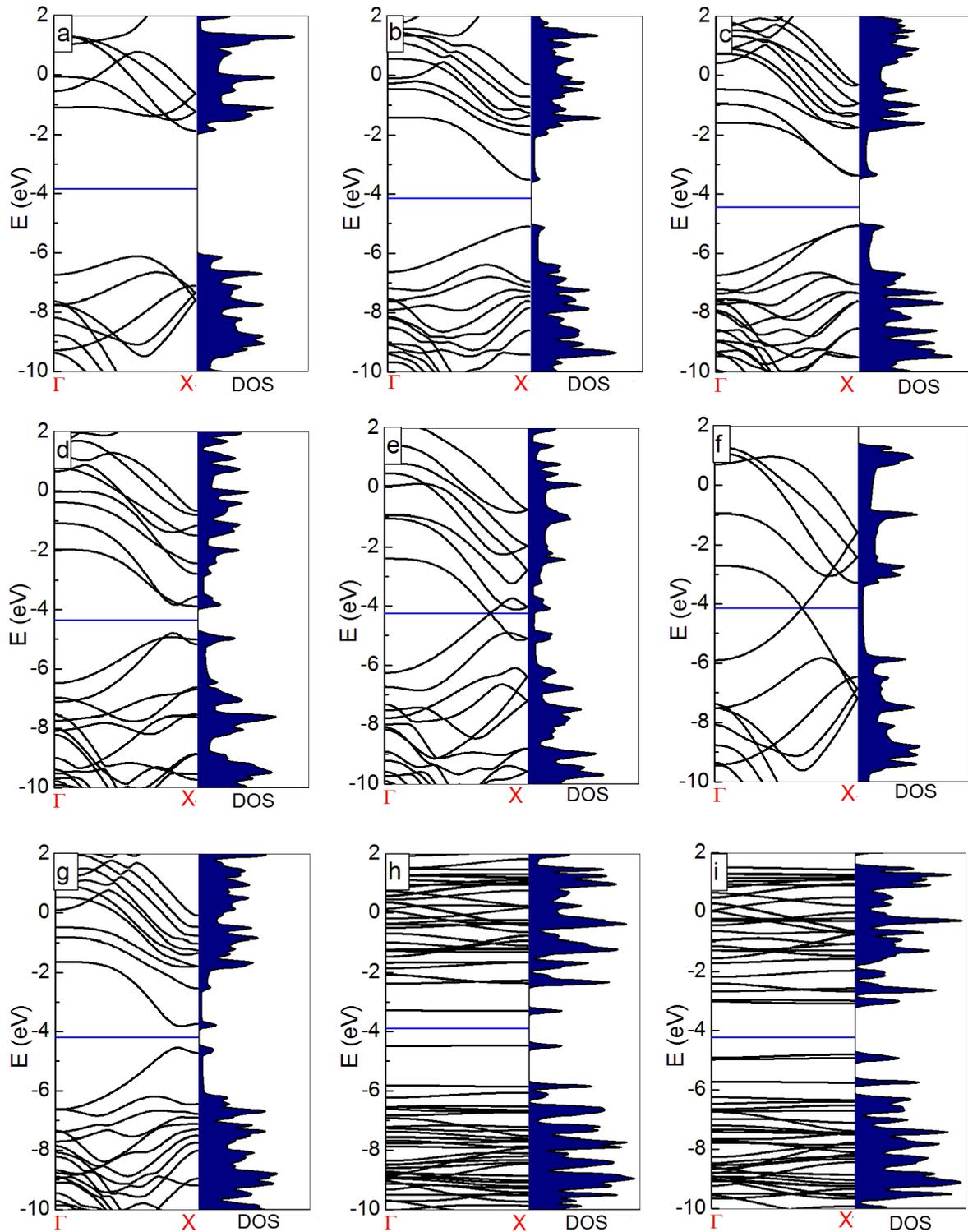


Figura 3.6 Estruturas de bandas calculadas ao longo da direção $\Gamma - X$ na zona de Brillouin e as correspondentes densidades de estados (*DOS*) para todas as configurações estudadas sobre o nanotubo (4,4). (a)-(f) mostram como os estados eletrônicos evoluem à medida que as linhas atômicas paralelas ao eixo vão sendo substituídas por átomos de C, seguindo o “caminho” da curva cor-de-rosa exibida na Figura 3.5. Assim: (a) *BNNT* (4,4), (b) *IC₁(BN)₇NT*, (c) *IC₂(BN)₆NT - II*, (d) *IC₄(BN)₄NT*, (e) *IC₆(BN)₂NT* e (f) *CNT* (4,4). (g), (h) e (i) correspondem aos sistemas *IC₂(BN)₆NT - I*, *a(4,4)C₁(BN)₄NT* e *a(4,4)C₂(BN)₃NT*, respectivamente. A linha sólida azul representa a energia de Fermi do sistema.

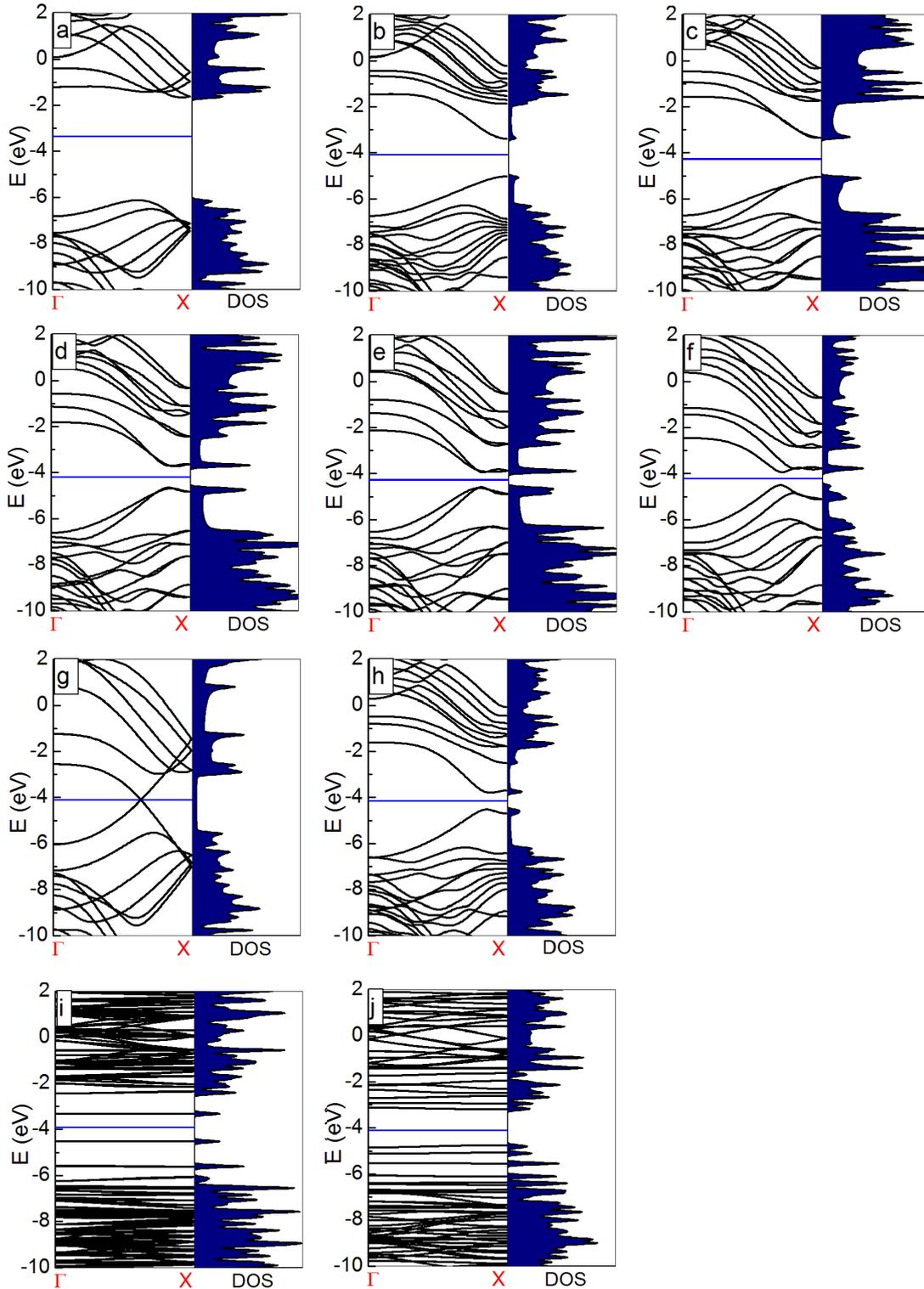


Figura 3.7 Estruturas de bandas calculadas ao longo da direção $\Gamma - X$ na zona de Brillouin e as correspondentes densidades de estados (*DOS*) para todas as configurações estudadas sobre o nanotubo (5,5). (a)-(g) mostram como os estados eletrônicos evoluem à medida que as linhas atômicas paralelas ao eixo vão sendo substituídas por átomos de C, seguindo o “caminho” da curva verde exibida na Figura 3.5. Assim: (a) $BNNT(5,5)$, (b) $IC_1(BN)_9NT$, (c) $IC_2(BN)_8NT - II$, (d) $IC_4(BN)_6NT$, (e) $IC_6(BN)_4NT$, (f) $IC_8(BN)_2NT$ e (g) $CNT(5,5)$. (h), (i) e (j) correspondem aos sistemas $IC_2(BN)_8NT - I$, $a(5,5)C_1(BN)_4NT$ e $a(5,5)C_2(BN)_3NT$, respectivamente. A linha sólida azul representa a energia de Fermi do sistema.

