

**Dpto. Fís./UFSM,RS, BEVILACQUA, Andressa da Cunha Trab. Graduação 2011**

# **ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELETRÔNICAS DE NANOESTRUTURAS DE *BN***

por

**Andressa da Cunha Bevilacqua**

Defesa de projeto apresentado à disciplina de Trabalho de Graduação  
em Física II  
(FSC 1048).

**Orientador: Prof. Rogério José Baierle**

**Santa Maria, RS, Brasil  
2011**

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Departamento de Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Projeto:

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E  
ELETRÔNICAS DE NANOESTRUTURAS DE *BN***

elaborada por  
**Andressa da Cunha Bevilacqua**

COMISSÃO EXAMINADORA:

---

**Rogério José Baierle, Dr.**  
(Presidente/Orientador)

---

**Leandro Barros da Silva, Dr.**  
(UFSM)

---

**Lúcio Strazzabosco Dorneles, Dr.**  
(UFSM)

Santa Maria, 9 de dezembro de 2011.

## RESUMO

Trabalho de Graduação em Física II

### ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELETRÔNICAS DE NANOESTRUTURAS DE BN

A. Bevilacqua, R. J. Baierle.

Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brasil

9 de dezembro de 2011, UFSM

O Nitreto de Boro (BN) é um composto onde boro e nitrogênio, unem-se através de ligações covalentes. É também um material com dureza similar ao diamante, um pouco menos duro, mas mais estável, mantendo sua dureza até 2.000°C, enquanto o diamante se desfaz em grafite a cerca de 900°C. Além disso, é um material quimicamente inerte, possui alto ponto de fusão, é um semicondutor de *gap* de energia amplo, etc. Isso faz com que seja um material com potencialidade para ser utilizado em diversas aplicações na indústria eletrônica.

Usando cálculos de primeiros princípios dentro do formalismo do funcional da densidade (DFT) investigamos a estabilidade e as propriedades mecânicas e eletrônicas de *nanotubos* e *nanofios* de BN. Para os cálculos utilizamos o código computacional *SIESTA* que usa como base uma combinação linear de orbitais atômicos e resolve as equações de *Kohn-Sham* de maneira auto-consistente. Em nossos cálculos utilizamos duas funções *zeta* para cada gaussiana e para um melhor rearranjo da densidade de carga usamos uma função de polarização através da inclusão de um orbital *d*, formando a base *DZP*. Para descrever a forte interação elétron-carço usamos pseudopotenciais de norma conservada.

Estudamos nanotubos e nanofios deste material, calculando e analisando suas propriedades mecânicas e eletrônicas. Para isso calculamos seus respectivos Módulos de Young, que nos fornece informações sobre sua elasticidade e rigidez, e a estrutura de banda para analisarmos a parte eletrônica.

Nossos resultados preliminares mostram que as nanoestruturas de BN possuem propriedades mecânicas similares aos nanotubos de carbono e as propriedades eletrônicas dos nanofios de BN são dependentes da simetria estrutural e do diâmetro dos nanofios.

Palavras chave: Nitreto de Boro, Estrutura eletrônica, Módulo de Young.

## ABSTRACT

### THEORETICAL STUDY OF THE ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF BN NANOSTRUCTURES

A. Bevilacqua, R. J. Baierle.

Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brazil

December 9, 2011

Boron Nitride (BN) is a stable compound where boron and nitrogen are united by covalent bonds. It is also a material with hardness similar to diamond but more stable, retaining their hardness up to 2.000 °C while diamond discards on graphite at about 900 °C. Furthermore, it is a chemically inert, has high melting point, is a semiconductor with a *band gap*, etc. In summary, it is a material with potential to be used in various applications in the electronic industry.

Using first principles calculations within the formalism of the density functional theory (DFT) we investigate the stability, mechanical and electronic properties of BN nanostructures: nanotubes (NTs) and nanowires (NWs). The calculations were performed using the SIESTA computer-code that solve the Kohn-Sham (KS) equations in a self-consistent way. In order to represent the KS orbitals we use a linear combination of atomic orbitals with two zeta functions for each Gaussian and for a better rearrangement of the charge density we add a polarization function through the inclusion of *d* orbital, forming the DZP basis set. To modulate the strong electron-core interactions we use standard norm conserving pseudopotentials.

Our initial results for the BN NTs show that these nanostructures have mechanical properties similar to carbon nanotubes (similar Young Modulus), are always semiconductor with a *band gap* energy almost independent of the tube diameter and chirality. For the BN NWs we observe that their properties (mechanical and electronic) are dependent of the structural symmetry (*wurtzite* or *zinc blende*).

Keywords: Boron Nitride, electronic structure, Young Modulus.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>7</b>
<b>1.1 NANOESTRUTURAS DE CARBONO.....</b>	<b>8</b>
<b>1.2 NITRETO DE BORO .....</b>	<b>10</b>
<b>1.3 NANOTUBOS E NANOFIOS DE BN.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1 O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS .....</b>	<b>18</b>
<b>2.2 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER.....</b>	<b>19</b>
<b>2.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT).....</b>	<b>21</b>
<b>2.4 AS EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM E OS PSEUDOPOTENCIAIS .....</b>	<b>22</b>
<b>2.5 CÓDIGO COMPUTACIONAL SIESTA .....</b>	<b>26</b>
<b>3. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E MECÂNICAS .....</b>	<b>28</b>
<b>3.1 MÓDULO DE YOUNG .....</b>	<b>28</b>
<b>4. RESULTADOS .....</b>	<b>31</b>
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>39</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>41</b>

# 1. INTRODUÇÃO

Os processos de miniaturização na eletrônica estão convergindo para uma escala nanométrica, conferindo crescente funcionalidade, desempenho e portabilidade aos aparelhos modernos. Em 1965, o norte-americano Gordon Moore, co-fundador da empresa norte-americana de microprocessadores Intel, previu que a capacidade de integração na eletrônica duplicaria a cada ano. Os atuais processadores já incorporaram dezenas de milhões de dispositivos integrados, de dimensões submicrométricas.

A nanotecnologia é considerada pela maior parte dos cientistas como a futura revolução tecnológica. Entretanto, contraditoriamente, mantido o atual ritmo de evolução, o processo de miniaturização na eletrônica à base de silício (elemento mais utilizado na fabricação de microprocessadores e *chips*) poderá chegar ao seu limite em menos de uma década, barrado por problemas que surgem quando se trabalha com matéria sólida, próximo as dimensões atômicas e moleculares. Efeitos quânticos, como penetração de barreira, começam a aparecer

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

Dependendo do ângulo de enrolamento, os nanotubos podem se comportar como condutores de alta performance ou semicondutores. Proporcionando, nanofios ou elementos ativos para aplicação em nanodispositivos extremamente rápidos e eficientes. Outro aspecto relevante dos CNTs é 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 com propriedades tão interessantes quanto às exibidas por eles. Grafeno (camada de átomos de carbono numa rede hexagonal), nanotubos de compostos binários e ternários, nanofios, nanofitas, 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.

As pesquisas a cerca de outro composto formado por nitrogênio e boro, o chamado nitreto de boro (BN), tem despertado interesse por parte de muitos cientistas e pesquisadores de todo o mundo. O composto BN é um material ultraduro, além disso, em temperaturas elevadas da ordem de 2.000°C se mantém estável, enquanto que o diamante se desfaz em grafite a cerca de 900°C.

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

Estudos iniciais confirmaram experimentalmente 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 ativos.

## **1.1 Nanoestruturas de carbono**

As estruturas formadas por átomos de carbono têm tido destaque especial devido à possibilidade de aplicações nos mais variados campos da ciência. A figura 1 mostra algumas nanoestruturas de carbono descobertas nas últimas décadas.



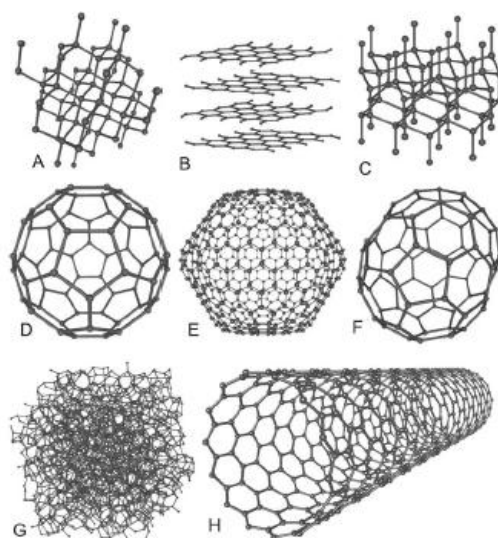


Figura 1 - Formas alotrópicas do carbono: (A) Diamante; (B) Grafeno; (C) Lonsdaleita; (D) Fulereño C60; (E) Fulereño C540; (F) Fulereño C70; (G) Carbono amorfo; (H) Nanotubo de parede simples. (Adaptado de STROCK, 2007).

O Fulereño foi identificado pela primeira vez em 1985, sendo a primeira nova forma alotrópica de um elemento a ser descoberta no século XX (KROTO, 1985). Os pesquisadores propuseram uma estrutura contendo 60 átomos de carbono semelhante a uma bola de futebol, contendo 32 faces, 20 hexagonais e 12 pentagonais, com um carbono em cada vértice dos polígonos. Sua estabilidade é atribuída à presença de faces pentagonais e à satisfação de todas as valências quando essas faces pentagonais, que levam ao fechamento da molécula, não estão juntas.

Os grafenos são anéis hexagonais de carbono com hibridização  $sp^2$ , formando uma estrutura bidimensional. Essas “folhas” quando unidas formam o grafite; entretanto, foram desenvolvidos métodos para a produção de folhas de grafenos isoladas, o que levou essas estruturas a serem consideradas uma forma nanométrica de carbono. O grande destaque das folhas de grafeno está em sua capacidade de transportar elétrons com bastante eficiência (LIMA, 2007).

