

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

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS  
DE IMPUREZA SUBSTITUCIONAL DE SILÍCIO EM  
NANOTUBOS DE BC<sub>2</sub>N**

**MONOGRAFIA**

**Caroline Jaskulski Rupp**

**Santa Maria, RS, Brasil  
2008**

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DE  
IMPUREZA SUBSTITUCIONAL DE SILÍCIO EM  
NANOTUBOS DE BC<sub>2</sub>N**

**por**

**Caroline Jaskulski Rupp**

Monografia apresentada ao Curso de Física Bacharelado do Departamento de Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) como requisito parcial para a obtenção do grau de **Bacharel em Física**

**Orientador: Professor Rogério José Baierle**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2008**

---

© 2008

Todos os direitos autorais reservados a Caroline Jaskulski Rupp. A reprodução de partes ou de deste trabalho só poderá ser feita com autorização por escrito do autor.

Endereço: Rua Vereador Erly de Almeida Lima, n. 211, apto 102, Bairro Camobi, Santa Maria, RS, 97105-111.

Fone (0xx) 55 9166-1678; E-mail: [caroljrupp@gmail.com](mailto:caroljrupp@gmail.com)

---

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Monografia

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DE  
IMPUREZA SUBSTITUCIONAL DE SILÍCIO  
EM NANOTUBOS DE  $BC_2N$**

elaborada por  
**Caroline Jaskulski Rupp**

como requisito parcial para a obtenção do grau de  
**Bacharel em Física**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

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

**Cristiane de Souza Javorsky, Dr<sup>a</sup>.**  
(UFSM)

**Jussane Rossato, Ms.**  
(UFSM)

Santa Maria, 10 de dezembro de 2008.

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Nicodemo e Cecília, pelo amor, carinho,  
confiança e incentivo.

## **AGRADECIMENTOS**

Dedico meus sinceros agradecimentos às pessoas que colaboraram para a realização deste trabalho:

- à Deus, pelas oportunidades oferecidas;
- aos meus pais, Nicodemo e Cecília, e aos meus irmãos, André e Alexandro, pelo carinho e apoio em minhas decisões;
- ao Professor Rogério José Baierle, pela orientação, confiança, apoio, amizade, conselhos e por seus valiosos ensinamentos;
- aos Professores Celso Arami Marques da Silva e José Antônio Trindade Borges da Costa, pelos grandes ensinamentos e conselhos.
- à Jussane Rossato, pela amizade e incentivo;
- aos colegas do LEELMAT, pela amizade e discussões;
- aos colegas de graduação, pelo incentivo, amizade e apoio;
- aos Professores do Departamento de Física da UFSM, que colaboraram na minha formação acadêmica;
- aos meus amigos, sobretudo, a Luciana Renata de Oliveira, pelos momentos alegres;
- ao CNPQ, pelo apoio financeiro durante minha formação;
- ao CENAPAD – SP, pelo suporte técnico para a realização dos cálculos.

A mente que se abre a uma nova idéia,  
jamais voltará ao seu tamanho original.  
(Albert Einstein)

## RESUMO

Monografia  
Departamento de Física  
Universidade Federal de Santa Maria

### PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DE IMPUREZA SUBSTITUCIONAL DE SILÍCIO EM NANOTUBOS DE BC<sub>2</sub>N

AUTORA: CAROLINE JASKULSKI RUPP

ORIENTADOR: ROGÉRIO JOSÉ BAIERLE

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 10 de dezembro de 2008.

Usando a Teoria do Funcional da Densidade com polarização de spin investigamos a estabilidade, propriedades estruturais e eletrônicas quando introduzimos silício substitucional em nanotubos de BC<sub>2</sub>N do tipo *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0). Nossos resultados mostram que impurezas de silício em nanotubos de BC<sub>2</sub>N fornecem valores de energias de formação menores comparadas com impurezas de silício em nanotubos de carbono e nanotubos de nitreto de boro (BN). Em relação à estrutura eletrônica da dopagem, temos que o silício no sítio do boro (Si<sub>B</sub>) para ambos os nanotubos estudados introduz um nível vazio (*spin down*) próximo ao fundo da banda de condução, fazendo com que o sistema apresente um momento magnético de spin igual 1  $\mu_B$ . O silício no sítio do nitrogênio (Si<sub>N</sub>) introduz um nível ressonante com o topo da banda de valência com uma pequena dependência em relação a quiralidade do nanotubo, e o sistema dopado passa a exibir propriedades aceitadoras, sugerindo a formação de defeitos induzidos do tipo p em nanotubos de BC<sub>2</sub>N. Considerando o silício nos sítios dos átomos de carbono (Si<sub>CI</sub> e Si<sub>CII</sub>), os níveis de defeito estão ressonantes com a banda de valência e banda de condução, sendo Si<sub>CII</sub> o sítio energeticamente mais favorável (mais baixa energia de formação). Considerando o processo de crescimento dos nanotubos num sistema rico em boro e rico em nitrogênio, temos que existe uma preferência para o Si<sub>B</sub> enquanto que o Si<sub>N</sub> sempre apresenta a mais alta energia de formação.

**Palavras- chave:** teoria do funcional da densidade; nanotubos BC<sub>2</sub>N; dopagem por Si.

## ABSTRACT

### ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF SUBSTITUTIONAL SILICON IMPURITIES IN BC<sub>2</sub>N NANOTUBES

AUTHOR: CAROLINE JASKULSKI RUPP

ADVISER: ROGÉRIO JOSÉ BAIERLE

Santa Maria, december 10<sup>th</sup> 2008.

Spin polarized density functional theory (SP-DFT) is used to investigate the incorporation of substitutional Si atoms in the zigzag (5,0) and in the armchair (3,3) BC<sub>2</sub>N nanotubes (NTs). Our results show that the Si impurities in BC<sub>2</sub>N NTs have lower formation energy as compared with Si in carbon nanotubes (CNTs) and boron nitride nanotubes (BNNTs). For both nanotubes studied, the Si impurity in the boron site (Si<sub>B</sub>) show a spin splitting and introduce a empty (spin down) electronic level near to the bottom of the conduction band giving rise to a net spin magnetic moment of  $1 \mu_B$ . Silicon in the nitrogen site (Si<sub>N</sub>), depending on the tube chirality, introduce electronic levels near or resonant with the top of the valence band leaving the system to exhibit acceptor properties, suggesting the formation of defect induced type-p BC<sub>2</sub>N NTs. Whereas, for Si in the two non equivalent carbon atoms (Si<sub>CI</sub> and Si<sub>CII</sub>), the defective levels are resonant with the valence and conduction bands, respectively. The calculated formation energies for Si impurities in BC<sub>2</sub>N nanotubos show that the Si<sub>CII</sub> is the most like defect (lower formation energy). However, when we consider the growth process in the B-rich and N-rich conditions, Si<sub>B</sub> is the most likely and Si<sub>N</sub> is the most unlike (higher formation energy) defects.

**Keywords:** density functional theory; BC<sub>2</sub>N nanotubes; Si doping.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
<b>2 PROPRIEDADES GERAIS DOS NANOTUBOS</b>	<b>12</b>
<b>2.1 Carbono</b>	<b>13</b>
<b>2.2 Nanotubos</b>	<b>14</b>
2.2.1 Nanotubos de Carbono	14
2.2.2 Nanotubos de BC <sub>2</sub> N	18
<b>3 METODOLOGIA</b>	<b>21</b>
<b>3.1 Equação de Schrödinger para Sistemas de muitos corpos</b>	<b>21</b>
<b>3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer</b>	<b>22</b>
<b>3.3 Teoria do Funcional da Densidade</b>	<b>23</b>
3.3.1 Relação de Thomas-Fermi	24
3.3.2 Fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade	25
3.3.3 Equações de Kohn-Sham	26
3.3.4 Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação	29
<b>3.4 Método do Pseudopotencial</b>	<b>31</b>
3.4.1 Pseudopotenciais de Norma Conservada	34
<b>3.5 Funções de Base</b>	<b>34</b>
<b>3.6 Programa Siesta</b>	<b>35</b>
<b>4 RESULTADOS</b>	<b>37</b>
<b>4.1 Nanotubos de BC<sub>2</sub>N puros</b>	<b>37</b>

<b>4.2 Dopagem de Silício em Nanotubos de BC<sub>2</sub>N</b> .....	<b>40</b>
4.2.1 Propriedades Estruturais e Energias de Formação.....	42
4.2.2 Propriedades Eletrônicas e Densidade de Estados Projetada.....	45
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>51</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>52</b>

# 1 INTRODUÇÃO

No presente trabalho, estudamos a estabilidade e as principais propriedades eletrônicas quando nanotubos de  $BC_2N$  são dopados com silício. Para realizar este estudo utilizamos dois nanotubos especiais que são o *armchair* (3,3) e o *zigzag* (5,0). A dopagem é realizada apenas no sítio substitucional, ou seja, um átomo da rede (boro, carbono ou nitrogênio) é removido e um átomo de silício é introduzido em seu lugar. A estabilidade energética da dopagem foi investigada através de cálculos de energias de formação e as propriedades eletrônicas foram analisadas através da estrutura de bandas e densidades eletrônicas.

Os cálculos foram realizados usando a Teoria do Funcional da Densidade com a aproximação do gradiente generalizado para o termo de troca e correlação. Para resolvermos as equações de Kohn-Sham usamos o código computacional SIESTA e o método de célula unitária ampliada (supercélula).

Quanto à organização desta Monografia, inicialmente (Capítulo 2) descrevemos as propriedades estruturais e eletrônicas do carbono, dos nanotubos de carbono e dos nanotubos ternários compostos por átomos de carbono (C), boro (B) e nitrogênio (N), conhecidos por nanotubos do tipo  $B_xC_yN_z$ , onde x, y e z indicam a estequiometria, sendo que uma das mais estáveis é quando  $x=1$ ,  $y=2$  e  $z=1$ , ou seja,  $BC_2N$ . No capítulo seguinte (Capítulo 3), apresentamos a metodologia e as aproximações utilizadas para a realização dos cálculos. No quarto capítulo, apresentamos os resultados teóricos para a dopagem de silício em nanotubos de  $BC_2N$ . No quinto e último capítulo apresentamos as principais conclusões deste trabalho.

## 2 PROPRIEDADES GERAIS DOS NANOTUBOS

Os primeiros nanotubos produzidos foram os nanotubos de carbono e para entender um pouco de como estes nanotubos foram obtidos é interessante que façamos uma breve introdução sobre a química do carbono e suas formas alotrópicas.

### 2.1 Carbono

O Carbono, nome dado por Lavoisier em 1789, do latim carbo, carvão (carbone, em francês) é um elemento impressionante, sobretudo, em relação às suas ligações químicas.

O átomo de carbono pertence aos elementos da coluna IV da tabela periódica, com quatro elétrons na camada de valência, os quais podem fazer ligações químicas por orbitais, com hibridizações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , gerando, em cada caso, compostos com geometrias e propriedades inteiramente distintas, como o caso do grafite e do diamante. O diamante e o grafite são as formas mais importantes do carbono.

O grafite é um semi-metal que em condições ambientes é a forma mais estável e abundante para os compostos do carbono. Sua estrutura cristalina consiste de átomos de carbono ligados formando redes hexagonais planares (grafeno ou plano basal), empilhadas umas sobre as outras, onde cada átomo de um plano encontra-se sobre o centro do hexágono do plano adjacente. Dentro de cada folha de grafeno, cada átomo de carbono se liga a outros três vizinhos através de ligações com hibridizações  $sp^2$ .

O diamante consiste em um arranjo periódico de átomos de carbono no qual cada um deles está ligado a quatro vizinhos dispostos simetricamente. Devido a natureza das ligações químicas entre os átomos de carbono, o diamante apresenta alta estabilidade e, conseqüentemente, extrema dureza. Possui propriedades isolantes, tendo um *gap* de energia de 5,4 eV. A Figura 2.1 apresenta as estruturas do diamante e do grafite.

Além do grafite e do diamante, as ligações entre átomos de carbono podem formar estruturas fechadas, compostas por dezenas de átomos de carbono, como o caso dos fulerenos e dos nanotubos de carbono (CNT)<sup>(1)</sup>.

Em 1985 foram descobertos por Harold Kroto, James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl e Richard Smalley<sup>(2)</sup>, os fulerenos. Os fulerenos são constituídos por uma rede formada por pentágonos e hexágonos com diâmetro de poucos nanômetros. Cada átomo de carbono de

um fulereno está hibridizado em  $sp^2$  e forma ligações simples com três outros átomos de carbono. O  $C_{60}$ , o mais conhecido dos fulerenos, possui simetria icosaédrica, consistindo de 20 anéis hexagonais e 12 pentagonais, parecendo uma bola de futebol com 7 Å de diâmetro. A molécula  $C_{60}$  é conhecida como buckyball e em 1996, Smalley, Kroto e Curl ganharam o prêmio Nobel de química por essa descoberta – Heath e O'Brien eram, em 1985, estudantes de pós-graduação<sup>(3)</sup>.

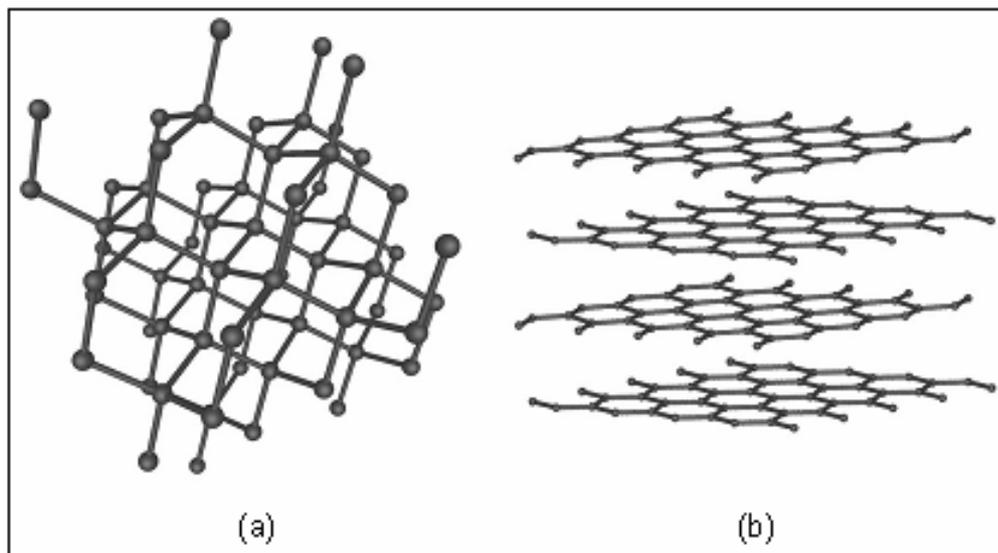


Figura 2.1<sup>(4)</sup>: Estrutura do carbono: (a) diamante e (b) grafite.