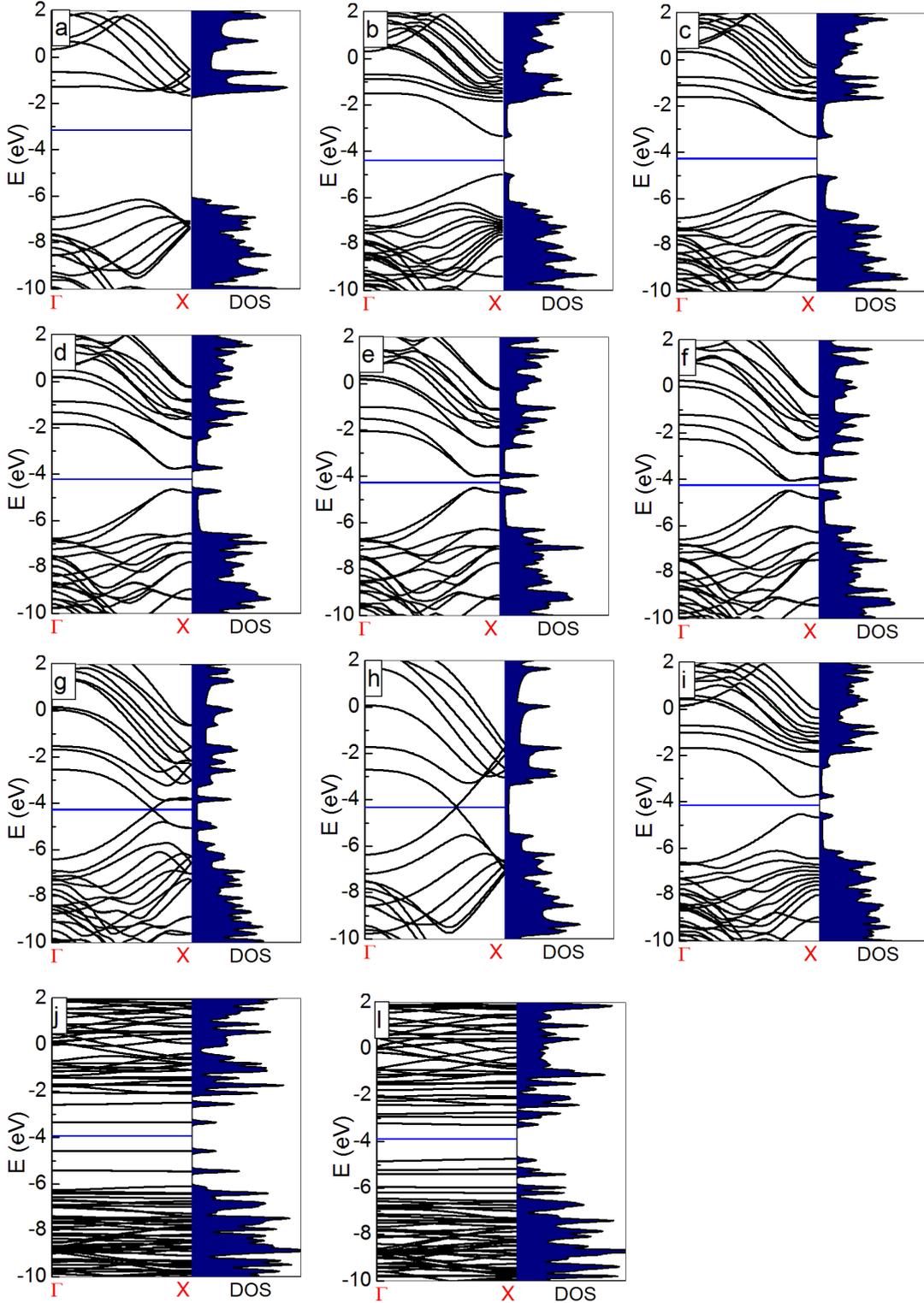


Figura 3.8 Estruturas de bandas calculadas ao longo da direção $\Gamma - X$ na zona de Brillouin e as correspondentes densidades de estados (*DOS*) para todas as configurações estudadas sobre o nanotubo (6,6). (a)-(h) mostram como os estados eletrônicos evoluem à medida que as linhas atômicas paralelas ao eixo vão sendo substituídas por átomos de C, seguindo o “caminho” da curva azul exibida na Figura 3.5. Assim: (a) *BNNT* (6,6), (b) *IC₁(BN)₁₁NT*, (c) *IC₂(BN)₁₀NT - II*, (d) *IC₄(BN)₈NT*, (e) *IC₆(BN)₆NT*, (f) *IC₈(BN)₄NT*, (g) *IC₁₀(BN)₂NT* e (h) *CNT* (6,6). (i), (j) e (l) correspondem aos sistemas *IC₂(BN)₁₀NT - I*, *a(6,6)C₁(BN)₄NT* e *a(6,6)C₂(BN)₃NT*, respectivamente. A linha sólida azul representa a energia de Fermi do sistema.

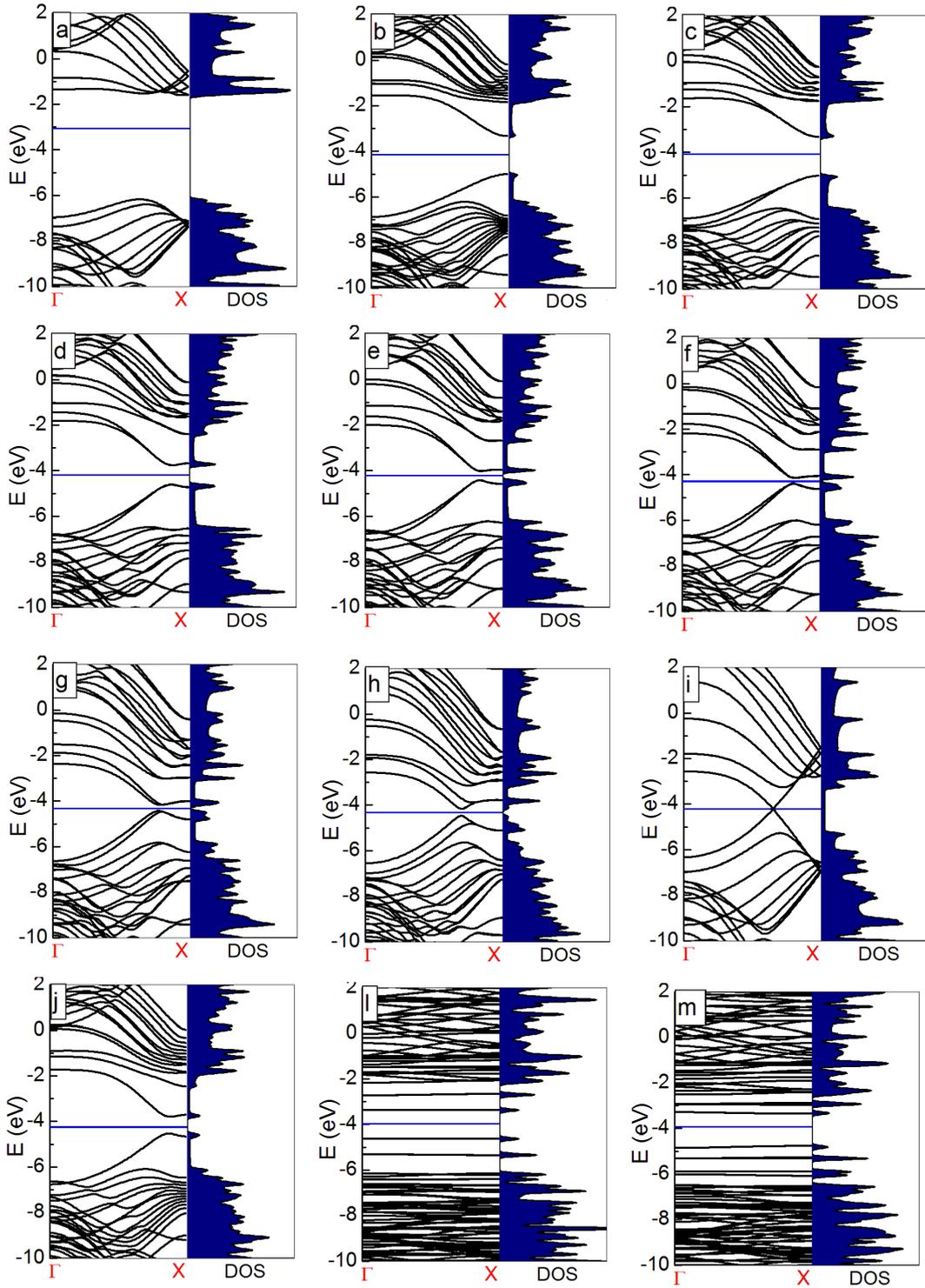


Figura 3.9 Estruturas de bandas calculadas ao longo da direção $\Gamma - X$ na zona de Brillouin e as correspondentes densidades de estados (*DOS*) para todas as configurações estudadas sobre o nanotubo (7,7). (a)-(i) mostram como os estados eletrônicos evoluem à medida que as linhas atômicas paralelas ao eixo vão sendo substituídas por átomos de C, seguindo o “caminho” da curva marrom exibida na Figura 3.5. Assim: (a) $BNNT$ (7,7), (b) $IC_1(BN)_{13}NT$, (c) $IC_2(BN)_{12}NT - II$, (d) $IC_4(BN)_{10}NT$, (e) $IC_6(BN)_8NT$, (f) $IC_8(BN)_6NT$, (g) $IC_{10}(BN)_4NT$, (h) $IC_{12}(BN)_2NT$ e (i) CNT (7,7). (j), (l) e (m) correspondem aos sistemas $IC_2(BN)_{12}NT - I$, $a(7,7)C_1(BN)_4NT$ e $a(7,7)C_2(BN)_3NT$, respectivamente. A linha sólida azul representa a energia de Fermi do sistema.