A partir da descoberta das nanoestruturas de carbono e do melhor entendimento das propriedades dos CNTs foi gerado um grande interesse nesse tipo de estrutura. Vários trabalhos experimentais foram reportados na literatura apontando para a possibilidade de síntese de nanotubos de diferentes composições, tais como titânio (MACAK, 2005), alumina (DINIZ, 2007) e sílica (CHEN, 2005).

Neste trabalho abordaremos estudos a cerca das nanoestruturas formadas por nitrogênio e boro, analisando suas propriedades e comparando-as com as propriedades das estruturas de carbono.

## 1.2 Nitreto de boro

Nitreto de boro (BN) é um material sintético, que apesar de descoberto no início do século XIX não foi desenvolvido como um material comercial até a segunda metade do século XX.

Boro e nitrogênio são vizinhos do carbono na tabela periódica, em combinação, estes elementos têm o mesmo número de elétrons das camadas exteriores do carbono e seus raios atômicos também se assemelham ao de carbono. Não estranhamente, o nitreto de boro apresenta uma estrutura cristalina análoga ao carbono despertando um interesse especial nos compostos de BN.

O nitreto de boro é um composto químico binário formado somente por átomos de boro e nitrogênio, apresentando forma molecular BN. O BN não é encontrado livremente na natureza e, portanto, precisa ser produzido sinteticamente. O produto inicial é um pó amorfo de boro, que é convertido em BN cristalino por tratamento térmico em fluxo de nitrogênio.

Da mesma forma que o carbono existe como grafite e diamante, o nitreto de boro pode ser sintetizado em formas hexagonais e/ou cúbicas, possuindo quatro principais estruturas cristalinas diferentes: hexagonal (h-BN), romboédrico (r-BN), *wurtzita* (w-BN) e cúbico (c-BN).

A rede do h-BN consiste em camadas empilhadas com simetria hexagonal, com átomos diferentes abaixo um dos outros em camadas consecutivas. (Figura 3(a)). O nitreto de boro cúbico tem uma estrutura cristalina *zinc blende* constituído de duas redes cristalinas cúbicas de face centrada interpenetrantes, uma composta de átomos de boro e a outra de átomos de nitrogênio (Figura 3(b)). A estrutura *wurtzita* do nitreto de boro, w-BN, pode ser vista como uma distorção da fase cúbica (Figura 3(c)). O BN apresenta, também, outra fase menos comum, a romboédrica (r-BN), que deriva de diferentes alinhamentos dos anéis hexagonais nos planos. Na figura 2 temos um comparativo da fase hexagonal e da fase romboédrica.

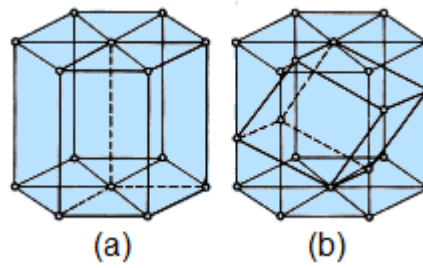


Figura 2 – (a) fase hexagonal, (b) fase romboédrica

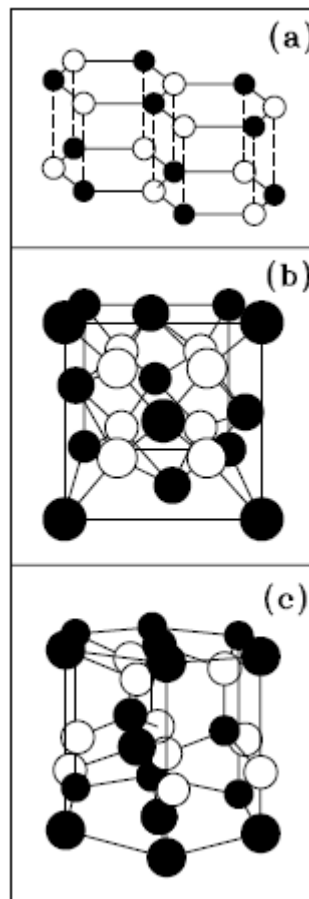


Figura 3 – Estruturas cristalinas do nitreto de boro: (a) hexagonal, h-BN; (b) cúbica, c-BN e (c) *wurtzita*, w-BN.

Cada uma dessas estruturas possui características e propriedades diferentes. A hexagonal e a romboédrica são compostas de ligação do tipo  $sp^2$  e as fases cúbica e *wurtzita* são compostas de ligação do tipo  $sp^3$ . Abaixo segue um resumo das quatro fases do BN.

- Nitreto de boro hexagonal (h-BN): É o equivalente a estrutura do grafite. A estrutura hexagonal é considerada única em relação às propriedades físicas e químicas, como, por exemplo, baixa densidade, alto ponto de fusão, alta condutividade térmica, e resistência à oxidação. O h-BN é um pó fino, macio e branco disposto em camadas altamente deslizantes, parecido com o grafite por causa de sua estrutura cristalina (Figura 4). O h-BN foi preparado pela primeira vez por Balmain em meados do século XVI. Esta fase do nitreto de boro favorece a formação de nanoestruturas planares (tubos e fios) e possui propriedades especiais, seu efeito lubrificante combinado com alta estabilidade térmica e resistência à oxidação tornam o h-BN melhor que o grafite para algumas aplicações, e devido à sua inércia química apresenta baixa toxicidade e boa compatibilidade ambiental em relação a outros materiais cerâmicos.
- Nitreto de boro romboédrico (r-BN): apresenta-se como variedade interessante do BN, porque dependendo de condições de temperatura e pressão pode se transformar nas outras três fases. Sua estrutura é semelhante a do h-BN e consiste em camadas de hexágonos com hibridização  $sp^2$ , sendo também o polimorfo menos estudado dos quatro.
- Nitreto de boro cúbico (c-BN): Foi sintetizado pela primeira vez em 1957, e produzido comercialmente nos últimos 15 anos. Tem a mesma estrutura do diamante e suas propriedades também são semelhantes. Apresenta características interessantes devido à sua dureza, inércia química e alto ponto de fusão. Pode substituir o diamante em processos de usinagem de metais ferrosos de elevada dureza. É mais resistente a oxidação provocada pelo ferro sob altas temperaturas em torno de 700°C. Geralmente o c-BN pode ser obtido pela conversão de h-BN em altas temperaturas (1.200°C – 2.000°C) e altas pressões (2,5 – 7,5 GPa), na presença de catalisadores.

- Nitreto de boro *wurtzita* (w-BN): é formado em baixas temperaturas e acima de 12 GPa de pressão. É uma cerâmica dura com propriedades semelhantes ao c-BN e também com aplicações em ferramentas de corte.

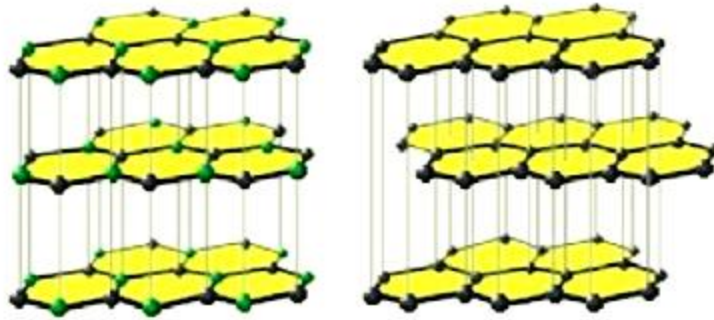


Figura 4 - Estrutura cristalina do nitreto de boro (esquerda) e do grafite (direita) (adaptado de ISHIGAMI, 2003).

### 1.3 Nanotubos e Nanofios de BN

Os primeiros nanotubos a serem sintetizados foram os nanotubos de carbono por Sumio Iijima em 1991. Após a descoberta dos nanotubos de carbono, um considerável esforço tem sido feito para descobrir outros nanomateriais, tais como nanotubos e nanofios formados por outros elementos. Os nitretos do grupo III da tabela periódica têm chamado a atenção de pesquisadores, dentre eles temos o nitreto de boro.

Os nanotubos de nitreto de boro foram visualizados pela primeira vez por Shore e colaboradores. Os nanotubos são feitos a partir de uma folha do material de interesse e se apresentam de três formas, *armchair*, *zigzag* e quiral. A figura 5 exemplifica as formas para nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafeno.

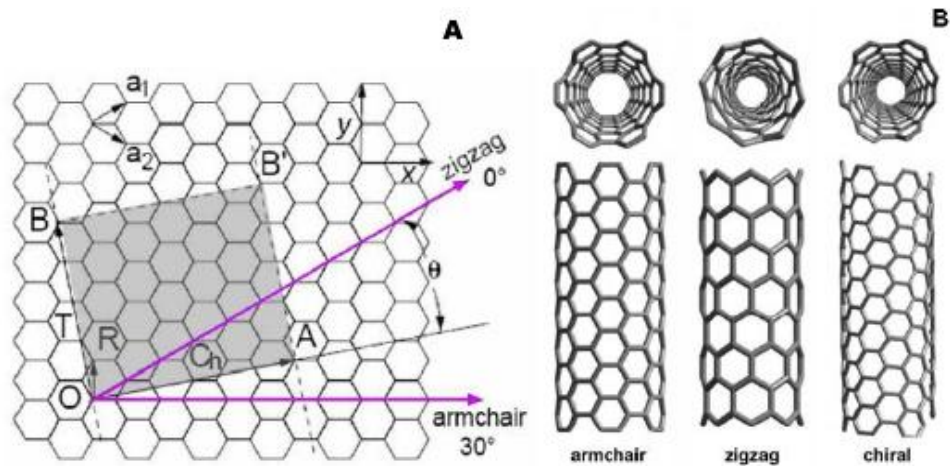


Figura 5 - (A) construção do vetor quiral (B) formas possíveis de nanotubos (adaptado de DRESSELHAUS, 2000).

A partir da folha de grafeno, conectando-se os pontos O com A e B com B', uma parte da estrutura de um nanotubo é obtida. O ângulo de quiralidade  $\theta$  é o ângulo entre o vetor quiral  $\vec{C}_n$  e a direção  $\vec{a}_1$  (onde  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores da base do grafeno). Assim, um nanotubo com  $\theta = 0^\circ$  é chamado de *zigzag*, com  $\theta = 30^\circ$  é um nanotubo *armchair*, e com  $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$  são da forma quiral.

