

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESTUDO TEÓRICO DE DEFEITOS EM NANOTUBOS
DE BN**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Andressa da Cunha Bevilacqua

Santa Maria, RS, Brasil

2014

PPGFísica/UFSM, RS

BEVILACQUA, Andressa C.

Mestre

2014

ESTUDO TEÓRICO DE DEFEITOS EM NANOTUBOS DE BN

Andressa da Cunha Bevilacqua

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física.**

Orientador: Prof. Rogério José Baierle

Santa Maria, RS, Brasil

2014

*Se eu vi mais longe, foi por estar
de pé sobre ombros de gigantes.*
(Isaac Newton - 1676)

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**

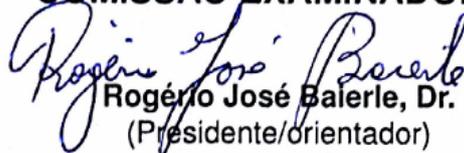
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

ESTUDO TEÓRICO DE DEFEITOS EM NANOTUBOS DE BN

elaborada por
Andressa da Cunha Bevilacqua

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:


Rogério José Balerle, Dr.
(Presidente/orientador)


Jussane Rossato, Dra. (UNIFRA)


Jonas Maziero, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 15 de julho de 2014.

AGRADECIMENTOS

A Deus, quando algumas vezes, sentindo-me desacreditada e perdida nos meus objetivos e ideais me mostrou o caminho para não desistir e conseguir concretizar mais uma etapa.

Aos meus queridos pais, Amauri e Clenia, que se dedicaram e cuidaram incondicionalmente em forma de amor e trabalho por mim, despertando e alimentando em minha personalidade, ainda na infância, a sede pelo conhecimento e a importância deste em minha vida.

A minha irmã Raíssa, que me procurava com suas dúvidas, mostrando que o quanto estudei e me dediquei havia valido a pena, sempre elevando minha auto estima e principalmente por acreditar que estudar física não é “algo de outro mundo”.

E principalmente, ao Mateus, meu companheiro, amigo e colega de sala, que tantos congressos e eventos pode me acompanhar, pela presença constante em cada etapa de meu trabalho, por entender cada palavra que fosse com ele discutida, por estar ao meu lado e me motivar a sempre provar o quanto posso ser capaz de conquistar meus objetivos.

Ao Rogério, pelo seu exemplo como profissional, me orientando no caminho a seguir para que esta etapa pudesse ser concluída, e por sua amizade nestes anos que trabalhamos juntos.

E aos demais amigos e colegas que de alguma forma participaram, compartilharam e contribuíram para que eu pudesse chegar até aqui.

Muito obrigada!

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

ESTUDO TEÓRICO DE DEFEITOS EM NANOTUBOS DE BN

AUTORA: ANDRESSA DA CUNHA BEVILACQUA

ORIENTADOR: ROGÉRIO JOSÉ BAIERLE

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 15 de julho de 2014.

O nitreto de boro (BN) é formado por ligações covalentes entre B e N. Na fase cristalina pode ser encontrado nas diferentes estruturas: cúbica (c-BN), hexagonal (h-BN), *wurtzita* (w-BN) e romboédrica (r-BN). Similar ao grafite, o h-BN pode formar estruturas bidimensionais (planos ou camadas), as quais podem ser cortadas formando tubos. O c-BN tem uma dureza semelhante à do diamante, que é mantida até 2000 °C, enquanto que o diamante se desfaz em grafite a cerca de 900 °C. Estas propriedades fazem do BN um material promissor para nanoeletrônica em ambientes abrasivos. Neste trabalho, estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de BN. Nosso estudo é dirigido não só para os nanotubos de BN na forma pristina (sem defeitos), mas também quando defeitos topológicos (vacâncias) e impurezas (carbono) estão presentes. Os cálculos de primeiros princípios são baseados na teoria do funcional da densidade (TFD) com a aproximação do gradiente generalizado para o termo de troca-correlação (AGG). Utilizamos o código computacional SIESTA com funções gaussianas para expandir os orbitais de Khon-Sham. Observamos que as energias de formação para impurezas de carbono (C) são menores que para vacâncias. Os nanotubos de BN na fase pristina estudados são semicondutores não magnéticos com um *gap* de energia de cerca de 3,5 eV e praticamente independente do diâmetro e da quiralidade do tubo. Impurezas de carbono introduzem níveis eletrônicos localizados no *gap* enquanto que vacâncias geram momentos magnéticos para os nanotubos de BN. Cálculos para defeitos complexos (impurezas de C e vacâncias) mostram uma menor energia de formação quando comparados com defeitos isolados, indicando maior probabilidade de ocorrer. Vacâncias duplas têm energias de formação similares as de vacâncias simples e na geometria de equilíbrio ocorre uma reconstrução onde uma estrutura *pentágono-octógono-pentágono* (5 – 8 – 5) está presente. Não existem ligações pendentes e o momento magnético é zero, mas níveis eletrônicos de *spin* não polarizados estão presentes no *gap*.

Palavras-chave: Nitreto de boro. Defeitos. Nanotubos.

ABSTRACT

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

THEORETICAL STUDY OF DEFECTS IN BN NANOTUBES

AUTORA: ANDRESSA DA CUNHA BEVILACQUA

ORIENTADOR: ROGÉRIO JOSÉ BAIERLE

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 15 de julho de 2014.

Boron nitride (BN) is a compound formed by covalent bonds between boron and nitrogen atoms. In the crystalline phase it can be found in different structures, such cubic (c-BN), single hexagonal (h-BN), wurtzite (w-BN) and rhombohedral (r-BN). Similarly to graphite h-BN can form two dimensional structures, which can be cut to form tubes. Otherwise, c-BN has hardness similar to diamond, which is retained up to 2000 °C while diamond turns into to graphite at about 900 °C. These properties make BN a promissor material for nanoelectronics in a hot environment. Here, we investigate structural and electronic properties of BN nanotubes. Our study is directed not only to BN nanotubes in the pristine form (no defects), but also when topological defects (vacancies) and dopant impurities (Carbon) are present. The first principles calculations are based on the density functional theory with the generalized gradient approximation for the exchange-correlation term. The calculations were performed using the SIESTA computer code using gaussian functions to expand the Khon-Sham orbitals. We observe that C impurities have low formation energies when compared to vacancies have high formation energies. All the pristine BN nanotubes studied are non magnetic semiconductor with a band gap energy around 3.5 eV, which is almost independent of the tube chirality and diameter. Carbon impurities introduce localized electronic levels into the band gap while vacancies give magnetic moments to the BN nanotubes. Calculations for complex defects (carbon impurities and vacancies) show that the formation of these complex defects have lower formation energies when compared to the sum of the formation energies for isolated defects, indicating that these defects have higher probability of occurring. Double vacancies have formation energies close to those for single vacancies and in the equilibrium geometry, occurs a reconstruction where a pentagon-octagon-pentagon (5 – 8 – 5) structure is present. In the optimal geometry dangling bonds are not present and the magnetic moment is zero, but non-spin-polarized electronic levels are present in the band gap.

Keywords: Boron nitride. Defects. Nanotubes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação da estrutura hexagonal do nitreto de boro.	14
Figura 1.2 – Representação da estrutura romboédrica de nitreto de boro (a) e ilustração dos ângulos internos e as distâncias entre os átomos (b).	14
Figura 1.3 – Representação da estrutura cúbica do nitreto de boro (tipo <i>fcc</i> (cú- bica de face centrada), onde $a = b = c$).	15
Figura 1.4 – Representação da estrutura <i>wurtzita</i> do BN mostrando as cons- tantes de rede a e c e o parâmetro interno u . (FONSECA, 2007)- adaptada	15
Figura 1.5 – Ilustração dos nanotubos usados no trabalho de Chee Huei Lee, em (a) e (b), e em (c) os átomos de ouro depositados no nanotubo. (LEE C. H.; QIN; YAP, 2013)	18
Figura 1.6 – Tipos de nanotubos: (a) <i>armchair</i> , (b) <i>zigzag</i> , (c) quiral.(BEA ALAIN PÉREZ TEJEDA, 2011)-adaptada	19
Figura 1.7 – Nanotubos obtidos por Ferreira e colaboradores: (a) micrografia obtida por microscopia de varredura por elétrons (SEM), (b,c e d) imagens obtidas por microscopia de transmissão de elétrons (TEM) (SOUSA, 2011).	20
Figura 2.1 – Comparação entre a pseudofunção de onda e a função de onda real (BARBOSA, 2011).	35
Figura 2.2 – Ilustração das bandas de materiais (a) metálicos, (b) semiconduto- res e (c) isolantes.	39
Figura 3.1 – Estrutura de bandas para o nanotubo (10,0) <i>zigzag</i> (célula com 160 átomos) em (a), em (b) para o nanotubo <i>armchair</i> (célula de 48 áto- mos), onde a linha vermelha representa a energia de Fermi (EF). .	45
Figura 3.2 – Ilustração da supercélula do nanotubo de BN da forma <i>zigzag</i> com 160 átomos na célula.	46
Figura 3.3 – Estrutura de bandas para o nanotubo de BN sem a presença de defeitos. Junto a densidade de carga local (representada na cor verde) para o HOMO e LUMO.	46
Figura 3.4 – (a) Estrutura de bandas do grafeno. (b) A banda de valência em contato com a banda de condução nos pontos K e K' não existindo <i>gap</i> de energia (HOLZ, 2012)	47
Figura 3.5 – Estrutura de bandas para o plano de nitreto de boro.	47
Figura 3.6 – Geometria local de vacâncias simples de (a) boro e (b) de nitrogênio. As distâncias de ligação estão em <i>angstrom</i> (Å).	51
Figura 3.7 – Estrutura de bandas para a vacância de boro com a respectiva plo- tagem da densidade de carga local para os níveis de defeitos pre- sentes no <i>gap</i> , em vermelho temos a enegia de Fermi.	51
Figura 3.8 – Estrutura de bandas para a vacância de nitrogênio com a respectiva plotagem da densidade de carga local para os níveis de defeitos presentes no <i>gap</i> , em vermelho temos a enegia de Fermi.	52
Figura 3.9 – Ilustração da diferença entre carga <i>up</i> e carga <i>down</i> para visualizar a localização do momento magnético quando vacância de boro (a) e de nitrogênio (b) estão presentes no nanotubo de BN.	53
Figura 3.10 – Impureza de carbono (a) no sítio do boro e em (b) a impureza no	

	sítio do nitrogênio. As distâncias de ligação estão em Å.	54
Figura 3.11	– Estrutura de bandas para a impureza de carbono no sítio do boro com a respectiva plotagem da densidade de carga local para os níveis de defeitos presentes no <i>gap</i> , em vermelho a energia de Fermi.	55
Figura 3.12	– Estrutura de bandas para a impureza de carbono no sítio do nitrogênio com a respectiva plotagem da densidade de carga local para os níveis de defeitos presentes no <i>gap</i> , e em vermelho a energia de Fermi.	56
Figura 3.13	– Ilustração da diferença entre as cargas <i>up</i> e <i>down</i> para representar a localização do momento magnético quanto temos impurezas de carbono no sítio do boro (a) ou no sítio do nitrogênio (b).	56
Figura 3.14	– Ilustração da geometria local para vacância dupla com reconstrução do tipo 5 – 8 – 5. As distâncias de ligação estão em Å.	58
Figura 3.15	– Estrutura de bandas e densidade de carga local do HOMO e do LUMO para o defeito de vacância dupla em nanotubo de BN.	59
Figura 3.16	– Ilustração das posições para cada sítio ocupado por um carbono nas proximidades da vacância de boro.	60
Figura 3.17	– Geometria otimizada da vacância de boro e impureza de carbono em diferentes sítios, mas próximos da vacância. As distâncias estão em Å.	61
Figura 3.18	– Estrutura de bandas para impureza de carbono no sítio (3) nas proximidades da vacância de boro e a respectiva densidade de carga local para os níveis no <i>gap</i>	62
Figura 3.19	– Ilustração da diferença de carga para <i>spin up</i> e <i>spin down</i> para vacância de boro e impureza de carbono no sítio (3).	63
Figura 3.20	– Estrutura de bandas para impureza de carbono no sítio (4) próximo da vacância de boro e a respectiva densidade de carga local para o nível de defeito no <i>gap</i>	63
Figura 3.21	– Estrutura de bandas para impureza de carbono no sítio (5) da vacância de boro e a densidade de carga local para os níveis de defeito no <i>gap</i>	64
Figura 3.22	– Ilustração das posições de cada sítio ocupado por um átomo de carbono próximo a vacância de nitrogênio.	65
Figura 3.23	– Geometrias locais (otimizada) para a vacância de nitrogênio com uma impureza de carbono nas proximidades. As distâncias de ligação estão em Å.	66
Figura 3.24	– Estrutura de bandas para impureza de carbono no sítio (1) próximo a vacância de nitrogênio e a densidade de carga local para os níveis do <i>gap</i>	67
Figura 3.25	– Estrutura de bandas para impureza de carbono no sítio (4) próximo a vacância de nitrogênio e a densidade de carga local para os níveis do <i>gap</i>	68
Figura 3.26	– Estrutura de bandas para impureza de carbono no sítio (5) próximo da vacância de nitrogênio e a densidade de carga local para os níveis de defeito no <i>gap</i>	69
Figura A.1	– Composição de grafite através do empilhamento de grafenos.	73
Figura A.2	– Ilustração da supercélula do nanotubo de carbono com 160 átomos, na forma <i>zigzag</i>	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Comparativo entre as energias de formação dos nanotubos da forma <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> e também de um plano de BN e do BN hexagonal.	45
Tabela 3.2 – Comparativo entre as propriedades dos CNTs e BNNTs.(adaptada de (ZETTL, 2003))	48
Tabela 3.3 – Energias de formação para os nanotubos com defeito do tipo vacâncias simples.	50
Tabela 3.4 – Energias de formação para as impurezas de carbono em nanotubos de BN.	55
Tabela 3.5 – Energia de formação para o nanotubo de BN com defeito de vacância dupla.	58
Tabela 3.6 – Energias de formação para os nanotubos com impureza de carbono próximo a uma vacância de boro.	61
Tabela 3.7 – Energias de formação para o nanotubo de BN com impureza de carbono próximo a uma vacância de nitrogênio.	66
Tabela A.1 – Valores teóricos obtidos para o nanotubo de carbono.	74

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	7
1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Nitreto de boro	13
1.1.1 Aplicações de nitreto de boro	16
1.1.2 Nanotubos de BN	18
2 METODOLOGIA	22
2.1 Introdução	22
2.2 O problema de muitos corpos	22
2.3 Aproximação de Bohr-Oppenheimer	24
2.4 Método Hartree-Fock	25
2.4.1 Método Interação de Configurações	29
2.5 Teoria do Funcional da Densidade	30
2.5.1 Equações de Kohn e Sham	31
2.5.2 Aproximação do Gradiente Generalizado	33
2.5.3 Pseudopotenciais	34
2.5.4 Pontos especiais	36
2.6 Propriedades eletrônicas	39
2.6.1 Código Computacional SIESTA	40
3 RESULTADOS	44
3.1 Energia de formação de defeitos	48
3.2 Vacâncias simples	50
3.3 Impurezas de carbono	54
3.4 Vacância dupla	58
3.5 Defeitos complexos: vacância e impureza	60
3.5.1 Vacância de boro e impureza de carbono	60
3.5.2 Vacância de nitrogênio e impureza de carbono	64
4 CONCLUSÕES	70
Apêndice A – Nanotubos de carbono	73
Apêndice B – Módulo de Young	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

1 INTRODUÇÃO

A crescente busca por materiais em escalas cada vez menores tem motivado pesquisadores a estudar os mais diversos tipos de nanoestruturas. Em 1965 o norte-americano Gordon Moore, co-fundador da empresa norte-americana de microprocessadores *Intel*, percebeu essa tendência de que a capacidade de integração na eletrônica duplicaria aproximadamente a cada dois anos e permaneceria assim, porém chegaria a um limite finito. Os atuais processadores já incorporaram dezenas de milhões de dispositivos integrados, de dimensões submicrométricas e estão atingindo este limite. Este limite finito se deve ao fato que ao diminuirmos muito o tamanho de um dispositivo eletrônico os efeitos quânticos (efeito túnel) estarão presentes, e isto poderia degradar o dispositivo.

No mercado prospectivo da nanotecnologia, os nanotubos e nanofios já estão associados a altos valores comerciais, principalmente os chamados nanotubos de carbono (CNTs), que são estruturas tubulares, de alguns nanômetros de diâmetro, análogos aos que seriam gerados enrolando-se uma ou mais folhas de grafite e conectando-se as extremidades (IJIMA, 1991).

Dependendo do ângulo de enrolamento, os nanotubos podem se comportar como condutores de alta performance ou semicondutores. Outro aspecto relevante dos CNTs é a sua alta resistência e maleabilidade, que vem despertando interesse na confecção e aplicação de diversos instrumentos, como materiais esportivos e vidros blindados.

Estas incríveis propriedades exibidas pelos nanotubos de carbono fizeram com que se iniciasse uma verdadeira corrida na busca de novos sistemas nanoestruturados com propriedades tão interessantes quanto as exibidas por nanotubos. Grafeno¹, nanotubos de compostos binários e ternários, nanofitas, nanofios, nanopartículas, nanobastões e nanofibras são exemplos de algumas nanoestruturas já sintetizadas, e que têm mostrado um alto potencial para aplicações tecnológicas nas mais diversas áreas do conhecimento (WANG, 2011).

O nitreto de boro (BN) é um composto interessante. Semelhante ao carbono, o BN é um material ultraduro, porém se mantém estável em temperaturas elevadas, da ordem de 2000 °C, sendo que o diamante que é o um dos materiais mais duros (1,12 TPa) usados atualmente, se desfaz em grafite a cerca de 900 °C (SPEAR, 1994).

Materiais ultraduros são importantes para fabricação e revestimento de ferramentas, como proteção em escudos e roupas a prova de bala, no revestimento de peças industriais sujeitas a forte abrasão, como protetores contra radiação e contra

¹camada de átomos de carbono numa rede hexagonal.

choque de micrometeoritos no espaço.

Estudos teóricos (COHENET, 1994) confirmaram que nanoestruturas compostas por BN apresentam estabilidade térmica e química similares ou até superiores as apresentadas pelas nanoestruturas compostas apenas por carbono. Assim, o uso de materiais de nitreto de boro torna-se preferencial para aplicações em dispositivos que serão submetidos muitas vezes a altas temperaturas e ambientes quimicamente hostis.

1.1 Nitreto de boro

O número de elétrons de dois carbonos é igual a soma dos elétrons de um átomo de boro e de um átomo de nitrogênio. Boro e nitrogênio estão lado a lado na tabela periódica, e também possuem um raio atômico semelhante ao do carbono. O nitreto de boro (BN), por sua vez, é um material sintético que apesar de descoberto no começo do século XIX levou muitos anos para ser comercializado. Da mesma forma que o carbono que existe como grafite e diamante (entre outras formas), o BN também pode ser sintetizado em formas hexagonais e/ou cúbicas. Wentorf (WENTORF, 1957), em 1957, supôs teoricamente a existência de uma estrutura cúbica de nitreto de boro semelhante à estrutura do diamante e posteriormente, em 1961, publicou o sucesso da síntese desta estrutura (WENTORF, 1961).

Dentre as principais estruturas da fase cristalina do BN podemos citar quatro diferentes, onde cada uma possui características e propriedades particulares (HUANG; ZHU, 2000):

- i) hexagonal simples (h-BN): composta por ligações do tipo sp^2 . Na fase h-BN cada átomo de B (N) liga-se fortemente a três átomos de N (B) no plano, formando uma rede hexagonal bidimensional. Estes átomos de B (N) fazem também uma fraca ligação com um outro átomo de N (B) que está a uma distância $c/2$ (onde c é o parâmetro de rede) e perpendicular ao plano, como é ilustrado de forma genérica na figura 1.1. Para o h-BN temos como valores das constantes de rede $a = 2,504 \text{ \AA}$ e $c = 6,66 \text{ \AA}$ (HUANG; ZHU, 2000). Entre suas principais propriedades citamos a baixa densidade, alto ponto de fusão, alta condutividade térmica e resistência à oxidação. O h-BN é um pó branco, macio e fino disposto em camadas altamente deslizantes. O primeiro a obter nitreto de boro em sua fase hexagonal foi o químico alemão Willian Balman em 1842 (BALMAN, 1842), esta fase favorece a formação de nanoestruturas planares como tubos e fitas.
- ii) romboédrico (r-BN): é considerada uma fase interessante por poder se transfor-

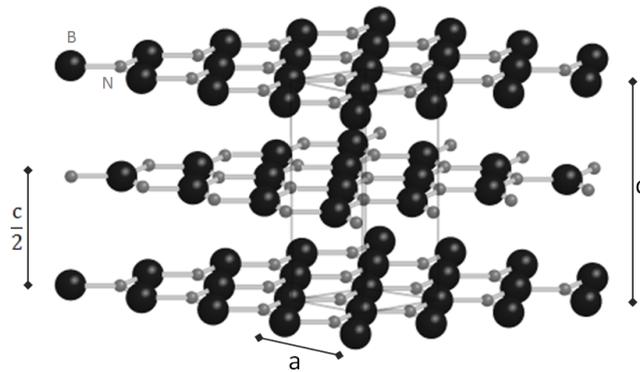


Figura 1.1: Representação da estrutura hexagonal do nitreto de boro.

mar nas outras três fases dependendo das condições de temperatura e pressão. Na estrutura r-BN temos os ângulos de formação (α , β e γ) todos iguais e diferentes de 90° e os vetores da rede a iguais em todas as direções, conforme pode ser visto na figura 1.2.

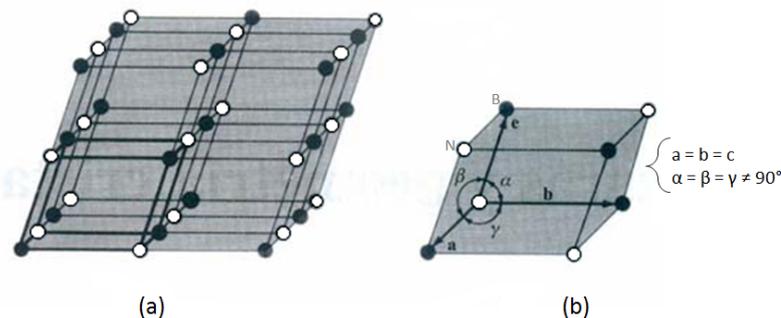


Figura 1.2: Representação da estrutura romboédrica de nitreto de boro (a) e ilustração dos ângulos internos e as distâncias entre os átomos (b).

iii) cúbico (c-BN): composta por ligações do tipo sp^3 . Na estrutura de duas redes fcc (cúbica de face centrada) deslocadas de $a/4$ (a é o parâmetro de rede), conhecida como estrutura do diamante. Assim como a estrutura *wurtzita*, possui estrutura e propriedades semelhantes ao diamante. Podemos citar como algumas de suas características sua elevada dureza, alto ponto de fusão e inércia química. Em comparação com o diamante é mais resistente a oxidação provocada pelo ferro a altas temperaturas, em torno de 700°C (JUNIOR J.S.; RAMALHO, 2008). O c-BN pode ser obtido pela conversão do h-BN em altas temperaturas (1200°C - 2000°C) e altas pressões (2,5 GPa - 7,5 GPa), na presença de catalizadores. Uma estrutura cúbica simples, onde os ângulos são todos iguais a 90° , pode ser visualizada na figura 1.3.

iv) *wurtzita* (w-BN): é uma estrutura bastante compacta com ligações sp^3 entre áto-

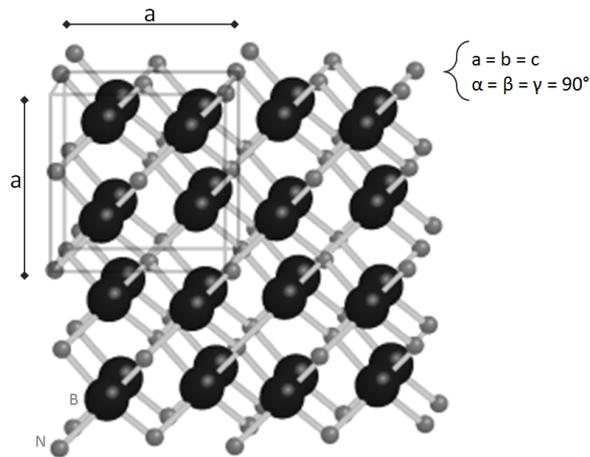


Figura 1.3: Representação da estrutura cúbica do nitreto de boro (tipo *fcc* (cúbica de face centrada), onde $a = b = c$).

mos de B e N. A rede é uma hexagonal com 4 átomos na base e a simetria local é praticamente tetraédrica. As posições dos átomos são dadas pelos vetores da rede (a e c) e também por um parâmetro interno u , de acordo com estudos experimentais e teóricos, nem o parâmetro interno da célula ($u = 0,375 \text{ \AA}$), nem a razão c/a entre as constantes de redes ($c/a = 1,633 \text{ \AA}$) são os valores ideais nos compostos binários de nitretos do grupo III (FONSECA, 2007). Na figura 1.4 temos a representação da estrutura *w*-BN. Estudos feitos para determinação dos valores destes parâmetros para o BN os definiram como sendo: $c/a = 1,657 \text{ \AA}$ e $u = 0,375 \text{ \AA}$ (CHKHARTISHVILI, 2006), onde foi utilizado o método proposto por Albe (ALBE, 1997). A *w*-BN é formada em baixas temperaturas e pressões acima de 12 GPa. É uma cerâmica dura com propriedades semelhantes ao *c*-BN e também com aplicações em ferramentas de corte.