A síntese de estruturas moleculares de carbono na forma de fulerenos, incentivou a busca de outras estruturas fechadas de carbono, de maneira que, em 1991, Sumio Iijima<sup>(1)</sup>, apresentou um novo tipo de estrutura fina de carbono, a qual chamou de nanotubos de carbono (NTC).

Muitos materiais, similares ao carbono, podem ser cristalizados tanto numa fase planar como numa fase mais condensada (hexagonal, cúbica). Entre esses materiais que apresentam fase cristalina diferente e mesma estequiometria, destaca-se o nitreto de boro (BN) e recentemente sintetizado, o carbonitreto de boro ( $BC_2N$ ). Isso incentivou a busca de nanotubos compostos por elementos além do carbono, e hoje, encontramos nanotubos compostos por diversos materiais, entre eles, os nanotubos de  $BC_2N$ .

## 2.2 Nanotubos

Os primeiros nanotubos sintetizados foram os nanotubos de carbono por Sumio Iijima, em 1991<sup>(1)</sup>. Após a descoberta dos nanotubos de carbono, formas tubulares de elementos diferentes do carbono foram sintetizadas e estudadas teoricamente. Entre os nanotubos sintetizados encontram-se os nanotubos de nitreto de boro (BN) e os mistos conhecidos por nanotubos do tipo  $B_xC_yN_z$ , onde  $x$ ,  $y$  e  $z$  indicam a estequiometria, sendo que uma das mais estáveis é  $x=1$ ,  $y=2$  e  $z=1$ , ou seja,  $BC_2N$ .

Para compreendermos melhor os nanotubos de  $BC_2N$ , faremos uma descrição dos nanotubos de carbono.

### 2.1.1 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono são nanoestruturas cilíndricas com diâmetros da ordem de poucos nanômetros e comprimentos da ordem de micrômetros, apresentando um comportamento de sistemas unidimensionais (1D) ou quase unidimensionais.

Os nanotubos de carbono foram descobertos por Sumio Iijima<sup>(1)</sup>, em 1991. Originalmente, os nanotubos observados por Iijima eram formados por múltiplas camadas de folhas de grafeno enroladas em forma cilíndrica (MWNT, do inglês *multi-walls nanotubes*). Dois anos mais tarde, foram obtidos nanotubos de uma única camada (SWNT, do inglês *single-wall nanotubes*) que são constituídos por apenas uma camada cilíndrica de grafite. Os cilindros de carbono podem ser encontrados com pontas fechadas ou abertas.

Os nanotubos de carbono possuem propriedades mecânicas e eletrônicas especiais, devido à combinação de sua dimensionalidade (grande razão comprimento/diâmetro), estrutura e topologia, e são os compostos mais rígidos (na direção perpendicular ao seu eixo) e flexíveis (na direção normal ao eixo). Podem ser metais ou semicondutores, dependendo apenas do diâmetro ou quiralidade do tubo<sup>(5)</sup>.

A estrutura dos nanotubos de carbono pode ser facilmente representada tomando-se uma folha de grafeno (uma única camada da estrutura de grafite) que se enrola, produzindo cilindros perfeitos. Dependendo da direção na qual se enrola a folha de grafeno e do tamanho da folha, podemos obter diferentes estruturas de nanotubos. A direção no qual o cilindro é enrolado determina a quiralidade do nanotubo. Outra maneira de descrever a estrutura do nanotubo é utilizando os vetores da rede cristalina do grafeno (plano de carbono). Neste caso,

a estrutura é obtida descrevendo a direção e o comprimento de enrolamento da folha na forma de um vetor (vetor quiral) cujas bases são os vetores da rede hexagonal. Assim, pode-se descrever a estrutura dos nanotubos como um par de inteiros  $(n,m)$ , que representam a projeção do vetor quiral nas duas direções cristalográficas da rede hexagonal do grafeno<sup>(6)</sup>. O vetor quiral  $\vec{C}_h$  é definido na equação (2.1):

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.1)$$

Onde  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores unitários do retículo do grafeno (Figura 2.2) e  $n$  e  $m$  são números inteiros (direção x e y na camada de grafeno).

O vetor quiral  $\vec{C}_h$  conecta dois sítios cristalograficamente equivalentes sobre a camada bidimensional (2D) do grafeno. Cada par  $(n,m)$  (Figura 2.2) gera certa quiralidade no nanotubo. Casos limites aparecem quando  $n \neq 0$  e  $m = 0$ , formando tubos *zigzag* [Figura 2.3 (a)] e quando  $n = m \neq 0$ , formando tubos *armchair* [Figura 2.3 (b)]. Tubos quirais [Figura 2.3 (c)] são formados nas demais combinações de  $n$  e  $m$ , na qual a direção do vetor quiral difere daquelas dos eixos de simetria, sendo que os átomos equivalentes da célula unitária são alinhados sobre uma espiral.

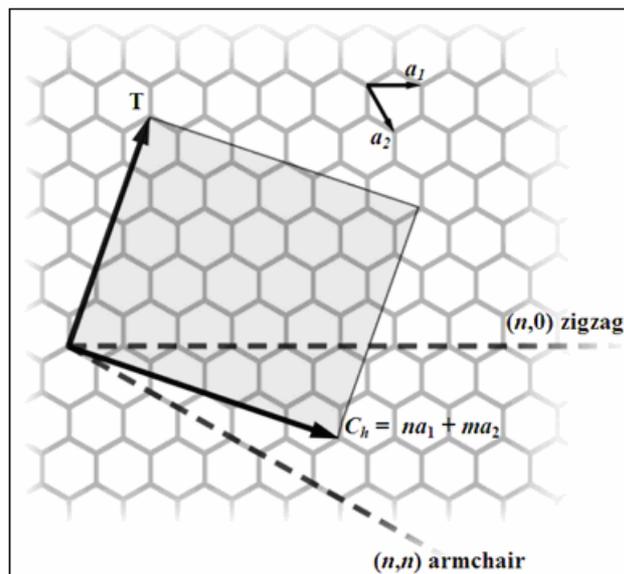


Figura 2.2<sup>(7)</sup>: Rede hexagonal do grafeno que pode ser usada como ilustração para a obtenção de um nanotubo de carbono.

As propriedades dos nanotubos de única camada (SWNT) são fortemente influenciadas pelo seu diâmetro e quiralidade, principalmente as propriedades eletrônicas,

pois a maneira com que a camada de grafite é enrolada influencia diretamente na posição da banda de valência e da banda de condução das nanoestruturas. Assim, os nanotubos apresentam comportamento metálico ou semicondutor, dependendo da sua simetria. Todos os nanotubos *armchair* são metálicos. Aqueles no qual,  $n - m = 3k$ , sendo  $k$  um inteiro diferente de zero e não múltiplo de três, são semicondutores com *gap* muito pequeno. Todos os outros nanotubos são semicondutores. Foi observado que para nanotubos de carbono semicondutores o *gap* de energia apresenta uma dependência com o inverso do diâmetro dos tubos. As propriedades eletrônicas dos nanotubos de múltiplas camadas (MWNT) perfeitos são muito similares as dos nanotubos de única camada (SWNT), porque o acoplamento entre as camadas dos cilindros é fraco (interação do tipo de van der Waals)<sup>(8)</sup>.

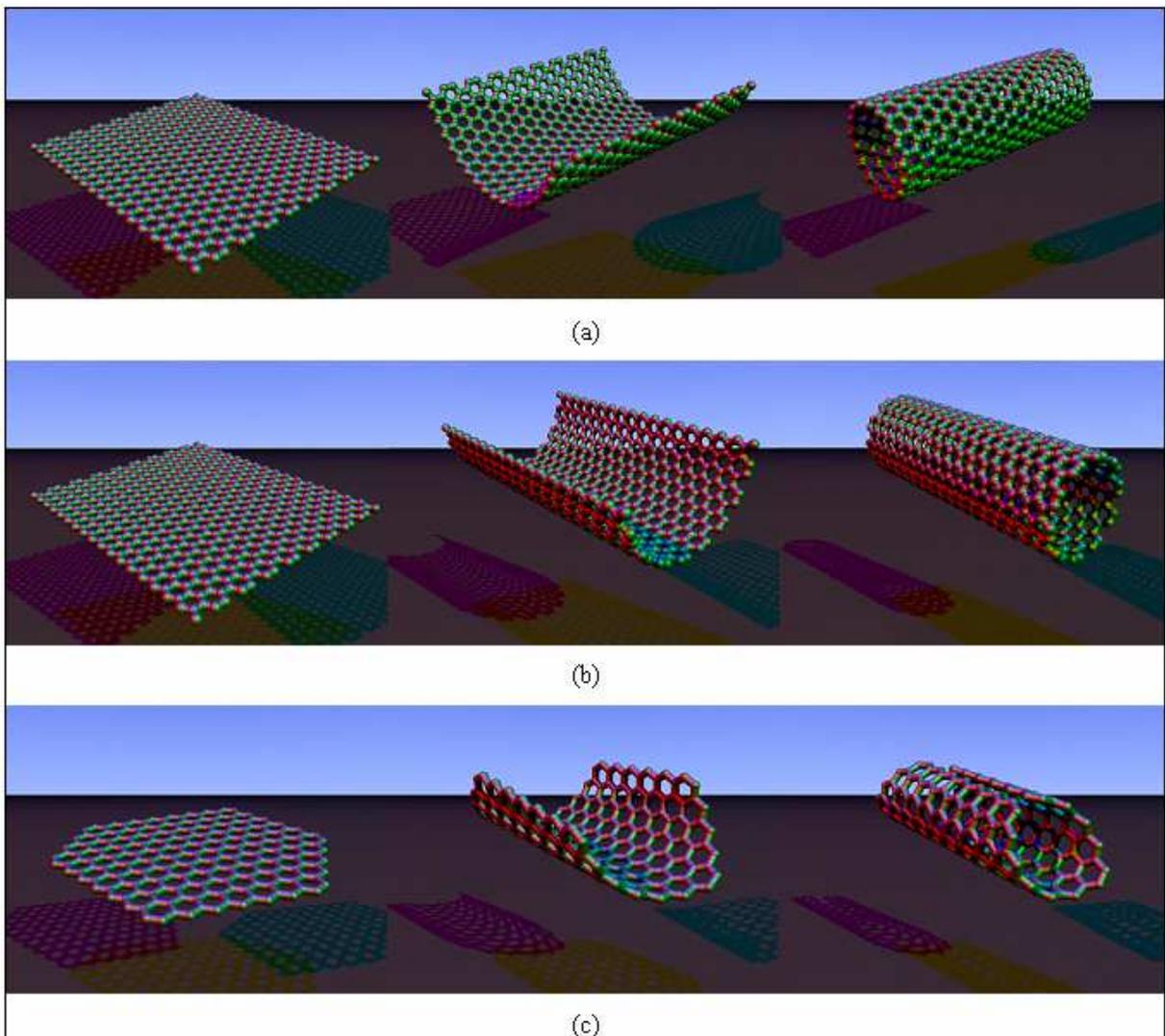


Figura 2.3<sup>(7)</sup>: Representação de enrolamento de uma nanotubo de carbono: (a) nanotubo zigzag ( $n,0$ ), (b) nanotubo armchair ( $n,n$ ) e (c) nanotubo quiral ( $n,m$ ).

Para conhecer a natureza dos nanotubos sintetizados, existe uma variedade de técnicas utilizadas, sendo que a caracterização é importante para o estudo das aplicações e propriedades dos nanotubos. Algumas técnicas mais importantes são: descarga por arco, ablação por laser e deposição química de vapor.

O método de descarga por arco é baseado em descargas elétricas produzidas entre dois eletrodos de grafite que são mantidos a uma distância suficientemente pequena para que a corrente passe, aquecendo os eletrodos e vaporizando o grafite que logo depois é condensado na forma de uma fuligem que contém os nanotubos. Esses eletrodos são contidos em uma câmara de aço, geralmente contendo um gás inerte, como hélio ou argônio, como atmosfera para a reação, e utilizam metais catalisadores no ânodo (alvo de grafite), como Fe, Co e Ni<sup>(9)</sup>. Posteriormente, deve-se fazer um complicado processo de purificação, pois o produto obtido apresenta várias impurezas.

No método de ablação por laser um alvo de grafite é vaporizado pela irradiação de um laser (contínuo ou pulsado) numa atmosfera de gás inerte (hélio ou argônio). O método de ablação por laser e o de descarga por arco são similares, mas os nanotubos produzidos por ablação por laser apresentam menos impurezas.

O método de deposição química de vapor (CVD) consiste na reação de decomposição térmica de vapor ou gás que contém carbono (geralmente um hidrocarboneto), usando um catalisador metálico em atmosfera inerte<sup>(10)</sup>. O processo acontece a altas temperaturas, onde o metal catalisador se aglutina em nanopartículas separadas que servem como centro de crescimento, ficando na base ou no topo dos nanotubos. Esse método produz nanotubos relativamente mais puros que os produzidos por ablação por laser ou descarga por arco.