Previsões teóricas e resultados experimentais com respeito às propriedades mecânicas dos nanotubos de BN sugerem seu uso de forma promissora. O módulo de Young destes nanotubos foi determinado experimentalmente (CHOPRA, 1998), e o valor encontrado foi de  $1,22 \pm 0,24$  TPa o que revela que os nanotubos de nitreto de boro podem ser fortes nanofibras de isolamento e que são capazes de apresentar maior resistência que os nanotubos de carbono.

A tabela 1 traz um comparativo entre algumas propriedades dos nanotubos de BN e de carbono.

Tabela 1 - Comparativo entre propriedades de nanotubos de BN e de carbono.

	<b>Nanotubos de carbono</b>	<b>Nanotubos de BN</b>
<b>Propriedades eletrônicas</b>	Metálico ou semicondutor	Sempre semicondutor ( <i>gap</i> de aproximadamente 5.5 eV)
<b>Propriedades mecânicas (módulo de Young)</b>	1.0-1.2 TPa	0.98-1.46 TPa
<b>Condutividade Térmica</b>	Mais que 3000 W/mK	600 W/mK
<b>Resistência química</b>	Estável entre 300 a 400 °C no ar	No ar, estável até 800 °C

Os nanofios possuem uma estrutura com incrível proporção comprimento-largura. Os nanofios podem ser incrivelmente finos, é possível criar um nanofio de apenas um nanômetro de diâmetro (engenheiros e cientistas trabalham com nanofios de 30 a 60 nanômetros (nm) de diâmetro). Para simulações computacionais como a que é feita neste trabalho, são utilizados nanofios de diâmetro da ordem de 15 Å (15 ângstrons).

Para este trabalho utilizamos as seguintes nanoestruturas:

Um nanotubo de BN cuja célula unitária é formada por 80 (oitenta) átomos de nitrogênio e boro, do tipo *zigzag* (Figura 6). A escolha pela simetria *zigzag* reside no fato que experimentalmente os nanotubos de BN apresentam esta simetria perfeitamente estável e também no fato que todos os nanotubos de BN sendo semicondutores não teremos novas informações físicas relevantes se trabalharmos com outras simetrias.

Dois tipos de nanofios: Nitreto de boro cúbico (*c*-BN *zinc blende*) e nitreto de boro *wurtzita* (*w*-BN), cujas células unitárias são formadas por 116 (cento e dezesseis) e 120 (cento e vinte) átomos de nitrogênio e boro, respectivamente (Figura 7).

Para níveis comparativos, utilizamos um nanotubo *zigzag* de carbono com uma célula unitária de 80 átomos (Figura 8). O nanotubo de carbono já foi explorado por pesquisadores fornecendo informações teóricas comprovadas por inúmeros estudos feitos a cerca desta nanoestrutura, nos possibilitando a comprovação dos métodos de cálculo utilizados neste trabalho e indicando que os resultados encontrados também são satisfatórios.

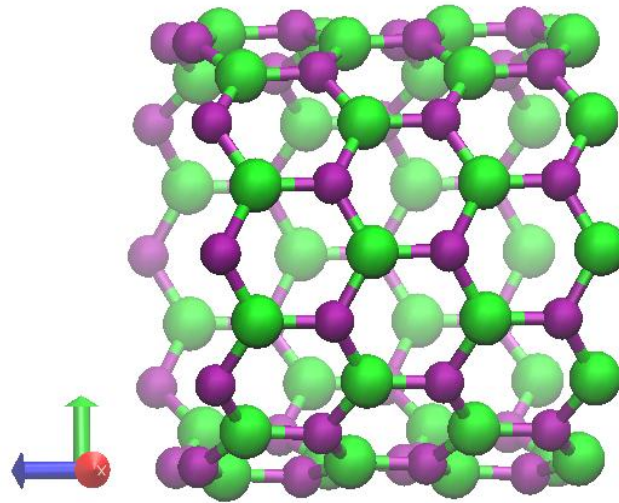


Figura 6 - Nanotubo de nitreto de boro do tipo zigzag.

a)

b)

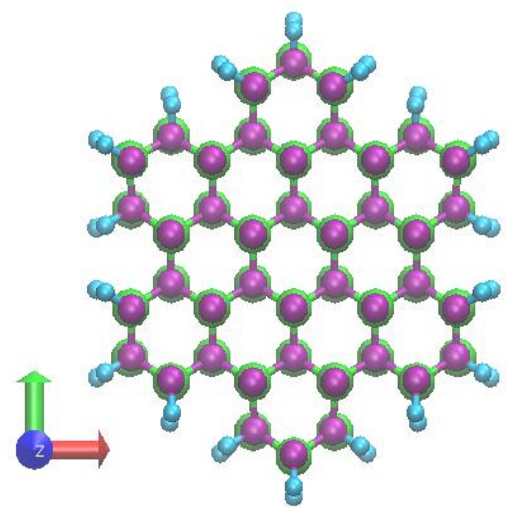
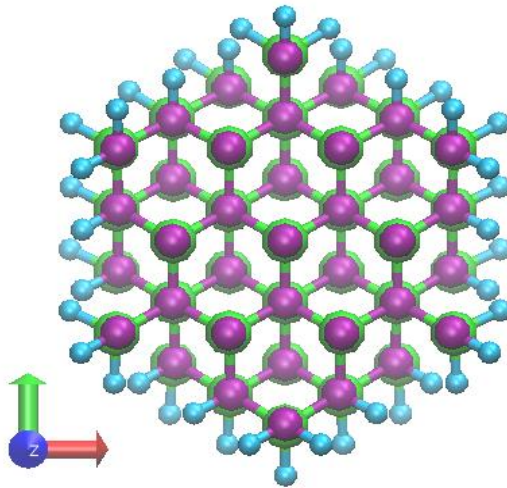


Figura 7 – (a) Nanofio de BN cúbico (*zinc blende*); (b) e nanofio de BN *wurtzita*.



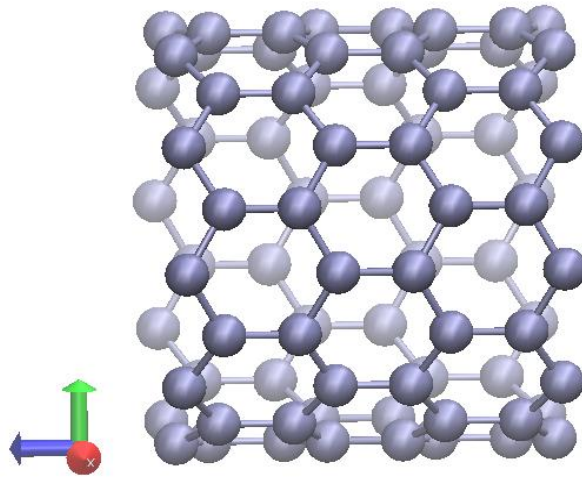


Figura 8 – Nanotubo *zigzag* de carbono.

Legenda das figuras (6), (7) e (8):



## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O estudo da estrutura microscópica de moléculas e de sólidos se baseia na teoria quântica. Essa teoria fundamenta-se em um conjunto de postulados estabelecidos e testados por meio de fatos experimentais.

O resultado principal do ponto de vista da teoria de moléculas e sólidos é a apresentação da Equação de Schrödinger dependente e independente do tempo.

Com o surgimento da mecânica quântica no início do século XX, permitiu-se o estudo de sistemas físicos do ponto de vista atômico. Seguindo este pensamento a compreensão e o estudo destes tipos de sistemas nem sempre é uma tarefa fácil. No entanto, o uso de aproximações rigorosas possibilitam a solução de problemas que antes (cerca de 30 anos atrás) eram insolúveis. Estas aproximações demandam um enorme esforço computacional, porém o uso de computadores em ciências hoje é financeiramente acessível, principalmente se compararmos aos ensaios experimentais que demandam um custo financeiro elevado.

Neste capítulo faremos uma descrição das aproximações necessárias para se solucionar a equação de Schrödinger num sistema de muitos corpos, que é o abordado neste trabalho.

### 2.1 O problema de muitos corpos

Na mecânica quântica a solução de um problema (não relativístico) significa resolver a seguinte equação:

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(\vec{r}, t)}{\partial t} = H\Phi(\vec{r}, t). \quad (1)$$

Esta é a equação de Schrödinger, onde H é o operador hamiltoniano (energia total do sistema).

A energia potencial em geral não depende do tempo para maioria dos sistemas físicos. Com esta, podemos escrever  $\Phi(\vec{r}, t)$  como produto de duas

funções uma dependente do tempo e outra com dependência espacial.

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})T(t). \quad (2)$$

Usando o método de separação de variáveis, temos  $T(t) = e^{-\frac{E}{\hbar}t}$  e  $\Psi(\vec{r})$  obedecendo à equação  $H\Psi = E\Psi$ , que é a equação de Schrödinger independente do tempo. Esta também é a constante de separação de variáveis, e como veremos é também o autovalor da equação de Schrödinger independente  $H\Psi = E\Psi$ , e cada autovalor representa a energia das partículas no estado quântico.

O nosso trabalho consiste em resolver o problema quântico que possui  $n$  partículas ( $N$  elétrons e  $M$  núcleos) e para um sistema com  $n$  partículas o operador hamiltoniano é escrito da seguinte forma:

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2}_{T_e} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{M_A}}_{T_n} - \underbrace{\sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{V_{en}} + \underbrace{\sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}} + \underbrace{\sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{V_{nn}}. \quad (3)$$

Onde  $\vec{R}$  e  $\vec{r}$  indicam as coordenadas dos núcleos e elétrons, respectivamente. Os termos no hamiltoniano representam: a energia cinética dos elétrons, a energia cinética dos núcleos, a interação entre elétrons e núcleo, a interação entre elétrons e a interação entre núcleos, respectivamente.