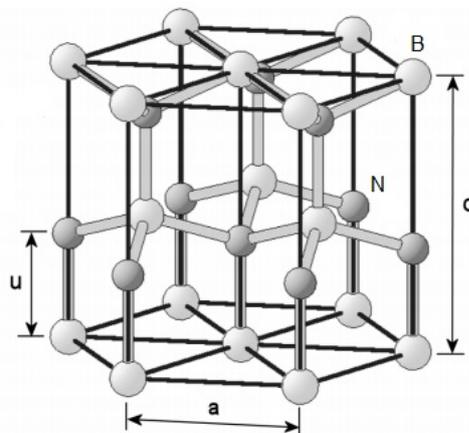


Figura 1.4: Representação da estrutura *wurtzita* do BN mostrando as constantes de rede a e c e o parâmetro interno u . (FONSECA, 2007)-adaptada

1.1.1 Aplicações de nitreto de boro

Devido às suas interessantes propriedades, o nitreto de boro tem recebido muita atenção da comunidade científica. Este composto possui aplicações em diversas áreas, como por exemplo em cosméticos. O nitreto de boro apresenta-se como um pó branco altamente cristalino que, quando adicionado em formulações, melhora sua aparência e processo de mistura destas formulações, assim como a sensação em contato com a pele, pois promove uma sensação de maciez, sedosidade e lubricidade nas formulações cosméticas, favorecendo também o aumento da vida útil do produto. Outra característica que merece ser mencionada, dentre o perfil de aplicabilidade cosmética do nitreto de boro, é sua capacidade de absorção da radiação infra-vermelha (VIAFARMA, 2013).

Podemos citar também outras aplicações para o nitreto de boro:

- a) O pó do h-BN é usado como um aditivo de lubrificantes. Quando misturado com água e nas pastas, pode igualmente ser aplicado como pintura (para o revestimento de lubrificação).
- b) Devido a forte resistência térmica do h-BN, este pode ser usado como um aditivo para a lubrificação de motores que operam em alta temperatura.
- c) O pó do h-BN pode ser pulverizado (similar ao sopro de areia) ou pode ser polvilhado em superfícies quentes para fornecer a lubrificação a seco.
- d) É possível usar as técnicas comuns de tecelagem para unir os nanotubos de nitreto de boro em fibras e tecidos, para fabricar coletes à prova de balas e células solares. Aplicação que tem sido explorada pela NASA.
- e) Devido a sua química inerte: h-BN é usado na fabricação dos cadinhos (recipiente utilizado para o transporte de alumínio líquido a altíssimas temperaturas), nas tubulações do portador do metal derretido, etc.
- f) O pó do h-BN pode ser misturado à cerâmicas, ligas, resinas, plásticos, borrachas ou outro material pois, devido a sua alta dureza, fornece maior resistência aos materiais produzidos.
- g) O c-BN é amplamente usado para torneamento e acabamento em aços endurecidos para fabricação de ferramentas de corte.

Um componente fundamental dos computadores em geral são os processadores, que são feitos de transistores, fabricados com semicondutores, sendo o principal deles o silício. Mas há algumas pedras nesse caminho, uma delas encontra-se no

fato de não ser possível diminuir muito mais o tamanho dos transistores. Outro obstáculo é que os semicondutores têm sido muito bons para processadores, mas eles desperdiçam muita energia na forma de calor, sendo interessante que se procure formas de minimizar essa perda energética. A eletrônica molecular tem tido seus avanços, mas não é de hoje que os pesquisadores tentam achar alguma alternativa mais eficiente para substituir o silício, que permita tirar proveito do tamanho mínimo dos transistores e com ganho de desempenho.

Chee Huei Lee e outros pesquisadores da Universidade Tecnológica de Michigan, nos Estados Unidos (LEE C. H.; QIN; YAP, 2013), propuseram uma nova alternativa que apresenta dois avanços importantes, o primeiro é atropelar a miniaturização, em vez de tentar esculpir transistores cada vez menores em pastilhas grandes, fazer uso de nanotubos, que são sintetizados de baixo para cima, partindo do nível molecular. O segundo avanço é a própria arquitetura do transistor, que sai do meio-termo dos semicondutores e passa a usar uma mescla de materiais isolantes e condutores. Huei Lee usou nanotubos de nitreto de boro, que são isolantes, recobrando-os com pontos quânticos de ouro, cada um medindo apenas 3 nanômetros de diâmetro.

Os pontos quânticos são estruturas que conseguem aprisionar partículas individuais (elétrons, por exemplo). Embora isso os faça funcionar como se fossem semicondutores, a corrente não flui continuamente. Eles representam uma categoria à parte, um híbrido entre um semicondutor e uma molécula individual.

Os nanotubos de nitreto de boro, são isolantes, servindo como um suporte ideal para distribuir os pontos quânticos com grande precisão espacial, já que são pequenos em comprimento (na ordem de micrometros - 10^{-6} m) e têm diâmetros muito uniformes.

Quando uma tensão é aplicada às duas pontas do nanotubo - em temperatura ambiente - a corrente não flui uma vez que ele é um isolante. Em vez disso, ocorre algo muito mais interessante: os elétrons "saltam" precisamente de ponto quântico em ponto quântico, por meio do fenômeno de tunelamento quântico. Nas palavras do professor Yoke Khin Yap, coordenador do trabalho: "Imagine que os nanotubos são um rio, com um eletrodo em cada margem. Agora imagine que há um caminho de pedras até o outro lado do rio. Os elétrons pulam sobre as pedras de ouro. As pedras são tão pequenas que você só pode ter um elétron em cada pedra de cada vez. Todos os elétrons atravessam da mesma forma, o que faz com que o dispositivo seja sempre estável", explica o professor.

Como os elétrons não têm como escapar pelo nanotubo, que é isolante, não há vazamento de corrente, o que torna o transistor de tunelamento metal-isolante muito eficiente, diminuindo a perda de energia na forma de calor. A figura 1.5 mostra uma imagem microscópica dos nanotubos de nitreto de boro em (a) e (b) utilizados

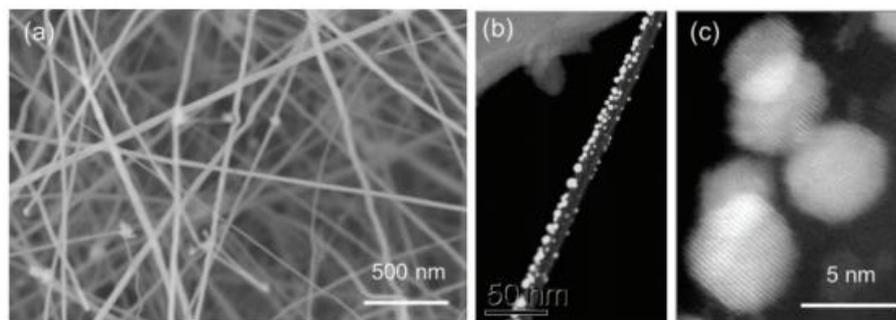


Figura 1.5: Ilustração dos nanotubos usados no trabalho de Chee Huei Lee, em (a) e (b), e em (c) os átomos de ouro depositados no nanotubo. (LEE C. H.; QIN; YAP, 2013)

no trabalho de Chee Huei Lee onde em (b) a imagem é de microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM) podendo ser visualizado o nanotubo com a deposição dos átomos de ouro, que por sua vez estão ilustrados em (c), e segundo os autores estes átomos de ouro são preferencialmente depositados em um dos lados do nanotubo de BN.

1.1.2 Nanotubos de BN

Em 1991, Sumio Iijima sintetizou os primeiros nanotubos de carbono (IIJIMA, 1991). Após a descoberta dos nanotubos de carbono, inicia-se uma considerável busca por outros nanomateriais como nanofios e nanofitas compostos por diferentes elementos. Os nitretos do grupo III da tabela periódica têm chamado atenção dos pesquisadores por apresentarem propriedades e aplicações onde outros materiais semicondutores como o silício (Si) falham (LEE C. H.; QIN; YAP, 2013). Entre as nanoestruturas de nitretos do grupo III destaca-se as nanoestruturas de nitreto de boro. Similar aos nanotubos de carbono (CNTs), os nanotubos de BN podem ser feitos a partir do enrolamento de uma folha do material de interesse, e podem apresentar as seguintes formas: *armchair*, *zigzag*, ou quiral, conforme ilustrado na figura 1.6.

Ainda na figura 1.6 podemos observar que a construção de um nanotubo pode ocorrer enrolando uma folha do material (que neste trabalho, será o nitreto de boro) na direção do vetor quiral (\vec{C}_h), de tal modo que a origem coincida com seu extremo. O vetor quiral é descrito em função dos vetores unitários da folha de BN \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , onde teremos: $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$. O diâmetro do tubo será definido por:

$$d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}}{\pi}.$$

Onde $a=1,45 \text{ \AA}$ é a distância boro-nitrogênio na folha de BN hexagonal. Para os nanotubos da forma *armchair*, que estão representados na figura 1.6(a), o enro-

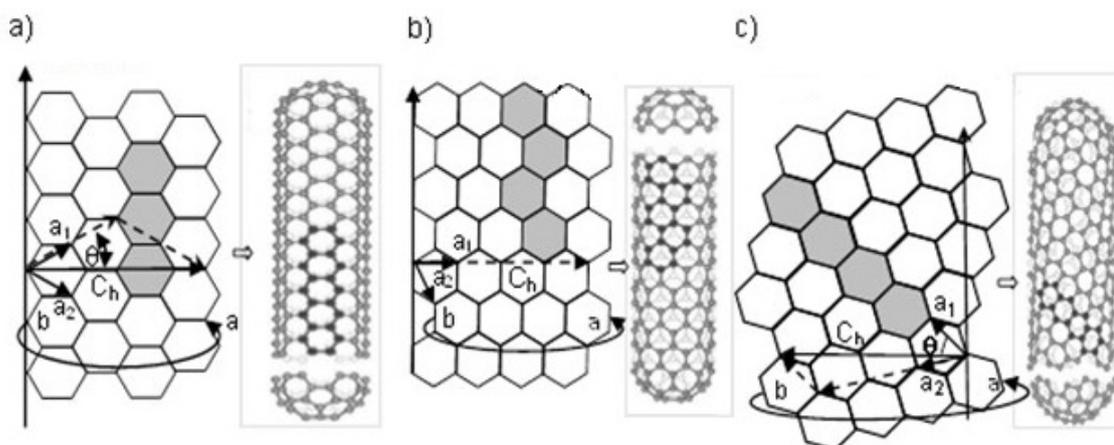


Figura 1.6: Tipos de nanotubos: (a) *armchair*, (b) *zigzag*, (c) quiral. (BEA ALAIN PÉREZ TEJEDA, 2011)-adaptada

lamento da folha de BN se dá de a para b conforme ilustrado, onde o número de átomos de BN que formarão o perímetro da circunferência do nanotubo é o mesmo que no nanotubo *zigzag* (1.6(b)) porém para o nanotubo *armchair* o diâmetro do nanotubo será maior que para o *zigzag*.

Apesar da potencialidade de aplicações devido às características especiais dos nanotubos de nitreto de boro (BNNTs), pouco se tem explorado sobre rotas de síntese eficientes em relação à obtenção de maiores quantidades de produto, bem como seu potencial de aplicação. Dentro deste contexto, no Brasil, há trabalhos sendo feitos como o desenvolvido pelo Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear em Belo Horizonte-MG, onde obteve-se nanotubos através de uma nova síntese de produção de BNNTs a partir do boro em pó, nitrato de amônia e hematita, realizada em forno tubular pelo método CVD (deposição química a vapor) (SOUSA, 2011). Após a síntese, as amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas, tais como espectroscopia por infravermelho, análise térmica, difração de raios X, e microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Segundo os autores do trabalho, foi possível explicar as reações químicas envolvidas no processo e confirmar a formação do BNNTs com várias camadas com cerca de 30 nanômetros de diâmetro. A parte (a) da figura 1.7 ilustra os nanotubos obtidos por eles.

Nas imagens (c) e (d) da figura 1.7 que foram obtidas com maior aumento é possível observar dois nanotubos distintos que possuem características semelhantes. Os nanotubos possuem cerca de 3 μm de comprimento e 30 nm de diâmetro, paredes com cerca de 10 nm de espessura, e aproximadamente 30 camadas que estão organizadas de forma relativamente uniforme. O interior dos tubos possui cerca de 14 nm de diâmetro.

Conforme encontramos na literatura as propriedades eletrônicas do nanotubo de nitreto de boro, em sua forma pristina, apresenta um *gap* largo, que confere uma

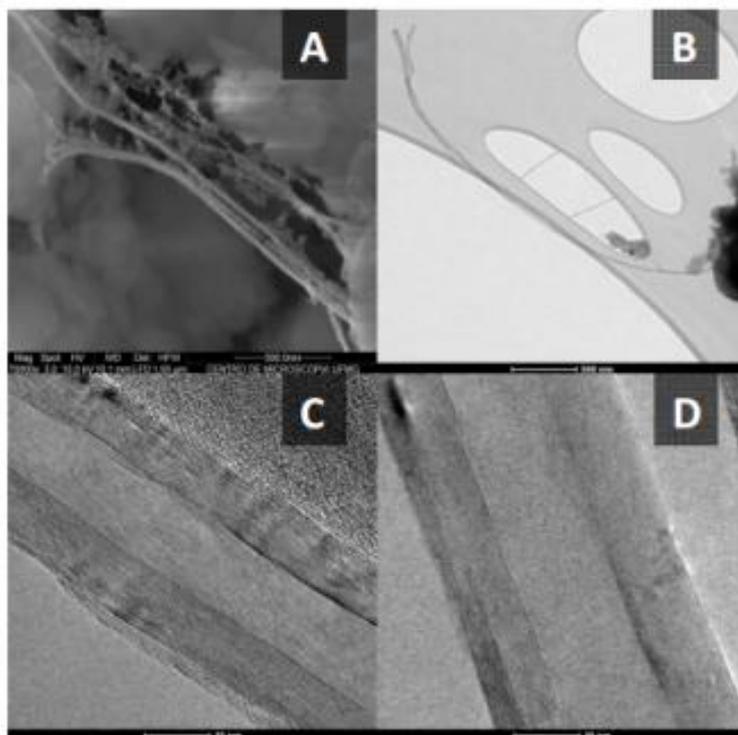


Figura 1.7: Nanotubos obtidos por Ferreira e colaboradores: (a) micrografia obtida por microscopia de varredura por elétrons (SEM), (b,c e d) imagens obtidas por microscopia de transmissão de elétrons (TEM) (SOUSA, 2011).

característica semicondutora aos BNNTs. Além disso, esta característica semicondutora dos BNNTs independe do diâmetro e quiralidade. Os BNNTs apresentam baixa reatividade química, alta condutividade térmica e transparência óptica. Materiais semicondutores são essenciais na indústria eletrônica, possuem capacidade de conduzir eletricidade intermediária, ou seja, não são tão bons condutores de eletricidade, nem tão bons isolantes (SHACKELFORD, 2008; GROVE, 1967). Inicialmente o silício e o germânio eram os semicondutores mais utilizados para confecção de dispositivos eletrônicos, porém sua baixa eficiência ótica levou a descoberta de outros materiais como os nitretos (GaN, AlN, InN) e outros III-V como os GaP, AsIN, etc. Temos também os IV-VI (PbSe, PbTe, PbS) de *gap* pequeno e os óxidos (ZnO, MgO, BeO e outros) com *gap* largo. São inúmeros os dispositivos eletrônicos que utilizam materiais semicondutores em sua composição, entre eles, se destacam transistores, diodos emissores de luz, retificadores, moduladores, fotocélulas, microprocessadores, detectores, entre outros.

As características dos semicondutores se devem principalmente aos seus níveis (ou estados) eletrônicos, que agrupados, dão origem ao que se denomina banda de energia. Na temperatura zero absoluto (0 K), a faixa de energia ocupada completamente por elétrons é denominada banda de valência, a faixa de energia onde não há ocupação de elétrons é denominada banda de condução e entre estas bandas existe

ausência de estados eletrônicos, chamadas de regiões proibidas, *gap* ou *bandgap* (GROVE, 1967). No material condutor não existe região proibida, portanto elétrons fluem facilmente da banda de valência para a banda de condução. Já no material isolante, a largura da região proibida é grande, então dificilmente haverá condução de corrente elétrica. A largura da região de *bandgap* para os materiais semicondutores é considerada intermediária, assim, ao se fornecer energia suficiente (que pode ser térmica, elétrica ou química) os elétrons tem condições de deixar a banda de valência e se locomoverem para a banda de condução.

Após a sintetização do grafeno, materiais compostos por uma única camada puderam ser alcançados. A obtenção de uma folha única de BN pode ser feita através de alguns métodos como esfoliação mecânica (NOVOSELOV D. JIANG; GEIM, 2005), irradiação controlada por feixe de elétrons (JIN FANG LIN; IJIMA, 2009) e deposição de vapor químico (CVD) (SHI CHRISTOPH HAMSEN; KONG, 2010). Durante a sintetização desta camada única de BN, vários defeitos (como as vacâncias) e impurezas (de carbono e oxigênio, por exemplo) podem ser observados (PIQUINI P.; SCHMIDT, 2005). Vacâncias e impurezas de carbono têm demonstrado ter fortes efeitos sobre a luminescência de materiais baseados em BN (SCHMIDT T. M.; BAIERLE, 2003). Além disso, devido a semelhança entre as estruturas do BN e do grafeno, dopagens de carbono em fitas, tubos e fios de nitreto de boro durante o crescimento tem atraído grande interesse por parte dos pesquisadores. Portanto um estudo das propriedades destes defeitos em nanoestruturas de nitreto de boro são de fundamental importância para a nanociência. Este trabalho tem por objetivo estudar as propriedades destes nanotubos na presença destes principais defeitos (vacâncias e impurezas), este estudo se fará necessário para um maior compreensão dos resultados que obteremos para os defeitos complexos, que são impurezas de carbono colocadas em sítios de átomos de boro e de átomo de nitrogênio nas proximidades de uma vacância simples.. Deveremos estudar defeitos complexos (vacâncias e impurezas de carbono nas proximidades desta vacância), pois como já foi verificado em outras estruturas de carbono (grafeno e nanotubos de carbono) (ZHOU R. M. FLEMING, 1994; CHARLIER, 2002) estes defeitos complexos podem fazer com que novas propriedades eletrônicas sejam obtidas.

2 METODOLOGIA

2.1 Introdução

O estudo da estrutura microscópica de moléculas e sólidos se baseia na teoria quântica. Essa teoria fundamenta-se em um conjunto de postulados que foram estabelecidos para descrever resultados experimentais que não podiam ser descritos pela física clássica.

O surgimento da mecânica quântica no início do século XX permitiu o estudo de sistemas físicos do ponto de vista atômico. Contudo, seguindo este pensamento, a compreensão e o estudo destes sistemas nem sempre é uma tarefa fácil. No contexto tratado nesta dissertação, o único problema que pode ser resolvido analiticamente é o de átomos de um elétron, sendo que para dois elétrons um procedimento variacional permite que tenhamos uma solução correta do ponto de vista analítico. Porém em física da matéria condensada, os sistemas de interesse são formados por inúmeros elétrons, fazendo-se necessário o uso de aproximações. Neste capítulo serão apresentadas as aproximações utilizadas neste trabalho.

2.2 O problema de muitos corpos

Os trabalhos pioneiros dentro da mecânica quântica foram feitos por Einstein, Planck, Born, Schrödinger, Heisenberg, Dirac e De Broglie. Como exemplo de aplicação desta teoria, temos a explicação para o fenômeno de emissão de elétrons por superfícies metálicas ao serem iluminadas (efeito fotoelétrico) que foi explicado por Einstein ao considerar a luz incidente não como onda, mas como um conjunto de partículas discretas, cada uma com uma energia proporcional à frequência da radiação eletromagnética incidente, como foi anteriormente proposto por Planck. Como ondas poderiam ter comportamento de partículas, De Broglie raciocinou que o elétron, até então considerado como uma partícula, deveria ter também um comportamento ondulatório.

Posteriormente, Schrödinger concluiu que seria possível determinar corretamente a energia em um sistema atômico com a inclusão do comportamento ondulatório proposto por De Broglie para todas as partículas (núcleos e elétrons) que constituem o sistema. Schrödinger propôs que a solução de problemas de mecânica quântica (SCHRÖDINGER, 1926), devem obedecer a seguinte equação:

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Phi(\vec{r}, t). \quad (2.1)$$

Onde \hat{H} é o operador hamiltoniano (soma da energia cinética e energia potencial) do sistema. Equivalente à equação clássica que define a energia total E como sendo uma soma das energias cinética \hat{T} e potencial \hat{V} . A energia potencial em geral não depende do tempo para a maioria dos sistemas físicos, assim podemos escrever $\Phi(\vec{r}, t)$ como produto de duas funções, uma dependente do tempo e outra com dependência espacial, então:

$$\Phi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}) \tau(t). \quad (2.2)$$

Usando o método de separação de variáveis, temos como solução da parte temporal: $\tau(t) = \exp -i \frac{E}{\hbar} t$. E a parte espacial será descrita pela equação de Schrödinger intependente do tempo,

$$H\phi(\vec{R}, \vec{r}) = E\phi(\vec{R}, \vec{r}). \quad (2.3)$$

Onde a função de onda ϕ depende das coordenadas \vec{R} de todos os núcleos e das coordenadas \vec{r} de todos os elétrons que compõem o sistema, e E é a energia total do sistema. Nosso trabalho consiste em resolver o problema quântico que possui $(N + M)$ partículas (N elétrons e M núcleos), onde o hamiltoniano deste sistema será dado por:

$$H = \underbrace{-\sum_i^N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right)}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{M_A}}_{\hat{T}_n} - \underbrace{\sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{en}} + \underbrace{\sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\hat{V}_{nn}}. \quad (2.4)$$

Onde \hat{T}_e é a energia cinética dos elétrons, \hat{T}_n é a energia cinética dos núcleos, o termo \hat{V}_{en} representa o potencial de interação elétron-núcleo, \hat{V}_{ee} o potencial de interação elétron-elétron e o termo \hat{V}_{nn} o potencial de interação núcleo-núcleo. Para um sistema descrito pelo hamiltoniano acima, não existem soluções analíticas por tratar-se de um problema de mais de duas partículas, logo precisamos fazer uso de aproximações.