Após a descoberta dos nanotubos de carbono, outros materiais na forma de tubo e compostos por elementos químicos além do carbono foram propostos teoricamente<sup>(11,12)</sup> e sintetizados experimentalmente<sup>(13,14)</sup>. Entre esses materiais, encontram-se os nanotubos de nitreto de boro (BN) e os nanotubos conhecidos na literatura como nanotubos do tipo  $B_xC_yN_z$ <sup>(11)</sup>.

As propriedades mecânicas dos nanotubos de nitreto de boro são muito similares às propriedades dos nanotubos de carbono. A principal diferença entre os nanotubos de nitreto de boro e os de carbono é no fato que os nanotubos de nitreto de boro são sempre semicondutores com *gap* em torno de 5.5 eV e as ligações apresentam características parcialmente iônicas, tornando-os superiores aos nanotubos de carbono em algumas propriedades.

Os nanotubos compostos por átomos de carbono (C), boro (B) e nitrogênio (N), conhecidos na literatura como nanotubos do tipo  $B_xC_yN_z$ <sup>(11)</sup> apresentam propriedades eletrônicas que podem variar entre a homogeneidade dos nanotubos de carbono e a heterogeneidade dos nanotubos de nitreto de boro, dependendo de sua estequiometria. Um dos compostos do tipo  $B_xC_yN_z$  mais estáveis é o  $BC_2N$ , que será descrito posteriormente.

### 2.2.1 Nanotubos de $BC_2N$

A similaridade estrutural entre o grafite e a rede hexagonal de nitreto de boro (BN) motivou a síntese de uma liga metálica entre esses dois materiais. Enquanto que os nanotubos de carbono apresentam um *gap* de energia pequeno, de aproximadamente 1 eV, ou caráter metálico, os nanotubos de BN são sempre semicondutores com um *gap* de energia da ordem de 5.5 eV independente do diâmetro e da quiralidade. Compostos envolvendo carbono e nitreto de boro foram teoricamente postulados para terem uma estrutura de bandas intermediária entre os dois compostos. Utilizando o método de deposição química de vapor, Badzian<sup>(15)</sup> sintetizou esse tipo de estrutura utilizando como materiais primários o  $BCl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $N_2$  e  $H_2$  obtendo um composto grafite-BN. Embora a composição desses materiais não era conhecida quantitativamente, foi assumido que teriam a forma  $(BN)_xC_{1-x}$ . Mais tarde, foi assumido a forma  $B_xC_yN_z$  para esses nanotubos.

Os nanotubos do tipo  $B_xC_yN_z$ , possuem muitas vantagens em relação aos nanotubos de carbono e de nitreto de boro (BN). Uma das vantagens é a facilidade em controlar as suas propriedades eletrônicas que dependem apenas de sua composição. Nos nanotubos de carbono e de nitreto de boro, essas mesmas propriedades são difíceis de serem controladas, pois os nanotubos de carbono possuem um *gap* pequeno e os nanotubos de nitreto de boro possuem um *gap* grande, o que restringe a aplicação na área tecnológica.

Sintetizando nanotubos do tipo  $B_xC_yN_z$ , a estequiometria que apresentou maior estabilidade para esses nanotubos foi  $x=1$ ,  $y=2$  e  $z=1$ , ou seja,  $BC_2N$ . Esse nanotubo foi sintetizado pela técnica de deposição química de vapor (CVD) utilizando como materiais primários o  $BCl_3$  e o  $CH_3CN$ <sup>(15)</sup>. A utilização de apenas dois materiais primários aumenta a homogeneidade do produto.

Os nanotubos de  $BC_2N$  apresentam um *gap* intermediário ao grafite e ao nitreto de boro, em torno de 1.6 eV, o que caracteriza-o como um semicondutor de *gap* pequeno. Apresenta geometria anisotrópica, ou seja, por ser um composto ternário, o plano hexagonal

do  $\text{BC}_2\text{N}$  possui diversas maneiras para formar um tubo quando comparado com os planos do grafite e do nitreto de boro.

Para a camada hexagonal de  $\text{BC}_2\text{N}$  foram sugeridas três estruturas, chamadas de estruturas do tipo I, II e III que diferem entre si conforme os átomos de carbono, boro e nitrogênio são ligados <sup>(15)</sup>. Essas estruturas estão ilustradas na Figura 2.4.

Para a estrutura do tipo I [Figura 2.4 (a)], cada átomo de carbono está ligado a um outro átomo de carbono, a um átomo de boro e a um átomo de nitrogênio, enquanto que cada átomo de boro (nitrogênio) está ligado a dois átomos de carbono e a um átomo de nitrogênio (boro).

Na estrutura do tipo II [Figura 2.4 (b)], cada átomo de carbono está ligado a outros dois átomos de carbono e a um átomo de boro ou a um de nitrogênio. Já cada átomo de boro (nitrogênio) está ligado a dois átomos de nitrogênio (boro) e a um átomo de carbono.

Na estrutura do tipo III [Figura 2.4 (c)], cada átomo de carbono se liga a outro átomo de carbono, e a dois átomos de boro ou a dois átomos de nitrogênio, e cada átomo de boro (nitrogênio) se liga a dois átomos de carbono e a um átomo de nitrogênio (boro).

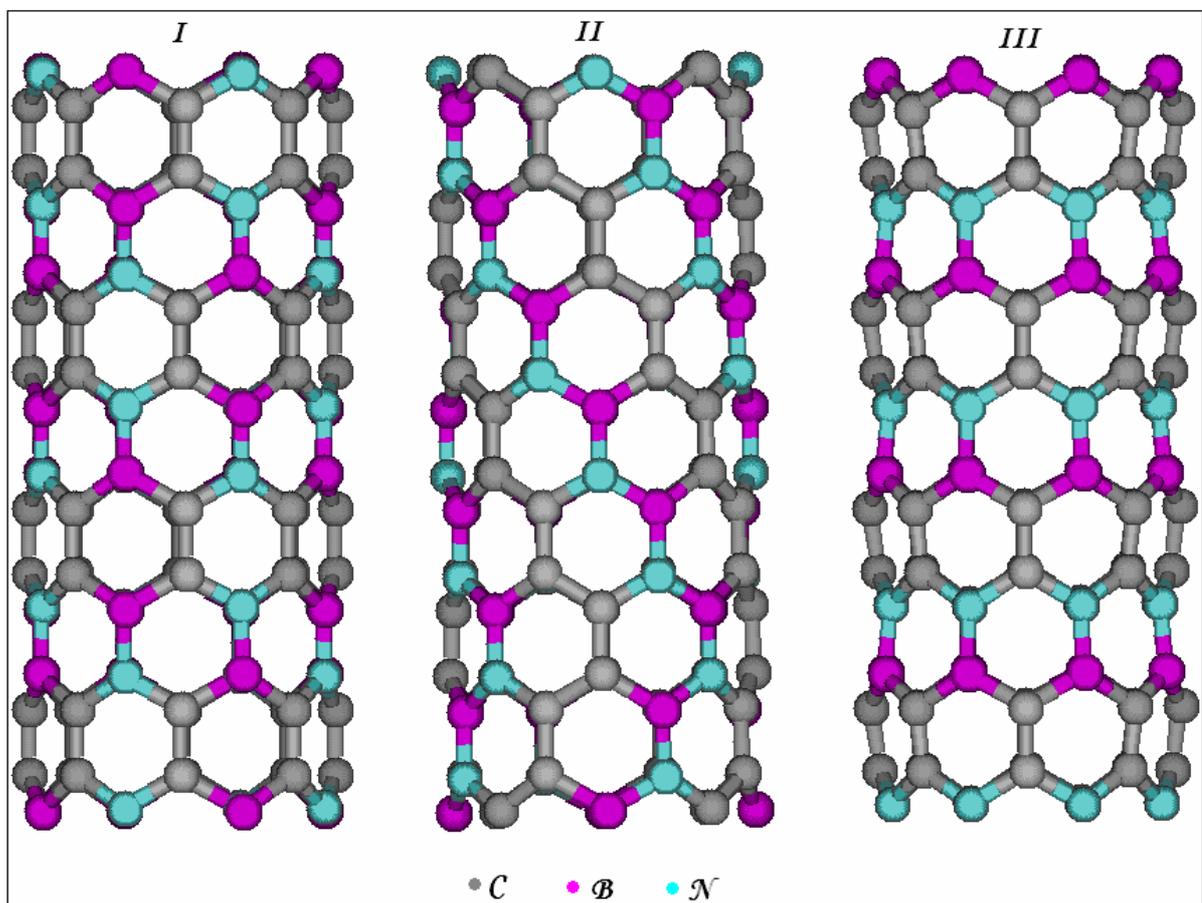


Figura 2.4: Três modelos estruturais para a camada de  $\text{BC}_2\text{N}$ .

Estudando um particular nanotubo de  $BC_2N$  formado por vetores descritos por  $n=2$  e  $m=2$  (2,2), ou seja, do tipo *armchair*, Miyamoto e colaboradores<sup>(15)</sup> mostraram que os nanotubos de  $BC_2N$  do tipo I são metálicos enquanto que os nanotubos de  $BC_2N$  do tipo II são semicondutores. De modo análogo aos nanotubos de carbono era esperado que os nanotubos de  $BC_2N$  do tipo I fossem metálicos ou semicondutores, dependendo do diâmetro e da quiralidade. Por outro lado, é esperado que os nanotubos de  $BC_2N$  do tipo II sejam semicondutores similares aos nanotubos de nitreto de boro. Resultados teóricos<sup>(10,14)</sup> mostram que tanto os planos como os nanotubos do tipo II apresentam uma maior estabilidade que aqueles do tipo I ou III. A origem da estabilidade dos tubos e planos tipo II está associada com a maximização do número de ligações C-C e B-N que são as ligações químicas mais fortes (mais estáveis) entre os átomos de carbono, boro e nitrogênio.

### 3 METODOLOGIA

A teoria em que se baseia o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas dos sólidos é a teoria quântica, formulada basicamente no período compreendido entre 1901 e 1926. Para descrevermos essas propriedades é necessário resolver a equação de Schrödinger para sistemas eletrônicos com mais de um elétron. Entretanto, essas soluções analíticas exatas são impraticáveis. Para resolver esse problema, devemos utilizar algumas aproximações ou simplificações. Uma solução é usar a densidade eletrônica como objeto fundamental da mecânica quântica, método este proposto por Hohenberg e Kohn em 1964<sup>(16)</sup>, que é conhecido como Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Como metodologia para o nosso trabalho, utilizamos:

(i) A aproximação de Bohr-Oppenheimer, que permite desacoplar o movimento dos núcleos e dos elétrons, sendo que o movimento dos núcleos atômicos e os elétrons das camadas mais internas (caroço atômico) são tratados posteriormente de maneira clássica;

(ii) A Teoria do Funcional da Densidade, para modelar a interação elétron-elétron e elétron-caroço;

(iii) As funções base, para podermos aproximar as verdadeiras autofunções do hamiltoniano;

(iv) O pseudopotencial, que substitui a forte interação entre os elétrons de valência e o caroço por um pseudopotencial (suave);

(v) O código computacional SIESTA (*Spanish Initiative for the Electronic Simulations with Thousand of Atoms*), que resolve as equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente;

(vi) O método de célula unitária ampliada ou supercélula.

No decorrer deste capítulo, serão discutidas a teoria geral sobre o problema de descrever as propriedades eletrônicas e estruturais de um sistema quântico de muitos corpos e as aproximações necessárias que foram utilizadas para a realização dos nossos cálculos.

#### 3.1 Equação de Schrödinger para Sistemas de muitos corpos

Um sistema eletrônico é fundamentalmente um sistema quântico de muitos corpos. Como se trata de um problema quântico, devemos resolver a equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos. Temos que a equação de Schrödinger independente do tempo e não

relativística para um sistema de muitas partículas composta por  $N$  elétrons e  $M$  núcleos pode ser escrita como:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano total não relativístico,  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  é a função do estado do sistema,  $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  e  $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$  são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. A expressão do hamiltoniano, em unidades atômicas, é

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (3.2)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \quad (3.3)$$

com,  $\hat{T}_N$  o operador de energia cinética nuclear,  $M_A$  a massa do núcleo  $A$ ,  $\hat{T}_e$  o operador de energia cinética eletrônica,  $\hat{V}_{Ne}$  o operador referente à atração elétron-núcleo,  $Z_A$  a carga do núcleo  $A$ ,  $\hat{V}_e$  o operador da energia potencial repulsiva elétron-elétron e  $\hat{V}_N$  o operador de energia potencial repulsiva núcleo-núcleo<sup>(17)</sup>.

Resolvendo a equação de Schrödinger, obtemos a função de onda  $\psi$ , que é a sua solução. Portanto, através da função de onda, que é o objeto fundamental da mecânica quântica, podemos determinar o estado de um sistema, conhecer as propriedades físicas e químicas e deduzir os valores esperados de grandezas físicas do sistema em questão.

### 3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A separação dos movimentos nuclear e eletrônico é a primeira aproximação utilizada em qualquer aplicação da mecânica quântica a moléculas e cristais. Fisicamente, essa separação considera a desigualdade entre as massas dos núcleos e dos elétrons, ou seja, como a massa dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons, os núcleos não acompanham a rápida mudança do movimento dos elétrons e podem ser considerados fixos<sup>(17)</sup>. Considera-se como uma boa aproximação, em que os elétrons movem-se em um campo de núcleos fixos. Essa é a hipótese básica da aproximação de Born-Oppenheimer<sup>(18)</sup> (ou aproximação adiabática) onde a função de onda é dividida em uma parte eletrônica e outra nuclear. Dentro dessa aproximação, o termo de energia cinética nuclear em (3.3),  $\hat{T}_N$  é muito menor que os outros termos, e tem-se para  $M_A \rightarrow \infty$ :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \rightarrow \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N = \hat{H}_T \quad (3.4)$$

ou seja, o hamiltoniano total  $\hat{H}_T$  é

$$\hat{H}_T = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_N \quad (3.5)$$

onde

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e \quad (3.6)$$

é denominado hamiltoniano eletrônico e  $\hat{V}_N$  representa a energia clássica de interação entre os núcleos. Os núcleos dos átomos são desta forma, considerados como um potencial externo fixo atuando nos elétrons.