Para um sistema descrito pelo hamiltoniano acima, não existem soluções analíticas por tratar-se de um problema de mais de duas partículas. Logo encontrar a função necessita de algumas aproximações, a primeira a ser utilizada é de Born-Oppenheimer.

## 2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Considerando a equação de Schrödinger para um sistema de muitas partículas (para este caso seriam os núcleos e os elétrons), a equação a ser resolvida é a seguinte:

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon\Psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (4)$$

Neste caso as coordenadas nucleares e eletrônicas não são independentes, pois temos que uma única função deve descrever tanto os núcleos quanto os elétrons.

Utilizando o hamiltoniano da seguinte forma:

$$H = T_e(\vec{r}) + T_N(\vec{R}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{NN}(\vec{R}). \quad (5)$$

Onde os termos do hamiltoniano são:  $T_e(\vec{r})$ , termo associado à energia cinética dos elétrons,  $T_N(\vec{R})$  termo associado à energia cinética dos núcleos,  $V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R})$  o potencial de interação núcleo-elétron,  $V_{ee}(\vec{r})$  é o potencial de interação elétron-elétron e  $V_{NN}(\vec{R})$  é o potencial de interação núcleo-núcleo.

Na aproximação de Born-Oppenheimer consideramos os núcleos em posições fixas. Esta aproximação é razoável, pois sabemos que a massa do núcleo é muito maior que a massa do elétron, assim temos  $T_N(\vec{R}) = 0$  e  $V_{NN}(\vec{R}) = \text{constante}$ . Neste caso os elétrons adaptam-se de forma instantânea a cada movimento nuclear.

Podemos considerar que o problema inicial de muitos elétrons se resume em resolver a dinâmica dos elétrons onde os núcleos agora são parâmetros do hamiltoniano e não mais variáveis. Assim a equação de Schrödinger pode ser reescrita como:

$$H_{el}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = [T_e(\vec{r}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r})]\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_{el}\Psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (6)$$

Onde  $H_{el}$  é o hamiltoniano eletrônico do sistema.

Agora para obtermos uma solução da energia total acrescentamos  $V_{NN}(\vec{R})$  a energia eletrônica que será obtida pela resolução da equação (6). Contudo a equação (6) não tem solução analítica. Para obtermos uma solução utilizamos a aproximação do funcional da densidade, (DFT).

### 2.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Para um sistema de muitos elétrons, mostramos que podemos com certo grau de aproximação transformá-lo num problema tratável. E para obter uma solução exata, Hohenberg e Kohn em 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 iniciou com os trabalhos independentes de Thomas e Fermi em 1937 e um importante avanço na teoria da DFT foi feito em 1965 por Kohn e Sham.

Kohn e Sham demonstraram através de dois teoremas que, obtendo-se a densidade eletrônica do sistema no estado fundamental, obtém-se a energia do estado fundamental de maneira exata. Os teoremas são:

- A densidade de carga do estado fundamental é determinada de modo unívoco, a menos de uma constante aditiva, a partir do potencial externo  $V_{ex}(\vec{r})$ .
- O valor mínimo do funcional da energia  $E[\rho]$  é a energia do estado fundamental e a densidade com a qual se obtém esse mínimo é a densidade exata de uma partícula no estado fundamental.

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

$$E[\rho] = \langle \Psi | T + U + V | \Psi \rangle. \quad (7)$$

Temos que a energia é um funcional de  $\rho(\vec{r})$ , cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental. Na equação (7) temos  $T$  a energia cinética dos elétrons,  $U$  a repulsão entre elétrons e  $V$  o potencial externo que atua sobre os elétrons (atração dos núcleos). A equação (7) pode ser reescrita como:

$$E[\rho] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle + \langle \Psi | V | \Psi \rangle = F[\rho] + \langle \Psi | V | \Psi \rangle. \quad (8)$$

Onde  $E[\rho_0]$  é um funcional universal, usado para qualquer sistema coulombiano e o último termo que envolve o potencial externo depende do sistema que está sendo estudado.

Em suma, na mecânica quântica a informação do sistema está contida na função de onda  $\Psi(\vec{r},t)$  do sistema. Porém para um sistema de muitos corpos esta função torna-se complicada (e até mesmo impossível) de ser obtida analiticamente, tornando o cálculo computacional complexo. Com isto Hohenberg e Kohn sugeriram o uso da densidade eletrônica como variável fundamental, sendo que a densidade depende de apenas três variáveis espaciais (sem levar em conta o *spin*), resultando em equações do espaço tridimensional o que torna muito mais simples do que a equação de Schrödinger.

## 2.4 As equações de Kohn-Sham e os Pseudopotenciais

A energia escrita como um funcional, para um gás de elétrons pode ser escrita da seguinte forma:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + V_C[\rho] + V_H[\rho] + V_x[\rho] + V_{ext}[\rho]. \quad (9)$$

O primeiro termo ( $T_S$ ) é a energia cinética de um gás de elétrons livres ou não interagentes. Note que neste caso a parte de correlação da energia cinética não está presente em ( $T_S$ ). O segundo termo ( $V_C$ ) envolve os termos de correlação na energia cinética. O terceiro termo ( $V_H$ ) é a repulsão eletrônica coulombiana, o quarto termo ( $V_x$ ) é o termo de troca e não possui análogo clássico e o último termo ( $V_{ext}$ ) é o potencial externo.

Usando um termo de *troca-correlação* ( $V_{xc} = V_x + V_c$ ) na equação (9) obtemos:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + V_{xc}[\rho] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (10)$$

Fazendo um procedimento variacional nesta energia devemos chegar ao

estado fundamental. Agora para um número fixo de elétrons ( $N$ ), temos que utilizar um vínculo que garante que este número de partículas não mude no processo de minimização, ou seja, devemos ter que:

$$\delta \left( E[\rho] - \mu \left[ \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) - N \right] \right) = 0$$

Incluindo esse vínculo na equação para a energia total através do multiplicador de Lagrange  $\mu$ , o funcional a ser minimizado é escrito como:

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left[ E[\rho(\vec{r})] - \mu \left[ \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) - N \right] \right] = 0 \quad (11)$$

Para um número de elétrons fixo, o multiplicador de Lagrange corresponde ao potencial químico  $\mu$  do sistema.

Esse processo de minimização leva as equações de Kohn-Sham, dadas por:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (12)$$

Onde  $V_{\text{eff}}(\vec{r})$  é o potencial efetivo, descrito pela equação:

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) - \frac{\partial E_{xc}[\rho_0]}{\partial \rho_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}',$$

e onde por sua vez:  $\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{oc} |\phi_i(\vec{r})|^2$  é a densidade do estado fundamental.

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

Agora, para determinar  $\rho_0(\vec{r})$  é necessário o conhecimento da função de onda  $\phi_i(\vec{r})$ . Ou seja, temos que resolver as equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente (SCF – *Self Consistent Field*). Para isso supomos uma  $\rho_i$  tentativa e obtemos o potencial efetivo  $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ , proveniente da densidade  $\rho_i$ , com o potencial efetivo resolve-se a equação (12) obtendo as funções  $\phi_i(\vec{r})$ , com estas funções, determina-se uma nova densidade  $\rho_{i+1}$ , compara-se esta densidade com a

densidade inicial, se estas densidades  $\rho_{i+1} \approx \rho_i$ , dentro de um critério de convergência (no nosso caso usamos que para termos uma convergência devemos ter que:  $\rho_i - \rho_{i+1} < 10^{-4}$ ), então a densidade  $\rho_{i+1}(\vec{r})$  é a densidade procurada.

Com a determinação de  $\rho_0(\vec{r})$ , a energia total do estado fundamental pode ser obtida em função dos autovalores e demais termos, ou seja:

$$E[\rho_0] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int \rho_0(\vec{r})V_{xc}(\vec{r})d\vec{r} + V_{xc}[\rho_0]. \quad (13)$$

Podemos perceber que na expressão para  $E[\rho_0]$ , bem como nas equações de Kohn-Sham aparece o potencial de troca e correlação,  $V_{xc}$ . Não existe uma forma explícita para este termo, tendo apenas aproximações, sendo a primeira delas a da densidade local (LDA - Local Density Approximation) que substitui a densidade em um ponto por uma densidade calculada para elétrons não interagentes e a densidade é aquela obtida pela soma sobre os diversos pontos. Outra aproximação um pouco melhor fundamentada é aproximação do gradiente generalizado (GGA-Gradiente Generalized Approximation) que leva em conta como a densidade de carga está variando em torno de um certo local. Nesse trabalho foi utilizada a aproximação GGA, pois, melhor descreve a parte eletrônica quando comparada com a LDA. A GGA utilizada foi aquela parametrizada por Perdew-Burke-Ernzerhof de 1996 (PERDEW, 1996), conhecida como GGA-PBE.

Embora a Teoria do Funcional da Densidade seja muito útil, teremos uma demanda computacional muito grande se considerarmos no cálculo todos os elétrons do sistema. Sabemos que apenas os elétrons da camada de valência é que participam das ligações químicas, ficando os elétrons das camadas mais internas praticamente estáticos. Com isso, consideram-se os núcleos e os elétrons das camadas mais internas formando um caroço e leva-se em consideração apenas os elétrons de valência explicitamente nos cálculos. Esta aproximação é chamada de aproximação dos pseudopotenciais.

A teoria do pseudopotencial consiste em considerarmos o núcleo e os elétrons fortemente ligados a ele como um caroço, e para fins de cálculo utilizamos apenas



os chamados elétrons de valência no processo de auto consistência para a solução das equações de Kohn-Sham.

Os pseudopotenciais podem ser construídos a partir de vários métodos. Esses pseudopotenciais podem ser divididos em dois grandes grupos: pseudopotenciais empíricos e pseudopotenciais *ab-initio*. Atualmente, os pseudopotenciais *ab-initio* são os mais utilizados, particularmente em trabalhos de Bachelet, Hamann e Schlüter e de Troulier e Martins. Esses são os chamados pseudopotenciais de norma conservada e seguem um procedimento proposto por A.Zunger e M.L.Cohen.