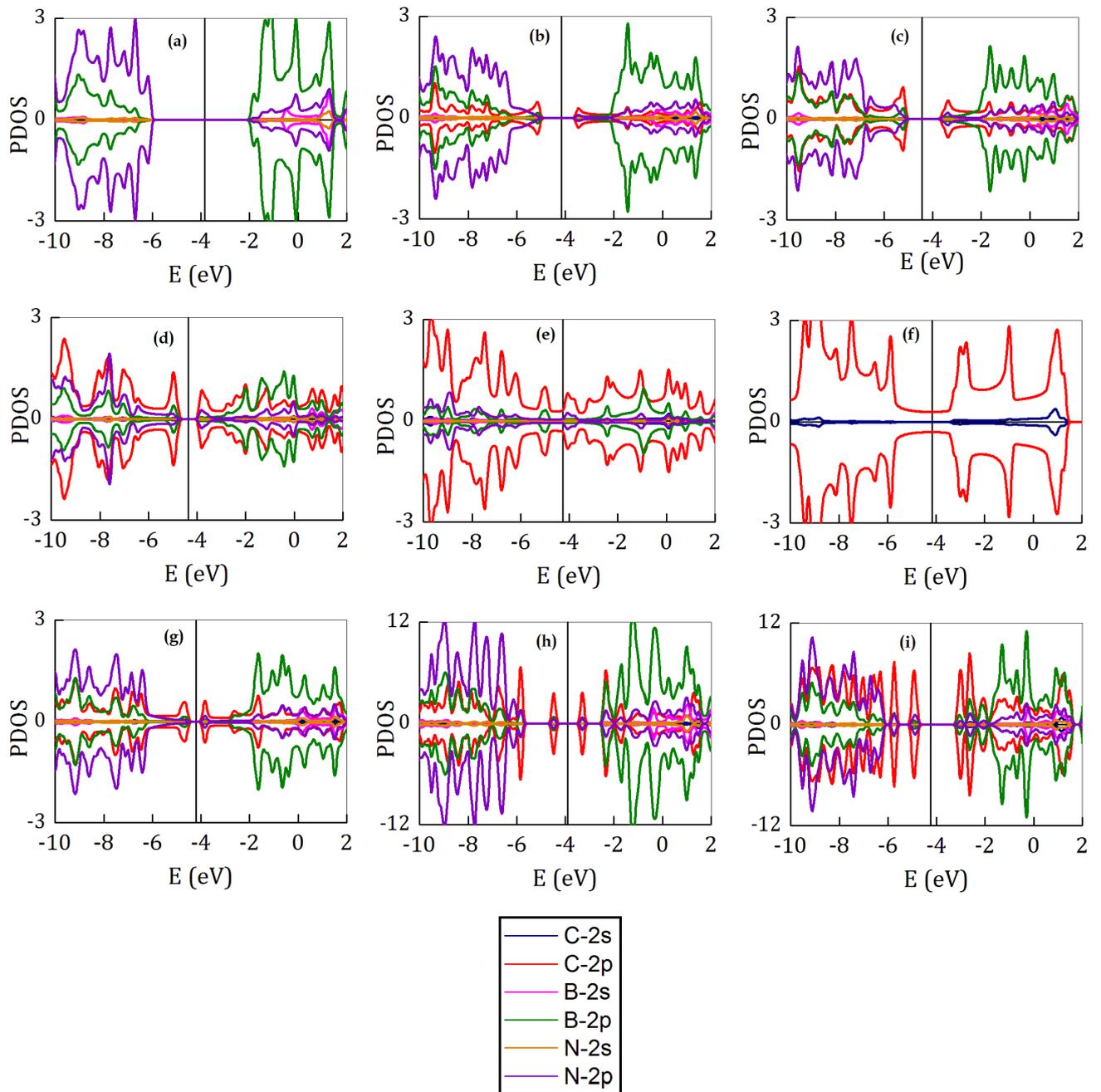


Figura 3.10 Densidade de estados projetada (*PDOS*) por orbital atômico, com resolução de *spin*, para todas as configurações estudadas sobre o nanotubo (4,4). Em (a) *BNNT* (4,4), (b) *IC*₁(*BN*)₇*NT*, (c) *IC*₂(*BN*)₆*NT* – II, (d) *IC*₄(*BN*)₄*NT*, (e) *IC*₆(*BN*)₂*NT*, (f) *CNT* (4,4), (g) *IC*₂(*BN*)₆*NT* – I, (h) *a*(4,4)*C*₁(*BN*)₄*NT* e (i) *a*(4,4)*C*₂(*BN*)₃*NT*. A linha sólida vertical na cor preto indica a energia de Fermi do sistema.

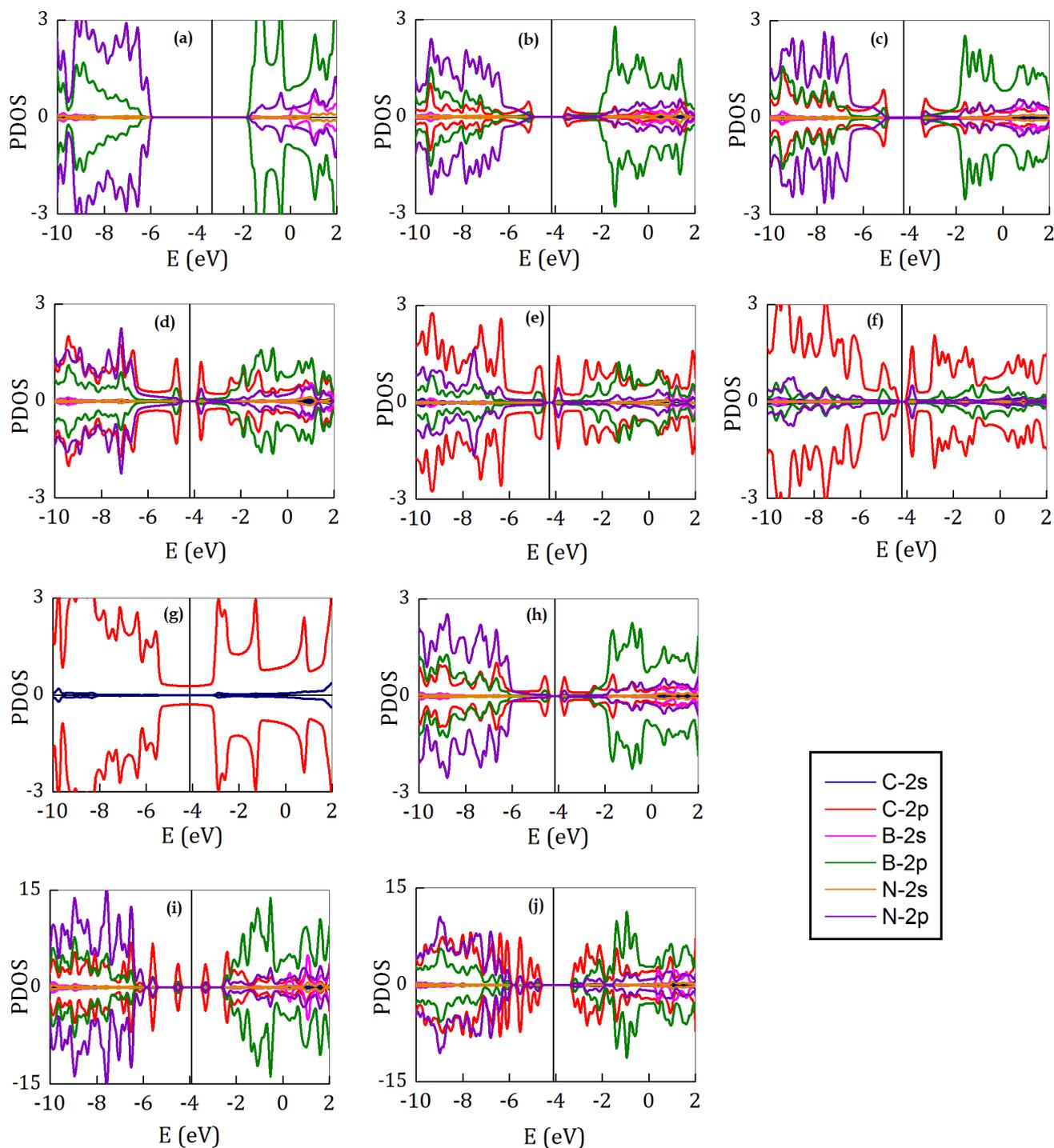


Figura 3.11 Densidade de estados projetada ($PDOS$) por orbital atômico, com resolução de $spin$, para todas as configurações estudadas sobre o nanotubo (5,5). Em (a) $BNNT$ (5,5), (b) $IC_1(BN)_9NT$, (c) $IC_2(BN)_8NT - II$, (d) $IC_4(BN)_6NT$, (e) $IC_6(BN)_4NT$, (f) $IC_8(BN)_2NT$, (g) CNT (5,5), (h) $IC_2(BN)_8NT - I$, (i) $a(5,5)C_1(BN)_4NT$ e (j) $a(5,5)C_2(BN)_3NT$. A linha sólida vertical na cor preto indica a energia de Fermi do sistema.