2.3 Aproximação de Bohr-Oppenheimer

Considerando a equação de Schrödinger para um sistema de muitas partículas (núcleos e elétrons) independente do tempo, a equação a ser resolvida seria a 2.3, onde as coordenadas nucleares e eletrônicas não são independentes, pois temos que uma única função de onda deve descrever tanto o comportamento dos núcleos quanto dos elétrons, onde o hamiltoniano é dado pela equação 2.4.

Uma primeira observação mostra que em uma escala de tempo os núcleos movem-se mais lentamente comparado ao movimento eletrônico, dentro de uma representação clássica podemos dizer que o movimento dos elétrons é muito mais rápido em comparação com partículas mais pesadas (prótons e neutrons). Com estas ideias Born e Oppenheimer (BORN M.; OPPENHEIMER, 1927) propuseram um esquema para separar o movimento eletrônico do nuclear, chamada também de aproximação adiabática, onde elétrons não sofrem transições entre estados estacionários por causa da interação com os núcleos.

Na aproximação de Born-Oppenheimer consideramos que os elétrons se adaptam de forma "instantânea" às posições nucleares, fazendo com que do ponto de vista eletrônico os núcleos podem ser considerados como estando em posições fixas. Portanto teremos que a função de onda fica descrita como:

$$\phi(\vec{R}, \vec{r}) = \Omega(\vec{R})\Psi(\vec{R}, \vec{r}), \quad (2.5)$$

onde $\Psi(\vec{R}, \vec{r})$ é a função de onda da parte eletrônica e $\Omega(\vec{R})$ é a função de onda da parte nuclear, para a parte eletrônica as coordenadas nucleares são apenas parâmetros (posições dos núcleos) e não variáveis.

Teremos que, a parte nuclear obedecerá a seguinte equação:

$$H_n \Omega(\vec{R}) = E_n \Omega(\vec{R}), \quad (2.6)$$

cujo hamiltoniano nuclear H_n é dado por: $H_n = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}) + E_{el}(\vec{R})$, onde podemos perceber que para a descrição do problema nuclear é necessário que conheçamos a energia eletrônica $E_{el}(\vec{R})$, que por sua vez é obtida através da equação 2.7.

$$H_{el} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el} \Psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.7)$$

Neste caso, o hamiltoniano eletrônico H_{el} é dado pela equação:

$$H_{el} = - \sum_i^N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}, \quad (2.8)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética dos elétrons, \hat{T}_e , o segundo termo \hat{V}_{ext} representa a energia potencial de atração núcleo-elétron (\hat{V}_{en}) e o último termo é a energia de interação entre os elétrons \hat{V}_{ee} . Ao compararmos a equação 2.8 com a equação 2.4, temos que o termo de energia cinética dos núcleos é nulo, $\hat{T}_n = 0$ e o potencial de interação núcleo-núcleo constante, ou seja, $\hat{V}_{nn} = cte$. Desta forma, a energia eletrônica passa a atuar como uma energia potencial para o problema nuclear, dado pela equação 2.6. Uma vez resolvido o problema eletrônico, passa-se a resolver o problema nuclear.

O problema nuclear pode ainda ser separado em partes rotacionais, vibracionais e translacionais. Utilizando-se o referencial do centro de massa, o problema resume-se na descrição do movimento do centro de massa e do movimento relativo a este. O movimento relativo terá componentes vibracionais e rotacionais. Escrevendo a função de onda dos termos vibracionais e rotacionais como um produto de um termo radial e dos harmônicos esféricos, a parte rotacional fica completamente determinada. Do tratamento da parte vibracional resultam os modos normais de vibração do sistema.

Com uso da aproximação de Born-Oppenheimer o problema está mais simples que o original, no entanto continua sem uma solução analítica, devido a grande dificuldade presente em solucionar o problema eletrônico. A partir deste ponto uma das possíveis abordagens é usar a aproximação de Hartree-Fock (VIANNA J.D.M.; FAZZIO, 2004), na qual a função de onda é escrita como um determinante dos orbitais de partícula única (determinantes de Slater), ou seja, o problema de N elétrons passa a ser n problemas de um único elétron. O método de Hartree-Fock despreza a correlação entre os elétrons, portanto, correções ao método de Hartree-Fock (também chamados pós Hartree-Fock) foram propostos, porém, costumam ser custosos computacionalmente, pois o tempo de cálculo cresce com M^4 , onde M é o número de funções atômicas na base.

2.4 Método Hartree-Fock

Partindo da aproximação de Born-Oppenheimer, onde consideramos para fins de cálculo apenas a parte eletrônica, temos que a energia eletrônica é dada por:

$$E_e = \langle \phi | \hat{H}_{el} | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{T}_e | \phi \rangle + \langle \phi | \hat{V}_{ext} | \phi \rangle + \langle \phi | \hat{U}_{ee} | \phi \rangle, \quad (2.9)$$

onde \hat{U}_{ee} é o termo para duas partículas, que é definido como:

$$\hat{U}_{ee} = \langle \phi | \hat{U}_{ee} | \phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=1}^N \langle \phi | \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | \phi \rangle.$$

Na mecânica quântica consideramos a função $g(\vec{r}, \vec{r}')$ como sendo a probabilidade de encontrarmos uma partícula em \vec{r} existindo outra partícula em \vec{r}' , onde devemos ter:

$$\begin{cases} g(\vec{r}, \vec{r}') \rightarrow 0 & , \text{ se } \vec{r} = \vec{r}' \\ g(\vec{r}, \vec{r}') \rightarrow 1 & , \text{ se } \vec{r} \text{ afastado de } \vec{r}' \end{cases}$$

Com isso o termo de duas partículas pode ser escrito como:

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') [g(\vec{r}, \vec{r}') - 1] d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (2.10)$$

O método de Hartree-Fock, em estrutura eletrônica, busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons num átomo, numa molécula ou em um sólido considerando apenas um determinante de Slater (SLATER, 1929). Slater mostrou que a aproximação de Hartree, proposta em 1928, que ignora a correlação eletrônica bem como o princípio de exclusão de Pauli, é equivalente a considerarmos que Φ_H é o produto direto das funções de onda de uma partícula (individual) ϕ_i , ou seja:

$$\Phi_H = \frac{1}{\sqrt{N!}} \prod_{i=1}^N \phi(i). \quad (2.11)$$

Na teoria de Hartree-Fock os efeitos de troca (*exchange*) são explicitamente obtidos, porém ignora por completo os termos de correlação eletrônica. Originalmente a teoria de Hartree-Fock surgiu fazendo uma correção para os orbitais de Hartree, ou seja, a função de onda total não é um produto direto de orbitais moleculares (OM) e sim um produto antissimétrico. Na teoria de Hartree-Fock usamos um

determinante de Slater para descrever a função de onda de N partículas, dada pela expressão abaixo:

$$\Phi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (2.12)$$

onde os φ_i representam os orbitais moleculares e os índices entre parênteses representam os elétrons com coordenadas \vec{x}_i , onde para o caso de dois elétrons teremos a seguinte função de onda:

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)]. \quad (2.13)$$

A contribuição de energia de um elétron é dada por:

$$E^{(1)} = \iint \Phi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2) [\hat{h}_1(1) + \hat{h}_1(2)] \Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2. \quad (2.14)$$

Esta construção pode ser facilmente generalizada para um sistema de N elétrons, onde somente os termos de energia de um elétron permanecem, são aqueles em que φ_i^* e φ_i estão associados com o mesmo elétron, e isto vale para $i = 1, 2, \dots, N$. Em resumo, a contribuição de um elétron para a energia será:

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(1) \hat{h}_i(1) \varphi_i(1) d\vec{x}_i = \sum_{i=1}^N E_{ii}. \quad (2.15)$$

A mesma análise é feita para a contribuição do termo de energia de dois elétrons, onde a generalização para um sistema de N elétrons, requer a consideração de todos os possíveis pares de elétrons, portanto:

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.16)$$

onde J_{ij} são as integrais de Coulomb do método de Hartree, dadas por:

$$J_{ij} = \iint \varphi_1^*(i)\varphi_2^*(j)\hat{v}_2(i,j)\varphi_1(i)\varphi_2(j)d\vec{x}_i d\vec{x}_j, \quad (2.17)$$

e K_{ij} são as integrais do termo de troca (*exchange*), expressas por:

$$K_{ij} = \iint \varphi_1^*(i)\varphi_2^*(j)\hat{v}_2(i,j)\varphi_1(j)\varphi_2(i)d\vec{x}_i d\vec{x}_j, \quad (2.18)$$

sendo

$$\hat{v}_2 = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.$$

Na expressão 2.16 o fator 1/2 foi incluído para compensar a contagem dupla na soma dupla, exatamente como no caso de potencias clássicas de dois corpos. Portanto podemos definir a energia de Hartree-Fock como sendo:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N E_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}, \quad (2.19)$$

onde a interação inter-nuclear V_{nn} é incluída pra manter a coerência com as expressões presentes em livros de química computacional. Para obtermos o conjunto de orbitais moleculares que fornecem um mínimo para a energia em 2.19, devemos fazer variações em φ_i de maneira que $\delta E = 0$. Porém, junto usamos a condição que os φ_i devem estar normalizados de maneira que o número de partículas seja constante. Ao fazermos, usamos a técnica dos multiplicadores de Lagrange, com isso chegamos a um conjunto de equações da forma:

$$\hat{\mathfrak{F}}\varphi_i(\vec{x}) = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij}\varphi_j(\vec{x}), \quad (2.20)$$

onde $\hat{\mathfrak{F}}$ é o operador de Fock e λ_{ij} são os multiplicadores de Lagrange.

A interpretação física para os multiplicadores de Lagrange foi mais tarde dada por Koopmans e corresponde a energia de ionização de um elétron de um particular orbital molecular (desprezando a energia de relaxação). Com isso as equações de Hartree-Fock são mais comumente escritas na forma:

$$\hat{\mathfrak{F}}\varphi_i(\vec{x}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{x}).$$

De acordo com Slater a função de onda de N elétrons pode ser escrita na

forma de um determinante como em 2.12, onde os φ_i são os chamados orbitais moleculares, ou seja, são funções de onda de um elétron. Ao fazermos a aproximação de campo médio, estaremos ignorando os efeitos de correlação, onde as interações eletrônicas perdem suas características e são tratadas por uma interação média auto-consistente, ou seja, um cálculo SCF (*Self Consistent Field*). Considerando a energia de Hartree-Fock expressa em 2.19 e a energia total do sistema, teremos que a energia de correlação será dada por: $E_c = E_{tot} - E_{HF}$. Entre os vários métodos utilizados para obtenção da energia de correlação, encontra-se o método de Interação de Configurações (*Configuration Interaction - CI*).

2.4.1 Método Interação de Configurações

A técnica de Interação de Configurações consiste em construir o auto-estado do operador hamiltoniano de um sistema de N elétrons, através de uma combinação linear de determinantes de Slater. Os determinantes deste conjunto de N funções de base consideram como referência o estado fundamental de Hartree-Fock que obedecem a equação $\hat{\mathcal{H}}\varphi = \varepsilon_i\varphi$, e as demais excitações possíveis. Com isso a verdadeira função de onda pode ser escrita através da configuração de referência (mais baixa energia) e de excitações eletrônicas (simples, duplas, triplas, etc.). Portanto a função de estado CI exata é definida por:

$$|\Phi\rangle = C_0 |\varphi^0\rangle + C_s |\varphi^s\rangle + C_d |\varphi^d\rangle + C_t |\varphi^t\rangle + \dots \quad (2.21)$$

Se considerarmos então todas as configurações possíveis, teremos o chamado *full CI*, no entanto, para sistemas poliatômicos isto é impraticável devido ao grande número de funções de onda determinantis envolvidas o que causa uma demanda computacional impraticável. Na teoria de CI a matriz a ser diagonalizada é do tipo: $\overline{HA} = \overline{EA}$, onde A é a matriz coluna formada pelos coeficientes da equação 2.21 e H representa o operador hamiltoniano cujos elementos de matriz são dados por:

$$H^{s,d,t,\dots} = \langle \Phi^{s,d,\dots} | \hat{H} | \Phi^{s,d,\dots} \rangle. \quad (2.22)$$

Para obtenção dos autovalores, diagonalizamos a matriz CI. O autovalor mais baixo corresponderá a energia corrigida para o estado fundamental e a diferença entre esse autovalor e a energia de Hartree-Fock será a correção de correlação. Em

particular, a energia da primeira transição do estado fundamental para um estado excitado (com força não nula) poderá ser interpretada como o *gap* do material. As energias de transição podem ser obtidas por:

$$E_{trans} = E_{exc} - E_0, \quad (2.23)$$

onde E_{exc} é a energia do estado excitado e E_0 a energia do estado fundamental obtidas da diagonalização da matriz CI.

Para cálculos de transições óticas o acoplamento é inversamente proporcional à diferença de energia entre estado fundamental e excitado, no caso de excitações múltiplas, essa dependência é multiplicativa. Além disso, os sistemas apresentam um *gap* de energia entre estados ocupados e virtuais, em geral mais de dez vezes maior que o espaçamento entre os estados ocupados mais altos. Sendo possível trabalhar apenas com excitações simples, pois as excitações duplas terão muito pouca influência sobre o espectro ótico nas energias de interesse.

Os métodos semi-empíricos de química quântica buscam melhorar o método Hartree-Fock original introduzindo parâmetros, originando uma metodologia semi-empírica que diminui os custos computacionais e fornece resultados satisfatórios. Outro caminho é utilizar a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que tem sido vastamente utilizada no tratamento de primeiros princípios de sistemas moleculares e cristalinos. Neste trabalho faremos uso desta aproximação, pois temos um sistema composto de N elétrons, sem considerarmos o *spin*, ou seja, temos uma equação de $3N$ variáveis para ser resolvida, e com o uso da DFT veremos que podemos obter uma equação com apenas três variáveis para o nosso sistema.

2.5 Teoria do Funcional da Densidade

Para um sistema de muitos elétrons, podemos com um certo grau de aproximação, transformá-lo num problema tratável. Os primeiros trabalhos a tratar a densidade eletrônica como objeto fundamental e não mais a função de onda foram feitos independentemente por Thomas (THOMAS, 1927) e Fermi (FERMI, 1927). Somente quatro décadas depois, em 1964, para obter uma solução exata do problema de muitos corpos, Hohenberg e Kohn (HOHENBERG K. KOHN, 1964) apresentaram a Teoria do Funcional da Densidade. Por este e outros trabalhos Walter Kohn foi agraciado em 1998 com o prêmio Nobel em Química. Esta teoria está fundamentada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn (KOHANOFF J.; GIDOPOULOS,

2003):

- i) O potencial externo é unívocamente determinado pela densidade eletrônica, a menos de uma constante aditiva.
- ii) A energia total do sistema, $E_t(\rho)$, tem seu valor mínimo para a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$. Portanto, para qualquer densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, teremos $E[\rho(\vec{r})] > E[\rho_0(\vec{r})]$. Da mesma forma, qualquer outro observável físico pode ser escrito com um funcional de $\rho_0(\vec{r})$, ou seja, se conhecermos a densidade eletrônica do estado fundamental teremos as principais informações sobre o sistema.

De acordo com estes dois teoremas não existem dois potenciais diferentes gerados pela mesma densidade eletrônica que levem a mesma energia para o estado fundamental. O segundo teorema nos diz que a energia do estado fundamental será mínima para uma densidade correta. Se:

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle. \quad (2.24)$$

Então, $E[\rho]$ será mínima e igual a energia do estado fundamental se $\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$. A equação 2.24 mostra que a energia é um funcional de $\rho(\vec{r})$, cujo valor é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental. Na equação 2.24 temos que \hat{T} é a energia cinética dos elétrons, \hat{U} a repulsão entre os elétrons e \hat{V} o potencial externo que atua sobre os elétrons (atração dos núcleos). Podemos também reescrever a equação 2.24 como:

$$E[\rho] = F[\rho] + \hat{V}[\rho]. \quad (2.25)$$

Onde $F[\rho]$ é o funcional universal, válido para qualquer sistema coulombiano, e $\hat{V}[\rho]$ é o funcional de energia associado ao potencial externo. O modo de empregar esta teoria em cálculos de estrutura eletrônica foi apresentado em 1965 por Kohn e Sham (KOHN W.; SHAM, 1965).

2.5.1 Equações de Kohn e Sham

Kohn e Sham propuseram a separação do funcional universal $F[\rho]$ da parte coulombiana, ficando então o funcional $F[\rho]$ como:

$$F[\rho] = \hat{V}_H[\rho] + \hat{T}_0[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.26)$$

Onde, $\hat{V}_H[\rho]$ é a energia associada ao potencial coulombiano, conhecido como termo de Hartree, $\hat{T}_0[\rho]$ é a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes e $E_{xc}[\rho]$ é o termo de troca e correlação eletrônica para um sistema de elétrons interagentes. Substituindo a equação 2.26 na equação 2.25, ficamos com o funcional da energia total dado por:

$$E[\rho] = \hat{V}_H[\rho] + \hat{T}_0[\rho] + \hat{V}[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.27)$$

A $E[\rho]$ dada pela equação 2.27 pode ser minimizada através do princípio variacional, considerando ainda como vínculo o fato que o número de elétrons é fixo, ou seja, $\int \rho(\vec{r}) d^3r = N$. Com isso o funcional a ser minimizado é:

$$\delta (E[\rho] - \epsilon N) = 0, \quad (2.28)$$

onde ϵ é um multiplicador de Lagrange. Aplicando então o teorema variacional na equação 2.27, temos:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = v_H[\rho] + v(\vec{r}) + v_{xc}[\rho] + \frac{\delta \hat{T}_0}{\delta \rho}. \quad (2.29)$$

Lembrando que:

$$\hat{T}_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r,$$

e que a densidade eletrônica é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.30)$$

ficamos com:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = v_{KS}[\rho] - \frac{1}{2} \nabla^2. \quad (2.31)$$

Onde $v_{KS} = v_H[\rho] + v(\vec{r}) + v_{xc}[\rho]$ é o potencial de Kohn-Sham.

Este processo de minimização leva às equações de Kohn-Sham, dada por:

$$h_{KS}\psi_i(\vec{r}) = \left(v_{KS}[\rho] - \frac{1}{2}\nabla^2 \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}). \quad (2.32)$$

As funções $\psi_i(\vec{r})$ são os orbitais de Kohn-Sham, os autovalores de Kohn-Sham correspondem às auto-energias para os estados de partícula única que são muitas vezes chamados de orbitais moleculares.

Agora para determinar $\rho_0(\vec{r})$ é necessário o conhecimento da função de onda $\psi_i(\vec{r})$, ou seja, temos que resolver as equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente (SCF - *Self Consistent Field*), onde escolhemos um valor inicial para a densidade $\rho(\vec{r})$, escrevemos o potencial de Kohn-Sham para esta densidade e resolvemos a equação 2.28, obtendo os orbitais de Kohn-Sham $\psi_i(\vec{r})$. Tendo o conhecimento destes orbitais, escrevemos uma nova densidade eletrônica: $\rho'(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r})$, se esta nova densidade for igual (segundo um critério de convergência pré-estabelecido) à densidade inicial escolhida, o problema está solucionado, caso contrário o processo é reiniciado, escrevendo uma nova densidade que é uma combinação entre a densidade de entrada e saída, ou seja, $\rho_{N+1} = (1 + \delta)\rho_N + \delta\rho_{N-2}$, onde δ é o critério de mistura. Este processo deve continuar até que a convergência seja atingida.

Obtida então a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, o problema de um sistema de elétrons interagentes que se movem em um campo de núcleos fixos está resolvido, desde que conheçamos a forma exata para o funcional de troca e correlação $v_{xc}[\rho]$. Entretanto, na prática não conhecemos a forma exata deste termo, de modo que para resolver o problema teremos que aproximar $v_{xc}[\rho]$.

2.5.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

Não existe uma forma explícita para o termo $v_{xc}[\rho]$, existem apenas aproximações, a primeira delas é a da densidade local, a LDA - *Local Density Approximation* (CEPERLEY D. M.; ALDER, 1980) que substitui a densidade em um ponto por uma densidade calculada para elétrons não interagentes do sistema em estudo e a densidade é aquela obtida pela soma sobre diversos pontos. Nesta aproximação o termo de troca e correlação é dado pela seguinte expressão:

$$v_{xc}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho]\rho(\vec{r})d^3r, \quad (2.33)$$

onde $\epsilon_{xc}[\rho]$ é a forma do potencial de troca e correlação para um gás de elétrons não interagentes.

Outra aproximação, e que foi utilizada neste trabalho, é a GGA - *Generalized Gradient Approximation*, que leva em conta como a densidade de carga está variando em torno de um certo local, pois considera também o gradiente da densidade. Esta aproximação foi a escolhida em nosso trabalho pois descreve melhor a parte energética e a parte eletrônica quando comparada com a LDA. Na GGA o termo $v_{xc}[\rho]$ é dado pela equação:

$$v_{xc}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho, \vec{\nabla}\rho] d^3r. \quad (2.34)$$

Dentro das variações existentes para a GGA, escolhemos aquela parametrizada por Perdew-Burke-Ernzerhof (PERDEW J.P.; BURKE, 1996), conhecida como GGA-PBE. Os autores propuseram um funcional de troca e correlação com parâmetros não empíricos, o que faz com que a DFT possa ser considerada um método *ab initio* ou de primeiros princípios.

Embora a teoria do funcional da densidade seja muito útil, teremos uma demanda computacional muito grande se considerarmos no cálculo todos os elétrons que compõem o sistema. Para reduzir este custo computacional fazemos o uso de pseudopotenciais.

2.5.3 Pseudopotenciais

Sabemos que apenas elétrons da camada de valência é que participam das ligações químicas, ficando os elétrons das camadas mais internas praticamente estáticos, estes elétrons somados aos núcleos formam o que denominamos de caroço. Esta ideia é a base da aproximação dos pseudopotenciais.

Há na literatura vários métodos para se construir o pseudopotencial (VIANNA J.D.M.; FAZZIO, 2004). Podemos dividi-los em dois grandes grupos:

- i) Pseudopotenciais empíricos: envolvem sempre um conjunto de parâmetros ajustáveis, os quais são capazes de reproduzir algum conjunto de dados experimentais.
- ii) Pseudopotencial *ab initio*: é construído de maneira que se obtenha a solução da equação de Schrödinger (ou do tipo Dirac) para o caso atômico.

Para o primeiro grupo, podemos citar dois exemplos que no passado tiveram

sucesso, particularmente para descrever sistemas metálicos, como o Pseudopotencial de Ashcroft (local) (ASHCROFT, 1963) e o Pseudopotencial de Heine-Abarenkov (não local) (HEINE; ABARENKOV, 1965).