Assim, a função de onda de muitos corpos pode ser escrita como:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \phi_n(\vec{R}) \chi_n(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.7)$$

onde  $\phi(\vec{R})$  é a função dependente das posições nucleares e  $\chi(\vec{r}, \vec{R})$  é a função de distribuição dos elétrons para um arranjo nuclear fixo (função de onda eletrônica).

Substituindo (3.7) na equação (3.1) e fazendo a separação de variáveis, temos:

$$\left[ \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_N \right] \chi_\mu(\vec{r}; \vec{R}) = E_\mu(\vec{R}) \chi_\mu(\vec{r}; \vec{R}) \quad (3.8)$$

e

$$\left[ \hat{T}_N + E_\mu(\vec{R}) \right] \phi_{\mu\nu}(\vec{R}) = E_{\mu\nu} \phi_{\mu\nu}(\vec{R}) \quad (3.9)$$

A imposição da expressão (3.7) tem como consequência a separação da equação de Schrödinger (3.1) em uma equação eletrônica (3.8) e uma equação para o movimento nuclear (3.9). Logo, a descrição dos movimentos nucleares e eletrônicos pode ser feita separadamente.

Embora esta aproximação seja de grande utilidade, a equação acima (3.8) não pode ainda ser resolvida analiticamente, ou seja, são necessárias outras aproximações.

### 3.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade é uma teoria baseada na mecânica quântica utilizada para a obtenção de algumas propriedades do estado fundamental de sistemas multieletrônicos.

Na mecânica quântica, a função de onda total  $\psi$  é o objeto fundamental, de maneira que, se  $\psi$  é conhecida, tem-se acesso a toda informação que pode ser conhecida sobre um determinado estado de um sistema. No caso de um sistema multieletrônico, a função de onda, depende de  $4N$  variáveis ( $3N$  variáveis espaciais e  $N$  variáveis de spin) o que torna o

tratamento computacional muito difícil. Com isso, Hohenberg e Kohn<sup>(16)</sup> em 1964, sugeriram utilizar a densidade eletrônica,  $\rho(r)$  como objeto fundamental da mecânica quântica, em vez da função de onda. Ou seja, a equação de Schrödinger de  $N$  elétrons com a função de onda com  $4N$  variáveis pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente quatro variáveis (três variáveis espaciais e uma variável de spin). Por esse trabalho, Walter Kohn recebeu o prêmio Nobel de Química em 1998<sup>(19)</sup>. Um importante avanço na aplicabilidade da DFT foi feito em 1965 por Kohn e Sham<sup>(20)</sup>. Porém os passos iniciais para determinar a densidade eletrônica do sistema foram desenvolvidos por Thomas, em 1927, e Fermi, em 1928, originando a formulação conhecida como aproximação de Thomas-Fermi (TF)<sup>(17)</sup>.

Nas seções seguintes, faremos uma descrição da relação de Thomas-Fermi, dos teoremas de Hohenberg-Kohn e as equações de Kohn-Sham, e algumas aproximações para funcionais de densidade.

### 3.3.1 Relação de Thomas-Fermi

Thomas e Fermi propuseram, independentemente, um processo para determinar a distribuição de elétrons em um sistema, fazendo considerações estatísticas para poder aproximar a densidade de um gás uniforme de elétrons não interagentes. O trabalho de Thomas foi publicado em 1927, com o título “Cálculo de campos atômicos”. Seu trabalho era baseado em quatro suposições:

(i) correções relativísticas são desprezíveis;

(ii) no átomo há um campo efetivo dado por um potencial  $v$ , dependendo somente da distância  $r$  dos núcleos de carga nuclear  $Ze$ , tal que

$$\begin{array}{lll} v \rightarrow 0 & \text{quando} & r \rightarrow \infty \\ vr \rightarrow Ze & \text{quando} & r \rightarrow 0 \end{array}$$

(iii) os elétrons estão distribuídos uniformemente num espaço de fase de dimensão seis. Cada par de elétrons ocupa um volume de  $h^3$ , sendo  $h$  a constante de Planck;

(iv) o potencial  $v$  é por si mesmo determinado pela carga nuclear e sua distribuição eletrônica.

A aproximação de Thomas-Fermi teve sucesso limitado em reproduzir as propriedades dos sistemas reais. Esta formulação não leva em conta cálculos variacionais e negligencia o termo de correlação eletrônica, não apresentando resultados com precisão suficiente para

predizer corretamente as estruturas moleculares. Dirac, em 1930, estudou os efeitos das interações entre os elétrons no modelo de Thomas-Fermi e então descobriu que estes efeitos poderiam ser ajustados através da adição de um termo na relação de Thomas-Fermi, o termo de *exchange*<sup>(17)</sup>.

### 3.3.2 Fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade é fundamentada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn<sup>(16)</sup> em 1964, que mostraram que a energia do estado fundamental e outras propriedades do sistema são unicamente definidas pela densidade eletrônica. O problema consiste em dada a hamiltoniana

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad (3.10)$$

onde  $\hat{T}$  é a energia cinética dos elétrons,  $\hat{U}$  a energia de repulsão entre os elétrons e  $\hat{V}$  o potencial externo, escrito como  $\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i)$ ; encontrar uma solução para a equação de Schrödinger deste sistema de muitos corpos.

**Teorema I. A densidade como variável básica:** *O potencial externo  $v(\vec{r})$ , atuando em um sistema de  $N$  partículas interagentes, é um funcional único da densidade de elétrons do estado fundamental  $\rho_o(\vec{r})$ , a menos de uma simples constante aditiva.*

Uma vez que o hamiltoniano é inteiramente determinado, exceto pela variação constante de energia, a densidade eletrônica de muitos corpos para todos os estados são determinadas. Conseqüentemente, todas as propriedades do sistema são completamente determinadas, dada somente a densidade do estado fundamental. Porém, é necessário termos certeza de que uma densidade é realmente a densidade do estado fundamental que estamos procurando. Uma prescrição normal de como resolver este problema está contida no segundo teorema de Hohenberg-Kohn.

**Teorema II. O princípio variacional:** *A energia do estado fundamental  $E_o[\rho]$  é mínima para a densidade  $\rho(\vec{r})$  exata,*

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle. \quad (3.11)$$

O segundo teorema expressa que  $E[\rho]$  é um funcional de  $\rho(\vec{r})$ , cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental.

Considerando a equação (3.11) e escrevendo de outra forma, temos:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (3.12)$$

ou

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (3.13)$$

Em (3.13)  $F[\rho]$  é um funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano independente do potencial externo aplicado, dado por

$$F[\rho] = T[\rho] + U[\rho] \quad (3.14)$$

enquanto que o termo  $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$  depende do sistema em questão.

Os dois teoremas descritos anteriormente nos garantem que encontrando a densidade de carga, as principais propriedades do sistema estarão conhecidas. Mas para isso, temos que achar a verdadeira densidade de carga que nos fornecerá a energia do estado fundamental<sup>(17)</sup>.

### 3.3.3 Equações de Kohn-Sham

A Teoria do Funcional da Densidade considera que todas as propriedades dos sólidos e das moléculas estão relacionadas com a densidade de carga do sistema. A densidade de carga que minimiza a energia do sistema é a densidade de carga do estado fundamental. Assim, nessa teoria há uma busca pela densidade de carga do sistema de forma autoconsistente.

O desacoplamento das partículas interagentes é feito quando a equação de Schrödinger para um conjunto de elétrons de valência interagentes é substituída pela equação de elétrons não interagentes proposta por Kohn e Sham em 1965<sup>(20)</sup>.

Considerando que as interações de Coulomb são de longo alcance, é conveniente separar do funcional universal  $F[\rho]$  a parte coulombiana clássica,

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho] \quad (3.15)$$

Assim, a equação (3.13) pode ser escrita como

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho] \quad (3.16)$$

onde  $G[\rho]$  também é um funcional universal.

Assumindo a forma para o funcional  $G[\rho]$  como

$$G[\rho] = T_o[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.17)$$

onde  $T_o[\rho]$  é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade  $\rho(\vec{r})$  e  $E_{xc}[\rho]$  contém a energia de *exchange* e energia de correlação de um sistema interagente com densidade  $\rho(\vec{r})$ . A parte que contém a correlação da energia cinética desse sistema também está nesse funcional  $E_{xc}[\rho]$ . Se o funcional  $E_{xc}[\rho]$  for conhecido, é possível determinar de forma exata a energia e densidade do estado fundamental de um sistema de muitos corpos resolvendo-se as equações de Kohn-Sham para partículas independentes. A fórmula funcional exata para  $E_{xc}[\rho]$  não é simples, e nem mesmo conhecida. O procedimento Kohn-Sham consiste em assumir que se variarmos lentamente  $\rho(\vec{r})$ , podemos escrever:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.18)$$

onde  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  é a energia de troca e correlação de um gás de elétrons uniforme. Assim, podemos escrever o funcional  $G[\rho]$  como:

$$G[\rho] = T_o[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.19)$$

Substituindo a equação (3.19) em (3.16), o funcional energia pode ser dado:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3 r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r d^3 r' + T_o[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.20)$$

$$E[\rho] = V[\rho] + U_H[\rho] + T_o[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.21)$$

Onde  $V[\rho]$  representa o potencial externo e  $U_H[\rho]$  representa a energia de interação elétron-elétron, também conhecida como Potencial de Hartree.

Para que seja possível encontrar o valor mínimo da energia  $E[\rho]$  utiliza-se o teorema variacional, com o vínculo de que o número de partículas seja fixo,

$$\rho = \int \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r} = N \quad (3.22)$$

Considerando a condição de extremo e incluindo o vínculo (3.22), a densidade de partícula do estado fundamental pode ser encontrada minimizando a expressão (3.21),

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\vec{r}) d^3 r - N \right] \right\} = 0 \quad (3.23)$$

onde  $\mu$  é o multiplicador de Lagrange introduzido para incorporar o vínculo da conservação do número de partículas. Logo, temos que

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0 \quad (3.24)$$

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta T_o[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.25)$$

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + \frac{\delta T_o[\rho]}{\delta \rho} + v_{xc}(\vec{r}) \quad (3.26)$$

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = v^{KS}(\vec{r}) + \frac{\delta T_o[\rho]}{\delta \rho} = 0 \quad (3.27)$$

onde  $v^{KS}(\vec{r})$  é o potencial efetivo de Kohn-Sham definido como  $v^{KS}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$ . Substituindo (3.27) em (3.23), temos:

$$\frac{\delta T_o[\rho]}{\delta \rho} + v^{KS}(\vec{r}) - \mu = 0 \quad (3.28)$$

Escrevendo  $T_o[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \varphi_i^* \nabla^2 \varphi_i d^3 r$  como sendo a energia cinética de um sistema

de partículas não interagentes e dada a densidade de carga auxiliar

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.29)$$

a solução da equação (3.28) satisfazendo (3.22) e (3.29) pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma partícula

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.30)$$

As soluções destas equações fornecem funções de onda que reproduzem a densidade de carga do sistema original. As equações (3.29) e (3.30) são as equações de Kohn-Sham.

Como  $V[\rho]$  e  $U_H[\rho]$  dependem de  $\rho$  e para determiná-lo é necessário conhecer  $\psi$ , as equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas de forma autoconsistente, ou seja, para cada resolução das equações de Kohn-Sham (3.29) e (3.30), a densidade de carga calculada na interação N é comparada com a densidade de carga calculada na interação N-1. Se for igual à inicial o cálculo está correto, caso contrário, usa-se esta nova densidade e repete-se todo o procedimento. Este procedimento continua até que a densidade de carga da interação N concorde com a densidade de carga obtida na interação N-1.

Ao fim do cálculo das equações de Kohn-Sham, obtém-se os autovalores de energia  $\varepsilon_i$ . Desta forma, é possível determinar a energia total do sistema:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r d^3 r' + v_{xc}[\rho] \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (3.31)$$

Multiplicando a esquerda por  $\psi_i^*$ , integrando em todo espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados teremos

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = T_o[\rho] + \int v(\vec{r})\rho d^3r + \iint \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int v_{xc}[\rho]\rho(\vec{r})d^3r \quad (3.32)$$

Comparando com a equação (3.20) que dá o funcional de energia dado por:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + T_o[\rho] + \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (3.33)$$

Teremos:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int \rho(\vec{r})[\varepsilon_{xc}[\rho] - v_{xc}[\rho]]d^3r \quad (3.34)$$

Que é a energia total escrita em função dos autovalores  $\varepsilon_i$  <sup>(17,21)</sup>.

### 3.3.4 Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação

Para termos o potencial efetivo de Kohn-Sham,  $v^{KS}[\rho]$ , é preciso fazer uma escolha do funcional de energia de *exchange*-correlação,  $E_{xc}[\rho]$ . A Teoria do Funcional da Densidade não determina exatamente o termo de troca e correlação, devido a complexidade destes funcionais. Existem algumas aproximações para este termo, e discutiremos a seguir os dois tipos principais que são as mais utilizadas: a Aproximação da Densidade Local (LDA – *Local Density Approximation*) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA – *Generalized Gradient Approximation*) que é utilizado para a realização dos nossos cálculos.