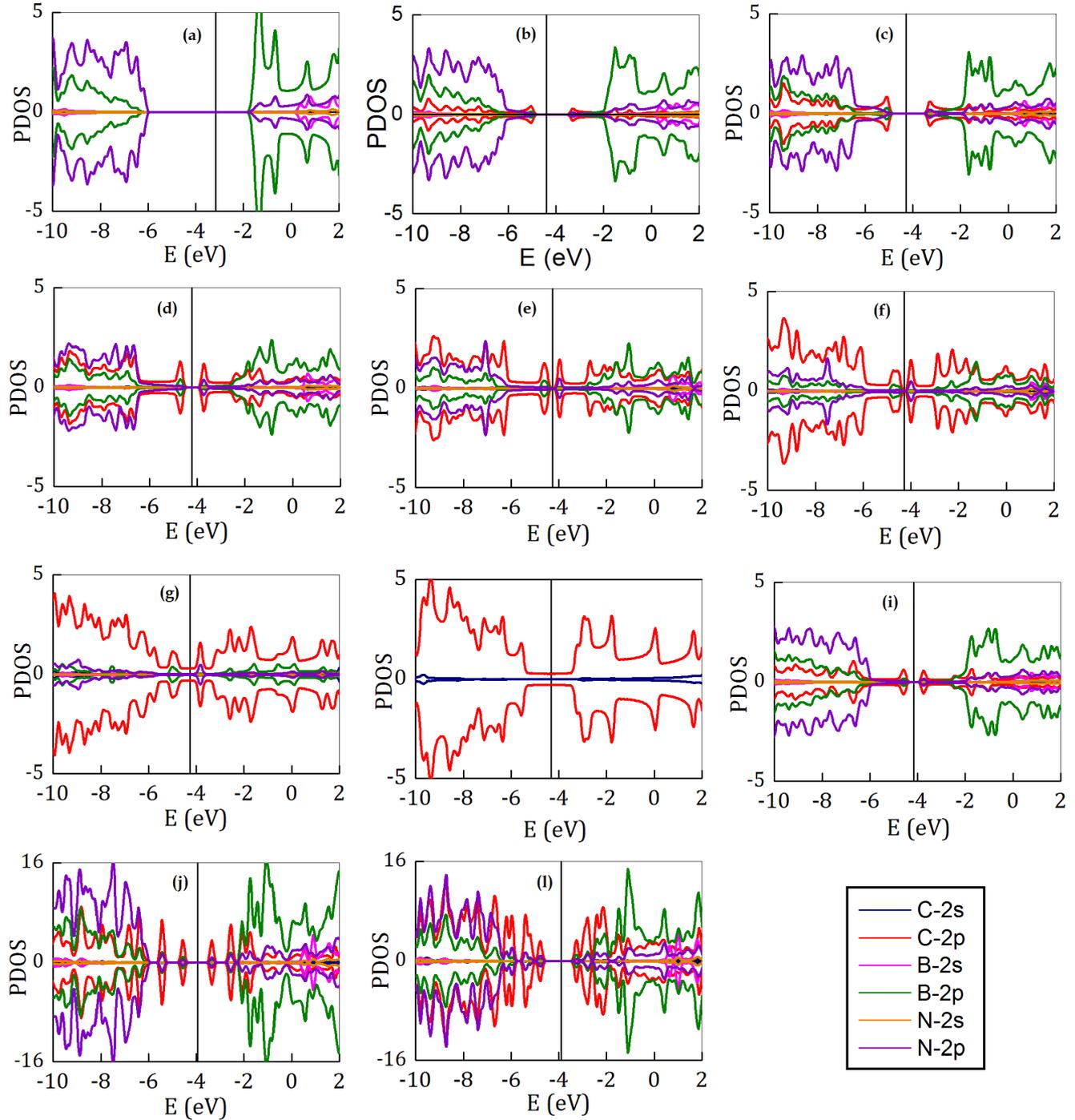


Figura 3.12 Densidade de estados projetada (*PDOS*) por orbital atômico, com resolução de *spin*, para todas as configurações estudadas sobre o nanotubo (6,6). Em (a) *BNNT* (6,6), (b) $IC_1(BN)_{11}NT$, (c) $IC_2(BN)_{10}NT - II$, (d) $IC_4(BN)_8NT$, (e) $IC_6(BN)_6NT$, (f) $IC_8(BN)_4NT$, (g) $IC_{10}(BN)_2NT$, (h) *CNT* (6,6), (i) $IC_2(BN)_8NT - I$, (j) $a(5,5)C_1(BN)_4NT$ e (l) $a(5,5)C_2(BN)_3NT$. A linha sólida vertical na cor preto indica a energia de Fermi do sistema.

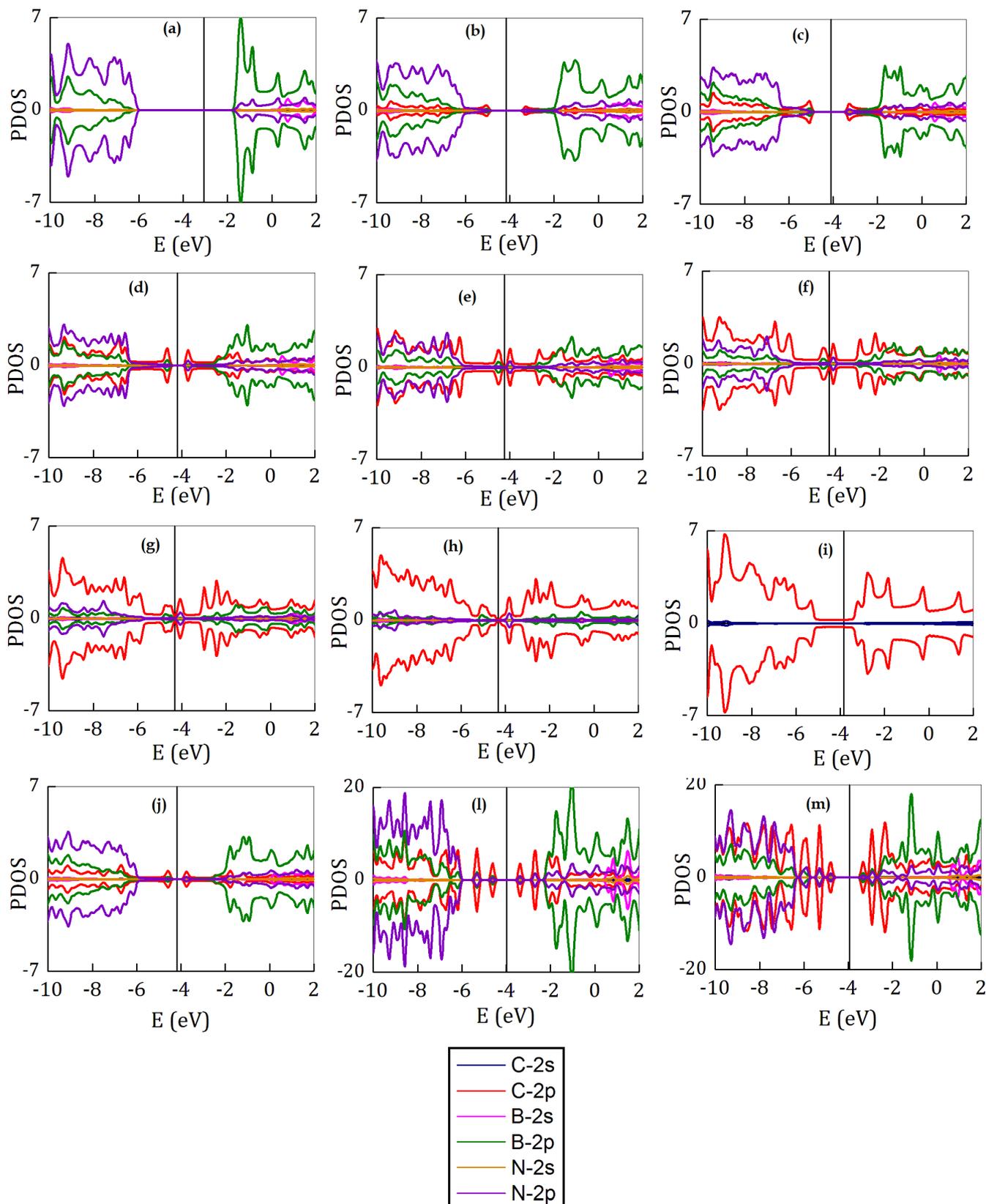


Figura 3.13 Densidade de estados projetada (*PDOS*) por orbital atômico, com resolução de *spin*, para todas as configurações estudadas sobre o nanotubo (7,7). Em (a) $BNNT (7,7)$, (b) $IC_1(BN)_{13}NT$, (c) $IC_2(BN)_{12}NT - II$, (d) $IC_4(BN)_{10}NT$, (e) $IC_6(BN)_8NT$, (f) $IC_8(BN)_6NT$, (g) $IC_{10}(BN)_4NT$, (h) $IC_{12}(BN)_2NT$, (i) $CNT (7,7)$, (j) $IC_2(BN)_8NT - I$, (l) $a(5,5)C_1(BN)_4NT$ e (m) $a(5,5)C_2(BN)_3NT$. A linha sólida vertical na cor preto indica a energia de Fermi do sistema.