O segundo grupo de pseudopotenciais é o mais utilizado atualmente. Dentro destes destacam-se os chamados pseudopotenciais de norma conservada. Esta nomenclatura é devido ao fato que dentro de um raio de corte r_c , que define o tamanho do caroço atômico, as pseudofunções de onda, $\Psi_{ps}(r)$ diferem das funções de onda de todos os elétrons $\Psi(r)$. Porém, a partir deste raio de corte essas duas funções de onda obtidas com todos os elétrons ou apenas com os elétrons de valência, ficam iguais. Podemos dizer então que:

$$\int_0^{r_c} \Psi_{ps}^*(r)\Psi_{ps}(r)dr = \int_0^{r_c} \Psi^*(r)\Psi(r)dr. \quad (2.35)$$

Como exemplo deste tipo de pseudopotencial temos os desenvolvidos por Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) (BACHELET G.B.; HAMANN, 1982) e Troullier-Martins (TM) (TROULLIER N.; MARTINS, 1991). A construção desses pseudopotenciais foi proposta por Zunger e Cohen (ZUNGER A.; COHEN, 1978). Um pseudopotencial é construído de forma que seja suave e continue reproduzindo o potencial coulombiano real a partir do raio de corte, e similarmente as pseudofunções de onda devem ser suaves e sem nós na região próxima ao núcleo e devem coincidir com as funções de onda reais, além do raio de corte. A figura 2.1 ilustra esquematicamente uma pseudofunção de onda (pseudopotencial) e a correspondente função de onda real (potencial real).

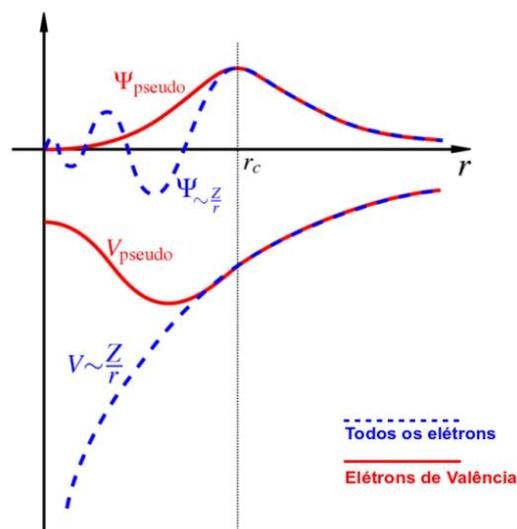


Figura 2.1: Comparação entre a pseudofunção de onda e a função de onda real (BARBOSA, 2011).

Para obter os pseudopotenciais de norma conservada devemos considerar

que:

- i) As autofunções relativas à "solução exata" e as autofunções obtidas com o pseudopotencial devem ser iguais para $r > r_c$,

$$\Psi_{ps}(r) = \Psi(r).$$

- ii) A carga contida dentro do r_c , para as funções de onda $\Psi_{ps}(r)$ e $\Psi(r)$ são iguais,

$$\int_0^{r_c} |\Psi_{ps}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |\Psi(r)|^2 r^2 dr.$$

- iii) Os autovalores obtidos para os estados de valência atômicos utilizando a função de onda de todos os elétrons devem ser por construção idênticos aos autovalores obtidos com pseudopotenciais, ou seja:

$$\epsilon_i^{ps} = \epsilon_i$$

- iv) A derivada logarítmica da função de onda e da pseudofunção e as suas primeiras derivadas da energia devem convergir para $r > r_c$.

Assim, com as condições acima descritas, pode-se elaborar pseudopotenciais de norma conservada, que serão os utilizados neste trabalho.

Para descrever nosso sistema, necessitamos também determinar um conjunto de base por átomo. As funções base mais conhecidas são as ondas planas e os orbitais tipo gaussianos. Em nosso trabalho optamos por utilizar uma base localizada através do método de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO - *Linear Combination of Atomic Orbital*), com duas funções gaussianas para cada um dos orbitais s e p dos átomos, chamada de base dupla zeta (DZ). Usamos orbitais polarizados para incluir a flexibilidade angular, partindo da polarização de um pseudo-orbital atômico de valência ϕ_{ij} , tal que não haja outro pseudo-orbital de valência com momento angular $i + 1$, onde somamos este orbital polarizado a base DZ formando a base DZP, ou seja, uma base dupla zeta adicionada de funções de polarização.

2.5.4 Pontos especiais

As equações de Kohn-Sham permitem obter, na prática, a solução do problema de muitos elétrons. Para isso, no entanto, é necessário expandir os orbitais de Kohn-Sham em uma determinada base conhecida e trabalhar com seus coeficientes.

Supondo um sistema periódico, por exemplo um sólido cristalino, no qual se define uma célula unitária que se repete periodicamente no espaço. De acordo com o Teorema de Bloch (ASHCROFT N. W.; MERMIN, 1976), as funções de onda que são autoestados do hamiltoniano deste sistema têm a forma:

$$\varphi_{i\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} g_{i\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.36)$$

onde as funções $g_{i\vec{k}}$ possuem a periodicidade translacional da rede: $g_{i\vec{k}}(\vec{r}) = g_{i\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$, \vec{R} é um vetor de translação da rede cristalina.

Os vetores \vec{k} pertencem ao espaço recíproco e definem pontos na zona de Brillouin (BZ). A utilização de condições periódicas de contorno e, portanto, do teorema do Bloch, transforma o problema de se determinar um número infinito de funções de onda num problema de determinação de um número finito de funções de onda para um número infinito de pontos \vec{k} . Assim, é conveniente identificar cada orbital cristalino com um índice \vec{k} e um índice i para representar o número de estados, para cada \vec{k} , na primeira zona de Brillouin.

Os pontos \vec{k} usados para fazer a amostragem da zona de Brillouin no espaço recíproco tem uma grande influência nos resultados obtidos e, por isso, os pontos usados na amostragem devem ser escolhidos cuidadosamente. O método utilizado neste trabalho para gerar os pontos \vec{k} é o de Monkhorst-Pack (MP) (MONKHORST; PACK, 1976).

Para a solução das equações de Khon-Sham dentro do método auto-consistente, teríamos que conhecer todas as funções dos estados ocupados do sistema. Na prática para um sólido, a soma sobre todos os estados ocupados pode ser substituída por uma integral sobre os pontos \vec{k} da primeira zona de Brillouin, mas mesmo assim, este se torna um procedimento inviável pois cada ponto \vec{k} gera uma matriz a ser diagonalizada.

Fazendo a substituição da soma pela integral, a densidade eletrônica, descrita pela equação 2.30 passa a ser dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 = 2 \sum_n \int_{ZB} |\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})|^2, \quad (2.37)$$

onde o somatório se dá sobre todos os estados ocupados e a integral deve ser calculada sobre infinitos pontos \vec{k} na zona de Brillouin. O fator 2 é a degenerescência de *spin*.

O procedimento de Monkhorst-Pack consiste em aproximar esta integral por uma soma em um número relativamente pequeno de pontos \vec{k} , os chamados pontos

especiais, na zona de Brillouin. No método de Monkhorst-Pack, a determinação dos pontos especiais na zona de Brillouin é feito através de uma sequência x de números definidos por:

$$u_r = \frac{(2r - q - 1)}{2q}; \text{ com } r=1,2,3,\dots,q. \quad (2.38)$$

Estes números definem um conjunto de q^3 pontos \vec{k} como:

$$\vec{k}_{prs} = u_p \vec{b}_1 + u_r \vec{b}_2 + u_s \vec{b}_3, \quad (2.39)$$

onde \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 são os vetores da rede recíproca. Note que q será um fator de truncamento da soma em 2.38. Quanto maior q , maior será o número de pontos usados.

Todos os \vec{k}_{prs} que estão dentro da zona de Brillouin formam um conjunto de pontos gerados denominado *grid* onde cada ponto possui um peso igual a 1. Se pontos deste *grid* estiverem fora da primeira zona, pontos especiais equivalentes dentro dela são escolhidos. Caso algum desses pontos seja igual a algum outro ponto já escolhido, este passa a ter um peso maior do que 1. Os pontos são normalizados pelo fator $1/q^3$, garantindo que:

$$\sum_i \omega_i = 1,$$

onde ω_i é o peso de cada ponto especial.

Com as simplificações discutidas acima, a densidade eletrônica passa a ser dada por:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_n \sum_{\vec{k}}^{sp} \omega_{i\vec{k}} |\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})|^2, \quad (2.40)$$

onde o primeiro somatório é feito sobre o número n de estados para cada \vec{k} e o segundo somatório considera todos os pontos \vec{k} ditos pontos especiais (SP).

2.6 Propriedades eletrônicas

As propriedades eletrônicas descrevem, entre outras coisas, se o material é metálico, isolante ou um semicondutor. No caso de um semicondutor é sempre interessante analisarmos o tamanho do *gap*¹ de energia. Para o caso de um sólido, os níveis eletrônicos formam bandas de energia, onde o *gap* de energia será a diferença energética entre as bandas de condução e de valência.

Um sistema é caracterizado como metálico ou condutor quando suas bandas de condução e de valência se sobrepõem, fazendo com que o *gap* de energia seja zero. Para um sistema isolante a diferença de energia entre as bandas é, segundo resultados teóricos (MOURA, 2010), superior a 5 eV, já para materiais semicondutores o *gap* de energia deverá ser um valor entre 0,1 eV e 5 eV, a figura 2.2 ilustra esta caracterização dos materiais através de sua estrutura de bandas.

Contudo, esta característica dos semicondutores é muito fraca para diferenciarmos um semicondutor de um sistema metálico ou isolante. A principal característica de um semicondutor que difere dos demais materiais (metais e/ou isolantes) está no fato que a densidade de portadores (elétrons e buracos) possui uma forte e diferenciada dependência com a temperatura e outros fatores externos (potencial, dopagens, etc.)

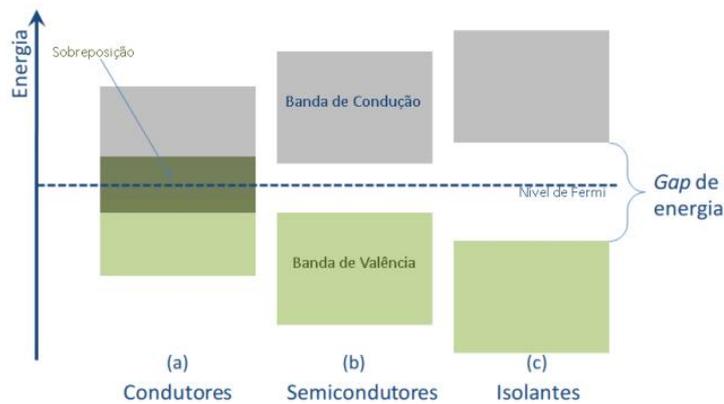


Figura 2.2: Ilustração das bandas de materiais (a) metálicos, (b) semicondutores e (c) isolantes.

O nível de Fermi (E_F) presente na ilustração 2.2 corresponde ao estado mais alto preenchido na banda de energia. Onde o grau de preenchimento de determinado nível de energia é indicado pela função de Fermi, $f(E)$, esta função representa a probabilidade de um nível de energia, E , ser ocupado por um elétron, ou seja,

$$f(E) = \frac{\mu_e}{e^{(E-E_F)/kT} + 1},$$

¹ *Gap*: corresponde à diferença de energia entre o último estado eletrônico ocupado e o primeiro estado eletrônico vazio

onde, k é a constante de Boltzmann², e T é a temperatura absoluta e μ_e é o potencial químico eletrônico que em $T = 0$ é igual a energia de Fermi (E_F).

Outras propriedades eletrônicas interessantes (massa efetiva, mobilidade, etc.) estão associadas com a curvatura das bandas próximo ao topo da banda de valência (ocupado) e o fundo da banda de condução (vazio). Para a obtenção das propriedades eletrônicas de nosso sistema de interesse, necessitamos de um código computacional confiável para realização das simulações, onde optamos pelo SIESTA.

2.6.1 Código Computacional SIESTA

Para implementarmos a teoria e realizarmos os cálculos computacionais baseados na fundamentação teórica discutida neste capítulo, foi usado um código computacional chamado SIESTA (*Spanish Initiative fo Eletronic Simulations with Thousand of Atoms*) (SOLER, 2002), obtendo assim as estabilidades (geometria e energias) bem como as propriedades eletrônicas dos sistemas em estudo. O SIESTA é projetado para fornecer tanto funções de ondas de elétrons como também as densidades eletrônicas de carga. É também um código computacional aberto e sua linguagem de implementação é o FORTRAN 90 com alocação dinâmica de memória, podendo ser implementado tanto em série quanto em paralelo.

Trata-se de um código *ab initio* baseado na DFT que utiliza bases localizadas construídas como combinação linear de orbitais atômicos (LCAO). O código SIESTA utiliza os funcionais de troca e correlação (LDA, GGA e híbridos), resolve as equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente, usando pseudopotenciais de norma conservada para modelar as interações elétron-carço. As funções base utilizadas são descritas numericamente, ou seja, orbitais atômicos numéricos (*NAO - Numerical Atomic Orbital*), que possuem alcance finito, sendo assim, para o alcance das funções base usa-se um parâmetro denominado *energy shift*, que irá fazer com que o alcance das funções base sejam truncadas, mas levando em conta que os autovalores atômicos não difiram do cálculo sem o truncamento por mais que o critério de deslocamento de energia (*energy shift*), neste trabalho utilizamos um *energy shift* de 0,1 eV.

Para o cálculo dos elementos de matriz de Kohn-Sham o SIESTA usa procedimento de cálculo das integrais no espaço real diminuindo a demanda computacional. Para construir a malha (*mesh*) para integração numérica usa-se um equivalente de ondas planas, que no SIESTA é chamado de *Mesh Cutoff*, que em nosso caso foi de 100 Ry.

²Valor da constante de Boltzmann: $k = 1,38 \times 10^{-23} J/K$

A DFT é uma ferramenta extremamente poderosa e robusta para o estudo de cristais e moléculas e o código SIESTA representa uma maneira muito confiável de se realizar investigações em sistemas com muitas partículas a um custo computacional acessível.

Isto ocorre em grande parte porque o programa utiliza pseudopotenciais de norma conservada que eliminam dos cálculos os elétrons de caroço e na região de caroço a função de onda é substituída por uma função suavizada sem nós, fazendo com que as funções que descrevem os elétrons de valência assumam a mesma forma que a função de onda obtida de um cálculo que envolva todos os elétrons. Os pseudopotenciais são transformados em semi-locais (uma parte local e outra não local) segundo o procedimento proposto por Kleinman e Bylander (KLEINMAN; BYLANDER, 1982) o que diminui a demanda computacional sem que ocorra uma perda na eficiência dos cálculos. Com o programa também podemos realizar correções de caroço (*core-correction*) para o pseudopotencial. As funções de onda de valência são expandidas em uma base flexível de orbitais atômicos levemente excitados (LCAO). O problema de encontrar as autofunções do hamiltoniano de Kohn-Sham torna-se semelhante ao método *tight-binding*³.

As equações de Kohn-Sham que são do tipo da expressão de Schrödinger, porém com o hamiltoniano de Kohn-Sham no lugar do verdadeiro hamiltoniano, podem ser resolvidas de maneira autoconsistente. Ou seja, resolvem-se equações do tipo:

$$H_{KS}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i, \quad (2.41)$$

onde o hamiltoniano de Kohn-Sham é gerado a partir de uma densidade eletrônica inicial convenientemente escolhida. Resolvendo as equações, para esta densidade de partida, são obtidas as autofunções ψ_i e os autovalores ε_i . Uma nova densidade eletrônica é obtida das autofunções, através do somatório sobre os estados ocupados. Com esta nova densidade eletrônica é gerado um novo hamiltoniano de Kohn-Sham e com este são obtidas novas autofunções. Com estas autofunções uma nova densidade eletrônica é gerada o que irá produzir um novo hamiltoniano. Este processo auto-consistente pode ser repetido quantas vezes forem necessárias até que a convergência requerida na densidade eletrônica seja atingida. Na metodologia utilizada pelo SIESTA a equação de Kohn-Sham com a aproximação do pseudopotencial não local é escrita como:

³O método *tight-binding* (aproximação de ligações fortes) consiste em descrever a função de onda total como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), onde: $\Psi(\vec{r}) = \sum_{i\alpha} c_{i\alpha}\varphi_{i\alpha}(\vec{R})$.

$$H_{KS} = \frac{p^2}{2m} + \sum_j [V_j^{loc}(\vec{r}) + V_j^{nl}] + V^H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}), \quad (2.42)$$

onde j é o índice dos átomos, $V_H(\vec{r})$ é o potencial de Hartree e $V_{xc}(\vec{r})$ é o potencial de troca e correlação.

A parte não-local do pseudopotencial, V_j^{nl} , quando transformada pelos projetores de Kleinman-Bylander (ϕ_{jlm}^{kb}), é escrita como:

$$V_{kb} = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=1}^{N^{kb}} |\phi_{jlm}^{kb}\rangle \vartheta_{ln}^{kb} \langle \phi_{jlm}^{kb}|. \quad (2.43)$$

A densidade eletrônica dos átomos neutros $\rho^{atom}(\vec{r})$ é escrita como sendo o somatório, sobre todos os átomos, das densidades eletrônicas dos átomos isolados $\rho_j^{atom}(\vec{r} - \vec{r}_j)$ com a valência preenchida corretamente:

$$\rho^{atom}(\vec{r}) = \sum_j \rho_j^{atom}(\vec{r} - \vec{r}_j). \quad (2.44)$$

A densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, obtida das autofunções do hamiltoniano de Kohn-Sham, pode ser escrita como a soma $\rho(\vec{r}) = \rho^{atom}(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r})$. Com a densidade descrita desta forma, podemos decompor o termo de Hartree em dois, onde o primeiro termo V_{atom}^H é criado pela $\rho^{atom}(\vec{r})$ e o segundo termo $\delta V^H(\vec{r})$ é criado pela densidade $\delta\rho(\vec{r})$ (que é a diferença entre a densidade eletrônica autoconsistente $\rho(\vec{r})$ e a soma das densidades atômicas da equação 2.44). O potencial local $V_j^{loc}(\vec{r})$ é um termo de longo alcance enquanto o potencial não local V_j^{nl} é um termo de curto alcance. Quando o potencial V_{atom}^H é adicionado ao potencial local $V_j^{loc}(\vec{r})$, o resultado é um potencial de curto alcance chamado de potencial do átomo neutro: $V_j^{na}(\vec{r})$.

A atração exercida pelo caroço, representada pelo potencial local, é cancelada pela repulsão coulombiana da densidade eletrônica de valência dos átomos neutros para um raio maior que o raio de corte (r_c). Substituindo o termo de Hartree pela soma dos dois termos e $V_j^{loc}(\vec{r}) + V_{atom}^H$ por $V_j^{na}(\vec{r})$ na equação 2.45, obtemos o hamiltoniano de Kohn-Sham como:

$$H_{KS} = \frac{p^2}{2m} + \sum_j V_j^{nl} + \sum_j V_j^{na}(\vec{r}) + \delta V^H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}), \quad (2.45)$$

que é utilizado no código SIESTA para resolver o sistema de interesse.

Deve-se notar que o H_{KS} é diferente para cada ponto \vec{k} do espaço recíproco contido na primeira zona de Brillouin. Assim, a princípio temos um número grande de equações que devem ser resolvidas para obtermos a média das funções periódicas dentro da primeira BZ que são os chamados pontos especiais. Para encontrarmos estes pontos especiais o SIESTA usa os procedimentos de Monkhorst-Pack que foi descrito na seção 2.5.4.

Para testarmos nossa metodologia, realizamos alguns cálculos para as propriedades de um nanotubo de carbono, pois a vasta quantidade de estudos existentes na literatura para esta estrutura forneceu aos nossos cálculos a confiabilidade necessária. Esta análise está descrita no apêndice A.

3 RESULTADOS

Após a discussão da metodologia utilizada para desenvolver este trabalho, neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos das propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos de BN na presença de defeitos do tipo vacâncias e impureza de carbono. Em nossos cálculos, utilizamos o método da supercélula, onde um sistema com um número muito grande de constituintes pode ser dividido em várias células unitárias compostas por um número finito (relativamente pequeno) de átomos em cada uma. Na prática, resolvemos o problema para uma célula unitária, considerando que esta se propaga infinitamente, formando o cristal. O tamanho da supercélula deve assegurar que os defeitos são isolados uns dos outros, evitando interação do tipo defeito-defeito. Para a realização dos cálculos, utilizamos um nanotubo de nitreto de boro da forma *zigzag* que segundo a literatura apresenta resultados quanto a estabilidade e propriedades eletrônicas muito similares ao nanotubo da forma *armchair* (FERREIRA, 2010). Assim, a quiralidade não é um fator relevante no estudo das propriedades quando defeitos estiverem presentes.

Para confirmar isto, testamos a metodologia para duas quiralidades do nanotubo, *armchair* e *zigzag*. Usando um nanotubo *armchair* (6,6) (célula unitária de 48 átomos), calculamos sua estabilidade através da energia de formação (calor de formação) do nanotubo e sua estrutura de bandas, para compararmos com o nanotubo *zigzag* (10,0) usado em nossos cálculos. Os resultados desta comparação estão na figura 3.1 e na tabela 3.1. Onde podemos observar que o *gap* é bastante amplo para ambos os nanotubos e as energias de formação dos dois nanotubos são muito próximas, em torno de -1,8 eV.

Esta energia de formação é calculada por par de BN, ou seja corresponde a energia necessária para formar um par de nitreto de boro, independentemente do tamanho do cristal. Além de analisarmos a estabilidade das duas quiralidades do nanotubo de nitreto de boro, também realizamos o estudo da energia de formação para o BN hexagonal (h-BN *bulk*), que possui o menor valor de energia de formação, sendo o mais estável e também calculamos para um plano de BN que possui uma estabilidade próxima ao BN hexagonal, mas é menos estável. Estes valores também estão na tabela 3.1.

Com a definição da quiralidade do nanotubo a ser estudado e usando o método da supercélula, a célula unitária usada para o nanotubo de nossos cálculos é composta em sua forma pristina por 160 átomos, sendo 80 átomos de boro e 80 átomos de nitrogênio, conforme é ilustrado na figura 3.2.

Na figura 3.3 temos a estrutura de bandas para o BNNT na forma pristina (sem a presença de defeitos), nesta figura a linha tracejada em vermelho representa a

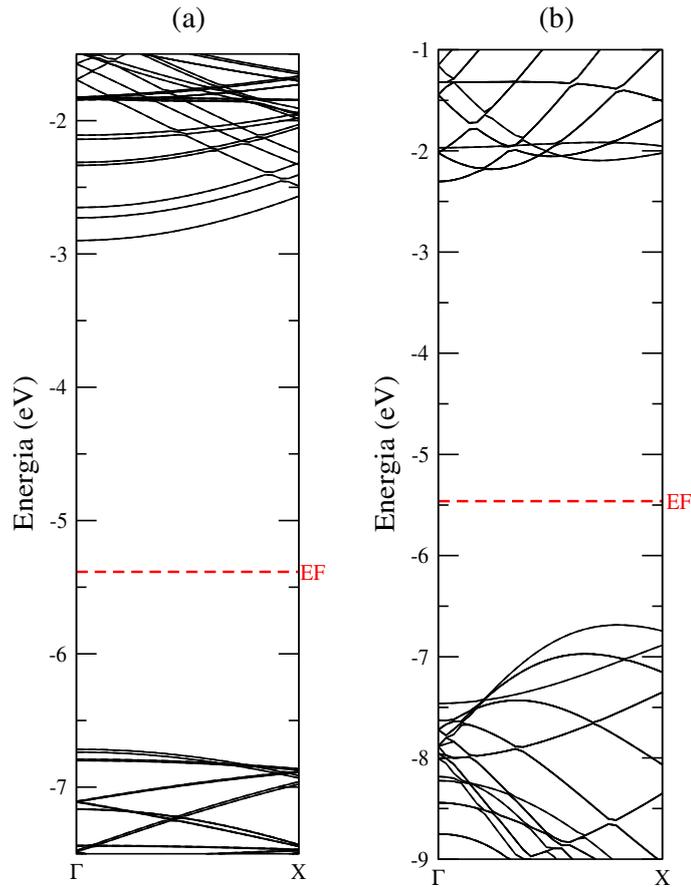


Figura 3.1: Estrutura de bandas para o nanotubo (10,0) *zigzag* (célula com 160 átomos) em (a), em (b) para o nanotubo *armchair* (célula de 48 átomos), onde a linha vermelha representa a energia de Fermi (E_F).