Um pseudopotencial é construído de tal forma que ele seja suave mas continue reproduzindo o potencial coulombiano real a partir de um dado raio, denominado de raio de corte  $r_c$ . De forma similar, as pseudofunções de onda devem ser suaves e sem nós na região próxima do núcleo e devem coincidir com as funções de onda reais, além do raio de corte. A figura 9 ilustra esquematicamente uma pseudofunção de onda (pseudopotencial) e a correspondente função de onda real (potencial real).

Para obter os pseudopotenciais de norma conservada, as seguintes considerações devem ser usadas:

- 1) Os autovalores  $\epsilon_i$  obtidos para os estados de valência atômicos devem ser por construção, idênticos aos autovalores  $\epsilon_i^{PS}$  obtido com o pseudopotencial;
- 2) As autofunções relativas à “solução exata” e a solução obtida com o pseudopotencial devem ser iguais para  $r > r_c$  (onde  $r_c$  é o raio de corte);
- 3) As integrais de 0 a  $r_c$ , das densidades de carga da “solução exata” devem ser iguais às das soluções obtidas com o pseudopotencial;
- 4) A derivada logarítmica da pseudofunção deve convergir para a da “função de onda exata” para  $r > r_c$ .

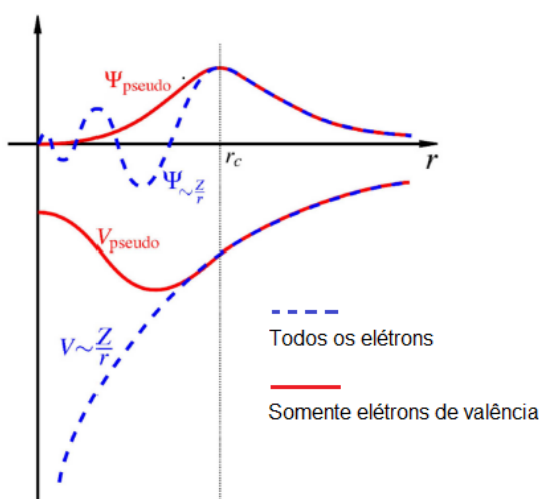


Figura 9 - Comparação entre a pseudofunção de onda e a função de onda real.

Uma vez descrito os fundamentos do método, devemos utilizar um código computacional (confiável) para as soluções destas equações, neste trabalho utilizamos o código computacional SIESTA.

## 2.5 Código computacional SIESTA

Depois de toda a fundamentação dos cálculos ter sido descrita, escolhemos como código computacional para implementação destes cálculos, o código SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms* – Iniciativa Espanhola para Simulações Eletrônicas com Milhares de Átomos).

Este código computacional é utilizado para resolver cálculos de primeiros princípios em estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de sólidos e moléculas. Descrevendo, portanto toda a teoria descrita anteriormente.

O SIESTA é projetado para fornecer tanto funções de ondas de elétrons e 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, sendo implementado tanto em serial quanto em paralelo.

O SIESTA trabalha com funções localizadas para descrição dos orbitais de Kohn-Sham. Neste trabalho, usamos uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), com duas funções Zeta ( $\zeta$ ) para cada gaussiana e uma função de

polarização, formando a base *DZP*. Para descrever o alcance das funções base usa-se um parâmetro no SIESTA que é denominado de *energy shift*. Este parâmetro 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 *energy shift*. Neste trabalho utilizamos um *energy shift* de 0.1 eV.

Para o cálculo dos elementos de matriz de Kohn-Sham usamos o procedimento de cálculos das integrais no espaço real. Para construir a malha (*mesh*) usa-se um equivalente de ondas planas, que no SIESTA é chamado de *Mesh Cutoff*. No nosso caso o valor do *Mesh Cutoff* foi de 100 Ry.

### 3. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E MECÂNICAS

As propriedades mecânicas compreendem a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, manifestadas pela capacidade de desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura.

Dentre as propriedades mecânicas, as mais importantes decorrem de processos onde há grandes relaxações moleculares, como relaxação sob tensão, escoamento sob peso constante e histerese (tendência de um material ou sistema de conservar suas propriedades na ausência de um estímulo que as gerou).

Nosso interesse se detém em analisar as propriedades mecânicas das nanoestruturas de BN considerando seu comportamento na presença de tensões e deformações, e para tanto calculamos seus respectivos módulos de elasticidade (módulo de Young) e os resultados comparamos e analisamos com os dados existentes na literatura.

As propriedades eletrônicas descrevem se o material é metálico, isolante ou semicondutor. No caso de um semicondutor é sempre interessante analisarmos tamanho do *gap* de energia (diferença da energia entre o último estado eletrônico ocupado e o primeiro vazio). Para este estudo eletrônico, construímos suas estruturas de banda de energia e analisamos suas propriedades. Outras propriedades eletrônicas interessantes (massa efetiva, mobilidade, etc.) estão associadas com a curva fixa das bandas próximo ao topo da banda de valência (ocupado) e o fundo da banda de condução (vazio).

#### 3.1 Módulo de Young

O módulo de elasticidade de Young é a relação entre a tensão aplicada e a deformação elástica que ela produz.

A figura 10 traz um gráfico de tensão *versus* deformação, onde na região elástica temos o módulo de Young, que é uma informação prática e representa a rigidez do material.

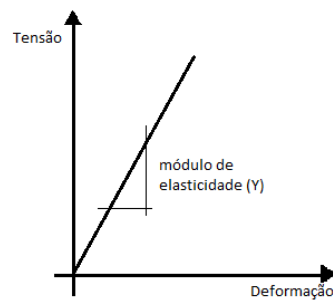


Figura 10 - Gráfico de tensão – deformação (módulo de Young).

Para calcular este módulo de elasticidade “comprimimos” e “esticamos” as nanoestruturas ao longo da direção de crescimento, partindo de um estado de equilíbrio (mínima energia). Para nanofios, onde temos a energia em função da componente  $a_z$  da célula unitária, temos que:

$$Y = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \xi^2}. \quad (14)$$

Onde,  $E$  é a energia total,  $V_0$  é o volume de equilíbrio e  $\xi$  a deformação ao longo da direção de aplicação da força (*strain*), dado por: (SANTOS, 2010)

$$\xi = \frac{a(z) - a_0(z)}{a_0(z)}$$

Onde:  $a$  é o parâmetro de rede e  $a_0$  é o parâmetro de rede de equilíbrio.

Os valores obtidos nos forneceram gráficos de energia *versus strain*, obtendo a função do comportamento do gráfico calculamos a segunda derivada da função da energia e com a equação (14), obtemos o valor no módulo de Young ( $Y$ ) das nanoestruturas.

Para sistemas nanoestruturados temos que o módulo de Young esta relacionado com as constantes elásticas (CHEN et al., 2006), ou seja:

$$Y = c_{33} - \frac{2(c_{13})}{(c_{11} + c_{12})}$$

Assim, o módulo de Young é a grandeza fundamental que irá fornecer informações sobre a elasticidade do material.

## 4. RESULTADOS

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos com cálculos de primeiros princípios sobre as propriedades mecânicas e eletrônicas das nanoestruturas de nitreto de boro.

Conforme a literatura, devido a sua parte iônica das ligações químicas entre o boro e o nitrogênio, os nanotubos de nitreto de boro (BNNTs) possuem um *band gap* de energia de aproximadamente 5,5 eV. (BLASÉ, 1994). Porém, ao contrário do que ocorre com os nanotubos de carbono (CNTs), essa propriedade é pouco dependente do diâmetro, do número de camadas e da quiralidade do tubo.

Foi estabelecido que em CNTs a formação de anéis com um número ímpar de membros (pentágono ou heptágono) é um defeito favorável energeticamente (IIJIMA, 1992), enquanto em BNNTs a presença deste tipo de defeito requer a existência de ligações B-B ou N-N. Essas ligações são menos estáveis energeticamente que as ligações B-N (BOURGEOIS, 2000; KAR, 1998; LOUCHEV, 2000), por isso um sistema formado apenas por hexágonos é favorecido.

Outro aspecto interessante é o predomínio do arranjo *zigzag* (MENON, 1999; LEE, 2001) que foi determinado experimentalmente através de várias rotas de síntese, inclusive por deposição química de vapor. A cristalização preferencial em *zigzag* das camadas de BN é uma característica importante que permite a sua utilização na construção de compósitos inteligentes para uma grande variedade de aplicações industriais (SRIVASTAVA, 2001).

Neste trabalho vamos primeiro discutir os resultados para nanotubos de BN uma vez que existem resultados teóricos e experimentais na literatura que permite compararmos diretamente nossos resultados com os dados da literatura. A análise eletrônica das nanoestruturas de BN apresentadas é feita através da estrutura de bandas. Para o nanotubo de nitreto de boro, cuja célula unitária utilizada já foi mostrada na figura 6, podemos observar em sua estrutura de bandas, representada na figura 11, que essa possui um *gap* de energia de aproximadamente 3,5 eV, que confere a essa estrutura característica de ser um semicondutor com *gap* amplo. O menor *gap* de energia do nanotubo obtido com DFT-GGA, em comparação com os dados experimentais (*gap* de aproximadamente 5,5 eV), está de acordo com os

resultados existentes na literatura para semicondutores. Estes resultados mostram que a DFT-GGA subestima o *gap* de energia de semicondutores.

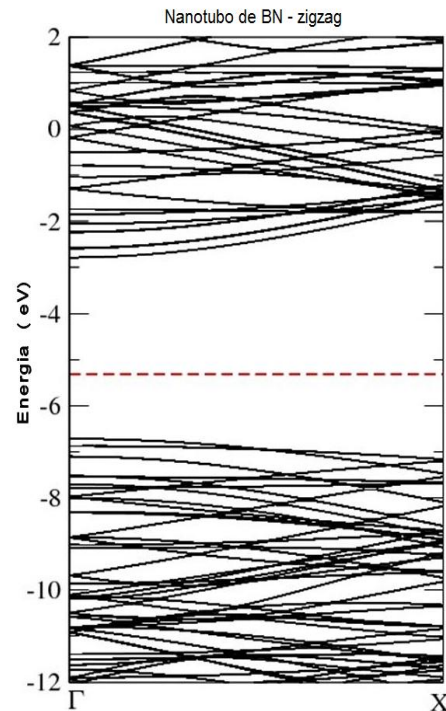


Figura 11 – Estrutura de bandas para o nanotubo de BN. A linha em vermelho tracejada representa o Nível de Fermi.