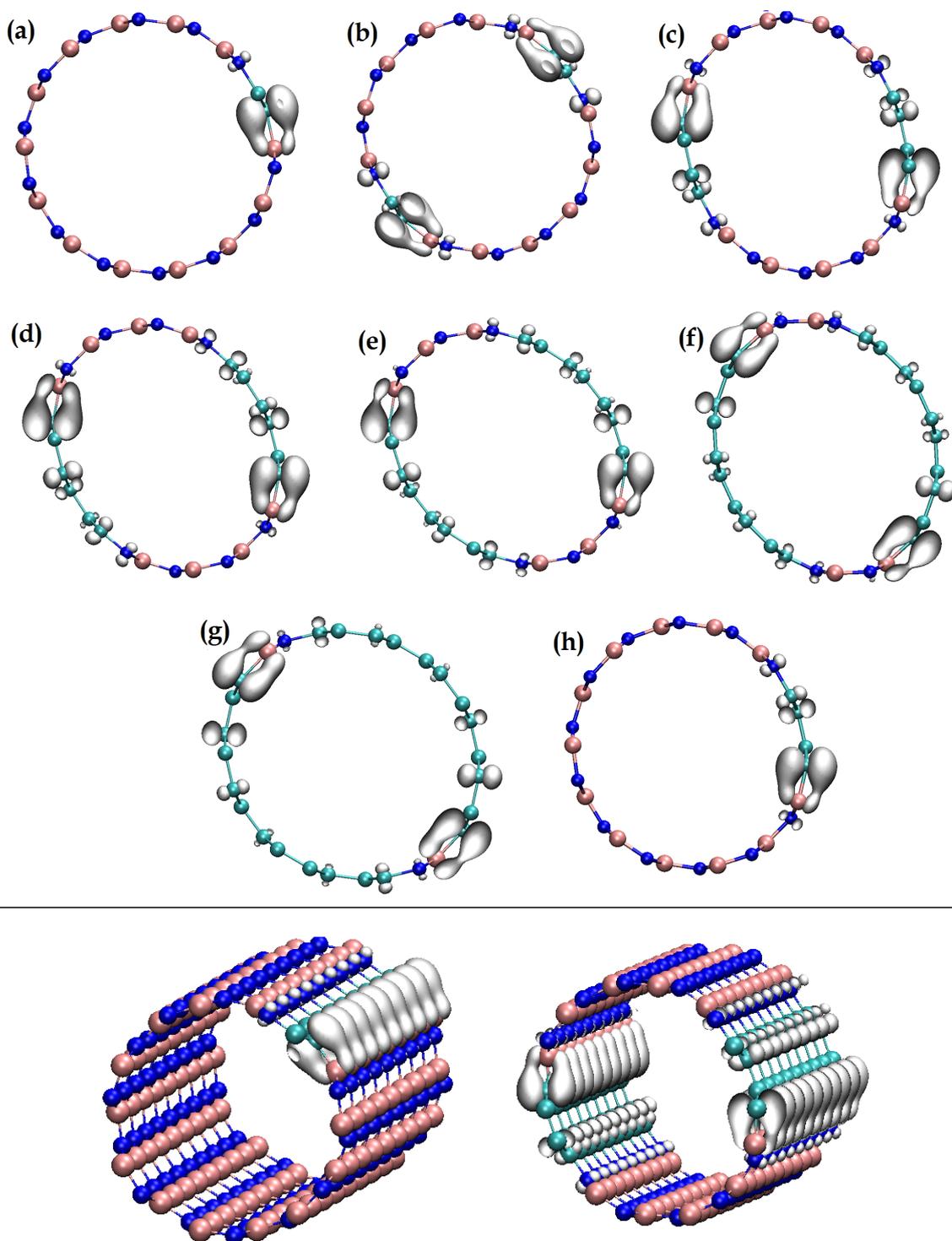


Figura 3.14 A isosuperfície (em prata) para os estados do topo da banda de valência nos nanotubos (7,7) com faixas de C e de BN paralelas ao eixo (caso *i*). As ilustrações presentes na parte inferior da figura são replicações das células unitárias dos sistemas representativos $IC_1(BN)_{13}NT$ e $IC_4(BN)_{10}NT$.

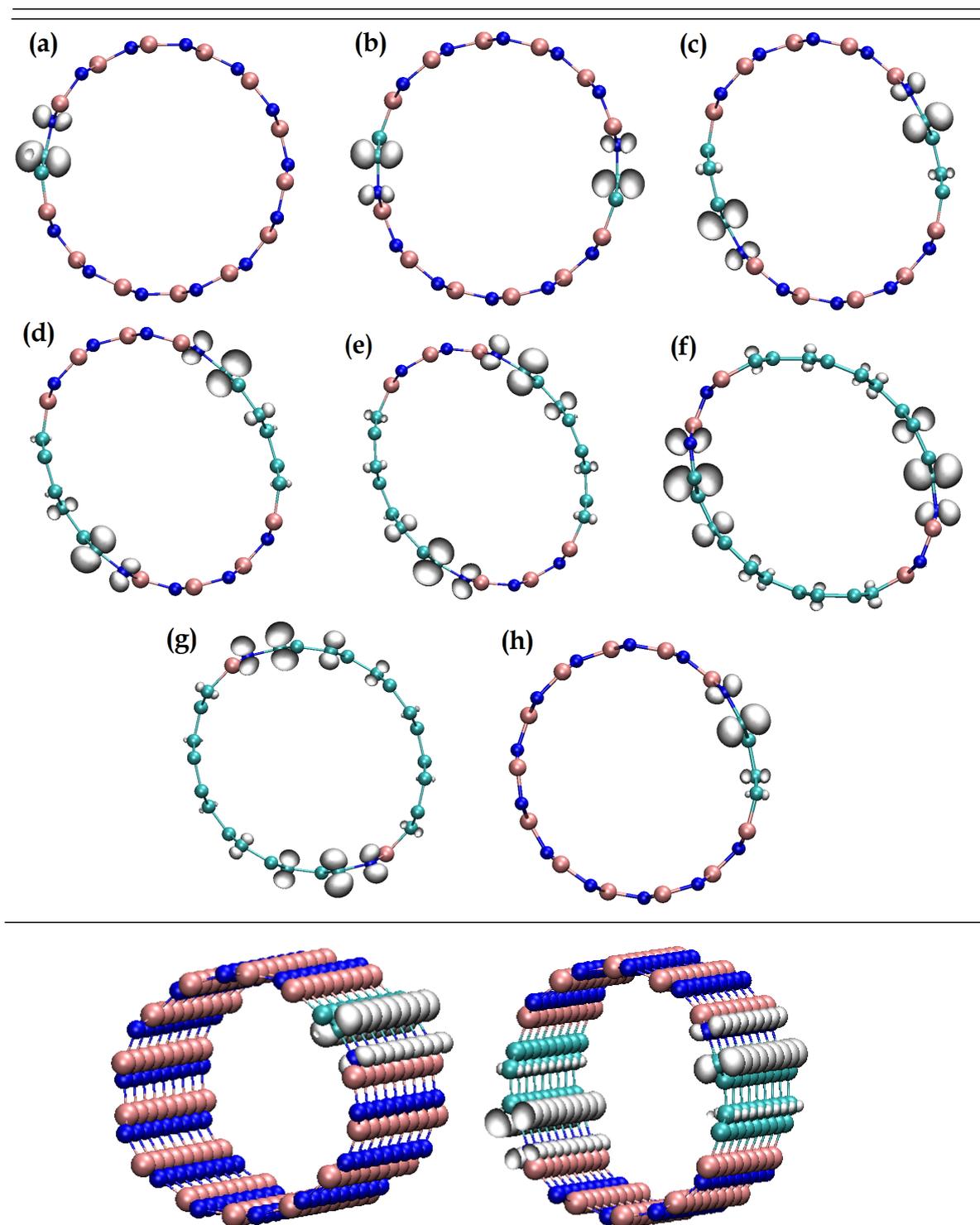


Figura 3.15 A isosuperfície (em prata) para os estados do fundo da banda de condução nos nanotubos (7,7) com faixas de C e de BN paralelas ao eixo (caso *i*). As ilustrações presentes na parte inferior da figura são replicações das células unitárias dos sistemas representativos $IC_1(BN)_{13NT}$ e $IC_4(BN)_{10NT}$.

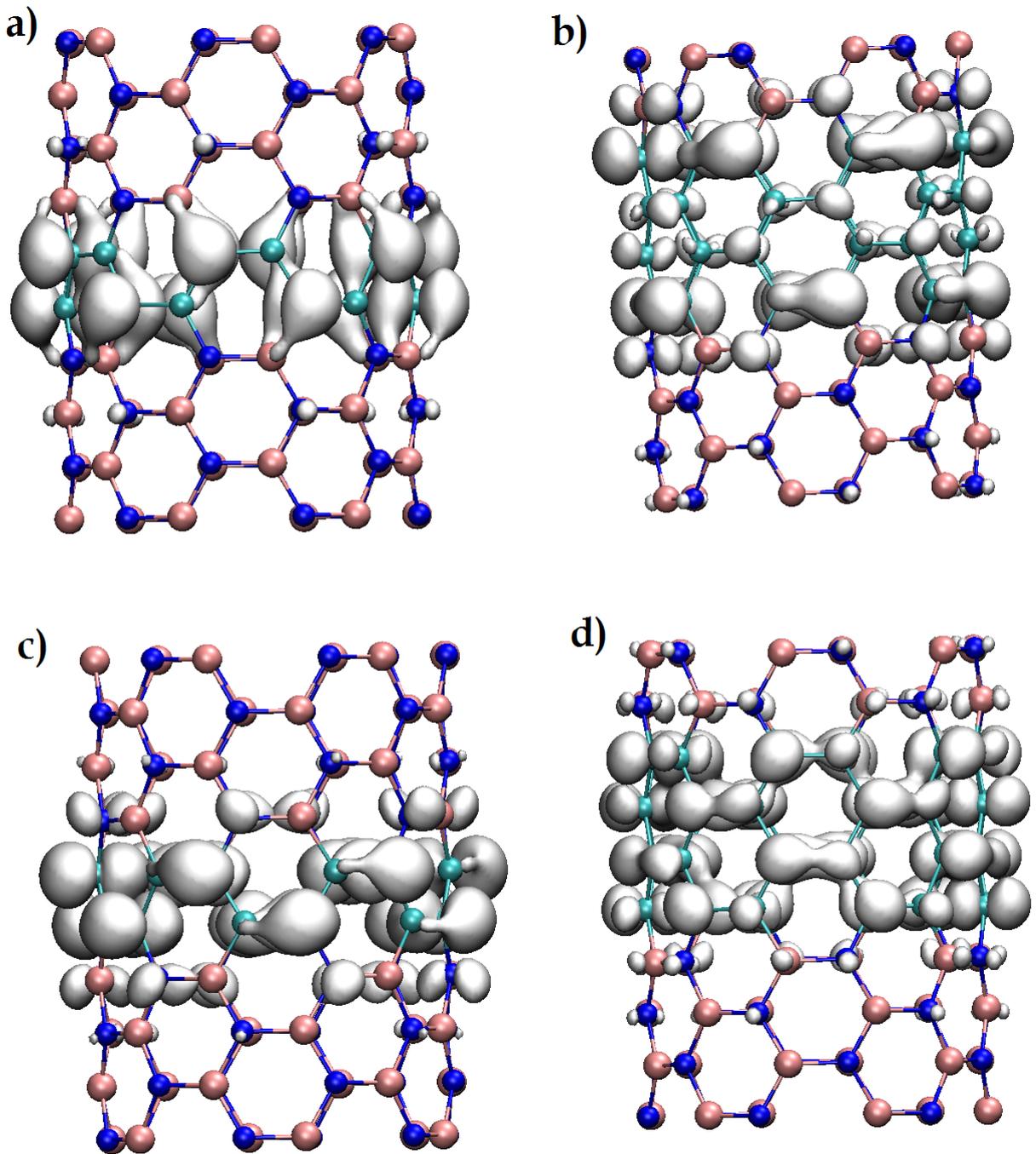


Figura 3.16 A isosuperfície (em prata) para os estados do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução nos nanotubos $(7,7)$ com faixas de C e de BN perpendiculares ao eixo (caso *ii*). (a) e (b) mostram a isosuperfície para os estados do topo da banda de valência nos tubos $a(7,7)C_1(BN)_4NT$ e $a(7,7)C_2(BN)_3NT$, respectivamente. Por outro lado, (c) e (d) mostram a isosuperfície para os estados do fundo da banda de condução nos tubos $a(7,7)C_1(BN)_4NT$ e $a(7,7)C_2(BN)_3NT$, respectivamente.