Tabela 3.1: Comparativo entre as energias de formação dos nanotubos da forma *armchair* e *zigzag* e também de um plano de BN e do BN hexagonal.

<i>zigzag</i>	
Energia de Formação:	$E_{tz} = -1,87eV$
<i>armchair</i>	
Energia de formação:	$E_{ta} = -1,88eV$
BN hexagonal	
Energia de Formação:	$E_{hbn} = -3,19eV$
plano de BN	
Energia de Formação:	$E_{pl} = -2,05eV$

Energia de Fermi (E_F). Num metal a E_F corresponde a energia do último estado eletrônico ocupado, também dito Nível de Fermi. Para um semicondutor temos que em $T = 0$, a E_F corresponde ao potencial químico eletrônico (ASHCROFT N. W.; MERMIN, 1976). Para um semicondutor intrínseco e em $T = 0$ temos $E_F = E_g/2$, ou seja, localiza-se no meio do *gap*. Para um semicondutor do tipo *p* (condução de carga por buracos) a E_F está próxima da banda de valência (BV), enquanto que para um semi-

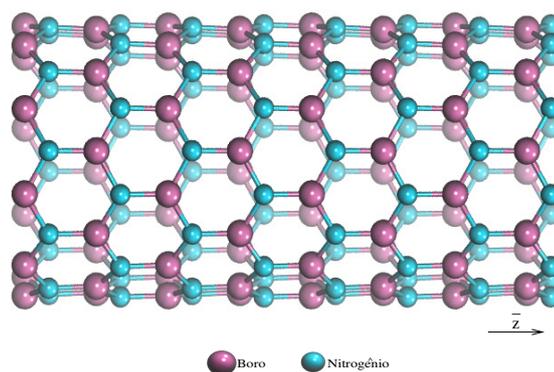


Figura 3.2: Ilustração da supercélula do nanotubo de BN da forma *zigzag* com 160 átomos na célula.

condutor do tipo n (condução de carga por elétrons) a E_F está próxima a banda de condução. Nos nossos cálculos isto será utilizado para descrever se o sistema com defeito tem característica do tipo p ou n ou mesmo se é metálico.

Na figura 3.3 (estrutura de bandas) analisamos as contribuições dos átomos para o topo da banda de valência (HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*) e para o fundo da banda de condução (LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Plotamos a densidade de carga local (faixa de energia - LDOS), onde observamos que o HOMO é predominantemente localizado nos átomos de nitrogênio e o LUMO nos átomos de boro.

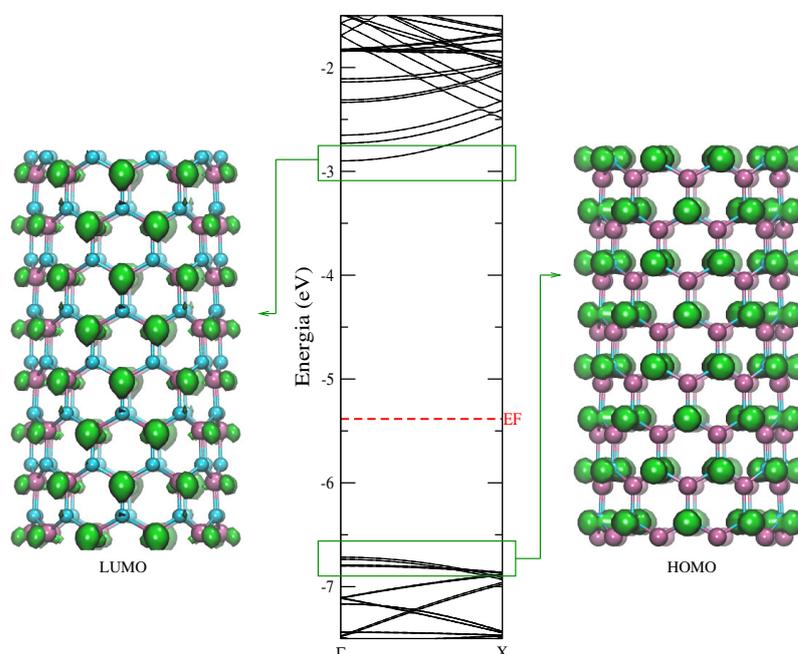


Figura 3.3: Estrutura de bandas para o nanotubo de BN sem a presença de defeitos. Junto a densidade de carga local (representada na cor verde) para o HOMO e LUMO.

A tabela 3.2 compara as propriedades dos BNNTs e CNTs desenvolvida no trabalho de Ishigami (ZETTL, 2003). Onde consta também uma pequena análise feita

sobre as propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono e de nitreto de boro. Apesar da similaridade entre as estruturas de grafite e de h-BN, as propriedades eletrônicas dos nanotubos são muito diferentes. Para uma única camada de grafite (grafeno) duas bandas se tocam na energia de Fermi não havendo um *gap* de energia como vemos na figura 3.4, assim, o grafeno é um semimetal. Ao contrário do grafeno, se tivermos uma única camada de BN as bandas de energia não se tocam na energia de Fermi e há a presença de um *gap* como podemos ver na figura 3.5.

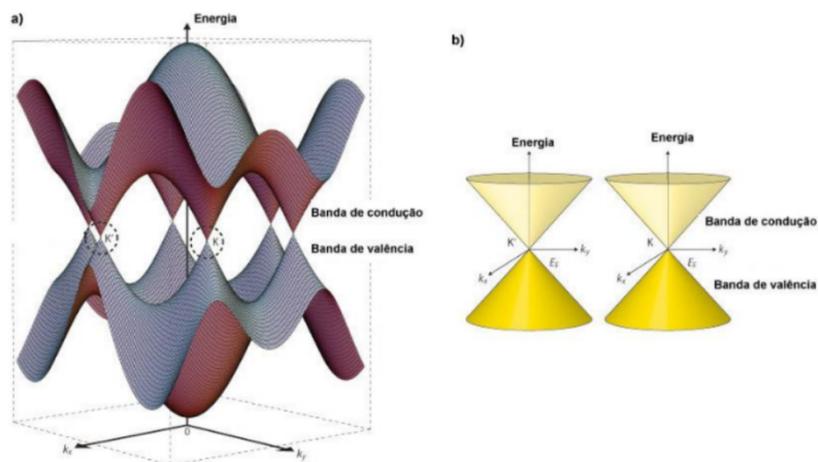


Figura 3.4: (a) Estrutura de bandas do grafeno. (b) A banda de valência em contato com a banda de condução nos pontos K e K' não existindo *gap* de energia (HOLZ, 2012)

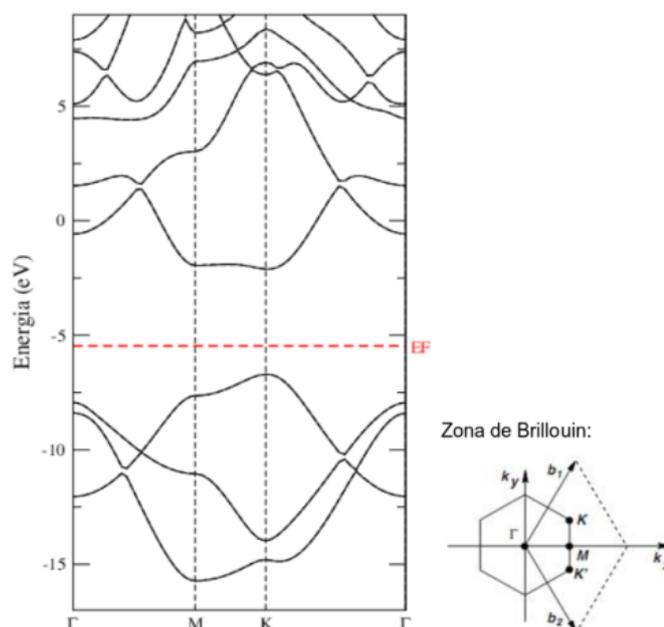


Figura 3.5: Estrutura de bandas para o plano de nitreto de boro.

Previsões teóricas e resultados experimentais em relação as propriedades mecânicas dos BNNTs surgem seu uso de forma promissora como nanofibras para

reforço em nanocompostos. O módulo de Young dos BNNTs foi determinado experimentalmente no trabalho de Chopra e colaboradores (CHOPRA N. G.; ZETTL, 1998) e o valor encontrado é de $1,22 \pm 0,24 \text{TPa}$ o que revela que os BNNTs podem ser fortes nanofibras de isolamento e que são capazes de apresentar maior resistência que os CNTs (BETTINGER H. F.; DUMITRICA, 2002).

Tabela 3.2: Comparativo entre as propriedades dos CNTs e BNNTs.(adaptada de (ZETTL, 2003))

	CNT	BNNT
Propriedades eletrônicas	Metálico ou semicondutor	Semicondutor
Propriedades mecânicas	1,33 TPa	1,22 TPa
Resistência química	Estável até 400°C (ar)	Estável até 800°C (ar)

Estes resultados são para nanotubos na forma pristina, porém como é conhecido os nanotubos não estão livres de defeitos. A identificação experimental de defeitos pontuais em nanotubos não é uma tarefa simples. No entanto, os ambientes nos quais os nanotubos são sintetizados favorecem o aparecimento de defeitos. Assim, o estudo de defeitos como impurezas e vacâncias podem trazer uma maior compreensão das propriedades estruturais e eletrônicas destes materiais em diferentes condições de crescimento e talvez também ajudar a evitar alguns defeitos indesejáveis durante o processo de síntese.

Vacâncias e impurezas de carbono têm demonstrado ter fortes efeitos sobre a eletrônica de materiais à base de BN. Assim uma compreensão completa das propriedades destes defeitos em nanotubos de BN é de grande importância para otimizar ainda mais suas propriedades. Além disso, devido às semelhanças entre as estruturas atômicas do h-BN e do grafite, várias tentativas foram feitas para criar estruturas BCN por dopagem de substituição de carbono em estruturas de BN durante o crescimento (LEE, 2012).

3.1 Energia de formação de defeitos

A estabilidade de defeitos é feita através do cálculo da energia de formação do nanotubo com defeito. Baseado no trabalho de Zhang (ZHANG; NORTHROP, 1991), onde foi calculado a energia de formação de defeitos nativos em arseneto de gálio (GaAs) na fase *bulk* através da obtenção do potencial químico dos componentes deste composto. Para o cálculo das energias de formação partimos da obtenção dos potenciais químicos do boro (μ_B) e do nitrogênio (μ_N), que por sua vez estão vinculados por uma relação de estabilidade termodinâmica:

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

onde μ_{BN} é o potencial químico por par de BN, calculado utilizando a energia total do cristal hexagonal de BN. O fato de usarmos o h-BN para obtermos o μ_{BN} significa que estamos considerando que no processo de crescimento dos nanotubos de BN os átomos de boro e de nitrogênio podem segregar e pequenos cristais de h-BN podem ser formados.

Nas diferentes técnicas que podem ser empregadas na síntese dos nanotubos (descarga por arco, ablação a *laser*, reação substitucional) (AZEVEDO; MACHADO, 2009), podemos ter ambientes ricos em boro ou ricos em nitrogênio, dependendo do reservatório atômico empregado ou condição de crescimento:

- Sob condições de crescimento rico em boro, o potencial químico do boro é $\mu_B^b = -77,03224306$ eV, que corresponde ao boro na fase *bulk*. Com isso o potencial químico para o nitrogênio é dado por: $\mu_N^b = \mu_{BN} - \mu_B^b = -271,8523474$ eV.
- Sob condições de crescimento rico em nitrogênio, o potencial químico do nitrogênio é $\mu_N^n = -269,9285275$ eV, dado como a energia total por átomo da molécula de N_2 e o potencial químico do boro é dado por: $\mu_B^n = \mu_{BN} - \mu_N^n = -78,956063$ eV.

Note que as relações numéricas acima para μ_B , μ_N e μ_{BN} , dependem do método de cálculo, onde a base e os pseudopotenciais irão ditar os valores numéricos. Com a determinação dos potenciais químicos, baseado no trabalho teórico (SCHMIDT T. M.; BAIERLE, 2003), a energia de formação para um nanotubo de BN com um átomo de carbono no sítio do boro é definida como:

$$E_f[C_B^q] = E_T[C_B^q] - n_B \mu_{BN}^{tubo} - \mu_N - \mu_C + q(\mu_e + \varepsilon_v), \quad (3.1)$$

onde, no nosso cálculo $q = 0$, com isso o último termo é nulo, $E_T[C_B^q]$ é a energia total do nanotubo com o defeito, μ_B e μ_N são os potenciais químicos do boro e nitrogênio e μ_c é o potencial químico do carbono que é obtido com a energia por átomo do grafite.

Adaptando para o estudo dos defeitos feitos no nosso trabalho, teremos para os defeitos de vacância:

$$E_{fv} = E_{def} - E_{TBN} + n\mu_j^i, \quad (3.2)$$

onde μ_j^i é o potencial químico do átomo j em um ambiente rico em i retirado do nanotubo e n é o número de átomos removidos de cada espécie j .

Para defeito de impureza de carbono:

$$E_{fi} = E_{def} - E_{TBN} + \mu_j^i - \mu_C, \quad (3.3)$$

onde μ_j^i é o potencial químico do átomo j em um ambiente rico em i substituído por um carbono (RUPP, 2011).

Para defeito complexo (vacância e impureza):

$$E_{fc} = E_{def} - E_{TBN} + n\mu_j^i - \mu_C, \quad (3.4)$$

3.2 Vacâncias simples

As vacâncias são defeitos nativos que podem estar presentes em nanotubos de BN. A ausência de um átomo de boro (B) ou de nitrogênio (N), faz com que uma vacância simples esteja presente no nanotubo. Ambas vacâncias introduzem fortes deformações na estrutura do nanotubo. Recentemente, propriedades estruturais e eletrônicas de vacâncias em nanotubos de carbono e em nanotubos de BN foram investigadas por cálculos *ab initio* e os resultados mostram que as propriedades dos nanotubos são modificadas na presença de vacâncias (MOTA, 2005).

Quando um átomo é removido da estrutura do nanotubo, três átomos ficam com uma ligação pendente, levando o sistema todo a conter três *dangling bonds* (DB) (HEINE, 1966) em torno da vacância se a energia for não otimizada. Quando o sistema é totalmente otimizado as estruturas locais reconstroem-se de tal forma que observamos a formação de um pentágono seguido de um nonágono, conforme é ilustrado na figura 3.6, onde em (a) temos a remoção de um átomo de boro (V_B) e em (b) de um átomo de nitrogênio (V_N).

A análise da estabilidade destes defeitos foi feita através da energia de formação dos defeitos, utilizando a equação 3.2, obtivemos os seguintes valores:

Tabela 3.3: Energias de formação para os nanotubos com defeito do tipo vacâncias simples.

Vacância de boro:	
Rico em boro:	$E_{fv} = 11,75eV$
Rico em nitrogênio:	$E_{fv} = 9,82eV$
Vacância de nitrogênio:	
Rico em boro:	$E_{fv} = 4,51eV$
Rico em nitrogênio:	$E_{fv} = 6,43eV$

Conforme os dados da tabela 3.3, podemos observar que os valores de menor

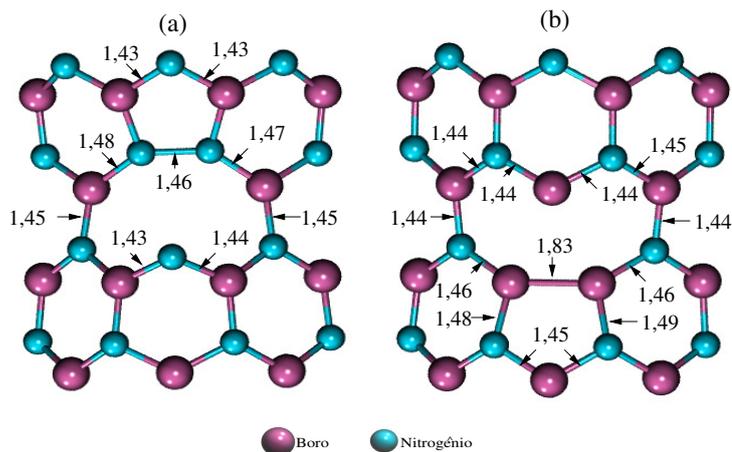


Figura 3.6: Geometria local de vacâncias simples de (a) boro e (b) de nitrogênio. As distâncias de ligação estão em *angstrom* (Å).

energia (maior estabilidade) são para vacâncias de nitrogênio em ambientes ricos em boro. Podemos tomar como comparativo os resultados apresentados no trabalho teórico de 2003 (SCHMIDT T. M.; BAIERLE, 2003), onde eles apresentam o valor para vacância de nitrogênio em um ambiente rico em boro de $4,56eV$ que é praticamente o mesmo valor que encontramos, a diferença esta que no trabalho acima a base é DZ e a dos nossos cálculos é a DZP.

Estes defeitos no nanotubo causam uma modificação na estrutura de bandas, onde observamos a presença de níveis de defeito no *gap* de energia, como podemos ver na figura 3.7 para uma vacância de boro e na figura 3.8 para uma vacância de nitrogênio.

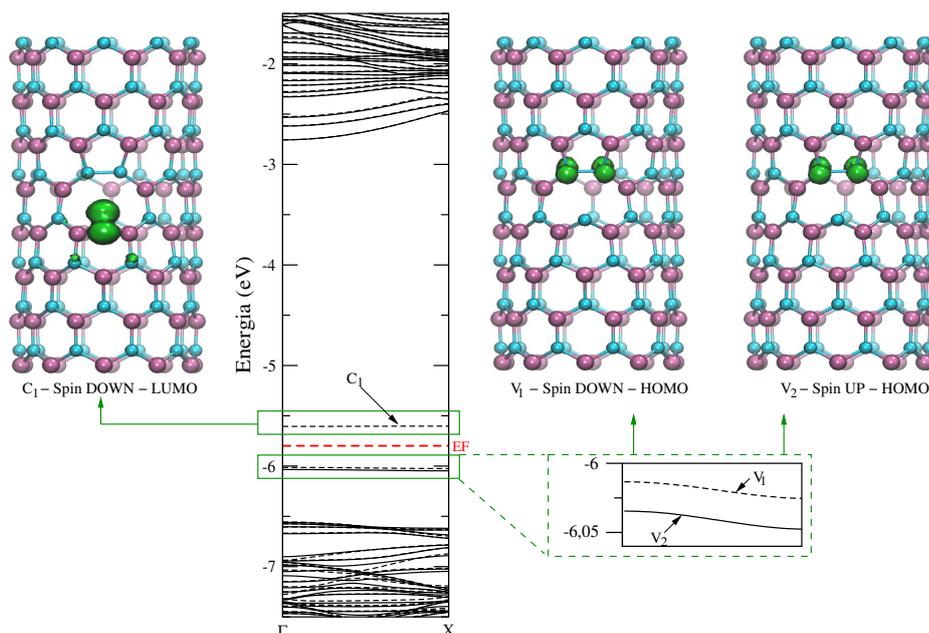


Figura 3.7: Estrutura de bandas para a vacância de boro com a respectiva plotagem da densidade de carga local para os níveis de defeitos presentes no *gap*, em vermelho temos a energia de Fermi.

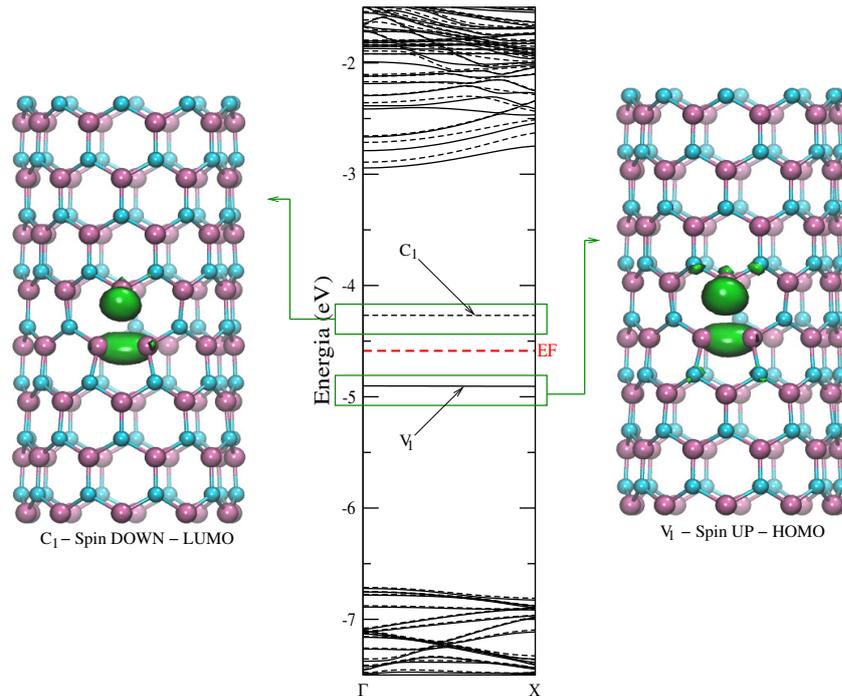


Figura 3.8: Estrutura de bandas para a vacância de nitrogênio com a respectiva plotagem da densidade de carga local para os níveis de defeitos presentes no *gap*, em vermelho temos a energia de Fermi.

Na figura 3.7 temos a banda correspondente ao nanotubo com a remoção de um átomo de boro, observa-se níveis próximos a energia de Fermi. Podemos verificar também que há uma pequena dispersão na banda de condução e a energia de Fermi quando comparada ao nanotubo sem defeito está mais próxima a banda de valência. Há a presença de dois níveis de defeitos próximos a energia de Fermi, um nível *spin down* vazio, cerca de 0,15 eV acima da E_F e um nível de defeito de *spin up* junto (quase degenerado) a um nível de *spin down* ocupado, cerca de 0,2 eV abaixo da E_F , ocasionando portanto uma quebra de degenerescência de *spin*.

O nível de defeito C_1 é de *spin down* e a densidade de carga está centrada no átomo de nitrogênio da vacância conforme vemos no plot de carga (na cor verde). Para os dois níveis de defeito V_1 (*spin down*) e V_2 (*spin down*) a densidade de carga está localizada nos dois átomos de nitrogênio que fazem a ligação N-N.

Para a banda correspondente ao nanotubo com a ausência de um átomo de nitrogênio da figura 3.8 observamos novamente uma quebra de degenerescência de *spin*, ocasionando o surgimento de dois níveis de defeito no *gap* do material. Comparado ao nanotubo pristina, a energia de Fermi mantém-se próximo ao centro do *gap* com um nível *spin down* em torno de 0,5 eV acima da E_F e outro nível *spin up* 0,5 eV abaixo da E_F . Analisando a densidade de carga temos a presença de um nível *spin down* vazio (LUMO) e um nível *spin up* ocupado (HOMO), ambos localizados na vacância conforme vemos no plot de carga (em verde na figura 3.8).

No defeito de vacância simples também observamos a presença de um mo-

mento magnético na estrutura que é causado pela presença do defeito. O momento magnético de *spin* é calculado através da equação:

$$m_s = 2S\mu_B, \quad (3.5)$$

onde S é o *spin* total (diferença entre as cargas totais *up* e as cargas totais *down*) e μ_B é magnéton de Bohr.