Na aproximação LDA, a energia de *exchange*-correlação para um sistema de gás de elétrons homogêneo de densidade  $\rho(\vec{r})$  no ponto  $\vec{r}$  é assumida igual à energia de *exchange*-correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade. Nessa aproximação supõe-se ainda que  $\rho(\vec{r})$  varia suavemente nas proximidades do ponto  $\vec{r}$ . Assim, escreve-se

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]d^3r \quad (3.35)$$

onde  $\varepsilon_{xc}^h[\rho]$  é a energia de *exchange*-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade  $\rho = \rho(r)$ . O potencial de *exchange*-correlação,  $v_{xc}[\rho]$ , conforme (3.25) e (3.26) é dado por

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (3.36)$$

Assim, na aproximação LDA, o potencial de *exchange*-correlação é dado por:

$$v_{xc}[\rho] \frac{d}{d\rho(\vec{r})} (\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]) \quad (3.37)$$

Existem várias aproximações para o termo de *exchange*-correlação por elétron,  $\varepsilon_{xc}$ . Na aproximação LDA, o termo  $E_{xc}[\rho]$  é dado por

$$E_{xc}[\rho] \cong E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int d^3r \rho(\vec{r}) [\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r}))] \quad (3.38)$$

onde se separa o termo de *exchange*  $\varepsilon_x$ , que no caso do gás homogêneo pode ser facilmente calculado, e o termo de correlação  $\varepsilon_c$  que é complexo e não pode ser determinado exatamente, nem no caso do gás homogêneo. O termo de *exchange* para um gás homogêneo é obtido resolvendo as equações de Hartree-Fock<sup>(17)</sup>, resultando na equação:

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{2} e^2 \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\vec{r})^{4/3} \quad (3.39)$$

Ceperley e Alder<sup>(17)</sup> utilizando simulações com Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente, obtiveram  $\varepsilon_c$  com alta precisão para vários valores de densidade.

A Aproximação da Densidade Local (LDA) foi a primeira aproximação para o termo de troca-correlação. Porém, se a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  for pouco uniformemente distribuída, o método LDA não é uma boa aproximação. Um refinamento do método LDA normalmente utilizado no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade é então expressar o funcional  $E_{xc}[\rho]$  em termos do gradiente da densidade de carga total. Essa aproximação conhecida como expansão generalizada em termos de gradientes (GGA) tem a seguinte fórmula funcional:

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3r \quad (3.40)$$

onde  $f$  é uma função analítica parametrizada, a qual não possui uma forma única.

Existem várias propostas para o funcional  $E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho]$ , que dependem da forma como a função  $f$  é escrita. As mais usadas atualmente são os modelos propostos por Perdew-Burke-Erzenhof (GGA-PBE)<sup>(22)</sup>, de Lee-Yang-Becke<sup>(23)</sup>, e Perdew-Wang<sup>(24)</sup>.

### 3.4 Método do Pseudopotencial

A primeira aproximação fundamental presente em todos os métodos de obtenção das propriedades eletrônicas e vibracionais dos materiais, é a aproximação de Born-Oppenheimer, descrita anteriormente. A segunda aproximação fundamental é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que considera a densidade eletrônica como objeto fundamental da mecânica quântica. A terceira aproximação fundamental é o método do Pseudopotencial, onde substitui-se o forte potencial dos elétrons de caroço (elétrons que circundam o núcleo atômico mais internamente sendo fortemente ligados ao núcleo, tendo pouca participação nas ligações químicas) por um pseudopotencial suave que atua em pseudofunções de onda de valência, onde somente os elétrons de valência (elétrons que se encontram mais externamente ao núcleo, tendo grande participação nas ligações químicas) participam do cálculo. As funções de onda dos elétrons de valência devem oscilar fortemente na região do caroço, a fim de manter a ortogonalidade com as funções de onda dos elétrons dessa região. Assim, torna-se difícil a representação das funções de onda de valência nessa região por ondas planas. Com a utilização do método do Pseudopotencial, tornou – se possível, na prática, a representação por ondas planas. O número de ondas planas necessárias para a representação da pseudofunção de onda é menor que o necessário para representar a função de onda de valência e, computacionalmente há um menor esforço<sup>(5)</sup>.

A justificativa da utilização do método do Pseudopotencial na determinação da estrutura eletrônica de um sistema físico como moléculas ou sólidos é que a maioria das propriedades físicas e químicas são determinadas pelos elétrons de valência. Particularmente os pseudopotenciais *ab initio* eliminam os estados e os fortes potenciais do caroço e descrevem corretamente as propriedades de um ambiente atômico.

Na literatura, podemos destacar duas linhas distintas para a construção do pseudopotencial: pseudopotencial empírico, que envolve um conjunto de parâmetros ajustáveis os quais são capazes de reproduzir algum conjunto de dados experimentais; e pseudopotencial de primeiros princípios (*ab initio*), o qual é construído através da resolução da equação de Schrödinger relativística ou não, para o caso atômico<sup>(5)</sup>.

Dentre os potenciais *ab initio* existentes, utilizamos nesse trabalho os pseudopotenciais de norma conservada que fazem parte dos mais utilizados nos cálculos com a Teoria do Funcional da Densidade, o qual será descrito posteriormente.

### 3.4.1 Pseudopotenciais de Norma Conservada

Os pseudopotenciais conhecidos como pseudopotenciais de norma conservada não usam qualquer parâmetro experimental para ajustar os dados. O conceito de conservação de norma é importante para aumentar a aplicabilidade destes pseudopotenciais. A construção desses pseudopotenciais consiste em usar a equação inversa do tipo Schrödinger para o problema do íon livre. Resolvendo a parte radial da equação de um íon livre (unidades atômicas), temos:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{ps}^l(r) \right\} P_{ps,l}(r) = \varepsilon_l P_{ps,l}(r) \quad (3.41)$$

Invertendo, temos que:

$$V_{ps}^l(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2} \frac{P_{ps,l}''(r)}{P_{ps,l}(r)} \quad (3.42)$$

onde  $V_{ps}^l$  é a componente do pseudopotencial blindada com um dado valor  $l$ ,  $\varepsilon_l$  é o autovalor de energia de valência com o número quântico orbital  $l$ ,  $P_{ps,l}$  é a pseudofunção radial e  $P_{ps,l}''$  é sua segunda derivada.

Temos que encontrar a pseudofunção apropriada, tal que seja idêntica à função efetiva para  $r$  maior que uma distância determinada do núcleo, o raio de corte  $r_c$ ,

$$P_{ps,l} = \begin{cases} r^{l+t} f(r), & r < r_c \\ P_l(r), & r > r_c, \end{cases} \quad (3.43)$$

onde  $P_l(r) = rR_l(r)$  com  $R_l(r)$  a parte radial da função de onda obtida com todos os elétrons que pode ser obtida resolvendo as equações de Kohn-Sham usando um potencial de *exchange*-correlação que se tenha interesse. O parâmetro  $t$  em (3.43) pode ter valores,  $t = 1$  ou  $t = 2$ . A função  $f(r)$  é escolhida com a forma

$$f(r) = e^{\sum_{i=0}^n a_i r^i} \quad (3.44)$$

onde o coeficiente  $a_i$  é determinada a partir da coincidência da verdadeira função e da pseudofunção no ponto  $r_c$  podendo incluir a exigência de coincidência da primeira e da segunda derivadas.

De forma geral, os pseudopotenciais de norma conservada apresentam as seguintes propriedades:

(i) os autovalores  $\varepsilon_i$  obtidos para os estados de valência atômicos devem ser idênticos aos autovalores  $\varepsilon_i^{PS}$  obtidos com o pseudopotencial;

(ii) as autofunções relativas à “solução exata” e à solução obtida com o pseudopotencial devem ser iguais para  $r < r_c$ ;

(iii) as integrais de 0 a  $r$ ,  $r > r_c$  das densidades de carga da “solução exata” devem ser iguais às das soluções obtidas com o pseudopotencial;

(iv) a derivada logarítmica da pseudofunção deve convergir para a da “função de onda exata” para  $r > r_c$ .

Quando falamos em função de onda exata nos referimos àquela que é obtida com cálculos incluindo todos os elétrons, inclusive do caroço iônico. Analisando as propriedades descritas anteriormente, temos que a propriedade (iii) garante que o potencial eletrostático produzido em  $r > r_c$ , é o mesmo produzido pela “densidade exata” ou pela pseudodensidade. A propriedade (iv) assegura que medidas de espalhamento são reproduzidas com um erro mínimo. Assim, as propriedades (iii) e (iv) garantem a capacidade de estes potenciais serem transferíveis, ou seja, são as condições de transferibilidade<sup>(17)</sup>. Geralmente, é escolhido um raio de corte  $r_c$  pequeno, pois é necessário descrever a função de onda da melhor maneira possível na região próxima ao átomo. Por outro lado, pseudofunções mais suaves são obtidas escolhendo-se um raio de corte maior, gerando potenciais “suaves”; e desta forma, é necessário usar um menor número de funções de base para gerar o pseudopotencial. Para cada caso, é necessário testar o pseudopotencial analisando-se as propriedades do material de estudo.

Uma vez obtida a pseudofunção de onda, o pseudopotencial é obtido invertendo a equação radial de Schrödinger (3.41), resultando em

$$V_{ps}^l(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PS}(r)] \quad (3.45)$$

O potencial da forma obtida em (3.45) é chamado de pseudopotencial blindado, ou atômico, que incluiu os potenciais de Hartree ( $V_H$ ) e de *exchange*-correlação ( $V_{xc}$ ) dos elétrons de valência na configuração atômica em que foi gerado. Para que o pseudopotencial possa ser aplicado em diferentes ambientes, é necessário calcular o pseudopotencial iônico. O pseudopotencial iônico pode ser obtido subtraindo os termos de Hartree e *exchange*-correlação devido à valência, ou seja

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_l^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{xc}^{PS}(r) \quad (3.46)$$

Um aspecto importante no uso de pseudopotenciais é fazer a função de onda o mais suave possível, o que permite usar poucas funções de base para gerar o pseudopotencial. Um pseudopotencial suave permite uma rápida convergência no cálculo da energia total do sistema, obtendo assim, uma rápida convergência das propriedades do sistema<sup>(21)</sup>.

### 3.5 Funções de Base

Dentro da Teoria do Funcional da Densidade, temos que resolver a equação de Kohn-Sham que nos fornece as autofunções e os autovalores de energia. Para resolver as equações de Kohn-Sham, é necessário o uso de uma base para descrever os orbitais  $\psi_i(\vec{r})$ .

Uma forma de resolver a equação de Kohn-Sham é escrevendo a função de onda para um elétron como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO – *Linear Combination of Atomic Orbitals*), que pode ser escrito como:

$$\psi_{i,\vec{k}} = \sum_n C_n(\vec{k})\phi_{n,\vec{k}}(\vec{k}) \quad (3.47)$$

onde  $\phi_n$  são os orbitais atômicos.

Dentro do método LCAO, uma alternativa é a utilização de orbitais atômicos numéricos (NAO – *Numerical Atomic Orbitals*). Estes orbitais são encontrados através das autofunções resultantes da solução das equações de Kohn-Sham para pseudoátomos isolados, usando-se potências de confinamento ou modificando as autofunções. As principais características para definir a base de um NAO são o tamanho, alcance e a forma radial desse orbital<sup>(21)</sup>.

De acordo com o número de funções radiais usadas por momento angular, temos funções de base que vão desde uma base *single- $\zeta$*  (SZ) até *multiple- $\zeta$* , com ou sem polarização. Uma base *single- $\zeta$*  apresenta apenas uma função radial por momento angular, para orbitais ocupados. Esta base permite uma primeira análise qualitativa do sistema. Para um estudo mais qualitativo é necessário uma maior flexibilização radial e angular da função de base, pois a base SZ possui pouca flexibilidade em ajustar os orbitais atômicos para se adequarem melhor aos orbitais de Kohn-Sham dos elétrons quando imersos em uma molécula ou sólido.

Uma maior flexibilização é possível através da adição de uma segunda função por momento angular, chamada *double- $\zeta$*  (DZ). Várias formas têm sido propostas para gerar esta segunda função, a mais usada é o método de separação dos orbitais de valência, que através

da expansão em funções gaussianas de um orbital atômico, usa-se as gaussianas mais contraídas para representar o primeiro orbital e as mais difusas para o segundo; sendo o primeiro referente aos orbitais de caroço e o segundo os de valência. Adicionando uma flexibilização angular, pode-se ainda ter funções de polarização (P), que são as soluções perturbativas do problema do átomo em um campo elétrico fraco. Estas funções, além de adicionarem flexibilidade variacional ao problema, na maioria dos casos representam melhor as distorções na densidade de carga causada pelos campos elétricos internos do sólido. Desta forma, constroem-se as funções de base polarizadas, por exemplos, *single- $\zeta$  polarized* (SZP) e *double- $\zeta$  polarized* (DZP).

Uma característica que deve ser levada em conta para a escolha das funções de base é o raio de corte dos orbitais, ou seja, a extensão radial deste orbital. Para orbitais completamente localizados (são nulos a partir de um dado raio de corte) resulta em hamiltonianas esparsas e uma redução do número de matrizes de sobreposição a serem calculadas. Entretanto é difícil definir um método sistemático para determiná-lo, pois o raio de corte depende do momento angular do orbital em questão e da espécie química do átomo analisado. O importante é manter uma consistência entre o pseudopotencial usado e a forma dos orbitais atômicos numéricos na região do caroço. Isso pode ser feito usando como base dos orbitais as soluções do mesmo pseudopotencial aplicado ao átomo livre.

### 3.6 Programa Siesta

O código computacional SIESTA (*Spanish Initiative for the Electronic Simulations of Thousand of Atoms*) é utilizado para a realização de cálculos de primeiros princípios de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de sólidos e moléculas. É um código totalmente autoconsistente baseado na Teoria do Funcional da Densidade que utiliza pseudopotenciais de norma conservada, e tem como base, orbitais atômicos numéricos flexíveis para o cálculo das autofunções do hamiltoniano, ou seja, o uso do método LCAO, descrito anteriormente. Na aproximação do pseudopotencial, o átomo é separado em duas regiões; uma região mais interna que é delimitada por um raio de corte  $r_c$  e contém os elétrons do caroço e o núcleo e uma região externa que contém os elétrons de valência.