Tabela 3.5 Carga de valência média dos átomos nas fronteiras entre os segmentos de C e de BN, para os vários sistemas ternários abordados. C[-N] e C[-B] referem-se aos átomos de C ligados à átomos de N e de B, respectivamente, e N[-C] e B[-C] referem-se aos átomos de N e de B ligados à átomos de C, respectivamente.

Sistema	C[-N] (elétrons)	N[-C] (elétrons)	C[-B] (elétrons)	B[-C] (elétrons)
$lC_1(BN)_7NT$	3,68	6,82	4,72	0,82
$lC_2(BN)_6NT - I$	3,64	6,80	4,80	0,80
$lC_2(BN)_6NT - II$	3,68	6,84	4,72	0,78
$lC_4(BN)_4NT$	3,62	6,84	4,78	0,83
$lC_6(BN)_2NT$	3,64	6,76	4,72	0,87
$a(4,4)C_1(BN)_4NT$	3,68	6,80	4,72	0,82
$a(4,4)C_2(BN)_3NT$	3,66	6,79	4,73	0,83
$lC_1(BN)_9NT$	3,66	6,86	4,68	0,80
$lC_2(BN)_8NT - I$	3,68	6,82	4,72	0,78
$lC_2(BN)_8NT - II$	3,68	6,80	4,72	0,80
$lC_4(BN)_6NT$	3,66	6,81	4,72	0,80
$lC_6(BN)_4NT$	3,62	6,80	4,71	0,86
$lC_8(BN)_2NT$	3,54	6,74	4,72	0,90
$a(5,5)C_1(BN)_4NT$	3,62	6,79	4,74	0,84
$a(5,5)C_2(BN)_3NT$	3,68	6,78	4,70	0,84
$lC_1(BN)_{11}NT$	3,68	6,84	4,66	0,80
$lC_2(BN)_{10}NT - I$	3,64	6,84	4,66	0,86
$lC_2(BN)_{10}NT - II$	3,68	6,80	4,72	0,82
$lC_4(BN)_8NT$	3,58	6,82	4,70	0,80
$lC_6(BN)_6NT$	3,58	6,88	4,78	0,80
$lC_8(BN)_4NT$	3,64	6,78	4,76	0,82
$lC_{10}(BN)_2NT$	3,55	6,75	4,75	0,87
$a(6,6)C_1(BN)_4NT$	3,63	6,79	4,74	0,86
$a(6,6)C_2(BN)_3NT$	3,69	6,76	4,69	0,84
$lC_1(BN)_{13}NT$	3,64	6,80	4,76	0,80
$lC_2(BN)_{12}NT - I$	3,70	6,82	4,68	0,80
$lC_2(BN)_{12}NT - II$	3,70	6,84	4,66	0,80
$lC_4(BN)_{10}NT$	3,64	6,84	4,68	0,81
$lC_6(BN)_8NT$	3,67	6,80	4,78	0,82
$lC_8(BN)_6NT$	3,67	6,74	4,77	0,83
$lC_{10}(BN)_4NT$	3,57	6,81	4,72	0,85
$lC_{12}(BN)_2NT$	3,57	6,76	4,72	0,88
$a(7,7)C_1(BN)_4NT$	3,62	6,82	4,74	0,86
$a(7,7)C_2(BN)_3NT$	3,69	6,78	4,70	0,84

Conclusões

Nesta tese, estudamos sistematicamente a estabilidade relativa e as propriedades estruturais e eletrônicas de heteronanotubos $B_xC_yN_z$ *armchair*, focando sobre a influência do diâmetro e da composição atômica sobre tais propriedades. Como visto, trabalhamos com 4 diâmetros pequenos. Sob essa ótica, este é ainda um território pouco explorado: usualmente os trabalhos relacionados à nanotubos $B_xC_yN_z$ concentram-se em arranjos atômicos diferentes e/ou estequiometrias variadas sobre um mesmo nanotubo. Ao longo desta tese citamos várias referências bibliográficas que se ajustam nesta observação. Além disso, salientamos que escolhemos considerar nanotubos estreitos pois espera-se que a baixa dimensionalidade coloque em destaque os efeitos quânticos.

Calculamos os comprimentos das ligações químicas envolvidas em todos os sistemas. Apesar de encontrarmos uma variedade rica desses valores, nossos resultados ainda estão em bom acordo com outros estudos teóricos. Mostramos também a evolução sistemática da seção de corte transversal dos nanotubos com o aumento da concentração de C, tal que estruturas originalmente circulares (*BNNTs* puros) experimentam uma forma elíptica antes de retornar ao perfil circular (*CNTs* puros). A excentricidade calculada atinge seu pico quando a percentagem de C nos nanotubos é de aproximadamente 50 %.

A fim de investigar a estabilidade dos nanotubos propostos, consideramos os cálculos da energia de formação e da energia de coesão, abordagens teóricas largamente usadas para esses propósitos, e levamos em conta a concentração de C e o número de “ligações erradas” presentes nos tubos na interpretação dos resultados. Encontramos que muitos dos nanohíbridos investigados têm estabilidades energéticas comparáveis àquelas dos *BNNTs* e dos *CNTs* puros, sugerindo que eles devem ser viáveis experimentalmente. Nossos cálculos sobre a energia de formação indicam que, para diâmetros grandes, nanotubos com diferentes proporções CC/BN são igualmente favorecidos energeticamente, desde que a região de C seja suficientemente extensa. Do ponto de vista da energia de coesão, inferimos que os nanotubos propostos apresentam estabilidade estrutural intermediária aos *CNTs* e *BNNTs*. De uma maneira geral, a energia de formação dos nanotubos está fortemente associada ao número de “ligações erradas” nos sistemas enquanto que a energia de coesão está mais associada à composição atômica destes.

Investigamos as propriedades eletrônicas dos sistemas através dos cálculos das estruturas de bandas e das densidades de estados total e projetada por orbital atômico. Além disso, analisamos a densidade de carga associada aos estados na vizinhança imediata do nível de Fermi, acima e abaixo deste, e estudamos a transferência da carga entre os átomos de B, C e N localizados nos limites dos segmentos puros. Em quase todos os casos que estudamos, encontramos um *band gap* direto, o que permite aplicações desses sistemas em optoeletrônica e células solares, por exemplo. Os valores encontrados para o *band gap* variam entre 0,22 eV e 1,82 eV. Como o *band gap* é subestimado na GGA, os valores reais do *band gap* de alguns dos nossos sistemas são esperados ser próximos àquele do silício. Assim, efetivamente, nanoestruturas híbridas oferecem uma interessante possibilidade de aplicação em nanoeletrônica. Adicionalmente, encontramos dois sistemas que apresentaram *band gap* zero, embora suas frações de componente BN sejam iguais a 25 % e 17 %. Interessantemente, as estruturas de bandas desses sistemas nos revelam que eles têm um caráter metálico mais acentuado - pela quantidade de estados eletrônicos no nível de Fermi - quando comparados aos CNTs puros.

Nossos resultados são consistentes com a tendência geral observada em outros estudos sobre a importância do papel exercido pelo confinamento quântico do segmento de C sobre as propriedades eletrônicas dos sistemas de BN dopados com C, onde nanoestruturas aparentemente distintas têm o mesmo *band gap*. De fato, encontramos nanotubos com a mesma largura mínima de região de C que apresentaram o mesmo *band gap*, apesar de terem diferentes diâmetros e diferentes proporções atômicas CC/BN. Esse resultado deve ajudar no ajuste do *band gap* de tais estruturas. Outro resultado importante é que os $IC_n(BN)_{2n-m}NTs$ suficientemente largos e com regiões extensas de C devem ter *band gaps* aproximadamente constantes, independentemente da concentração de C. Por fim, nossos resultados comprovam que nanotubos híbridos $B_xC_yN_z$ são materiais ternários com estruturas eletrônicas ajustáveis, que são altamente dependentes do arranjo específico dos materiais componentes.

Esperamos que esse trabalho tenha desdobramentos nas aplicações práticas de nanodispositivos, conforme as propriedades que indicamos, como também possa ser útil como referência bibliográfica para estudantes nesta área, dando assim sua contribuição acadêmica. Com efeito, esperamos também que nossos resultados estimulem novos experimentos sobre nanoestruturas híbridas de B, C e N, oferecendo uma interessante rota nessa direção.