Para vacância de boro temos um momento magnético de $m_{vb} = 0,98\mu_B$ e para vacância de nitrogênio de $m_{vn} = 0,99\mu_B$. A localização destes momentos magnéticos é obtida construindo a densidade de carga de *spin up* subtraído da densidade de carga de *spin down*, isto é ilustrado na figura 3.9. Note que para ambos defeitos o momento magnético é localizado no defeito.

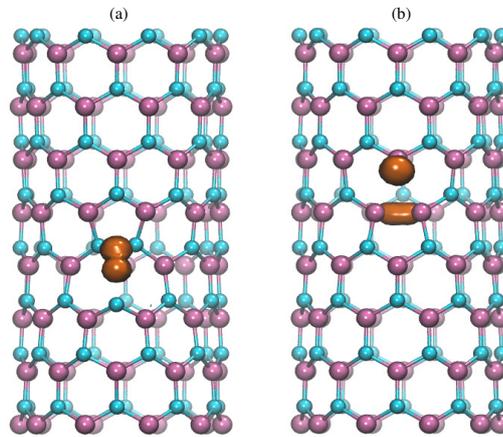


Figura 3.9: Ilustração da diferença entre carga *up* e carga *down* para visualizar a localização do momento magnético quando vacância de boro (a) e de nitrogênio (b) estão presentes no nanotubo de BN.

3.3 Impurezas de carbono

Assim como nanotubos de carbono os BNNTs não estão livres da presença de impurezas durante sua produção. As impurezas de átomos de carbono em sítios de nitrogênio ou boro, causam um deslocamento para o exterior da impureza ao longo da direção radial do nanotubo (SCHMIDT T. M.; BAIERLE, 2003), onde os comprimentos de ligação dos átomos de carbono com os de boro ou nitrogênio são ligeiramente diferentes dos valores ideais de ligação no nanotubo de BN sem defeito. Esta diferença nos valores de comprimento de ligação pode ser atribuída ao fato de que um nanotubo com um carbono no lugar de um nitrogênio (C_N) tem uma deficiência de um elétron quando comparado ao nanotubo de BN puro, e além disso o raio de covalência do carbono é maior do que do átomo de nitrogênio, fatores estes que contribuem para um valor maior de comprimento de ligação C-N no nanotubo (1,53 Å) quando comparado as B-N no BNNT ideal (1,45 Å).

O mesmo raciocínio é feito com relação aos comprimentos de ligação de um nanotubo com um átomo de carbono no sítio de um átomo de boro (C_B), onde temos um elétron extra no sistema e um raio de covalência do carbono menor que o raio de covalência do átomo de boro, ocasionando um menor valor no comprimento de ligação C-B no nanotubo (1,40 Å) quando comparado às ligações no nanotubo de BN ideal (1,45 Å).

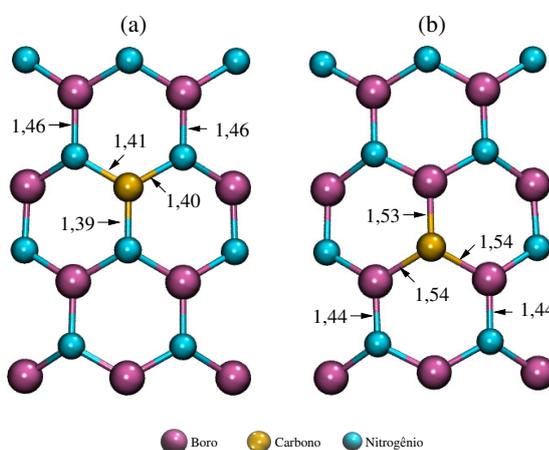


Figura 3.10: Impureza de carbono (a) no sítio do boro e em (b) a impureza no sítio do nitrogênio. As distâncias de ligação estão em Å.

As geometrias locais do C_B e C_N estão ilustradas na figura 3.10. A estabilidade do nanotubo com impureza é calculada utilizando a equação 3.3, discutida na seção 3.1. Os valores de energias de formação dos defeitos C_B e C_N estão na tabela 3.4.

A estabilidade do nanotubo com impureza é maior quando em ambientes ricos em boro e impureza de carbono está localizada no sítio de um átomo de nitrogênio. Para ambientes ricos em nitrogênio a estrutura mais estável é o nanotubo com impu-

Tabela 3.4: Energias de formação para as impurezas de carbono em nanotubos de BN.

Impureza no sítio do boro:	
Rico em boro:	$E_{fc} = 3,90eV$
Rico em nitrogênio:	$E_{fc} = 1,98eV$
Impureza no sítio do nitrogênio:	
Rico em boro:	$E_{fc} = 1,85eV$
Rico em nitrogênio:	$E_{fc} = 3,779eV$

reza de carbono no sítio de um átomo de boro. Podemos perceber que as impurezas possuem menor energia de formação que as vacâncias, sendo portanto mais prováveis.

A análise da estrutura eletrônica destes defeitos é feita através da estrutura de banda.

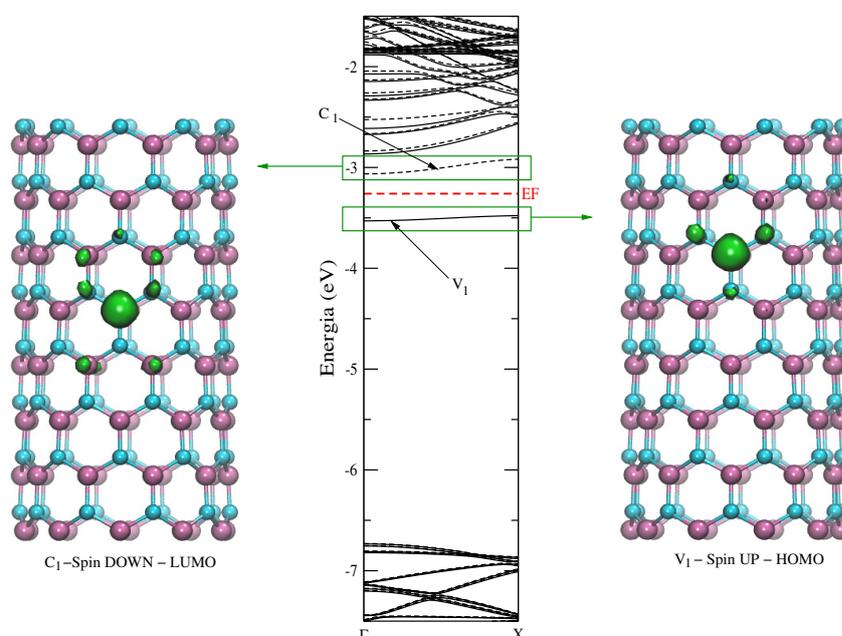


Figura 3.11: Estrutura de bandas para a impureza de carbono no sítio do boro com a respectiva plotagem da densidade de carga local para os níveis de defeitos presentes no *gap*, em vermelho a energia de Fermi.

Na figura 3.11, para o C_B podemos observar que a energia de Fermi se aproxima da banda de condução caracterizando um semiconductor do tipo-n. Há a presença de um nível de defeito *spin up* abaixo na E_F (cerca de 0,25 eV) e um nível *spin down* acima da E_F (cerca de 0,1 eV) com uma dispersão de aproximadamente 0,2 eV. Analisado a densidade de carga local, o nível de defeito C_1 de *spin down* acima do nível de Fermi está localizado na impureza com as cargas se espalhando nos átomos ligados ao carbono. Já para o nível de defeito V_1 de *spin up* abaixo do nível de Fermi, a carga está mais centrada na impureza de carbono.

Na figura 3.12 temos a banda correspondente ao nanotubo com a substituição

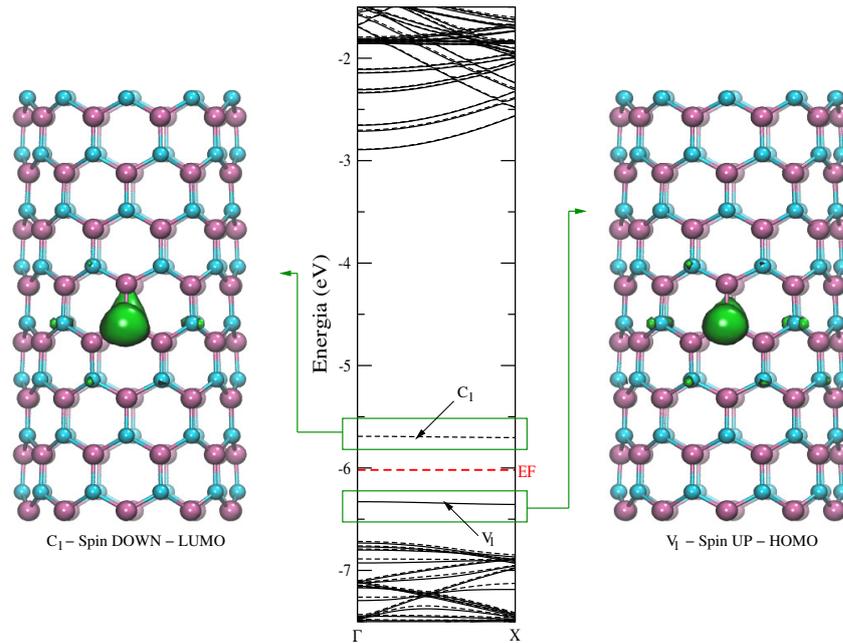


Figura 3.12: Estrutura de bandas para a impureza de carbono no sítio do nitrogênio com a respectiva plotagem da densidade de carga local para os níveis de defeitos presentes no *gap*, e em vermelho a energia de Fermi.

de um átomo de nitrogênio por um de carbono C_N . Observamos a existência de um nível de *spin up* e ocupado próximo ao topo da banda de valência e um nível *spin down* e vazio cerca de 0,3 eV acima da energia de Fermi. Como a E_F está próxima a banda de valência temos um semiconductor do tipo-p.

Analisado a densidade de carga local, o nível de defeito C_1 de *spin down* acima do nível de Fermi, observa-se que está localizado na impureza de carbono, assim como o nível de defeito V_1 de *spin up* abaixo do nível de Fermi.

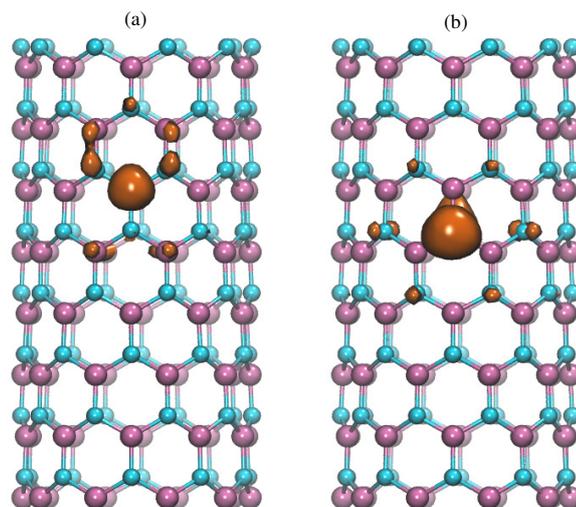


Figura 3.13: Ilustração da diferença entre as cargas *up* e *down* para representar a localização do momento magnético quanto temos impurezas de carbono no sítio do boro (a) ou no sítio do nitrogênio (b).

A impureza de carbono também provoca a presença de um momento magnético no nanotubo. Para impureza de carbono no sítio do boro temos um momento magnético de $m_{cb} = 0,97\mu_B$, e para impureza de carbono no sítio do nitrogênio temos $m_{cn} = 0,99\mu_B$. Novamente para entendermos a localização deste momento magnético fizemos um gráfico da densidade de carga *up* subtraída da densidade de carga *down*, os resultados estão na figura 3.13. Podemos observar que o momento magnético é localizado próximo a impureza de carbono tanto para o C_B como para o C_N .

3.4 Vacância dupla

Outro defeito que podemos caracterizar em nanotubos de BN são as vacâncias duplas, quando há a perda de dois átomos no sistema (um átomo de nitrogênio e um átomo de boro). Quando estes dois átomos são retirados e o sistema é estabilizado a reconstrução caracteriza-se pelo surgimento de um pentágono seguido de um octágono e outro pentágono, uma reconstrução do tipo 5 – 8 – 5 (BARBOSA, 2011). A figura 3.14 ilustra a geometria local do nanotubo de BN com a presença da vacância dupla na reconstrução 5 – 8 – 5.

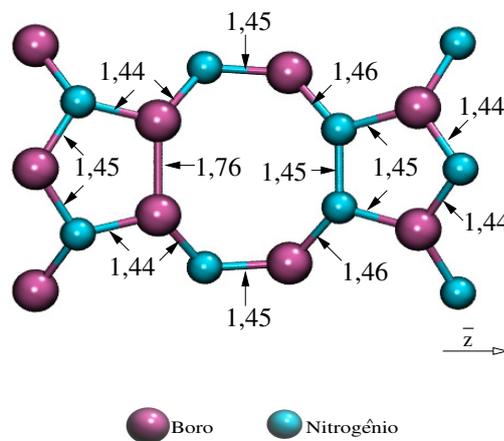


Figura 3.14: Ilustração da geometria local para vacância dupla com reconstrução do tipo 5 – 8 – 5. As distâncias de ligação estão em Å.

Para a análise estrutural calculamos a energia de formação da estrutura utilizando a equação 3.4, discutida na seção 3.1 e obtivemos os valores da tabela 3.5.

Tabela 3.5: Energia de formação para o nanotubo de BN com defeito de vacância dupla.

Vacância dupla:	
Rico em boro:	$E_{fc} = 6,51eV$
Rico em nitrogênio:	$E_{fc} = 6,51eV$

Observamos que o defeito de vacância dupla fornece o mesmo valor de energia de formação independente do ambiente de crescimento do nanotubo, o que é um resultado esperado. Além disso indica que é somente um pouco maior que para a V_N e menor que para V_B . Isto significa que a V_B isolada não deve ser observada.

Analisando a estrutura de bandas para a vacância dupla, ilustrada na figura 3.15, observamos que não há quebra de degenerescência de *spin* e temos dois níveis de defeito cruzando o *gap* do material, um nível cerca de 1,6 eV acima da energia de Fermi e outro nível cerca de 1,2 eV abaixo da energia de Fermi, fornecendo um

gap ligeiramente menor (aproximadamente 2,5 eV) quando comparado ao nanotubo sem defeito (3,9 eV). Analizando a densidade de carga local para os níveis de defeito no *gap* observamos que o nível acima da energia de Fermi (LUMO) está centrado nos átomos de boro que fazem uma ligação B-B próximo da vacância e o nível abaixo da energia de Fermi (HOMO) está localizado nos átomos de nitrogênio próximo da vacância que formam uma ligação N-N.

Nesta figura observa-se também que o HOMO apresenta características de orbital ligante (carga entre os átomos) enquanto que o LUMO apresenta características de orbital anti-ligante (não tem cargas entre os átomos).

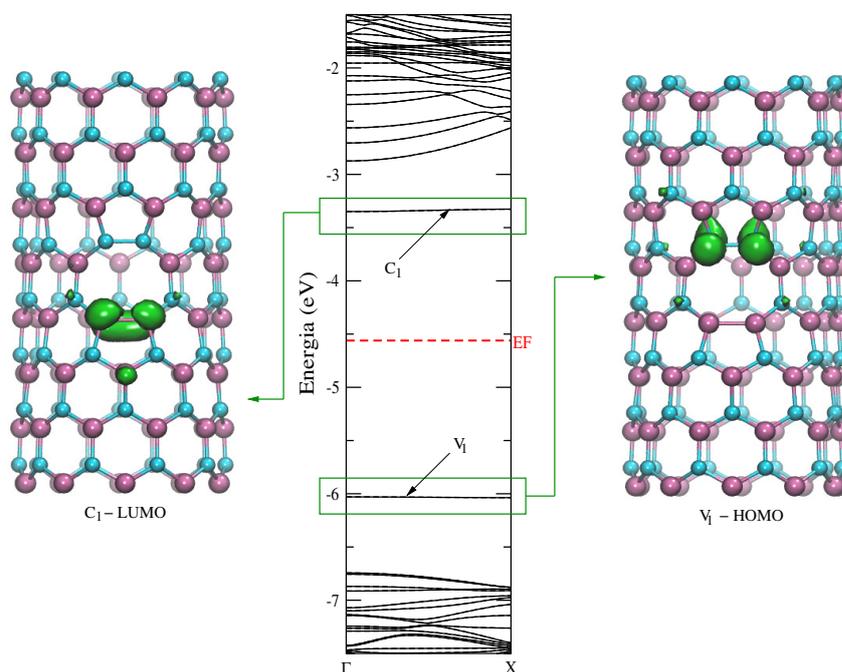


Figura 3.15: Estrutura de bandas e densidade de carga local do HOMO e do LUMO para o defeito de vacância dupla em nanotubo de BN.

3.5 Defeitos complexos: vacância e impureza

Outra análise feita em nosso trabalho é referente às propriedades de defeitos complexos formados por impureza de carbono e a vacância simples de boro ou nitrogênio.

3.5.1 Vacância de boro e impureza de carbono

O átomo de carbono é introduzido na rede conforme ilustrado na figura 3.16, ou seja, nas proximidades da vacância de boro. Foram feitas análises da impureza em cinco sítios diferentes. As posições de número 1, 2 e 3 correspondem à átomos de nitrogênio substituídos por carbono e as posições 4 e 5 à átomos de boro substituídos por carbono.

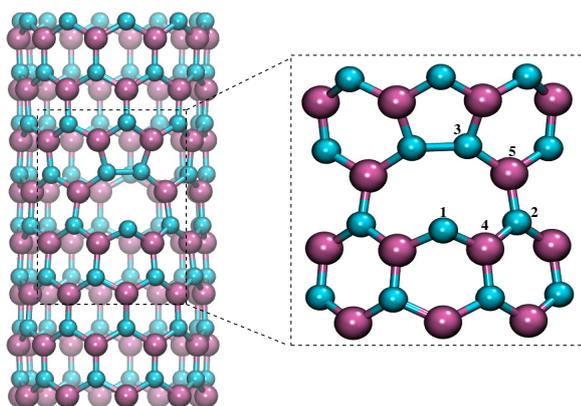


Figura 3.16: Ilustração das posições para cada sítio ocupado por um carbono nas proximidades da vacância de boro.

Com a impureza de carbono colocada em um dos cinco sítios, obtivemos as configurações da figura 3.17, para cada uma das posições citadas acima. Uma análise estrutural destes defeitos complexos foi feita utilizando a equação 3.4, discutida na seção 3.3, encontramos para os defeitos valores de energias de formação apresentados na tabela 3.6.

Podemos observar que os defeitos complexos possuem uma energia de formação menor quando comparados à uma soma das energias de formação dos defeitos separados (vacância + impureza).

Os menores valores de energia de formação são observados para impureza de carbono no sítio do nitrogênio (3) (independente da composição do ambiente de síntese do nanotubo) ou no sítio (4) e (5) se o ambiente for rico em nitrogênio. Os valores de energia de formação para os três primeiros sítios, onde átomos de carbono ocupam sítios de átomos de nitrogênio, temos uma independência do ambiente

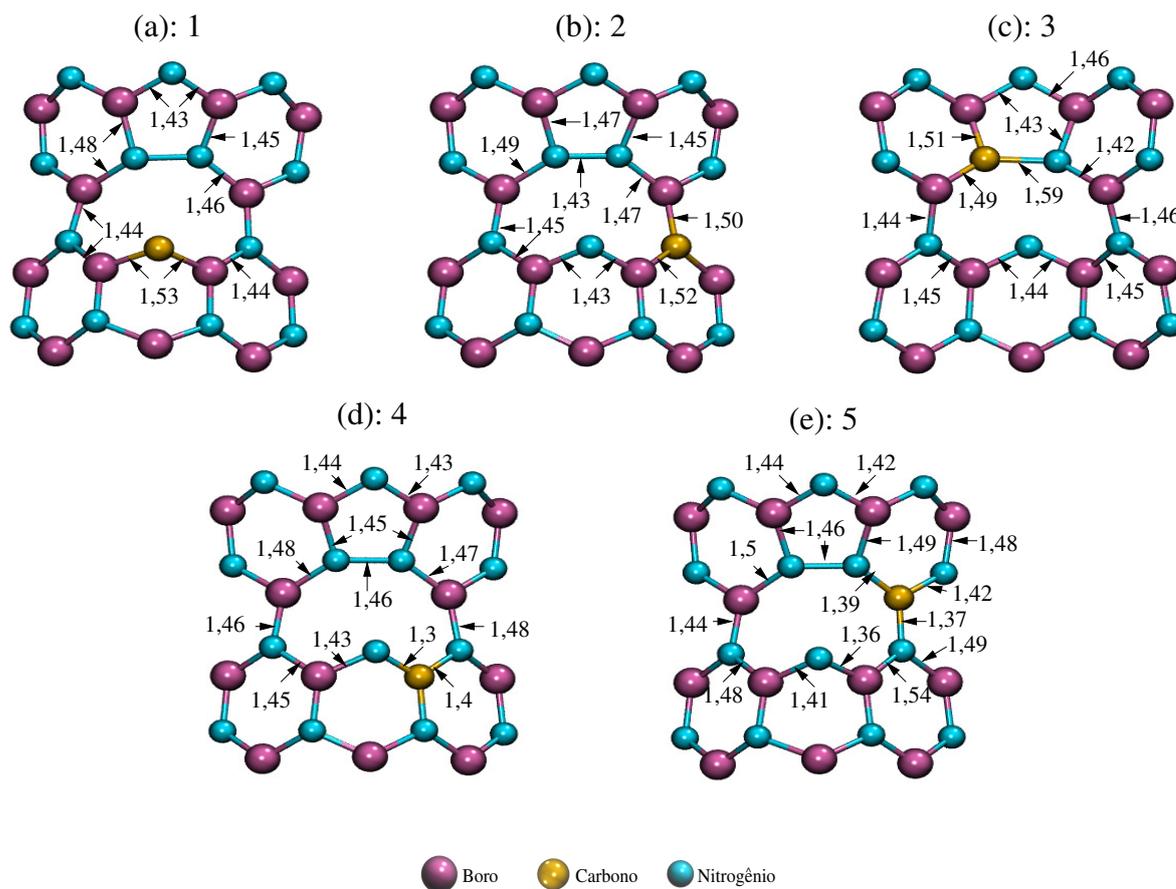


Figura 3.17: Geometria otimizada da vacância de boro e impureza de carbono em diferentes sítios, mas próximos da vacância. As distâncias estão em Å.

Tabela 3.6: Energias de formação para os nanotubos com impureza de carbono próximo a uma vacância de boro.

Impureza no sítio (1):	
Rico em boro:	$E_{fc} = 8,61eV$
Rico em nitrogênio:	$E_{fc} = 8,61eV$
Impureza no sítio (2):	
Rico em boro:	$E_{fc} = 9,66eV$
Rico em nitrogênio:	$E_{fc} = 9,66eV$
Impureza no sítio (3):	
Rico em boro:	$E_{fc} = 5,73eV$
Rico em nitrogênio:	$E_{fc} = 5,73eV$
Impureza no sítio (4):	
Rico em boro:	$E_{fc} = 8,87eV$
Rico em nitrogênio:	$E_{fc} = 5,02eV$
Impureza no sítio (5):	
Rico em boro:	$E_{fc} = 9,26eV$
Rico em nitrogênio:	$E_{fc} = 5,41eV$

de crescimento, pois como tínhamos inicialmente uma vacância de boro e um átomo de nitrogênio é retirado para colocarmos um átomo de carbono, o sistema independe do ambiente, como ocorre em uma vacância dupla. Para o caso onde o átomo de carbono ocupa um sítio de boro, em uma vacância de boro temos uma maior estabilidade quando o ambiente de crescimento é rico em nitrogênio.