As simulações realizadas com o código SIESTA podem ser divididas em três etapas: geração dos orbitais que irão servir como base, construção das matrizes hamiltonianas de Kohn-Sham e de *overlap* (sobreposição) e a resolução do hamiltoniano. Para a construção das

matrizes hamiltoniana e de sobreposição utiliza-se a aproximação de pseudopotenciais não locais, onde o hamiltoniano de Kohn-Sham é descrito da forma:

$$H^{KS} = \left[ T + \sum_{at} V_{at}^{local}(\vec{r}) + V_{at}^{nlocal} + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \quad (3.48)$$

Para calcular a parte local do pseudopotencial de maneira apropriada é necessário o truncamento. O programa SIESTA propõe dividir a carga eletrônica em uma soma de carga dos átomos neutros e isolados  $\rho_o(\vec{r})$  mais uma carga  $\delta\rho(\vec{r})$  que tem a informação da redistribuição de carga devido às ligações químicas. A soma das cargas dos átomos neutros e isolados  $\rho_o(\vec{r})$  é obtida através da equação

$$\rho(\vec{r}) = \rho_o(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}) = \sum \rho_{at}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + \delta\rho(\vec{r}) \quad (3.49)$$

A decomposição acima pode ser transmitida ao potencial de Hartree:

$$V_{Hartree}(\rho) = V_{Hartree}(\rho_o + \delta\rho) = V_{Hartree}(\rho_o) + \delta V_{Hartree}(\rho) \quad (3.50)$$

O potencial do átomo neutro é definido como a soma da parte local do pseudopotencial mais o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga  $\rho_o$ :

$$V_{at}^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) = V_{at}^{local}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + V_{Hartree}(\rho) \quad (3.51)$$

Este potencial é de curto alcance, uma vez que para manter a neutralidade de carga o potencial do átomo neutro deve ser nulo fora do raio de corte do orbital mais estendido. Então, o hamiltoniano é rescrito da forma:

$$H^{KS} = \left[ T + \sum_{at} V_{at}^{neutro}(\vec{r}) + \sum_{at} V_{at}^{nlocal}(\vec{r}) + \delta V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \quad (3.52)$$

Os dois primeiros termos da matriz envolvem somente integrais de dois centros que são facilmente calculadas no espaço recíproco e tabeladas como função da distância interatômica. O terceiro termo é uma soma de pseudopotenciais blindados de curto alcance que são tabelados como função da distância dos átomos. Os dois últimos termos dependem da densidade de carga autoconsistente. Assim, a matriz  $H^{KS}$  é construída e com isso, a solução autoconsistente das equações de Kohn-Sham produzem os autovetores (orbitais de Kohn-Sham) e os autovalores. Com os orbitais de Kohn-Sham obtêm-se a densidade de carga  $\rho$  e conseqüentemente o funcional energia total  $E[\rho]$ .

## 4 RESULTADOS

Para estudarmos as propriedades estruturais e eletrônicas quando nanotubos de BC<sub>2</sub>N são dopados com silício utilizamos dois nanotubos com quiralidades diferentes, ou seja, utilizamos um nanotubo BC<sub>2</sub>N *armchair* (3,3) e um nanotubo BC<sub>2</sub>N *zigzag* (5,0). Para o nanotubo BC<sub>2</sub>N *armchair* a célula unitária convencional é composta por 48 átomos e o diâmetro do nanotubo é de 8.63 Å. O nanotubo BC<sub>2</sub>N *zigzag* possui uma célula convencional de 80 átomos e diâmetro de 8.44 Å. A célula unitária (convencional) para ambos os nanotubos é pequena para simularmos a presença de um defeito no nanotubo. Neste caso, devemos ampliar a célula unitária, utilizando o método de supercélula ou célula unitária ampliada que consiste na repetição periódica da célula unitária, fazendo com que os defeitos fiquem o mais distante uns dos outros. A parte computacional limita o tamanho da célula. Assim, utilizamos três células unitárias (144 átomos) para o *armchair* com a célula unitária possuindo um comprimento de 13.7 Å e para o *zigzag* utilizamos duas células unitárias convencionais (160 átomos) com a célula possuindo um comprimento de 15.6 Å. A utilização de células unitárias ampliadas faz com que a densidade linear de defeitos seja diminuída, o que irá diminuir em muito um possível erro que possa ocorrer devido à interação entre os defeitos. Esta interação entre defeitos é totalmente fictícia, pois no caso de dopagem, a densidade de defeitos é muito menor àquela que estamos usando (num sólido dopado a densidade é cerca de 10<sup>-18</sup>).

Os cálculos de primeiros princípios foram realizados com o objetivo de analisar as propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de BC<sub>2</sub>N perfeitos (sem defeitos) e com a presença de impureza substitucional de silício ao longo de sua estrutura. Os cálculos foram realizados dentro do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizando pseudopotenciais de norma conservada com a aproximação do gradiente generalizado (GGA) para os termos de troca-correlação. Os cálculos foram simulados utilizando o código computacional SIESTA usando um conjunto de bases formado por funções *double- $\zeta$*  com polarização de spin, ou seja, *double- $\zeta$  polarized* (DZP).

Como introdução para os nossos resultados, apresentaremos as propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de BC<sub>2</sub>N puros. Posteriormente, apresentaremos os resultados quando introduzimos impureza substitucional de silício nos sítios dos átomos de boro, carbono e nitrogênio ao longo da estrutura dos nanotubos de BC<sub>2</sub>N.

#### 4.1 Nanotubos de BC<sub>2</sub>N puros

Como descrito anteriormente, os nanotubos de BC<sub>2</sub>N apresentam a estequiometria mais estável dos nanotubos conhecidos na literatura como nanotubos do tipo B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>, onde x, y e z indicam a estequiometria do sistema.

Para a realização dos nossos cálculos utilizamos dois nanotubos de BC<sub>2</sub>N com quiralidades diferentes, um *armchair* (3,3) e um *zigzag* (5,0). Os nanotubos de BC<sub>2</sub>N utilizados apresentam o modelo estrutural do tipo II (metaestável), em que cada átomo de carbono está ligado a outros dois átomos de carbono e a um átomo de boro ou a um de nitrogênio e cada átomo de boro (nitrogênio) está ligado a dois átomos de nitrogênio (boro) e a um átomo de carbono.

Na Figura 4.1, apresentamos os nanotubos BC<sub>2</sub>N puros que foram utilizados para a realização dos nossos cálculos.

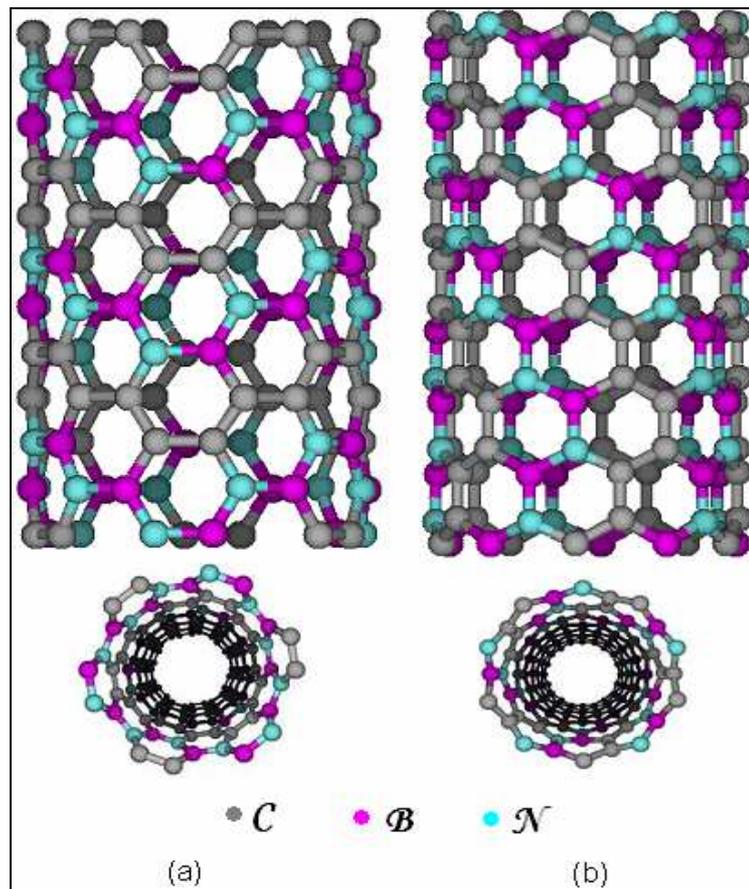


Figura 4.1: Nanotubos BC<sub>2</sub>N puros. (a) Nanotubo *armchair* (3,3). (b) Nanotubo *zigzag* (5,0). As figuras abaixo apresentam os nanotubos em perspectiva frontal.

A análise da estrutura eletrônica dos nanotubos é realizada através da estrutura de bandas de energias, e em particularmente, em termos da diferença entre os níveis de energia da banda de condução (vazia) e da banda de valência (ocupada), denominada banda proibida ou “*gap*” de energia. As bandas proibidas resultam da interação das ondas associadas aos elétrons de condução com os íons da rede cristalina para um potencial periódico<sup>(25)</sup>.

O cristal se comporta como um isolante se todas as bandas de energias permitidas estão totalmente cheias ou totalmente vazias, porque nesse caso, nenhum elétron pode se mover em resposta a um campo elétrico aplicado. O cristal se comporta como um metal se uma ou mais bandas estão parcialmente cheias. O cristal se comporta como um semiconductor se as bandas de valência e de condução estiverem próximas uma das outras (*gap* em torno de 1.0 eV). Um sólido é um bom metal se na região de energia onde se localiza a energia de Fermi (máxima energia que os elétrons possuem em  $T = 0$ ) possuir alta densidade de estados eletrônicos e será mau condutor (semi-metal) se a densidade de estados eletrônicos for baixa. Por exemplo, para o cobre a densidade de estados eletrônicos nas imediações da energia de Fermi é alta e o cobre é um bom condutor de eletricidade. Por outro lado, para o grafite, a densidade de estados eletrônicos nas imediações da energia de Fermi é baixa e o grafite é um semi-metal.

Logo, para analisarmos a estrutura eletrônica dos nanotubos de BC<sub>2</sub>N, construímos a estrutura de bandas dos nanotubos BC<sub>2</sub>N *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0). Como descrito anteriormente, temos que ambos os nanotubos BC<sub>2</sub>N *armchair* e *zigzag* são semicondutores com *gap* em torno de 1.5 eV. A Figura 4.2 apresenta a estrutura de bandas dos nanotubos BC<sub>2</sub>N puros. Se analisarmos a Figura 4.2 podemos notar que o *gap* é menor, em torno de 1.0 eV. Esse valor deve-se ao fato que a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) fornece um valor incorreto (subestima) para o *gap* de um semiconductor com erros que variam entre 30% e 70% podendo chegar a 100 %.

É importante notar que em ambos os nanotubos, o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução são estados que se originam fundamentalmente dos orbitais 2p dos átomos de carbono. Contudo, o topo de banda de valência origina-se dos átomos de carbono que possuem um átomo de boro como vizinho (carbono C<sub>I</sub>) e o fundo da banda de condução origina-se dos átomos de carbono que possuem um átomo de nitrogênio como vizinho (carbono C<sub>II</sub>).

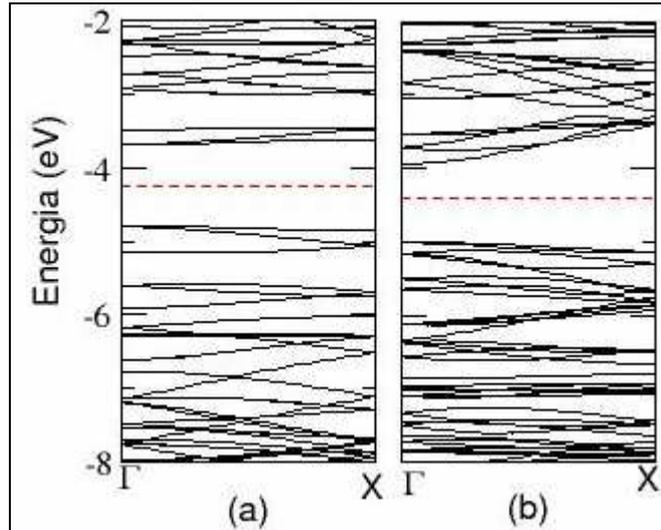


Figura 4.2: Estrutura de Bandas dos nanotubos  $BC_2N$  puros: (a) nanotubo *armchair* (3,3) e (b) nanotubo *zigzag* (5,0). A linha tracejada indica a posição da energia de Fermi.

Realizada a descrição das propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos  $BC_2N$  puros, descreveremos seguidamente as propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de  $BC_2N$  dopados com silício ao longo de sua estrutura.

#### 4.2 Dopagem de Silício em Nanotubos de $BC_2N$

Foram estudadas e analisadas quatro possibilidades de dopagem de silício em nanotubos de  $BC_2N$ . A dopagem foi realizada nos sítios substitucionais, ou seja, um átomo da rede (boro, carbono e nitrogênio) foi removido e o silício foi introduzido no seu lugar. Assim, temos quatro sítios substitucionais: silício no sítio de boro ( $Si_B$ ), silício no sítio de carbono  $C_I$  ( $Si_{CI}$ ), silício no sítio de carbono ( $Si_{CII}$ ) e silício no sítio de nitrogênio ( $Si_N$ ). Os dois átomos de carbono,  $C_I$  (carbono do tipo I) e  $C_{II}$  (carbono do tipo II), diferem pelos átomos que constituem a sua vizinhança. Temos que o átomo de carbono  $C_I$  está ligado a dois átomos de carbono (ligação C-C) e um de boro (ligação C-B) e o átomo de carbono  $C_{II}$  está ligado a dois átomos de carbono (ligação C-C) e um de nitrogênio (ligação C-N).

A escolha do silício para realização da dopagem é devido as suas propriedades específicas e a sua importância na tecnologia de semicondutores. O silício é um semiconductor de *gap* indireto que a baixas temperaturas possui um *gap* em torno de 1.12 eV. A configuração eletrônica do átomo de silício é  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ . A diferença de tamanho (raio atômico do silício igual a 111pm) em comparação com os átomos da rede (raio atômico do boro, carbono e nitrogênio é em torno de 80 pm), afeta localmente a rede, causando uma

simples relaxação de volume. A distorção da rede introduz níveis de defeitos no *gap*, gerando a possibilidade, por exemplo, do nível de defeito comportar-se como um centro aprisionador de elétron ou buraco. Além disso, o silício prefere um ambiente com hibridização  $sp^3$ , e em nanotubos temos uma hibridização do tipo  $sp^2$  (sigma) fazendo com que um dos orbitais do silício fique com uma ligação pendente e este orbital solitário associado à impureza de silício pode ser um centro para uma possível ligação com outros átomos ou moléculas, conforme já observado na dopagem de silício em nanotubos de carbono.