Agora passemos a uma discussão acerca das propriedades mecânicas do nanotubos de BN. Estudos experimentais (GOLBERG, 2001) apresentam que os BNNTs apresentam estabilidade térmica e química elevada, e superiores às apresentadas pelos CNTs. Assim, o uso de BNNT torna-se preferencial para aplicações em dispositivos que serão submetidos a altas temperaturas e a ambientes quimicamente ativos.

Previsões teóricas e resultados experimentais com respeito às propriedades mecânicas dos BNNTs sugerem seu uso de forma promissora como nanofibras para reforço em nanocompósitos. O módulo de Young dos BNNTs foi determinado experimentalmente (CHOPRA, 1998), e o valor encontrado foi de  $1,22 \pm 0,24$  TPa. Isto revela que os BNNTs podem ser fortes nanofibras de isolamento e que são capazes de apresentar maior resistência que os CNTs (BETTINGER, 2002).



Partindo desta teoria que fundamenta nossos métodos de cálculos, realizamos estudos para as nanoestruturas de nitreto de boro. A análise mecânica das nanoestruturas, conforme dito anteriormente segue os passos de cálculo do item 3.1. Primeiramente realizamos as compressões e relaxações no nanotubo, os valores de energia obtidos em função do *strain* aparecem na tabela 2.

Tabela 2 – Dados obtidos para o nanotubo de nitreto de boro.

Tbn	A <sub>z</sub> (Å)	E <sub>T</sub> (J)	Strain	E <sub>T</sub> (eV)
-07	8,114	-2,23412E-15	-0,06885	-13944,400014
-06	8,191	-2,23448E-15	-0,06000	-13946,619072
-05	8,214	-2,23458E-15	-0,05737	-13947,221508
-04	8,314	-2,23494E-15	-0,04590	-13949,461961
-03	8,414	-2,23521E-15	-0,03442	-13951,201761
-02	8,514	-2,23541E-15	-0,02295	-13952,397921
-01	8,614	-2,23551E-15	-0,01147	-13953,050104
00	8,714	-2,23554E-15	0,00000	-13953,241742
01	8,814	-2,23549E-15	0,01145	-13952,917208
02	8,914	-2,23537E-15	0,02295	-13952,175077
03	9,014	-2,23517E-15	0,03442	-13950,943794
04	9,114	-2,23492E-15	0,04590	-13949,347168
05	9,214	-2,23460E-15	0,05737	-13947,338771
06	9,236	-2,23451E-15	0,06000	-13946,818659
07	9,314	-2,23421E-15	0,06885	-13944,925572

Com os dados da tabela 2 construímos o gráfico da energia em função do *strain*, o resultado está apresentado na figura 12. Nesta figura fizemos uma interpolação dos resultados por um polinômio de segunda ordem para que possamos obter a segunda derivada da energia em função do *strain* nas imediações do ponto de equilíbrio. Com estes dados e utilizando a equação (14) podemos calcular o módulo de Young de um nanotubo de BN. Obtivemos um valor de 1,078 TPa que esta dentro das previsões experimentais. O valor experimental é um pouco superior (aproximadamente 1,22 TPa), porém este valor experimental em geral é feito para nanotubos com diâmetro superior àqueles simulados neste trabalho. Além disso, um erro de cerca de 20% é aceitável dentro da DFT-GGA para sistemas que envolvem a segunda derivada da energia, como é o caso do módulo de Young e do módulo de compressibilidade volumétrica (*bulk modulus*).

Para termos uma maior credibilidade da nossa teoria, usando o mesmo procedimento calculamos o módulo de Young de CNTs (Figura 8), obtivemos um valor de 1, 289 TPa, que comparados aos valores teóricos (veja Tabela 1) é muito satisfatório.

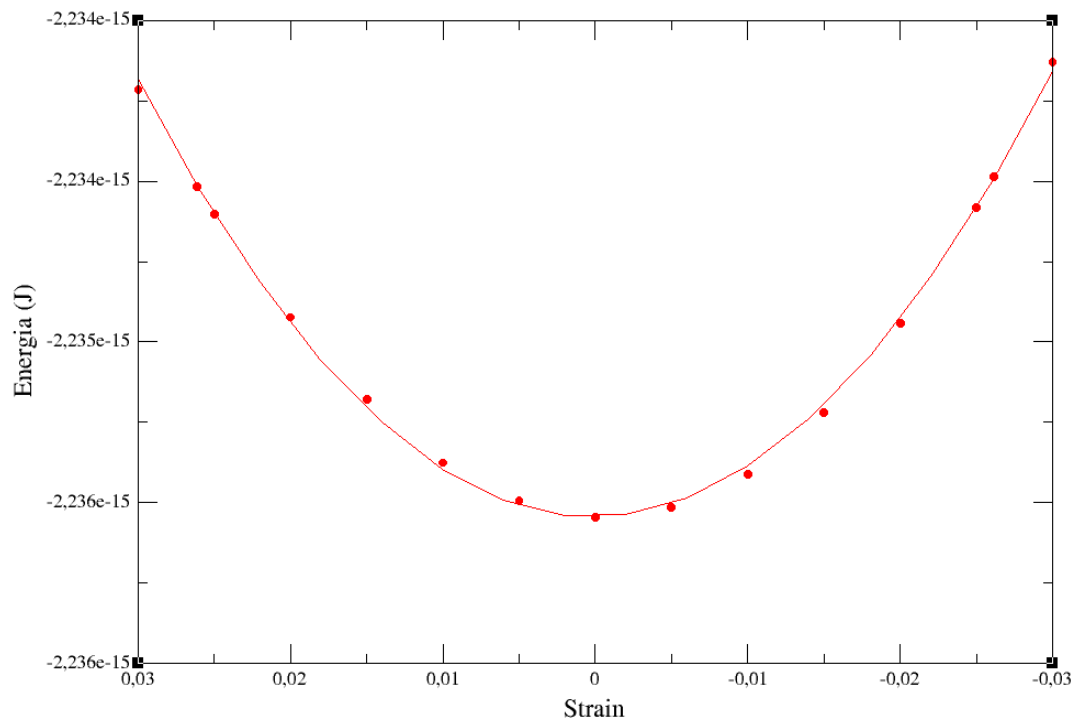


Figura 12 – Gráfico da Energia *versus strain* para o nanotubo de nitreto de boro que foi usado em nossas simulações. Os pontos representam os dados da tabela 2, e a linha em vermelho é a interpolação feita.

Uma vez discutidos os nanotubos de BN passemos a investigar as propriedades de nanofios de BN. Esta investigação não pode ser feita com comparações da literatura, pois muito pouco se conhece sobre os nanofios de BN, os poucos dados que encontramos dizem respeito aos métodos de crescimento dos nanofios de BN (DEPARK, 2002; HUO, 2002; CHEN, 2006).

Com relação a dados teóricos para nanofios de BN estes são muito poucos em comparação com os dados existentes para nanofios de outros elementos químicos, temos somente o trabalho de H. K. He (HE, 2010) e o trabalho de S. Li (LI, 2011). Sendo esta uma das motivações que nos levou ao estudo de nanofios de BN. E os resultados que obtivemos conferem com os resultados apresentados no

trabalho de S. Li.

O trabalho de H. K. He apresenta que os nanofios de BN são mais estáveis na forma *wurtzita* e que o *gap* depende do diâmetro dos nanofios. No nosso estudo trabalharemos com nanofios de BN tanto na estrutura da *wurtzita* como de *zinc blende* e consideraremos um único diâmetro para cada uma das simetrias.

Inicialmente procuremos o parâmetro de equilíbrio para os dois nanofios estudados. As tabelas abaixo ilustram os dados obtidos para a estrutura da *wurtzita* (Tabela 3) e para a estrutura *zinc blende* (Tabela 4). No caso da *wurtzita* obtivemos que o parâmetro de rede de equilíbrio é de 4.2505 Å e para a estrutura *zinc blende* o parâmetro de rede de equilíbrio é de comprimento da célula 6.31523 Å.

Tabela 3 – Dados obtidos para o nanofio de nitreto de boro na estrutura *wurtzita*.

W	A <sub>z</sub> (Å)	E <sub>T</sub> (J)	Strain	E <sub>T</sub> (eV)
-08	4,0029	-2,44459E-15	-0,05823	-15258,008827
-07	4,0205	-2,44473E-15	-0,05411	-15258,895728
-06	4,0405	-2,44488E-15	-0,04947	-15259,826568
-05	4,0805	-2,44513E-15	-0,03999	-15261,401614
-04	4,1205	-2,44532E-15	-0,03058	-15262,608658
-03	4,1805	-2,44552E-15	-0,01646	-15263,815328
-02	4,2002	-2,44556E-15	-0,01176	-15264,060568
-01	4,2205	-2,44559E-15	-0,00007	-15264,239277
00	4,2505	-2,44561E-15	0,00000	-15264,391208
01	4,3005	-2,44560E-15	0,01176	-15264,303824
02	4,3205	-2,44557E-15	0,01646	-15264,152857
03	4,3805	-2,44544E-15	0,03058	-15263,349383
04	4,4005	-2,44538E-15	0,03528	-15262,977716
05	4,4205	-2,44532E-15	0,03999	-15262,558125
06	4,4404	-2,44524E-15	0,04468	-15262,081634
07	4,4805	-2,44506E-15	0,05411	-15260,989282
08	4,5140	-2,44491E-15	0,06199	-15259,993363

Tabela 4 – Dados obtidos para o nanofio de nitreto de boro na estrutura *zinc blende*

Z	$A_z$ (Å)	$E_T$ (J)	Strain	$E_T$ (eV)
-07	5,9363	-2.17978E-15	-0,06000	-13605,181725
-06	6,0152	-2.18008E-15	-0,04750	-13607,050387
-05	6,0415	-2.18016E-15	-0,04333	-13607,558703
-04	6,1152	-2.18034E-15	-0,03166	-13608,701419
-03	6,1415	-2.18039E-15	-0,02750	-13609,021761
-02	6,2152	-2.18049E-15	-0,01583	-13609,658600
-01	6,2415	-2.18052E-15	-0,01166	-13609,805943
00	6,3152	-2.18055E-15	0,00000	-13609,982124
01	6,4152	-2.18050E-15	0,01583	-13609,724209
02	6,4415	-2.18048E-15	0,01999	-13609,569943
03	6,5152	-2.18038E-15	0,03166	-13608,968614
04	6,5415	-2.18034E-15	0,03583	-13608,693051
05	6,6152	-2.18019E-15	0,04750	-13607,768390
06	6,6415	-2.18013E-15	0,05166	-13607,381973
07	6,6941	-2.18001E-15	0,06000	-13606,647782

Com os dados das tabelas acima construímos os gráficos da energia em função do *strain*. Os dados estão apresentados nas figuras 13, para a *wurtzita* e 14, para o *zinc blende*, abaixo.