Analisamos as propriedades eletrônicas destas estruturas com defeitos através de suas estruturas de bandas e a respectiva densidade de carga local dos níveis de defeito. Contudo, devido a maior estabilidade para a configuração em que o carbono está nos sítios (3), (4) e (5), apresentamos em detalhes a estrutura eletrônica somente para estes sítios.

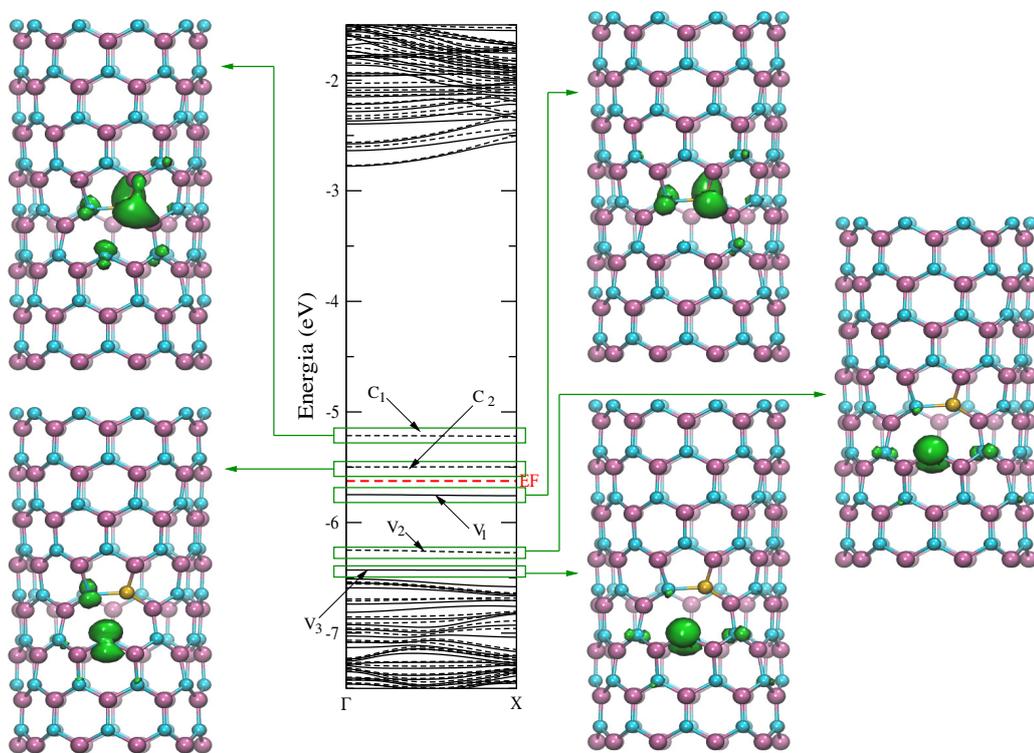


Figura 3.18: Estrutura de bandas para impureza de carbono no sítio (3) nas proximidades da vacância de boro e a respectiva densidade de carga local para os níveis no *gap*.

Para o carbono no sítio (3), temos que um átomo de nitrogênio é retirado e substituído por um átomo de carbono. Analisando a estrutura de bandas temos a presença de dois níveis de defeito vazios (acima da energia de Fermi). Ambos os níveis são de *spin down*, onde o primeiro nível (C_1) localiza-se na impureza de carbono e o segundo nível (C_2) concentra-se no átomo de nitrogênio ligado à impureza e ao átomo de nitrogênio da vacância reconstruída (pentágono).

Temos também três níveis de defeitos ocupados e no *gap*, onde o primeiro nível (V_1) de *spin up* está logo abaixo da energia de Fermi e concentra-se na ligação entre dois átomos de nitrogênio (N-N) da vacância. Os outros dois níveis (V_2 de *spin*

$down$ e V_3 de $spin\ up$) estão localizados no átomo de nitrogênio da vacância.

Observamos também, a presença de um momento magnético de $spin$ ($m_S = 1,86\mu_B$) que ocorre devido ao desemparelhamento de $spin$. Este momento magnético é localizado em torno da vacância, conforme vemos na figura 3.19 (na cor vermelha), onde plotamos da diferença de carga up e $down$.

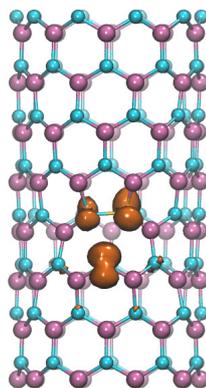


Figura 3.19: Ilustração da diferença de carga para $spin\ up$ e $spin\ down$ para vacância de boro e impureza de carbono no sítio (3).

No sítio (4), temos que um átomo de boro próximo a vacância de boro é retirado e substituído por um átomo de carbono. A estrutura de bandas é apresentada na figura 3.20.

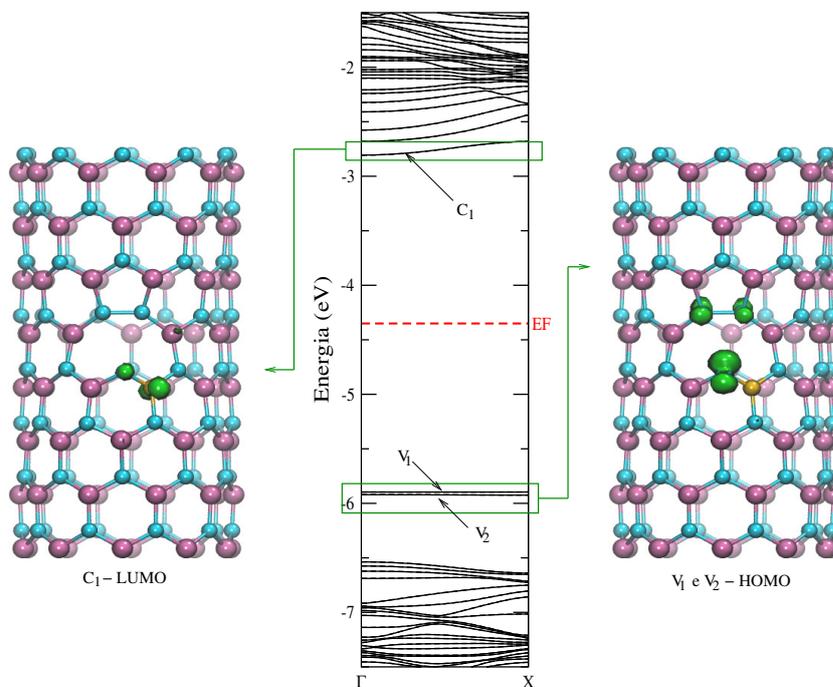


Figura 3.20: Estrutura de bandas para impureza de carbono no sítio (4) próximo da vacância de boro e a respectiva densidade de carga local para o nível de defeito no gap .

Observamos a presença de dois níveis de defeito abaixo da energia de Fermi

e cerca de 0,55 eV acima do topo da banda de valência (próximos à banda de valência). Estes dois níveis (V_1 e V_2) são praticamente degenerados em *spin* e estão localizados nos três átomos de nitrogênio da vacância, conforme podemos observar pela densidade de carga local para estes níveis.

A tabela 3.6 mostra que este é o sítio mais provável para encontrarmos um carbono nas proximidades de uma vacância de boro se o ambiente de crescimento for rico em nitrogênio. Neste caso não temos um momento magnético de *spin* (*spin up* e *down* são degenerados).

Para um átomo de carbono no sítio (5), temos que um átomo de boro é retirado e substituído por um átomo de carbono. Analisando a estrutura de bandas observamos a presença de dois níveis de defeito no *gap* do material, um nível V_1 abaixo da energia de Fermi que pela análise da densidade de carga local não está localizado na impureza de carbono e sim nos átomos de nitrogênio próximos da vacância. Neste caso não temos degenerescência de *spin* e o segundo nível de defeito C_1 , acima da energia de Fermi, localiza-se na impureza de carbono e nos átomos de nitrogênio próximos à impureza.

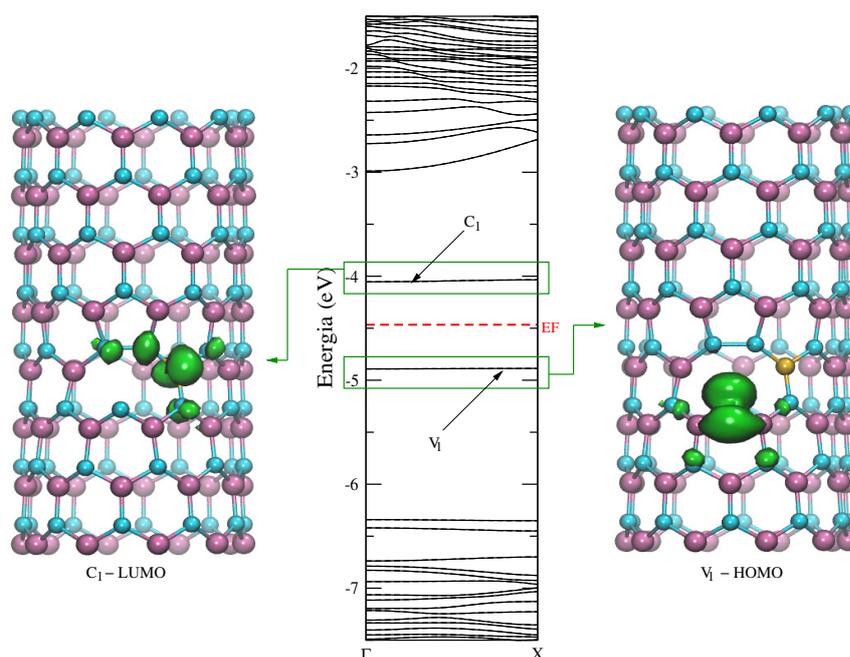


Figura 3.21: Estrutura de bandas para impureza de carbono no sítio (5) da vacância de boro e a densidade de carga local para os níveis de defeito no *gap*.

3.5.2 Vacância de nitrogênio e impureza de carbono

Agora os átomos de carbono são introduzidos na rede próximos à vacância de nitrogênio. Novamente temos cinco sítios candidatos para encontrarmos a impu-

reza de carbono, conforme ilustra a figura 3.22. As posições de número 1, 2 e 3 correspondem à átomos de boro substituídos por carbono e as posições 4 e 5 à átomos de nitrogênio substituídos por carbono. Os valores de energia de formação para os três primeiros sítios, onde átomos de carbono ocupam sítios de átomos de boro, temos uma independência do ambiente de crescimento, pois como tínhamos inicialmente uma vacância de nitrogênio e um átomo de boro é retirado para colocarmos um átomo de carbono, o sistema independe do ambiente, como ocorre em uma vacância dupla. Para o caso onde o átomo de carbono ocupa um sítio de nitrogênio, em uma vacância de nitrogênio temos uma maior estabilidade quando o ambiente de crescimento é rico em boro.

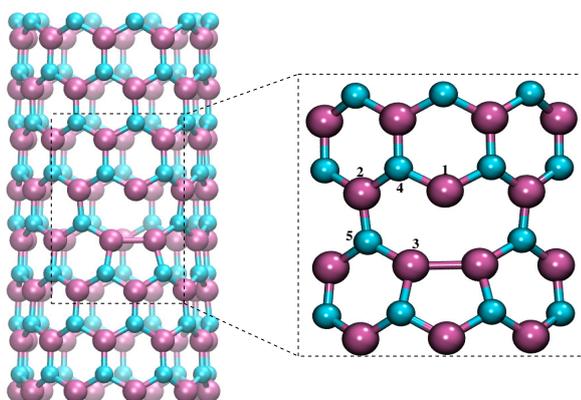


Figura 3.22: Ilustração das posições de cada sítio ocupado por um átomo de carbono próximo a vacância de nitrogênio.

A análise estrutural deste defeito complexo foi feita utilizando a equação 3.4, discutida na seção 3.1. Encontramos para o defeito de impurezas de carbono próximas a vacância de nitrogênio os valores de energias de formação apresentados na tabela 3.7.

Podemos observar que os valores de energia de formação para a impureza de carbono nas proximidades da vacância de nitrogênio são menores quando comparados ao complexo onde a impureza de carbono está próxima à vacância de boro, sendo portanto mais estável. Este resultado já era esperado, pois a vacância de nitrogênio mostrou ser mais estável que a vacância de boro. Além disso, temos novamente menores valores de energia de formação para um defeito complexo do que para uma soma das energias de formação dos defeitos isolados. A menor energia de formação para a impureza de carbono da vacância de nitrogênio ocorre quando o C está presente na posição (4), ou seja, no lugar de um átomo de nitrogênio e em um ambiente de crescimento rico em boro. No caso de um ambiente rico em nitrogênio temos que o sítio (1) é o mais provável (menor energia de formação) para que a impureza de carbono seja encontrada nas proximidades da vacância de nitrogênio.

Calculamos a estrutura de bandas da impureza de carbono próxima a vacância

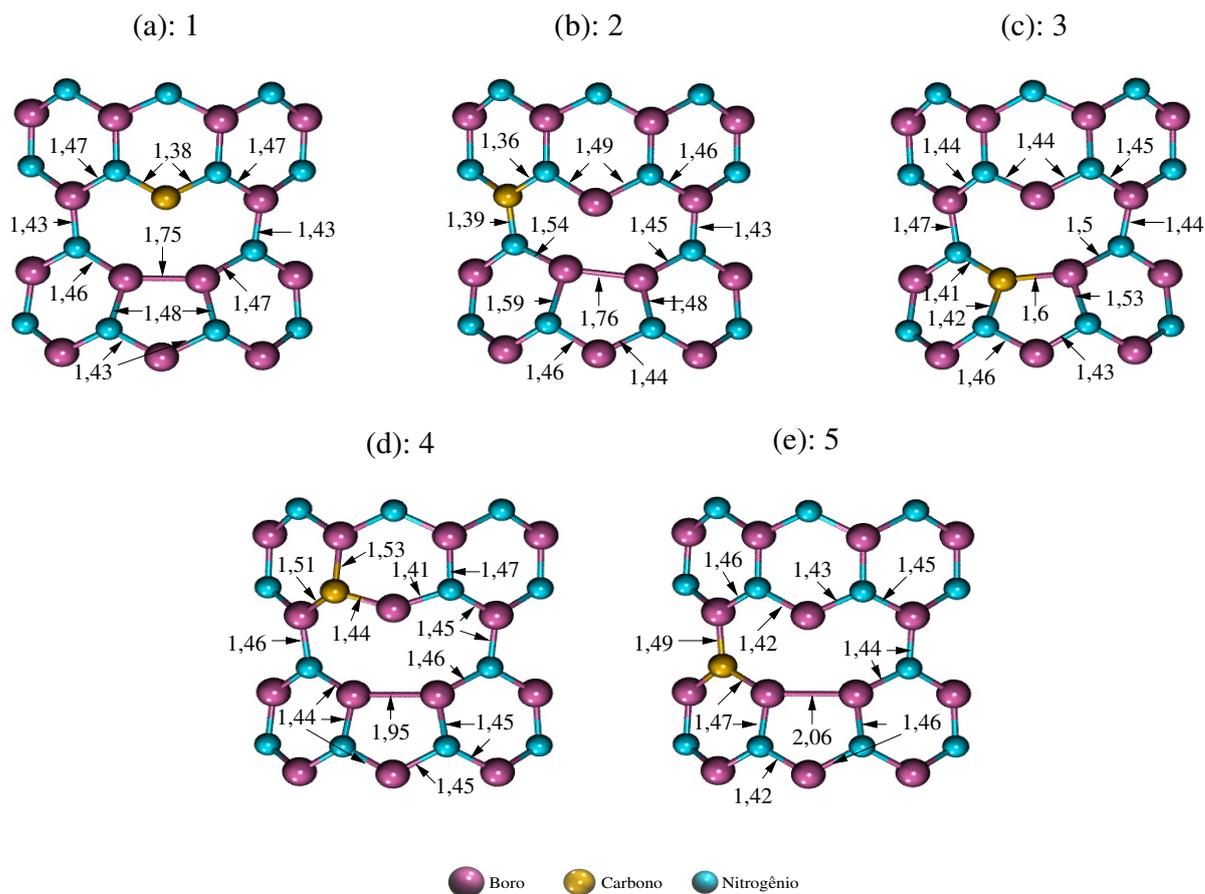


Figura 3.23: Geometrias locais (otimizada) para a vacância de nitrogênio com uma impureza de carbono nas proximidades. As distâncias de ligação estão em Å.

Tabela 3.7: Energias de formação para o nanotubo de BN com impureza de carbono próximo a uma vacância de nitrogênio.

Impureza no sítio (1):	
Rico em boro:	$E_{fc} = 6,19eV$
Rico em nitrogênio:	$E_{fc} = 6,19eV$
Impureza no sítio (2):	
Rico em boro:	$E_{fc} = 6,72eV$
Rico em nitrogênio:	$E_{fc} = 6,72eV$
Impureza no sítio (3):	
Rico em boro:	$E_{fc} = 8,29eV$
Rico em nitrogênio:	$E_{fc} = 8,29eV$
Impureza no sítio(4):	
Rico em boro:	$E_{fc} = 4,49eV$
Rico em nitrogênio:	$E_{fc} = 8,34eV$
Impureza no sítio (5):	
Rico em boro:	$E_{fc} = 4,92eV$
Rico em nitrogênio:	$E_{fc} = 8,77eV$

de nitrogênio para os cinco sítios citados anteriormente. Contudo, iremos novamente apresentar em detalhes somente a parte eletrônica para os sítios mais prováveis (sítios (1), (4) e (5)).

Analisando a estrutura de bandas para impureza de carbono no sítio (1) onde um átomo de boro foi substituído por um átomo de carbono, podemos observar a presença de dois níveis de defeito no *gap* do material. Um nível V_1 abaixo da energia de Fermi, que pela densidade de carga local, está localizado na impureza de carbono e nos átomos de boro que formam a ligação B-B. Um segundo nível de defeito C_1 , acima da energia de Fermi, localiza-se na impureza de carbono e nos átomos de nitrogênio que se ligam à impureza. Como pode ser observado estes níveis são degenerados em *spin*.

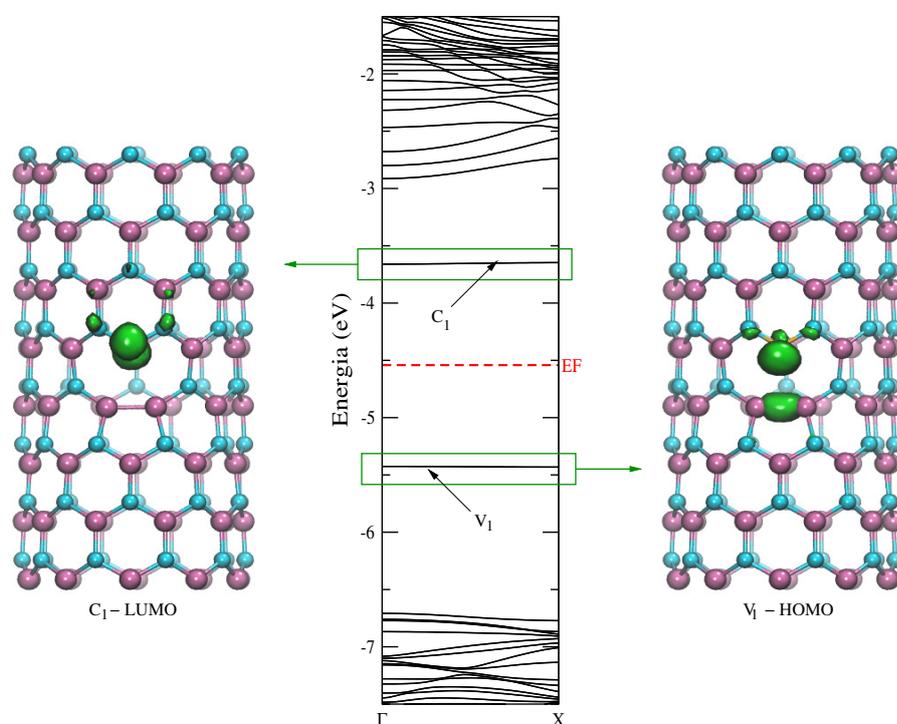


Figura 3.24: Estrutura de bandas para impureza de carbono no sítio (1) próximo a vacância de nitrogênio e a densidade de carga local para os níveis do *gap*.

No sítio (4) temos um átomo de nitrogênio retirado e substituído por um átomo de carbono. Conforme vemos na estrutura de bandas temos a presença de dois níveis de defeito na região do *gap*. Um nível C_1 (vazio), acima da energia de Fermi, que se localiza nos três átomos de boro do centro da vacância e temos também um nível V_1 (ocupado), abaixo da energia de Fermi, que se localiza na impureza de carbono estendendo-se aos átomos de nitrogênio próximos ao carbono, conforme se observa na figura 3.25. Novamente não observamos uma quebra de degenerescência de *spin*, o que implica na não existência de momento magnético de *spin*.

Para a impureza de carbono no sítio (5), temos um átomo de nitrogênio retirado e substituído por um átomo de carbono. Analisando a estrutura de bandas,

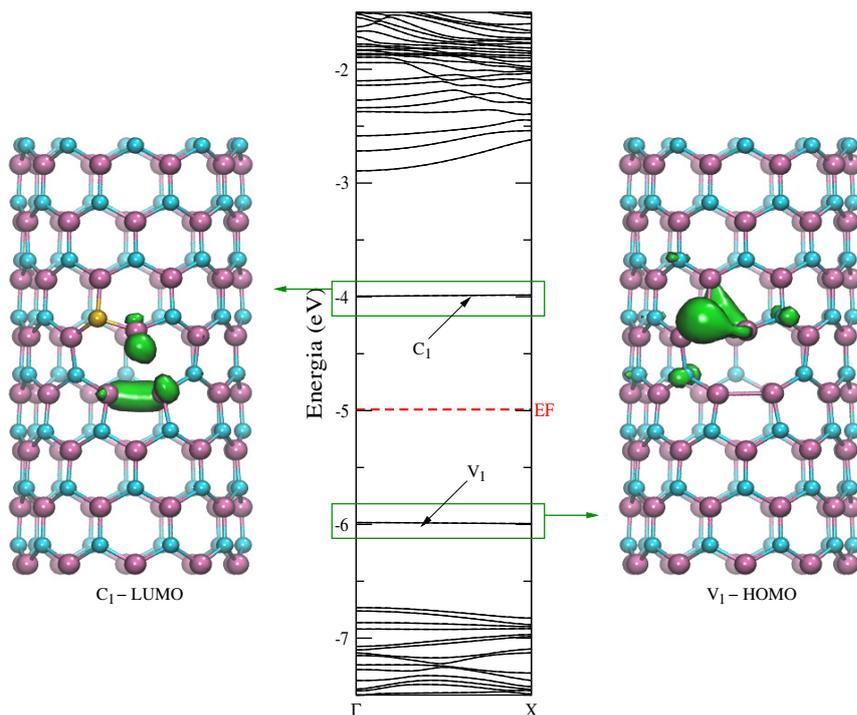


Figura 3.25: Estrutura de bandas para impureza de carbono no sítio (4) próximo a vacância de nitrogênio e a densidade de carga local para os níveis do *gap*.

ilustrada na figura 3.26, observamos a presença de três níveis de defeito no *gap* (todos degenerados em *spin*), dois níveis vazios (C_1 e C_2), acima da energia de Fermi e um nível ocupado (V_1). Os níveis vazios (C_1 e C_2) concentram-se nos átomos de boro da vacância e também se estendem aos átomos de boro vizinhos ao nonágono formado devido a presença da vacância. O nível de defeito (V_1) ocupado, abaixo da energia de Fermi, localiza-se em torno da vacância, abrangendo (muito pouco) os átomos de nitrogênio próximos ao carbono.