Como a dopagem de silício em nanotubos de  $BC_2N$  *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0) foi realizada apenas no sítio substitucional, apresentamos na Figura 4.3 e na Figura 4.4, apenas a configuração local dos sítios onde realizamos a dopagem.

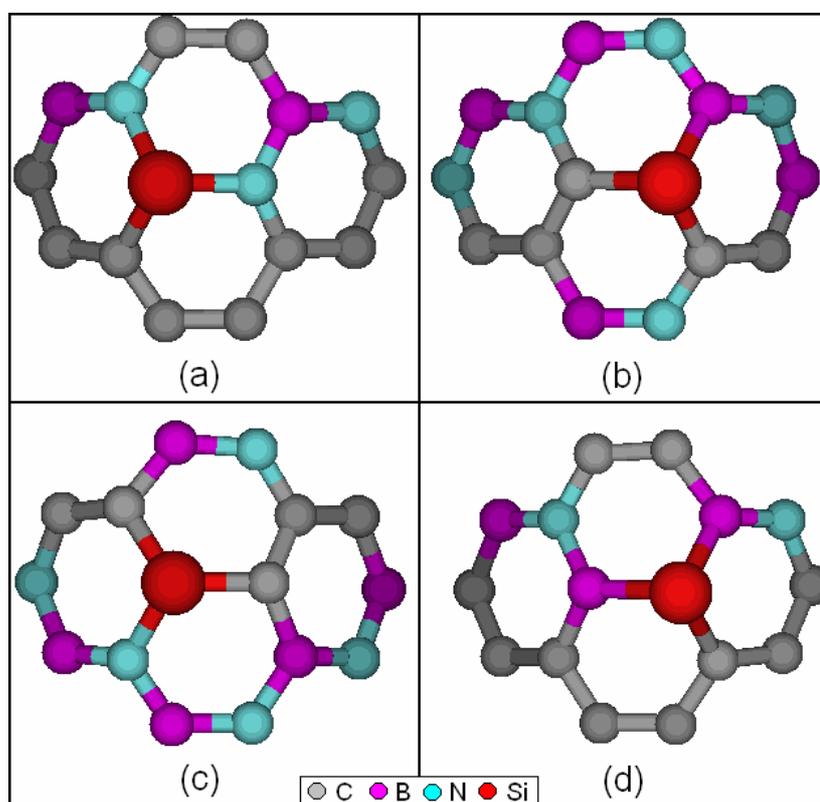


Figura 4.3: Configuração local da dopagem de silício nos nanotubos  $BC_2N$  *armchair* (3,3). (a)  $Si_B$ , (b)  $Si_{Cl}$ , (c)  $Si_{CII}$ , e (d)  $Si_N$ .

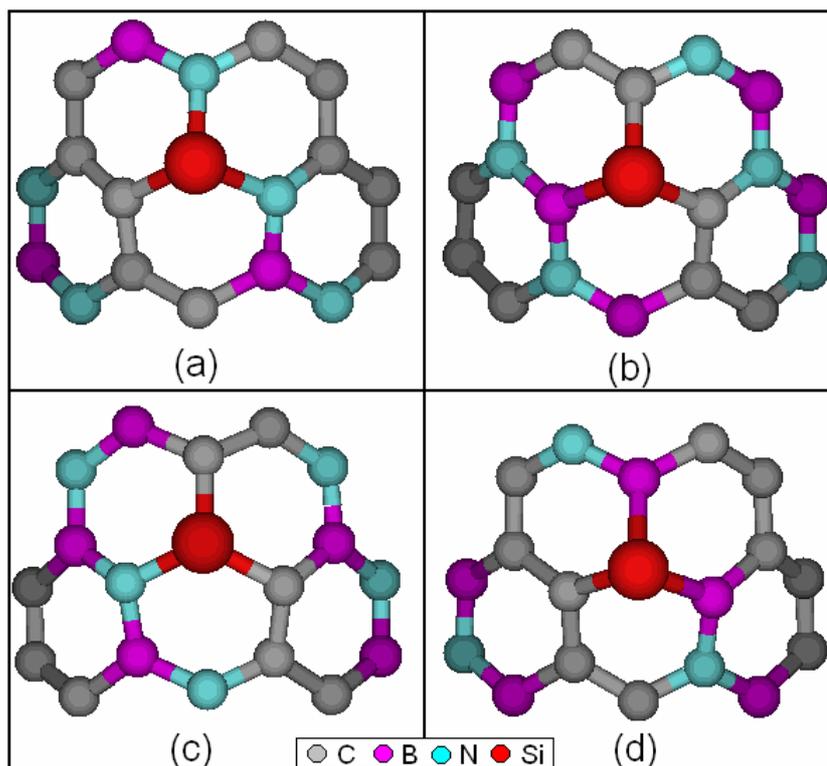


Figura 4.4: Configuração local da dopagem de silício nos nanotubos  $BC_2N$  *zigzag* (5,0). (a)  $Si_B$ , (b)  $Si_{C_I}$ , (c)  $Si_{C_{II}}$ , e (d)  $Si_N$ .

Em todos os sítios onde o silício foi introduzido observa-se que o silício desloca-se para fora do nanotubo com um deslocamento radial variando entre 0.60 Å a 1.33 Å, dependendo do sítio substitucional onde o silício se encontra. As distâncias de ligação do silício com os seus átomos vizinhos são sempre superiores àquelas que existiam entre o átomo substituído e os seus vizinhos. Obtivemos para a distância de ligação  $Si-C_I$  em torno de 1.80 Å, para  $Si-C_{II}$ , em torno de 1.90 Å, para  $Si-B$ , em torno de 2.0 Å e para  $Si-N$ , em torno de 1.72 Å.

Para analisarmos a estabilidade da dopagem realizamos cálculos de energias de formação dos defeitos, que serão descritos posteriormente.

#### 4.2.1 Propriedades Estruturais e Energias de Formação

Como descrito anteriormente, realizamos a dopagem substitucional de silício em nanotubos de  $BC_2N$  *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0). A dopagem é realizada nos sítios dos átomos de boro, carbono  $C_I$ , carbono  $C_{II}$  e nitrogênio considerando o estado de carga neutro. Para investigarmos a estabilidade da dopagem, ou seja, qual sítio é mais favorável

energeticamente para a formação do defeito, calculamos as energias de formação para cada sítio.

Para calcularmos a energia de formação quando o átomo Y (boro, carbono C<sub>I</sub>, carbono C<sub>II</sub> e nitrogênio) é removido e o átomo de Si (silício) é introduzido no seu lugar, utilizamos a equação:

$$E_{\text{form}}[\text{Si}_Y] = E_t[\text{NT}+\text{Si}_Y] - E_t[\text{NT}] - \mu_{\text{Si}} + \mu_Y \quad (4.1)$$

onde Si<sub>Y</sub> é o átomo de silício no sítio do átomo Y (C<sub>I</sub>, C<sub>II</sub>, B, N); E<sub>form</sub> é a energia de formação; E<sub>t</sub>[NT+Si<sub>Y</sub>] é a energia total do sistema dopado com Silício; E<sub>t</sub>[NT] é a energia total do nanotubo sem dopagem, sendo μ o potencial químico dos átomos envolvidos na dopagem. Os potenciais químicos μ<sub>B</sub>, μ<sub>C</sub>, μ<sub>N</sub> e μ<sub>Si</sub> são calculados como a energia total por átomo na fase mais estável do boro (fase cristalina α-B), do carbono (grafite), do nitrogênio (molécula de N<sub>2</sub>) e do silício (zinc-blend).

Podemos considerar o processo de crescimento dos nanotubos de BC<sub>2</sub>N numa atmosfera onde o sistema é rico em boro ou rico em nitrogênio. Entretanto, devemos considerar a condição de equilíbrio termodinâmico do sistema, ou seja:

$$\mu_N + \mu_B = \mu_{\text{BN}} \quad (4.2)$$

onde μ<sub>BN</sub> é o potencial químico para o par BN do nitreto de boro hexagonal (h-BN). Assim, teremos duas condições limites de crescimento para os nanotubos de BC<sub>2</sub>N: (i) rico em boro e (ii) rico em nitrogênio.

No caso do sistema rico em boro, o potencial químico do nitrogênio num sistema rico em boro é dado por μ<sub>N</sub><sup>rico B</sup> = μ<sub>BN</sub> - μ<sub>B</sub>, onde μ<sub>B</sub> é o potencial químico do boro na fase mais estável (cristalina). No caso do sistema rico em nitrogênio, o potencial químico do boro num sistema rico em nitrogênio é dado por μ<sub>B</sub><sup>rico N</sup> = μ<sub>BN</sub> - μ<sub>N</sub>, onde μ<sub>N</sub> é o potencial químico do nitrogênio na fase mais estável (molécula de N<sub>2</sub>).

Assim, utilizando a equação (4.1) e a equação (4.2) calculamos as energias de formação para os sítios dos átomos de boro, carbono C<sub>I</sub>, carbono C<sub>II</sub> e nitrogênio. No caso dos sítios dos átomos de boro e nitrogênio, as energias de formação foram calculadas considerando o processo de crescimento dos nanotubos de BC<sub>2</sub>N dopados com silício num sistema rico em boro e rico em nitrogênio. Os valores de energias de formação encontram-se na Tabela 4.1 e na Tabela 4.2.

Analisando a Tabela 4.1, temos que os menores valores de energia de formação encontrados são para o silício no sítio do átomo de carbono C<sub>II</sub>. O carbono e o silício possuem quatro elétrons na camada de valência, ou seja, são tetravalentes. Então, quando o átomo de carbono é removido e o silício é introduzido em seu lugar, o silício forma as mesmas ligações

que o carbono. Além disso, o átomo de silício tem preferência em formar ligações com átomos de nitrogênio do que com átomos de boro, devido à existência do composto  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que é um composto estável e apresenta calor de formação negativo enquanto que um composto similar envolvendo silício e boro apresenta calor de formação positivo. Logo, quando o silício é introduzido no sítio do átomo de carbono  $\text{C}_{\text{II}}$ , a energia de formação é menor, o que indica que é o sítio mais estável entre os átomos de carbono para a realização de dopagem de silício em nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$ .

Tabela 4.1: Energias de formação dos nanotubos  $\text{BC}_2\text{N}$  dopados com silício nos sítios dos átomos de carbono.

Dopagem	Simetria	$E_{\text{form}}$ (eV)
$\text{Si}_{\text{CI}}$	<i>Zigzag</i>	2.17
$\text{Si}_{\text{CII}}$	<i>Zigzag</i>	1.57
$\text{Si}_{\text{CI}}$	<i>Armchair</i>	2.28
$\text{Si}_{\text{CII}}$	<i>Armchair</i>	1.25

Tabela 4.2: Energias de formação dos nanotubos  $\text{BC}_2\text{N}$  dopados com silício nos sítios de boro e nitrogênio considerando o processo de crescimento num sistema rico em B e rico em N.

Dopagem	Simetria	$E_{\text{form}}$ (eV)	
		Rico em B	Rico em N
$\text{Si}_{\text{B}}$	<i>Zigzag</i>	3.07	-0.089
$\text{Si}_{\text{N}}$	<i>Zigzag</i>	3.19	6.35
$\text{Si}_{\text{B}}$	<i>Armchair</i>	3.07	-0.087
$\text{Si}_{\text{N}}$	<i>Armchair</i>	3.03	6.19

Analisando a Tabela 4.2, podemos observar que existe uma preferência (mais baixa energia de formação) para o silício no sítio do boro num sistema rico em nitrogênio, enquanto que a configuração menos estável (mais alta energia de formação) foi obtida para o silício no sítio do nitrogênio num sistema rico em nitrogênio. Os valores de energias de formação para o  $\text{Si}_{\text{B}}$  (rico em nitrogênio) tanto para o *armchair* como para o *zigzag* apresentam valores negativos, mostrando a alta estabilidade da dopagem de silício em nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$ . Isto ocorre porque o silício tem preferência em fazer ligações com o nitrogênio e quando é introduzido no sítio do átomo de boro, o silício realiza ligações químicas com dois átomos de nitrogênio e um átomo de carbono, tornando-se um sítio estável. Além disso, esses valores

representam o extremo da energia de formação para o silício no sítio do átomo de boro num sistema rico em nitrogênio, o que praticamente é impossível de ser obtido num processo de dopagem. Analisando ainda a Tabela 4.2, temos que as energias de formação para o silício no sítio do nitrogênio, tanto para um sistema rico em nitrogênio como para um sistema rico em boro, apresentam valores altos, principalmente para o sistema rico em nitrogênio.

#### 4.2.2 Propriedades Eletrônicas: Estrutura de Bandas e Densidade de Estados Projetada

O estudo das principais propriedades estruturais e a análise da estabilidade quando nanotubos de  $BC_2N$  são dopados com silício foram descritos anteriormente. Além de investigarmos a estabilidade da dopagem e as principais propriedades estruturais, é de fundamental importância que analisamos as propriedades eletrônicas da dopagem.

Para analisarmos e estudarmos as propriedades eletrônicas dos nanotubos dopados, construímos a estrutura de bandas e a densidade de estados projetada. A estrutura de bandas é formada por bandas de energias, sendo uma preenchida (ocupada) e uma vazia (não ocupada) separadas por uma banda proibida (*gap*). O comportamento eletrônico de um dado material depende diretamente da configuração das bandas de energias e do tamanho do *gap*. Principalmente, esse comportamento é determinado pelas bandas de valência e de condução. A banda de valência é a última banda de energia ocupada por elétrons. Recebe esse nome, pois é derivada de um orbital que define a valência do elemento químico. A banda de condução são os próximos níveis energéticos permitidos, acima da banda de valência. Contudo, como não existem elétrons disponíveis para ocuparem esta banda ela permanece vazia. Nessa região (banda de condução), os elétrons são considerados elétrons livres, podendo se movimentar no material, formando a corrente elétrica. Para se analisar o comportamento eletrônico do material, deve-se verificar o posicionamento das duas bandas e da banda proibida entre elas.