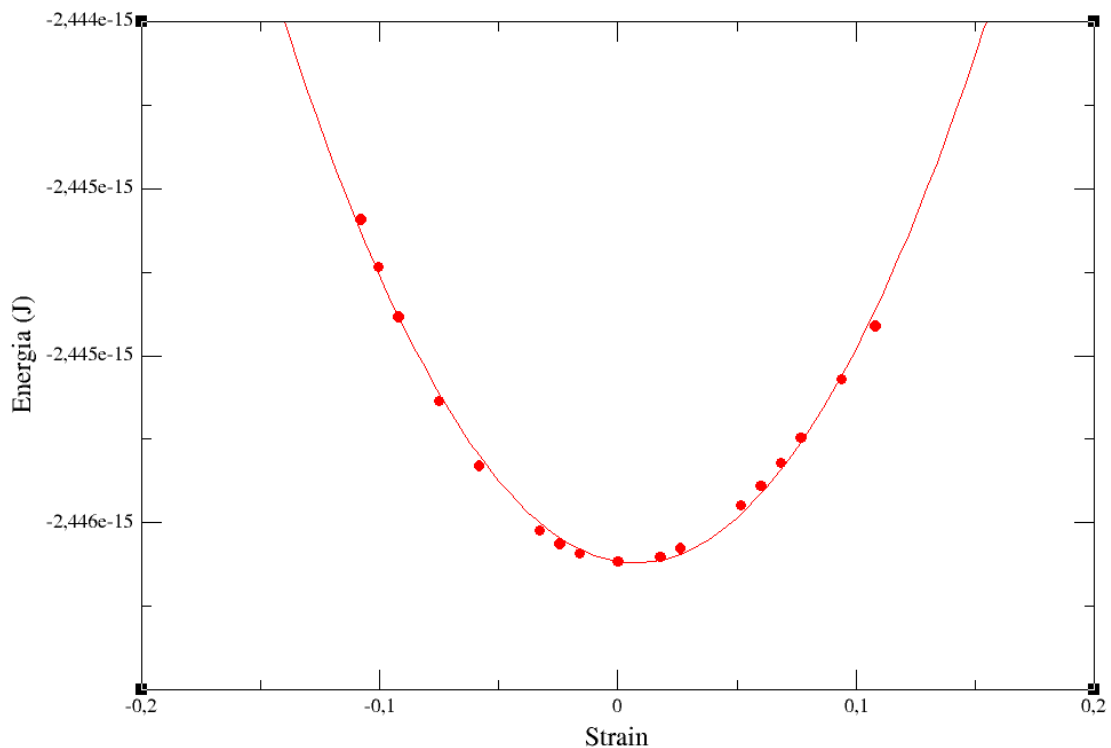


Figura 13 - Gráfico da energia em função do *strain* para o nanofio de nitreto de boro na estrutura da *wurtzita*. Os pontos representam os dados da tabela 3, e a linha em vermelho é a interpolação feita.

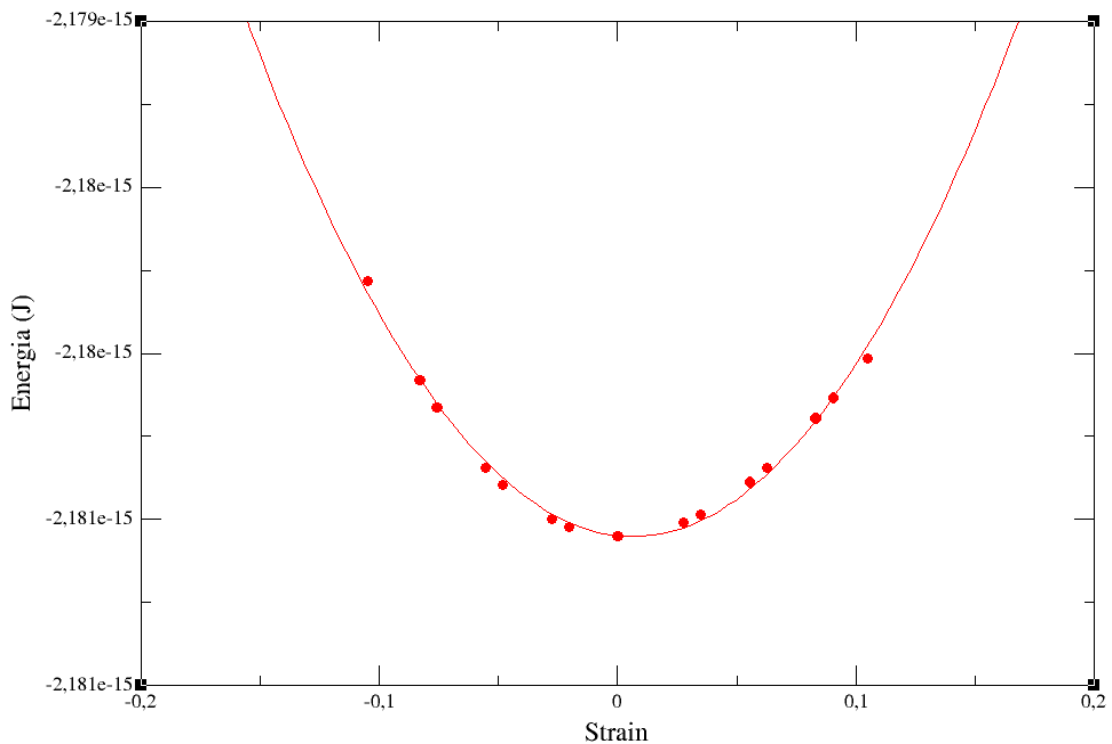


Figura 14 - Gráfico da energia em função do *strain* para o nanofio de nitreto de boro na estrutura *zinc blende*. Os pontos representam os dados da tabela 3, e a linha em vermelho é a interpolação feita.

Usando a interpolação dos gráficos acima e com o auxílio da equação (14) calculamos o módulo de Young para os nanofios de BN nestas duas fases. Obtivemos os valores de módulo de Young de 0,938 TPa e 0,724 TPa para os nanofios de BN nas fases *wurtzita* e *zinc blende*, respectivamente. Isto indica que os nanofios de BN são estruturas de grande rigidez, ou seja, similares às aquelas apresentadas por nanoestruturas de carbono.

Para obter as principais propriedades eletrônicas, calculamos a estrutura de bandas eletrônicas destes nanofios. Os resultados estão apresentados na figura 15, abaixo.

Como podemos perceber ambos nanofios são semicondutores com um *gap* de energia bastante amplo, aproximadamente 5,5 eV. Podemos perceber também que o nanofio na estrutura *wurtzita* apresenta uma maior dispersão ao longo da direção  $\Gamma$ -X para o topo da banda de valência e do fundo da banda de condução com respeito ao nanofio com estrutura *zinc blende*. Indicando que a massa efetiva de elétrons e buracos deve ser menor para os nanofios na estrutura *wurtzita* com relação aos nanofios de BN na estrutura *zinc blende*. Comparativamente aos

nanotubos de BN percebemos que os nanofios apresentam um *gap* de energia mais amplo e similar aos nanotubos onde o *gap* de energia é independente da quiralidade, para os nanofios encontramos que o *gap* de energia é também independente da estrutura dos nanofios.

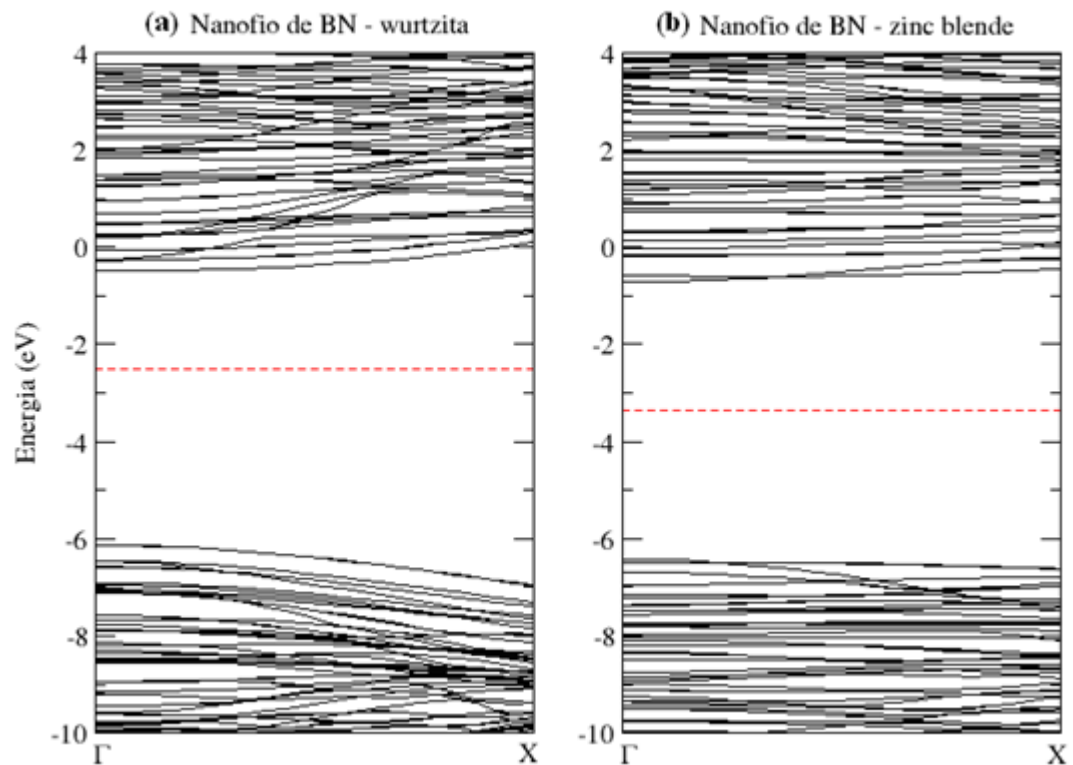


Figura 15 – Estrutura de bandas eletrônicas para nanofios de BN na estrutura da *wurtzita* (a) e na estrutura *zinc blende* (b). A linha em vermelho tracejada representa o Nível de Fermi.