Referências Bibliográficas

- [1] Nanotecnologia. <http://brasile scola.uol.com.br/informatica/nanotecnologia.htm>. acessado em 12 de fevereiro de 2016.
- [2] Nanotecnologia - Introdução. http://nanotech.ica.ele.puc-rio.br/nano_introducao.asp. acessado em 12 de fevereiro de 2016.
- [3] Nanociência e nanotecnologia. <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.htm>. acessado em 12 de fevereiro de 2016.
- [4] Nanotecnologia: O que é e para onde vamos. <https://www.youtube.com/watch?v=qwSTemhxbPU>. acessado em 12 de fevereiro de 2016.
- [5] Avanços na nanotecnologia trazem novas esperanças para enfrentar câncer. <http://g1.globo.com/Noticias/Ciencia/0,,MUL1236314-5603,00-AVANCOS+DA+NANOTECNOLOGIA+TRAZEM+NOVAS+ESPERANCAS+PARA+ENFRENTAR+CANCER.html>. acessado em 12 de fevereiro de 2016.
- [6] Pesquisadores anunciam avanços na nanotecnologia. <http://www.tecmundo.com.br/nanotecnologia/7730-pesquisadores-anunciam-avancos-na-nanotecnologia.htm>. acessado em 12 de fevereiro de 2016.
- [7] Nanotecnologia em debate. <http://cienciahoje.uol.com.br/blogues/bussola/2012/06/nanotecnologia-em-debate/>. acessado em 12 de fevereiro de 2016.
- [8] Nanotecnologia faz tecelagem molecular. <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=nanotecnologia-tecelagem1-molecular&id=010165160129#.Vr3AdoUrLIU>. acessado em 12 de fevereiro de 2016.
- [9] Cientistas abrem pequenas empresas investindo em nanotecnologia. <http://www1.folha.uol.com.br/mercado/2015/05/1632954-cientistas-abrem-pequenas-empresas-investindo-em-nanotecnologia.shtml>. acessado em 12 de fevereiro de 2016.

- [10] Research report explores the nanotechnology drug delivery industry. <http://www.medgadget.com/2016/02/research-report-explores-the-nanotechnology-drug-delivery-industry.html>. acessado em 12 de fevereiro de 2016.
- [11] Governo lança iniciativa brasileira de nanotecnologia nesta segunda-feira. <http://www2.planalto.gov.br/excluir-historico-nao-sera-migrado/governo-lanca-iniciativa-brasileira-de-nanotecnologia-nesta-segunda-feira>. Acessado em 28 de abril de 2015.
- [12] National Nanotechnology Initiative. <http://www.nano.gov/>. acessado em 12 de fevereiro de 2016.
- [13] Institutos nacionais de ciência e tecnologia. http://estatico.cnpq.br/programas/inct/_apresentacao/apresentacao.html. Acessado em 28 de abril de 2015.
- [14] Scanning Tunneling Microscope - STM. <http://inventors.about.com/library/inventors/blstm.htm>. acessado em 12 de fevereiro de 2016.
- [15] Editorial. “Plenty of room” revisited. *Nature Nanotechnology*, 4:781, 2009.
- [16] K. S. Novoselov *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:666–669, 2004.
- [17] J. C. Meyer *et al.* The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446:60–63, 2007.
- [18] A. K. Geim. Graphene: status and prospects. *Science*, 324:1530–1534, 2009.
- [19] A. K. Geim. Graphene prehistory. *Physica Scripta*, T146:014003–1–014003–4, 2012.
- [20] A. H. Castro Neto *et al.* The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81:109–162, 2009.
- [21] Graphene. <http://albereo.com/home/graphene/>. Acessado em 05 de maio de 2015.
- [22] Graphite and graphene. http://portal.uni-freiburg.de/fungraphen/highlights-en/pictures/graphiteandgraphene/view?set_language=en. Acessado em 11 de maio de 2015.
- [23] Rotating fullereno C_{60} . <http://www.pond5.com/pt/stock-footage/22580508/rotating-fullereno-c60.html>. Acessado em 11 de maio de 2015.
- [24] Carbon nanostructures. <http://theor.jinr.ru/disorder/carbon.html>. Acessado em 11 de maio de 2015.

- [25] Polymer/carbon nanotube nanocomposites. <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>. Acessado em 11 de maio de 2015.
- [26] D. D. L. Chung. Review graphite. *Journal of Materials Science*, 37:1475–1489, 2002.
- [27] H. W. Kroto *et al.* C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985.
- [28] H. Terrones and M. Terrones. Curved nanostructured materials. *New Journal of Physics*, 5:126–1–126–37, 2003.
- [29] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.
- [30] S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363:603–605, 1993.
- [31] A. Krishnan *et al.* Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces. *Nature*, 388:451–454, 1997.
- [32] S. Iijima, T. Ichinashi, and Y. Ando. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. *Nature*, 356:776–778, 1992.
- [33] Samsung files patent for graphene-based touch screen. <http://www.graphenetracker.com/samsung-patents-graphene-based-touch-screen/>. Acessado em 12 de maio de 2015.
- [34] R. Saito *et al.* Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters*, 60 (18):2201–2206, 1992.
- [35] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68:1579–1581, 1992.
- [36] Nanotechnologies - carbon nanotubes. <http://www.robaid.com/tech/nanotechnologies-carbon-nanotubes.htm>. Acessado em 21 de maio de 2015.
- [37] O. Min *et al.* Energy gaps in “metallic” single-walled carbon nanotubes. *Science*, 60 (18):702–705, 2001.
- [38] Z. Shi *et al.* Large scale synthesis of single-wall carbon nanotubes of arc-discharge method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61:1031–1036, 2000.
- [39] C. Journet *et al.* Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, 388:756–758, 1997.

- [40] Z. J. Shi *et al.* Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method. *Carbon*, 37(9):1449–1453, 1999.
- [41] A. Thess *et al.* Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 273:483–487, 1996.
- [42] M. Kumar and Y. Ando. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10:3739–3758, 2010.
- [43] Fabricação de nanotubos em larga escala é gargalo para a indústria. <http://www.inova.unicamp.br/inovacao/report/news-nanotubos.shtml>. Acessado em 10 de junho de 2015.
- [44] K. Hata *et al.* Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10:3739–3758, 2010.
- [45] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 277:1971–1975, 1997.
- [46] S. Iijima *et al.* Structural flexibility of carbon nanotubes. *The Journal of Chemical Physics*, 104(5):2089–2092, 1996.
- [47] Brasil terá primeiro centro de tecnologia em nanotubos. <http://www1.folha.uol.com.br/ciencia/2014/07/1487655-brasil-tera-primeiro-centro-de-tecnologia-em-nanotubos.shtml>. Acessado em 10 de junho de 2015.
- [48] W. A. Curtin and B. W. Sheldon. CNT-reinforced ceramics and metals. *Materials Today*, 7(11):44–49, 2004.
- [49] J. Li *et al.* Paper-based ultracapacitors with carbon nanotubes-graphene composites. *Journal of Applied Physics*, 115:16430–1–16430–5, 2014.
- [50] Stanford researchers build complex circuits made of carbon nanotubes. <http://www.technologyreview.com/news/511746/stanford-researchers-build-complex-circuits-made-of-carbon-nanotubes/>. Acessado em 10 de junho de 2015.
- [51] S. Hasan *et al.* High-frequency performance projections for ballistic carbon-nanotube transistors. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 5:14–22, 2006.

- [52] A. C. Dillon *et al.* Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 386:377–379, 1997.
- [53] A segunda revolução do concreto. <https://www.ufmg.br/boletim/bol1622/4.shtml>. Acessado em 10 de junho de 2015.
- [54] Projeto da UFMG prevê fabricação de nanotubos de carbono no país, em escala pré-industrial. <https://www.ufmg.br/online/arquivos/015768.shtml>. Acessado em 10 de junho de 2015.
- [55] M. L. Cohen and A. Zettl. The physics of boron nitride nanotubes. *Physics Today*, 63(11):34–38, 2010.
- [56] S. Kalay *et al.* Synthesis of boron nitride nanotubes and their applications. *BEILSTEIN Journal of Nanotechnology*, 6:84–102, 2015.
- [57] C. Zhi *et al.* Boron nitride nanotubes. *Materials Science and Engineering R*, 70:92–111, 2010.
- [58] N. G. Chopra *et al.* Boron nitride nanotubes. *Science*, 269:966–967, 1995.
- [59] A. Rubio, J. L. Corkill, and M. L. Cohen. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. *Physical Review B*, 49(7):5081–5084, 1994.
- [60] M. Terrones *et al.* Pure and doped boron nitride nanotubes. *Materials Today*, 10 (5):30–38, 2007.
- [61] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):1133–1138, 1965.
- [62] X. Blase *et al.* Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes. *Europhysics Letters*, 28(5):335–340, 1994.
- [63] D. Golberg *et al.* Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure. *Applied Physics Letters*, 69:2045–2047, 1996.
- [64] O. R. Lourie *et al.* CVD growth of boron nitride nanotubes. *Chemistry of Materials*, 12(7):1808–1810, 2000.
- [65] D. Golberg *et al.* Fine structure of boron nitride nanotubes produced from carbon nanotubes by a substitution reaction. *Journal of Applied Physics*, 86:2364–2366, 1999.
- [66] W. Han *et al.* Synthesis of aligned $B_xC_yN_z$ nanotubes by a substitution-reaction route. *Chemical Physics Letters*, 346:368–372, 2001.

- [67] Y. Chen *et al.* Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperatures using reactive ball milling. *Chemical Physics Letters*, 299:260–264, 1999.
- [68] A. Zettl, C. W. Chang, and G. Begtrup. A new look at thermal properties of nanotubes. *Physica Status Solid B*, 244(11):4181–4183, 2007.
- [69] D. Lahiri *et al.* Boron nitride nanotubes reinforced aluminum composites prepared by spark plasma sintering: Microstructure, mechanical properties and deformation behaviour. *Materials Science and Engineering: A*, 574:149–156, 2013.
- [70] G. Ciofani *et al.* Folate functionalized boron nitride nanotubes and their selective uptake by glioblastoma multiforme cells: Implications for their use as boron carriers in clinical boron neutron capture therapy. *Nanoscale Research Letters*, 4(2):113–121, 2009.
- [71] A. R. Badzian *et al.* Graphite-boron nitride solid solutions by chemical vapor deposition. In American Nuclear Society, editor, *Proceedings of the Third International Conference on Chemical Vapor Deposition*, volume 5, pages 747–753, 1972.
- [72] R. B. Kaner *et al.* Boron-carbon-nitrogen materials of graphite-like structure. *Materials Research Bulletin*, 22:399–404, 1987.
- [73] J. Kouvetakis *et al.* Novel aspects of graphite intercalation by fluorine and fluorides and new B/C, C/N and B/C/N materials based on the graphite network. *Synthetic Metals*, 34:1–7, 1989.
- [74] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen. Atomic arrangement and electronic structure of BC_2N . *Physical Review B*, 39 (3):1760–1765, 1989.
- [75] Y. Miyamoto *et al.* Chiral tubules of hexagonal BC_2N . *Physical Review B*, 50(7):4976–4979, 1994.
- [76] O. Stephan *et al.* Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen. *Science*, 266:1683–1685, 1994.
- [77] Z. Weng-Sieh *et al.* Synthesis of nanotubules $B_xC_yN_z$. *Physical Review B*, 51(16):11229–11232, 1995.
- [78] W. L. Wang *et al.* Direct synthesis of B-C-N single-walled nanotubes by bias-assisted hot filament chemical vapor deposition. *Journal of the American Chemical Society*, 128:6530–6531, 2006.
- [79] Ph. Redlich *et al.* B-C-N nanotubes and boron doping of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 260:465–470, 1996.