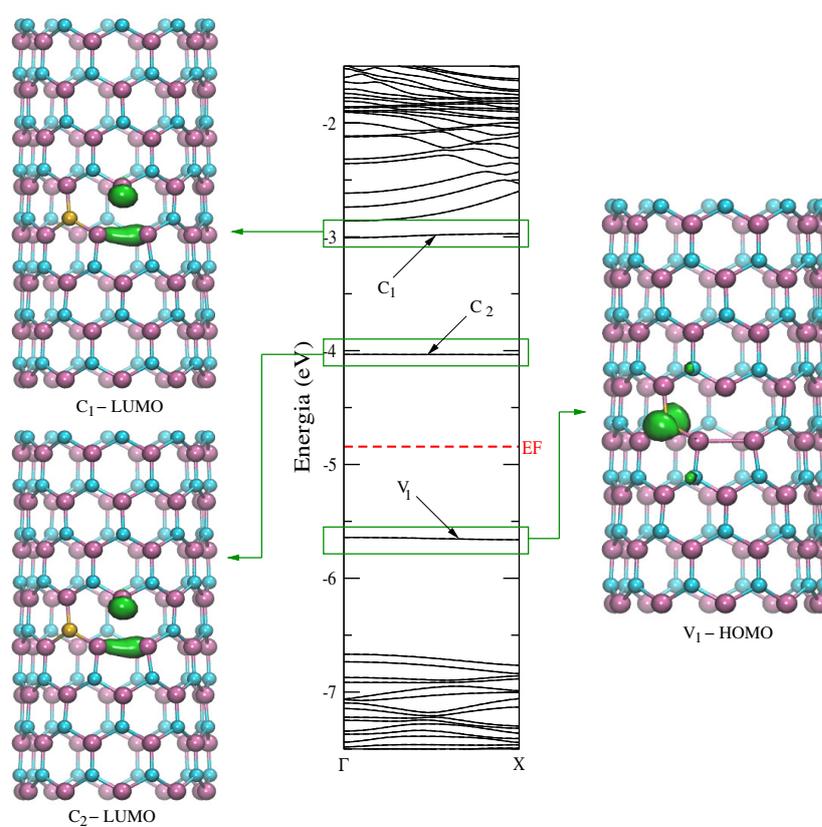


Figura 3.26: Estrutura de bandas para impureza de carbono no sítio (5) próximo da vacância de nitrogênio e a densidade de carga local para os níveis de defeito no *gap*.

4 CONCLUSÕES

Utilizando cálculos de primeiros princípios, dentro do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), a aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) na formulação PBE para o termo de troca e correlação e pseudopotenciais de norma conservada descritos por Troullier e Martins, realizamos cálculos de estabilidade e propriedades eletrônicas para um nanotubo de nitreto de boro na presença de alguns defeitos que podem ser encontrados durante a síntese destes nanotubos.

Inicialmente observamos que estes nanotubos são semicondutores e possuem um *gap* de energia bastante amplo (em torno de 4 eV), não importando a quiralidade. Observamos também que os nanotubos de BN são estruturas metaestáveis, ou seja, embora estáveis pela desintegração em boro metálico e moléculas de N_2 , estes são menos estáveis que o cristal de BN hexagonal (h-BN).

Para a análise eletrônica dos defeitos realizamos cálculos de estruturas de bandas e densidade de cargas local quando níveis de defeito aparecem no *gap*. Os principais defeitos que estes nanotubos podem apresentar são as vacâncias (perda de algum átomo da rede) e a presença de impurezas.

Para um nanotubo de nitreto de boro pristina (sem a presença de defeitos), a densidade de cargas local mostra que o topo da banda de valência desta estrutura concentra-se nos átomos de nitrogênio, enquanto que o fundo da banda de condução está concentrada nos átomos de boro.

O estudo dos defeitos de vacância simples (quando apenas um átomo é retirado da rede) foi analisado primeiramente quando há a perda de um átomo de boro, onde através de um estudo de estabilidade constatamos que a menor energia de formação deste tipo de defeito é encontrada em um ambiente de crescimento do tubo rico em nitrogênio. Neste caso, a energia de formação da vacância é de 9,82 eV. Já para uma vacância de nitrogênio a menor energia de formação do defeito é de 4,51 eV, em um ambiente de crescimento rico em boro. Isto mostra que as vacâncias de nitrogênio são mais prováveis que as vacâncias de boro.

Fazendo uma análise das propriedades eletrônicas destes defeitos, através da análise da estrutura de bandas, observamos a presença de níveis de defeitos do *gap* do material, ocorrendo também uma quebra na degenerescência de *spin*, onde um nível de defeito com *spin down* aparece para as duas vacâncias (boro e nitrogênio) acima da energia de Fermi. Para a vacância de boro temos dois níveis de defeito (um *spin up* e outro *spin down*) enquanto que para vacância de nitrogênio temos somente um nível *up*, abaixo da energia de Fermi. Esta quebra de degenerescência de *spin* ocasiona um momento magnético de $0,98 \mu_B$ para vacância de boro e $0,99 \mu_B$ para

vacância de nitrogênio. Estes momentos magnéticos são localizados na vacância.

Já para um defeito de vacância dupla (quando dois átomos – um de boro e outro de nitrogênio – são retirados da rede) a energia de formação é de 6,51 eV, independente do ambiente em que são crescidos os nanotubos. A análise eletrônica deste defeito, mostra que não há quebra de degenerescência de *spin* e apenas dois níveis de defeito surgem no *gap* do material, um acima e outro abaixo da energia de Fermi, o que faz com que o *gap* do nanotubo diminua para 2,6 eV.

Baseado em cálculos de energia de formação podemos concluir que uma vacância de boro isolada bastante instável (alta energia de formação). No entanto, esta poderá ser observada nas proximidades de uma vacância de nitrogênio (vacância dupla) onde a reconstrução $5 - 8 - 5$ é a mais estável.

Para o estudo das impurezas de carbono, em condições de crescimento ricas em nitrogênio, a menor energia de formação (1,98 eV) do defeito ocorre quando um átomo de boro da rede é substituído por um átomo de carbono. Já para a impureza de carbono no sítio de um átomo de nitrogênio, a menor energia de formação (1,85 eV) ocorre em um ambiente rico em boro.

A análise eletrônica do nanotubo de BN quando impurezas de carbono estão presentes é dada pela estrutura de bandas. Esta mostra uma quebra na degenerescência de *spin*, que ocasionou um momento magnético de $0,97 \mu_B$ para impureza no sítio do boro e $0,99 \mu_B$ para impureza no sítio do nitrogênio. Há também a presença de dois níveis de defeito no *gap* do material se a impureza estiver no sítios do B ou do N, sendo um com *spin down* acima do nível de Fermi e um com *spin up* abaixo do nível de Fermi. Para a impureza de carbono no lugar de um átomo de boro estes níveis de defeito e, conseqüentemente a energia de Fermi, estão no *gap* e próximos da banda de condução do material, fornecendo características de um semiconductor do tipo-n. Já para a impureza de carbono no sítio de um nitrogênio, os níveis de defeito e o nível de Fermi observados nas estruturas de bandas se aproximam do topo da banda de valência fornecendo ao nanotubo características de um semiconductor do tipo-p.

A impureza de carbono também foi analisada quando substitui um átomo da rede nas proximidades de uma vacância, formando um defeito complexo (vacância e impureza). Para este tipo de defeito, em um ambiente rico em nitrogênio, a estrutura com menor energia de formação ocorre quando temos uma vacância de boro com a impureza de carbono no sítio de outros átomos de boro que estão nas proximidades da vacância. A energia de formação é aproximadamente 5 eV. Já para uma vacância de nitrogênio as menores energias de formação são para ambientes de crescimento ricos em boro (energia de formação em torno de 4,5 eV). Neste caso, a impureza de carbono está localizada em sítios de nitrogênio próximos da vacância.

A análise da estrutura de bandas mostra que estes defeitos (vacâncias e impu-

rezas de carbono) introduzem níveis de defeito no *gap*. No caso de defeitos simples, uma quebra de degenerescência de *spin* é observada dando origem a um momento magnético. No entanto, para defeitos complexos (vacância dupla ou vacância mais impureza de carbono) a reconstrução mais estável indica que não haverá quebra de degenerescência de *spin*.

Podemos concluir ainda que os defeitos complexos formados de uma impureza de carbono nas proximidades de uma vacância possuem uma menor energia de formação quando comparados a soma de energia dos defeitos separados (vacância e impureza), sendo mais estáveis. O defeito complexo formado com a vacância de nitrogênio e impureza de carbono possuem menor energia de formação, sendo mais provável de ocorrer quando comparado ao defeito complexo com vacância de boro e impureza de carbono.

Apêndice A – Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono têm despertado considerável interesse por causa de suas notáveis propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas. Os nanotubos de carbono de parede única (CNT) com cerca de 1 nm de diâmetro pode ser metálico ou semicondutor de acordo com a sua configuração helicoidal (AVOURIS, 2001). Até agora a purificação ou síntese de crescimento de forma controlada de nanotubos de carbono não foi alcançada. Assim, pesquisadores têm procurado outros materiais em nanoescala, a fim de satisfazer a necessidade de componentes para circuitos menores. Nesta procura, um material que tem despertado grande interesse são os nanotubos de nitreto de boro (BNNTs), que foram caracterizados por seu largo *gap*¹. Estruturas de grafite, que dão origem aos nanotubos de carbono, e de nitreto de boro hexagonal (h-BN), que dão origem aos nanotubos de nitreto de boro, são muito semelhantes. Ambos são materiais em camadas compostas de folhas de grafeno e nitreto de boro, respectivamente. O grafite tem átomos de carbono em todos os pontos da rede, conforme ilustrado na figura A.1, enquanto o h-BN é composto camadas de átomos de boro e nitrogênio alternadas. As constantes de rede são 2,456 Å para grafite e 2,504 Å para o nitreto de boro hexagonal (WYCKOFF, 1951)

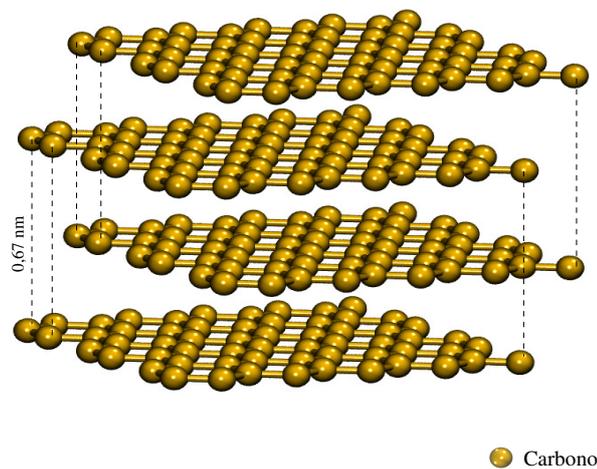


Figura A.1: Composição de grafite através do empilhamento de grafenos.

Para compararmos nossos resultados e darmos a estes maior confiabilidade, aplicamos nossa metodologia à uma supercélula de um nanotubo de 160 átomos de carbono ilustrada na figura A.2, uma vez que as propriedades dos nanotubos de carbono são muito bem estabelecidas em inúmeros trabalhos disponíveis na literatura.

¹Faixa de energia compreendida entre as bandas de valência e de condução

Para o nanotubo de carbono encontramos o valor para o Módulo de Young² (que descreve a rigidez dos materiais) e o seu valor de *gap* de energia, obtido pela análise da estrutura de bandas, descritos na tabela A.1. É importante obtermos estes dados, uma vez que estes dois valores para o CNT são bem conhecidos e explorados na literatura, e também de grande importância como um comparativo para o nosso trabalho, a cerca das propriedades do BNNT.

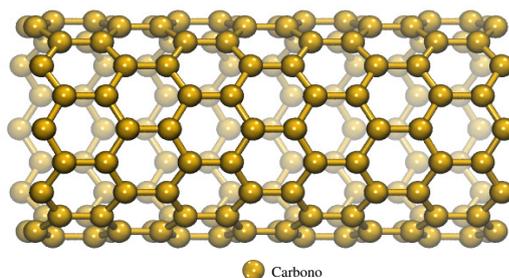


Figura A.2: Ilustração da supercélula do nanotubo de carbono com 160 átomos, na forma *zigzag*.

Tabela A.1: Valores teóricos obtidos para o nanotubo de carbono.

	Módulo de Young(TPa)	Gap(eV)
Teórico:	1,22 ^a	0,6 ^b
Experimental:	1,8 ^c	0,36 ^d
Nossos cálculos:	1,289	0,4

^a (SPEAR, 1994)

^b (SILVA, 2008)

^c (YAKOBSON; AVOURIS, 2001)

^d (OUYANG, 2001)

Os valores encontrados estão de acordo com trabalhos teóricos e experimentais. Como por exemplo, o livro *Carbon Nanotubes* onde estão descritas as características dos nanotubos de carbono (AVOURIS, 2001), uma vez que a DFT-GGA tem por característica subestimar o valor do *gap* de energia. Segundo estudos dos nanotubos de carbono o valor do *gap* pode variar entre metálico e semicondutor dependendo do diâmetro e forma do nanotubo, tendo uma característica maior de metalicidade em nanotubos da forma *armchair* (SKÚLASON, 2005).

²Análise descrita no Apêndice B

Apêndice B – Módulo de Young

Para uma pequena análise das propriedades mecânicas, com fins comparativos, foram obtidas calculando o módulo de Young, através da equação B.1 que por sua vez é fundamentada e estabelecida por trabalhos teóricos (SANTOS, 2011). Este fornece uma medida da dureza do material, quanto maior for o módulo de Young de um material em uma determinada direção, mais difícil será deformá-lo nessa direção.

$$Y = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \xi^2} \right)_{\xi=0}, \quad (\text{B.1})$$

onde E é a energia total, V é o volume de mínima energia e $\xi = \Delta L/L$ é a deformação ao longo da direção em que a força está sendo aplicada (*strain*). Fazendo uso desta equação encontramos para o nanotubo de nitreto de boro um valor de módulo de Young de 1,0787 TPa, que comparado com o valor da tabela 3.2 é um valor muito próximo ao encontrado por Ishigami e seus colaboradores em seu trabalho, que foi tomado como referência, entre outros trabalhos experimentais que podemos citar onde os valores são da ordem de 0,98 à 1,46 TPa (LUNK, 2002). Comparando nosso valor com valores para o diamante presentes da literatura que variam de 1 à 1,2 TPa (LUNK, 2002) podemos concluir que a rigidez do nanotubo de nitreto de boro é muito próxima, conferindo a este uma importante característica de dureza, além de como mencionado na literatura a sua propriedade de manter-se estável em temperaturas mais elevadas (da ordem de 2000°C) (COHENET, 1994), quando em comparação com o diamante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBE, K. Theoretical study of boron nitride modifications at hydrostatic pressures. **Physical Review B**, v. 55, n. 10, p. 6203, 1997.

ASHCROFT, N. W. The Fermi surface of aluminium. **Philosophical Magazine**, v. 8, p. 2055, 1963.

ASHCROFT N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. USA: Brooks, 1976. 600 p.

AVOURIS, M. S. D. G. D. P. **Carbon Nanotubes**: Synthesis, structure, properties, and applications. USA: Springer, 2001. 447 p.

AZEVEDO, S.; MACHADO, M. First-principles study of structural and electronic properties of B_xC_yN_z nanocones. **Nanotechnology**, v. 20, p. 115709, 2009.

BACHELET G.B.; HAMANN, D. S. M. Pseudopotentials that works: From H to Pu. **Physical Review B**, v. 26, n. 8, p. 4199, 1982.

BALMAN, W. H. Bemerkungen über die Bildung von Verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und gewissen Metallen. **Journal für Praktische Chemie**, v. 27, p. 422, 1842.

BARBOSA, R. **Estudo teórico da interação de fluor em nanoestruturas de BC₂N**. 2011. 89 p. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

BEA ALAIN PÉREZ TEJEDA, A. A. P. J. C. C. D. B. Nanomedicina: aspectos generales de un futuro promisorio. **Revista Habanera de Ciencias Médicas**, v. 10, n. 3, 2011.

BETTINGER H. F.; DUMITRICA, T. S. G. E. Y. B. I. Mechanically induced defects and strength of BN nanotubes. **Physical Review**, p. 65, 2002.

BORN M.; OPPENHEIMER, J. Quantum theory of the molecules. **Annalen der Physik**, v. 84, p. 457–484, 1927.

CEPERLEY D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, v. 45, p. 566, 1980.

CHARLIER, J. C. Defects in carbon nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p. 1063–1069, 2002.

CHOPRA N. G.; ZETTL, A. Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube. **Solid State Communications**, v. 105, p. 297, 1998.

COHENET, A. R. J. C. L. M. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. **Physical Review**, v. 49, p. 5081, 1994.

FERMI, E. Un metodo statistico per la deteminazione di alcune priorieta dell'atome. **Rend. Accad. Naz. Lincei**, v. 6, p. 602–607, 1927.

FERREIRA, T. H. **Nanoestruturas de Nitreto de Boro: Síntese, cacterização e purificação**. 2010. 112 p. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) — Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2010.

FONSECA, A. L. de A. **Efeito de Campos Elétricos, Dopagens Não-Abruptas e Interfaces Graduais na Estrutura Eletrônica de Poços Quânticos de GaAs/AlGaAs e GaN/AlGaN**. 2007. 111 f. Tese (Doutorado em Física) — Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

GROVE, A. S. **Physics and technology of semiconductor devices**. USA: John Wiley and Sons, 1967.

HEINE, V. Dangling bonds and dislocations in semiconductors. **Physical Review**, v. 146, n. 2, p. 568, 1966.

HEINE, V.; ABARENKOV, I. V. The model potential for positive ions. **Philosophical Magazine**, v. 9, p. 529, 1965.

HOHENBERG K. KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

HOLZ, T. H. V. **Síntese de grafenos por HFCVD**. 2012. 102 p. Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais) — Universidade de Aveiro, Portugal, 2012.

HUANG, J.; ZHU, Y. T. Advances in the synthesis and characterization of boron nitride. **Defect and Diffusion Forum**, v. 186-187, p. 1–32, 2000.

IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56, 1991.

JIN FANG LIN, K. S. C.; IIJIMA, S. Fabrication of a Freestanding Boron Nitride Single Layer and Its Defect Assignments. **Physical Review Letters**, v. 102, p. 195505, 2009.

JUNIOR J.S.; RAMALHO, A. e. B. G. Transformação do nitreto hexagonal de boro em nitreto cúbico de boro com o catalisador magnésio. **Matéria (Rio J.) [online]**, v. 13, n. 2, p. 258, 2008.

KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious form for model pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 48, n. 20, p. 1425, 1982.

KOHANOFF J.; GIDOPOULOS, N. Density Functional Theory: Basics, New Trends and Applications. **Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry**, v. 2, n. 26, p. 532–568, 2003.

KOHN W.; SHAM, J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

LEE, B. H. H. Defect and impurity properties of hexagonal boron nitride: A first-principles calculation. **Physical Review B**, v. 86, p. 245406, 2012.

LEE C. H.; QIN, S. S. M. A. W. J. H. B. Z. D. B. D. J. J. A. C. K. W. I. J. L. A.; YAP, Y. K. Room-Temperature Tunneling Behavior of Boron Nitride Nanotubes Functionalized with Gold Quantum Dots. **Advanced Materials**, v. 25, n. 33, p. 4544–4548, 2013.

LUNK, G. L. P. H. S. W. G. R. P. S. A. Young's modulus and density of nanocrystalline cubic boron nitride films determined by dispersion of surface acoustic waves. **Applied Physics A**, v. 74, p. 41–45, 2002.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976.

MOTA, J. R. R. J. B. A. F. e R. Vacancy Formation Process in Carbon Nanotube: First-Principles Approach. **Nano Letters (print)**, v. 5, p. 197–200, 2005.

MOURA, N. D. **Apostila de Materiais Elétricos**. Foz do Iguaçu: Unioeste, 2010. 559 p.

NOVOSELOV D. JIANG, F. S. T. J. B. V. V. K. S. V. M. K. S.; GEIM, A. K. Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, 2005.

OUYANG, e. a. M. Energy gaps in “metallic” single-walled carbon nanotubes. **Science**, v. 292, n. 5517, p. 702, 2001.

PERDEW J.P.; BURKE, S. E. M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865, 1996.

PIQUINI P.; SCHMIDT, T. M. B. R. J. F. A. Formation energy of native defects in BN nanotubes: an ab initio study. **Nanotechnology**, v. 16, n. 6, p. 827, 2005.

RUPP, C. J. **Estudo teórico da interação de oxigênio com nanotubos de BC₂N**. 2011. 125 p. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

SANTOS, C. L. dos. **Estudo de Primeiros Princípios em nanofios de Arseneto de Índio e Fosfeto de Índio**. 2011. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS, 2011.

SCHMIDT T. M.; BAIERLE, R. J. P. P. F. A. Theoretical study of native defects in BN nanotubes. **Physical Review B**, v. 67, n. 11, p. 113407, 2003.

SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. **Annalen der Physik**, v. 79, p. 361–376, 1926.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. São Paulo: Pearson Editora do Brasil, 2008. 6^aed.

SHI CHRISTOPH HAMSEN, X. J. K. K. A. R. M. H. A. L. H. K. Z. H. L. Z.-Y. J. M. S. D. L.-J. L. Y.; KONG, J. Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition. **Nanoletters**, v. 10, p. 4134–4139, 2010.

SILVA, L. B. da. **Campos Eletrônicos Transversais sobre Nanotubos de Carbono: um estudo de primeiros princípios**. 2008. 119 p. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

SKÚLASON, E. Metallic and semiconducting properties of carbon nanotubes. **Department of Physics-DTU**, 2005.

SLATER, J. C. The theory of complex spectra. **The Physical Review**, v. 34, n. 10, p. 1293, 1929.

SOLER, J. e. a. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 11, p. 2745–2779, 2002.

SOUSA, T. H. F. P. R. O. da Silva; Raquel Gouvêa dos Santos; Edésia Martins Barros de. A Novel Synthesis Route to Produce Boron Nitride Nanotubes for Bioapplications. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, v. 2, p. 426–434, 2011.

SPEAR, J. P. D. K. E. **Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology**. [S.l.]: The electrochemical society series, 1994. 663 p.

THOMAS, L. The calculation of atomic fields. **Proc. Cambridge Phil. Soc.**, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927.

TROULLIER N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**, v. 43, n. 3, p. 1993, 1991.

VIANNA J.D.M.; FAZZIO, A. C. S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004. 401 p.

WANG, G. C. e Y. **Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, properties and applications**. Japão: World Scientific, 2011. 596 p.

WENTORF, R. H. Cubic Form of Boron Nitride. **The Journal of Chemical Physics**, v. 26, p. 956, 1957.

_____. Synthesis of the Cubic Form of Boron Nitride. **The Journal of Chemical Physics**, v. 34, n. 3, p. 809, 1961.

WYCKOFF, R. W. G. Crystal structures. In: _____. 2. ed. USA: Interscience Publishers, 1951. v. 1, p. 467.

YAKOBSON, B. I.; AVOURIS, P. **Mechanical Properties of Carbon Nanotubes**. USA: Springer, 2001. 287-327 p.

ZETTL, M. I. S. A. A. Properties of Boron Nitride Nanotubes. **American Institute of Physics**, p. 94, 2003.

ZHANG, S. B.; NORTHROP, J. E. Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: Application to Ga self-diffusion. **Physical Review Letters**, v. 67, p. 2339, 1991.

ZHOU R. M. FLEMING, D. W. M. C. H. C. R. C. H. A. P. R. S. H. G. O. Defects in carbon nanostructures. **Science**, v. 263, n. 5154, p. 1744–1747, 1994.

ZUNGER A.; COHEN, M. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. **Physical Review B**, v. 18, n. 10, p. 5449–5472, 1978.