## 5. CONCLUSÃO

Utilizando cálculos de primeiros princípios, baseados na teoria do funcional da densidade, realizamos um estudo teórico em nanoestruturas de nitreto de boro (BN). Com este trabalho estudamos e analisamos as propriedades mecânicas e eletrônicas de nanofios e nanotubos deste composto binário.

As propriedades analisadas foram comparadas com os estudos existentes na literatura tanto para o nitreto de boro quanto para nanoestruturas de carbono, já que foram as excepcionais propriedades observadas para as nanoestruturas de carbono que levaram pesquisadores a procura de nanoestruturas de outros composto.

As estruturas de bandas eletrônicas das nanoestruturas de BN revelaram que estas são semicondutoras com um *gap* amplo, em torno de 3,5 eV para o nanotubo e 5 eV para os nanofios, possuindo uma resistência elétrica que se situa entre um condutor e um isolante.

Nos nanofios de BN com simetria da *wurtzita* também observamos uma dispersão ao longo da direção  $\Gamma$ -X para o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, sendo que os nanofios de BN com simetria *zinc blende* esta dispersão é muito menor. Isto indica que a massa efetiva de elétrons e buracos deve ser menor para os nanofios na estrutura *wurtzita* com relação aos nanofios na estrutura *zinc blende*.

Analisando as propriedades mecânicas das nanoestruturas, realizamos um estudo baseado no cálculo do módulo de elasticidade (módulo de Young) dos nanofios e nanotubos.

Para o nanotubo de nitreto de boro encontramos um valor de módulo de Young, de 1, 078 TPa, que comparado com o valor existente na literatura para o nanotubo de carbono, confere a estas estruturas uma rigidez muito próxima.

O estudo dos módulos de elasticidade dos nanofios, onde encontramos como módulos de Young para o nanofio *wurtzita* 0, 938 TPa e para o nanofio *zinc blende* 0, 724 TPa , confere a estas estruturas grande dureza, ou seja, similares àquelas apresentadas por nanoestruturas de carbono. E por falta de dados teóricos para este

tipo de nanoestrutura de nitreto de boro, comparamos os valores com o que existe de estudos a cerca de estruturas de carbono, concluindo que são materiais rígidos.

Concluimos, portanto, que os nanomateriais de BN são estruturas com uma rigidez muito elevada, comparável com a dureza de estruturas de carbono.



## 6. REFERÊNCIAS

BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. **Phys. Rev. B**, v. 26, n. 28, p. 4199-4228, 1982.

BETTINGER, H. F. et al. Mechanically induced defects and strength of BN nanotubes. **Physical Review**, p. 65, 2002.

BLASÉ, X.; RUBIO, A.; LOUIE, S. G.; COHEN, M. L. Stability and band-gap constancy of boron nitride nanotubes. **Europhysical Letters**, v. 28, p. 335–340, 1994.

BOURGEOIS, L. et al. Structure of boron nitride nanoscale cones: ordered stacking of 240° and 300° disclinations. **Physical Review**, v. 61, p. 7686– 7691, 2000.

CHEN, C. Q. et al. Size Dependence of Young's Modulus in ZnO Nanowires. **Physical Review Letters**, v.96, p. 075505/1-075505/4, 2006.

CHEN, Y.; XUE, X.; WANG, T. Large-scale controlled synthesis of silica nanotubes using zinc oxide nanowires as templates. **Nanotechnology**, v. 16, p. 1978–1982, 2005.

CHEN, Y. J.; ZHANG, H. Z.; CHEN, Y. **Nanotechnology**, v.10, p. 786, 2006.

CHOPRA, N. G.; ZETTL, A. Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube. **Solid State Communications**. v. 105, p. 297–300, 1998.

DEEPAK, F. L. et al. **Chemical Physics Letters**. v. 353, p. 345, 2002.

DINIZ, C. F.; BALZUWEIT, K; MOHALLEM, N. D. S. Alumina nanotubes: preparation and textural, structural and morphological characterization. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 9, p. 293-300, 2007.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. Carbon Nanotubes. **Berlin: Springer-Verlag**, 2000

FAZZIO, A.; VIANNA, J. D.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos**. 1. ed. São Paulo. Livraria da Física, 2004.

FERREIRA, T. H. **Nanoestruturas de nitreto de boro: síntese, caracterização e purificação**. 2010. Tese (Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Radiações, Minerais e Materiais) – Centro Nacional de Energia Nuclear, Belo Horizonte, 2010.

GOLBERG, D.; BANDO, Y. Unique morphology of boron nitride nanotubes. **Applied Physics Letters**, v.79, p. 415–417, 2001.

HE, K. H. et al. First principles study on the electronic structure and effect of vanadium doping of BN nanowires. **Solid State Communications**. v. 150, p. 701–706, 2010.

HUO, K. F. et al. **Applied Physics Letters**, v.80, p. 3611-3613, 2002.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T.; ANDO, Y. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. **Nature**, v. 356, p. 776–778, 1992

ISHIGAMI, M.; ALONI, S.; ZETTL, A. Properties of Boron Nitride Nanotubes. **American Institute of Physics**, 2003

KAR, T.; CUMA, M.; SCHEINER, S. Structure, stability and bonding of BC<sub>2</sub>N: an abinitio study. **Journal of Physical Chemistry**. v. 102, p. 10134–10 141, 1998.

KROTO, H. W. et al. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318(14), p. 162-163, 1985.

KUMAR, D. et al. Elastic Moduli of Carbon Nanohorns. **Journal of Nanomaterials**, 2011.

LEE, R. S. et al. Catalyst-free synthesis of boron nitride single-wall nanotubes with a preferred zig-zag configuration. **Physical Review B**, v. 64, p. 1405–1408, 2001.

LI, S.; YANG, G. W. Surface effect on the band gap of BN one-dimensional nanostructures. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 034317, 2011.

LIMA, M. **Síntese de nanotubos de carbono por deposição química de vapor catalisada: correlação entre parâmetros de processo e características estruturais**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2007.

LOUCHEV, O. A. et al. Coupling of kinetic and transport phenomena in self-organization of C-B-N nanotube growth into sandwich structures. **Applied Physics Letters**, v. 77, p. 1446–1448, 2000.

MACAK, J. M. et al. Nonaqueous Viscous Electrolytes for Growth of Anodic Titania Nanotubes. **Angew Chemical**, v. 44, p. 7463, 2005.

MATSUOKA, M. et al. Filmes finos de nitreto de boro preparados com método de deposição assistida por feixe de íons. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 23, n. 2, p. 105-110, 2006.

MENON, M.; SRIVASTAVA, D. Structure of boron nitride nanotubes: tube closing versus chirality. **Chemical Physics Letters**, v. 307, p. 407–412, 1999.

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

PUREUR, Paulo. **Estado Sólido**. 2. ed. Porto Alegre: Instituto de Física UFRGS, 2010.

SANTOS, C.L.; PIQUINI, P. Diameter dependence of mechanical, electronic, and structural properties of InAs and InP nanowires: A first-principles study. **Physical Review B**, p. 81, 2010.

SANTOS, C. L. **Estudos de primeiros princípios em nanofios de arseneto de índio e fosfeto de índio**. 2011. Tese (Dissertação de Doutorado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

SHACKELFORD, James F. **Ciência dos Materiais**. Tradução por VIEIRA, Danivel. 6. ed. São Paulo: Pearson Prentice, cap. 6. p. 120-156. 2008.

SRIVASTAVA, D.; MENON, M. & CHO, K. Anisotropic nanomechanics of boron nitride nanotubes: nanostructured ‘skin’ effect. **Physical Review**, p. 63, 2001.

STRÖCK, M. Eight allotropes of carbon.png. Disponível na internet via: [http://wikipedia.org/wiki/image: Eight\\_allotropes\\_of\\_carbon.png](http://wikipedia.org/wiki/image:Eight_allotropes_of_carbon.png). 2007.

THESING, L. A. **Estudo das propriedades eletrônicas e estruturais da heterojunção dos nanotubos de nitreto de boro e nitreto de alumínio**. 2007. Tese (Dissertação de Mestrado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Phys. Rev. B**, v. 43, n. 3, p. 1993-2006, 1991.

VERMA, V. et al. Elastic Moduli of a boron nitride nanotube. **Nanotechnology**, p. 18, 2007.

ZUNGER, A.; COHEN, M. L. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. **Phys. Rev. B**, v. 18, n. 10, p. 5459-5472, 1978.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES  
MECÂNICAS E ELETRÔNICAS DE  
NANOESTRUTURAS DE BN**

TRABALHO DE GRADUAÇÃO EM FÍSICA II

Andressa da Cunha Bevilacqua

Santa Maria, RS, Brasil  
2011