- [80] M. Terrones *et al.* Pyrolytically grown $B_xC_yN_z$ nanomaterials: nanofibres and nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 257:576–582, 1996.
- [81] K. Suenaga *et al.* Synthesis of nanoparticles and nanotubes with well-separated layers of boron nitride and carbon. *Science*, 278:653–655, 1997.
- [82] Y. Zhang *et al.* Heterogeneous growth of B-C-N nanotubes by laser ablation. *Chemical Physics Letters*, 279:264–269, 1997.
- [83] D. Golberg *et al.* Single-walled B-doped carbon, B/N-doped carbon and BN nanotubes synthesized from single-walled carbon nanotubes through a substitution reaction. *Chemical Physics Letters*, 308:337–342, 1999.
- [84] D. Golberg *et al.* Semiconducting B-C-N nanotubes with few layers. *Chemical Physics Letters*, 359:220–228, 2002.
- [85] S. Y. Kim *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles calculation of BCN nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 129:1705–1716, 2007.
- [86] L. Liao *et al.* Multiwall boron carbonitride/carbon nanotube junction and its rectification behavior. *Journal of the American Chemical Society*, 129:9562–9563, 2007.
- [87] S. Enouz *et al.* C-BN patterned single-walled nanotubes synthesized by laser vaporization. *Nano Letters*, 7(7):1856–1862, 2007.
- [88] S. Enouz-Védreine *et al.* Effect of the synthesis method on the distribution of C, B, and N elements in multiwall nanotubes: a spatially resolved electron energy loss spectroscopy study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112:16422–16430, 2008.
- [89] B. Wang *et al.* Direct and large scale electric arc discharge synthesis of boron and nitrogen doped single-walled carbon nanotubes and their electronic properties. *Carbon*, 47:2112–2115, 2009.
- [90] J. da R. Martins and H. Chacham. Disorder and segregation in B-C-N graphene-type layers and nanotubes: tuning the band gap. *ACS Nano*, 5(1):385–393, 2011.
- [91] X. Blase. Properties of composite $B_xC_yN_z$ nanotubes and related heterojunctions. *Computational Materials Science*, 17:107–114, 2000.
- [92] C. S. Guo *et al.* First-principles study of single-walled armchair $C_x(BN)_y$ nanotubes. *Solid State Communications*, 137:549–552, 2006.

- [93] A. Du *et al.* C-BN single-walled nanotubes from hybrid connection of BN/C nanoribbons : prediction by ab initio density functional calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 131:1682–1683, 2009.
- [94] Z. Zhang, Z. Zhang, and W. Guo. Stability and electronic properties of a novel C-BN heteronanotube from first-principles calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(30):13108–13114, 2009.
- [95] W. An and C. H. Turner. Linking carbon and boron-nitride nanotubes: heterojunction energetics and band gap tuning. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1:2269–2273, 2010.
- [96] M. Machado, T. Kar, and P. Piquini. The influence of the stacking orientation of C and BN stripes in the structure, energetics, and electronic properties of BC_2N nanotubes. *Nanotechnology*, 22:205706–1–205706–8, 2011.
- [97] S. Azevedo and J. R. Kaschny. Effect of BN domains on the stability and electronic structure of carbon nanotubes. *Solid State Communications*, 168:11–14, 2013.
- [98] Z. Guan *et al.* Tunable electronic and magnetic properties of graphene flake-doped boron nitride nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118:28616–28624, 2014.
- [99] P. S. Shinde and V. Kumar. Direct band gap opening in graphene by BN doping: ab initio calculations. *Physical Review B*, 84:125401–1–125401–6, 2012.
- [100] X. Fan *et al.* Band gap opening of graphene by doping small boron nitride domains. *Nanoscale*, 4:2157–2165, 2012.
- [101] S. Niyogi *et al.* Spectroscopy of covalently functionalized graphene. *Nano Letters*, 10:4061–4066, 2010.
- [102] D. Haberer *et al.* Tunable band gap in hydrogenated quasi-free-standing graphene. *Nano Letters*, 10:3360–3366, 2010.
- [103] M. Y. Han *et al.* Energy band gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 98:206805–1–206805–4, 2007.
- [104] P. Wu *et al.* Structural and electronic properties of a single C chain doped zigzag BN nanoribbons. *Physics Letters A*, 378:817–821, 2014.
- [105] A. K. Manna and S. K. Pati. Tunable electronic and magnetic properties in $B_xC_yN_z$ nanohybrids: effect of domain segregation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115:10842–10850, 2011.

- [106] C. Tang, L. Kou, and C. Chen. Tunable band gap and magnetism in $C_{2x} - (BN)_y$ sheets and ribbons. *Chemical Physics Letters*, 523:98–103, 2012.
- [107] Q. Peng and S. De. Tunable band gaps of mono-layer hexagonal BNC heterostructures. *Physica E*, 44:1662–1666, 2012.
- [108] Y. Xie *et al.* Tuning the band gaps and work functions via topology and carbon concentration: a first-principles investigation of $C_x(BN)_y$ compounds. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14:4391–4397, 2012.
- [109] W. Kohn and P. Hohenberg. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [110] N. H. Morgon and R. Custodio. Teoria do funcional da densidade. *Química Nova*, 18(1):44–55, 1995.
- [111] A. J. Camargo, H. B. Napolitano, and S. S. Oliveira. Métodos de química quântica computacional aplicados à modelagem computacional. *Estudos - Tecnologia*, 32(11):1923–1952, 2005.
- [112] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, and W. Yang. Challenges for density functional theory. *Chemical Reviews*, 112:289–320, 2012.
- [113] A. D. Becke. Perspective: fifty years of density-functional theory in chemical physics. *The Journal of Chemical Physics*, 140:18A301–1–18A301–18, 2014.
- [114] K. Burke. Perspective on density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 136:150901–1–150901–9, 2012.
- [115] M. S. C. Mazzoni. *Propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 1999.
- [116] S. S. Carara. *Estudo de defeitos em camadas de grafeno usando dinâmica molecular por primeiros princípios*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
- [117] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, New York, second edition, 1996.
- [118] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e sólidos. Simulação computacional*. Editora Livraria da Física. São Paulo, 2004.
- [119] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048–5079, 1981.

- [120] D. M. Ceperly and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7):566–569, 1980.
- [121] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [122] D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20):1494–1497, 1979.
- [123] A. Zunger and M. 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.
- [124] G. P. Kerker. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13:L189–L194, 1980.
- [125] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(3):1993–2006, 1991.
- [126] M. L. Colussi. Estudo teórico da estabilidade e propriedades eletrônicas de defeitos em nanotubos de GaN. Master's thesis, Universidade Federal de Santa Maria, 2008.
- [127] M. P. Machado. *Estudo de primeiros princípios de nanocones de BN com 240° de disclinação: Uma nova proposta*. PhD thesis, Universidade Federal de Santa Maria, 2005.
- [128] User guide - SIESTA 3.2. <http://departments.icmab.es/leem/siesta/Documentation/Manuals/siesta-3.2-manual.pdf>. Acessado em 27 de setembro de 2015.
- [129] J. M. Soler *et al.* The SIESTA method for ab initio order-N materials simulations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14:2745–2779, 2002.
- [130] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical review Letters*, 48(20):1425–1428, 1982.
- [131] N. Saikia and R. C. Deka. First principles study on the boron-nitrogen domains segregated within (5,5) and (8,0) single-wall carbon nanotubes : formation energy, electronic structure and reactivity. *Computational and Theoretical Chemistry*, 996:11–20, 2012.
- [132] N. Ooi *et al.* Electronic structure and bonding in hexagonal boron nitride. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18:97–115, 2008.
- [133] J. Zhou *et al.* Electronic structures and bonding of graphyne sheet and its BN analog. *The Journal of Chemical Physics*, 134:174701–1–174701–5, 2011.

- [134] C. H. Lehmann. *Geometria analítica*. Editora Globo, Rio de Janeiro, fifth edition, 1985.
- [135] M. Matos, S. Azevedo, and J. R. Kaschny. On the structural properties of B-C-N nanotubes. *Solid State Communications*, 149:222–226, 2009.
- [136] S. Azevedo *et al.* Stability of antiphase line defects in nanometer-sized boron nitride cones. *Physical Review B*, 70:205412–1–205412–6, 2004.
- [137] R. D. Gonçalves, S. Azevedo, and M. Machado. Structural and electronic properties of $B_xC_yN_z$ nanoribbons: a first principles study. *Solid State Communications*, 175:132–138, 2013.
- [138] M. S. C. Mazzoni *et al.* Electronic structure and energetics of $B_xC_yN_z$ layered structures. *Physical Review B*, 73:073108–1–073108–4, 2006.
- [139] M. S. C. Mazzoni *et al.* Metallic behavior in low-dimensional honeycomb SiB crystals: a first-principles prediction of atomic structure and electronic properties. *Physical Review B*, 86:195416–1–195416–8, 2012.