Então, começaremos a análise eletrônica da dopagem de silício em nanotubos de  $BC_2N$  através da estrutura de bandas. Começaremos, considerando os casos do silício nos sítios do boro e do nitrogênio,  $Si_B$  e  $Si_N$ , respectivamente. Na Figura 4.5 apresentamos os resultados obtidos para ambos os nanotubos, onde os estados com spin *up* são descritos por linhas contínuas e os estados com spin *down* são descritos por linhas pontilhadas. Observamos que as propriedades do  $Si_B$  quando comparado com o  $Si_N$  são muito diferentes. Podemos notar que para o caso de  $Si_B$  [(a) e (c)] em ambos os nanotubos, observa-se que existe um estado de

spin *down* (vazio) localizado um pouco abaixo do fundo da banda de condução. Este spin desemparelhado dá origem a um momento magnético de spin de  $1\mu_B$ , onde o momento magnético de spin é calculado como:

$$m_s = 2.S.\mu_B \quad (4.3)$$

onde  $S$  é o spin total (neste caso,  $S = 1/2$ ) e  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr.

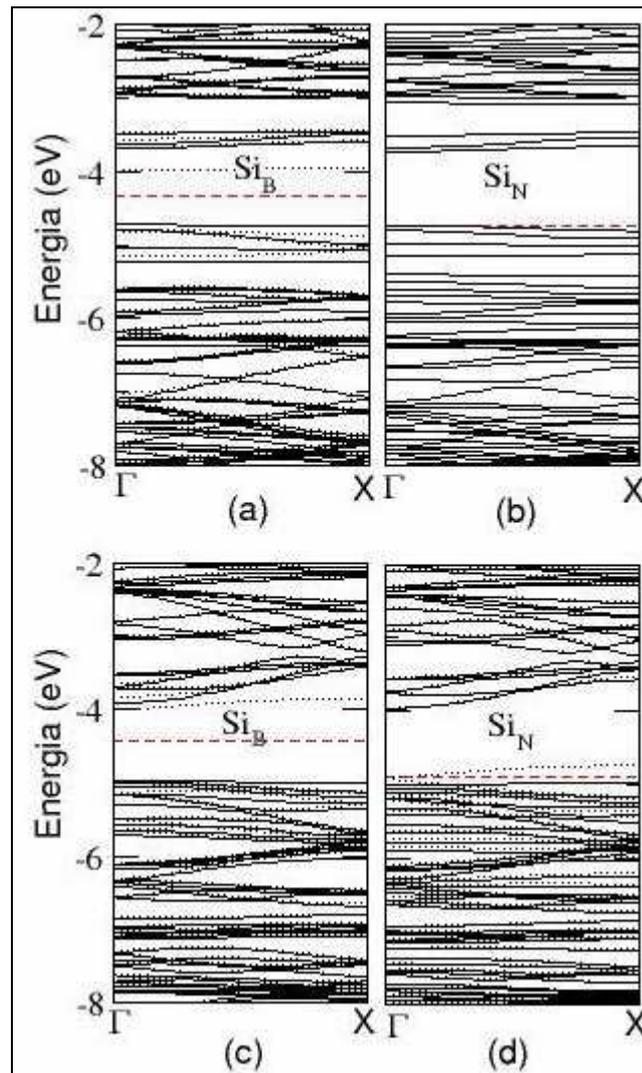


Figura 4.5: Estrutura de bandas dos nanotubos  $BC_2N$  dopados com silício. Nanotubo *armchair* (3,3): (a)  $Si_B$  e (b)  $Si_N$ . Nanotubo *zigzag* (5,0): (c)  $Si_B$  e (d)  $Si_N$ . A linha tracejada indica a posição da energia de Fermi.

Para analisarmos a origem deste orbital de spin desemparelhado, fizemos a análise da densidade de probabilidade ( $|\psi|^2$ ) para uma região de energia no entorno do orbital de spin desemparelhado, que neste caso, passa a ser o primeiro orbital vazio, ou seja, o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), conforme está apresentado na Figura 4.6. Podemos

observar que este nível é localizado sobre o defeito sendo a principal contribuição do átomo de silício, significando que o momento magnético de spin induzido é localizado.

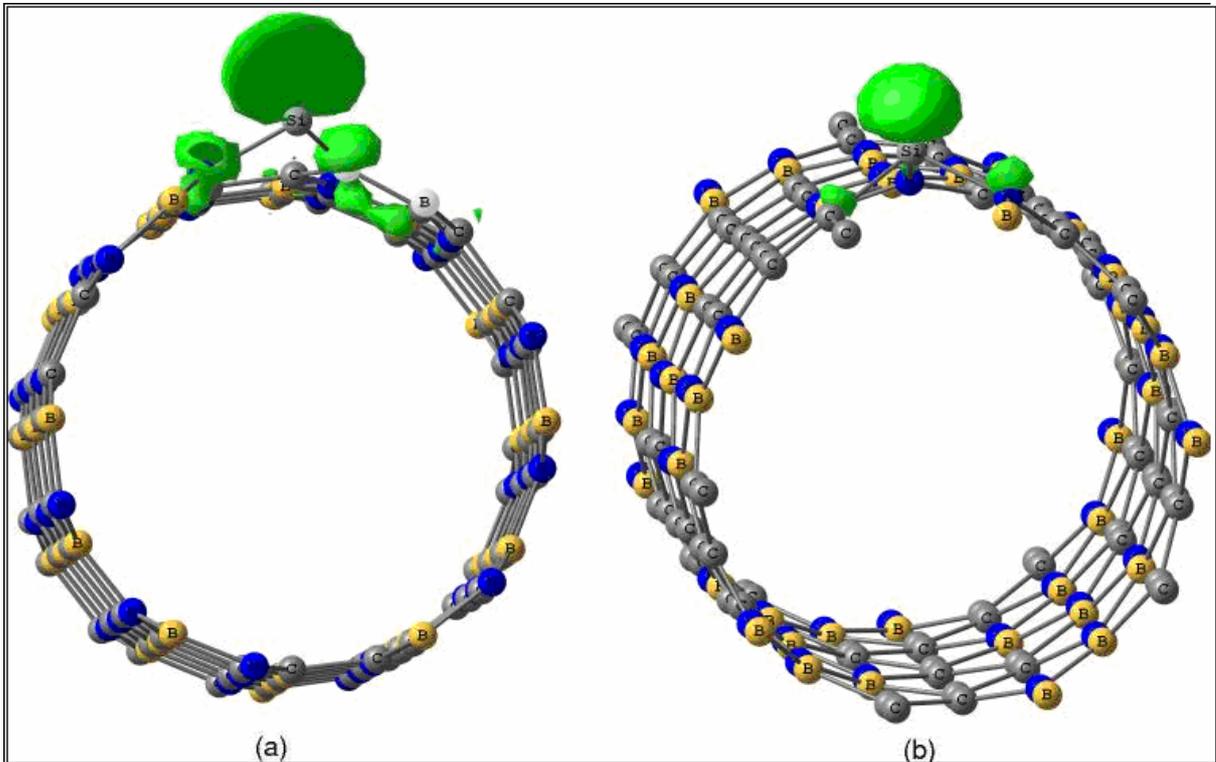


Figura 4.6: Isosuperfície da densidade de probabilidade eletrônica ( $\rho=0.003 e/\text{bohr}^3$ ), para o primeiro nível vazio e localizado no *gap* (LUMO) para o defeito  $\text{Si}_B$  em nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$ . A parte em (a) é em relação ao (3,3) e a parte em (b) é em relação ao (5,0). Nesta unidade,  $e$  é a carga elétrica fundamental.

Para o silício no sítio do nitrogênio ( $\text{Si}_N$ ), os resultados mostram que a energia de Fermi está nas imediações do topo da banda de valência, o que é característica de um semiconductor do tipo p (condução elétrica através de buracos). Porém, os dois nanotubos apresentam uma pequena diferença. Para o *zigzag* (5,0) obtivemos uma quebra da degenerescência de spin com um momento magnético de  $0.76\mu_B$  enquanto que para o *armchair* (3,3) esta quebra de degenerescência de spin não é observada. Isso provavelmente está associado com a curvatura das bandas de energias, principalmente a do topo da banda de valência. Podemos notar que para o *armchair* (3,3) estas bandas apresentam uma menor dispersão (curvatura) com relação ao vetor de onda  $\mathbf{k}$ , linha  $\Gamma$ -X na Figura 4.5, onde  $\Gamma$  corresponde ao centro da zona de Brillouin ( $\mathbf{k}=0$ ) e X ao contorno da zona de Brillouin ( $X = \pi/a$ , onde  $a$  é o parâmetro de rede).

Uma análise similar sobre a localização dos níveis de defeitos que foi realizada para o  $\text{Si}_B$ , é impossível para o  $\text{Si}_N$ , pois não temos um nível isolado no *gap*. Neste caso, calculamos a densidade de estados (total) e projetamos em cada um dos átomos (PDOS). A Figura 4.7 mostra os resultados obtidos para a PDOS. Podemos observar que para ambas as quiralidades, o silício apresenta uma grande contribuição nas imediações do topo da banda de valência. A contribuição dos átomos vizinhos ao silício (boro e carbono) é mostrada e a parte hachuriada é relativa a contribuição de dois átomos de carbono ( $C_I$  e  $C_{II}$ ) que estão longe da dopagem.

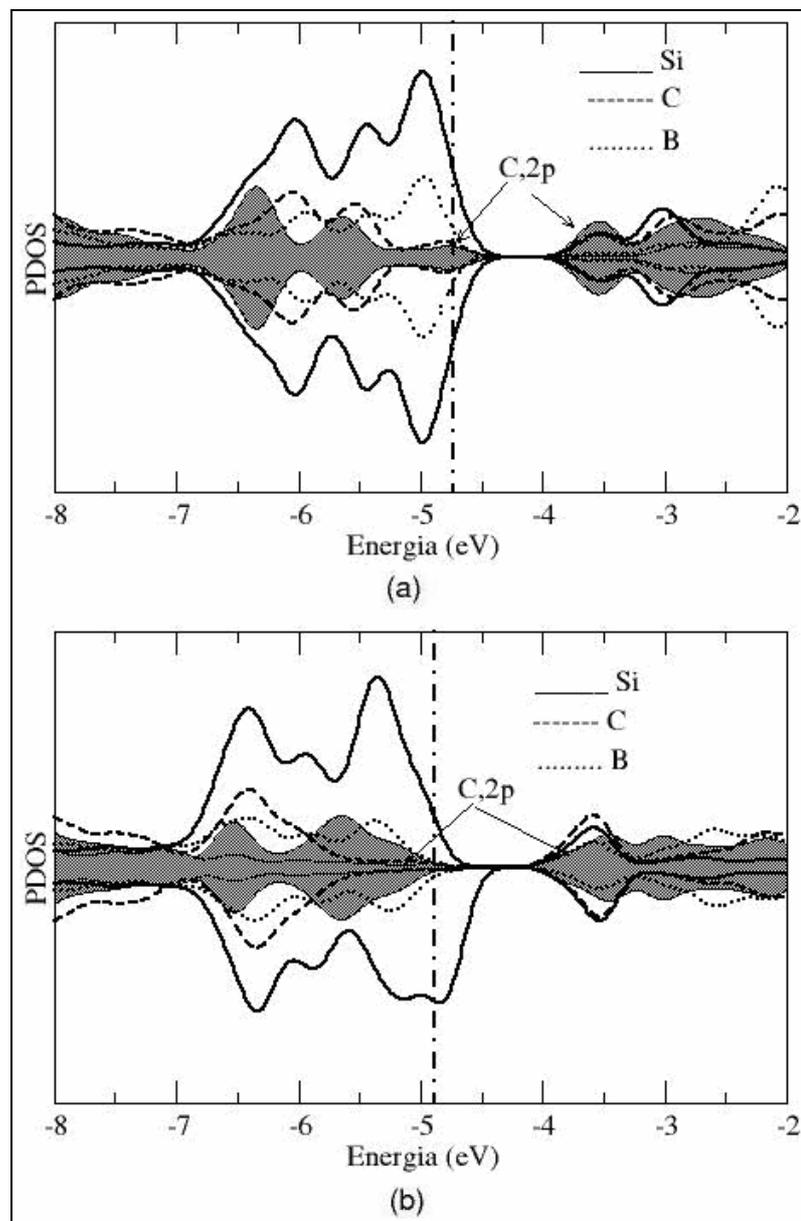


Figura 4.7: Densidade de Estados Eletrônicos Projetada (PDOS) para  $\text{Si}_N$  em nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$ : (a) *armchair* (3,3) e (b) *zigzag* (5,0). A posição da energia de Fermi é indicada por uma linha traço-pontilhada.

O silício substitucional em nanotubos de carbono foi estudado e os resultados mostram que a energia de formação do defeito é em torno de 3.1 eV e este defeito introduz um nível vazio no *gap* e próximo ao fundo da banda de condução. Em nanotubos de BC<sub>2</sub>N temos dois sítios de carbono não equivalentes (S<sub>CI</sub> e S<sub>CII</sub>), onde em Si<sub>CI</sub>, o silício é ligado a um boro enquanto que para o Si<sub>CII</sub> o silício é ligado a um nitrogênio. Os resultados de energias de formação apresentam que o Si<sub>CII</sub> é mais estável que o Si<sub>CI</sub> (mais baixa energia de formação). Os resultados para a parte eletrônica de silício substitucional ao carbono, Figura 4.8, mostram que o *gap* não é perturbado significativamente (não existem novos estados nesta região), porém tanto na banda de valência como na de condução observa-se algumas modificações.

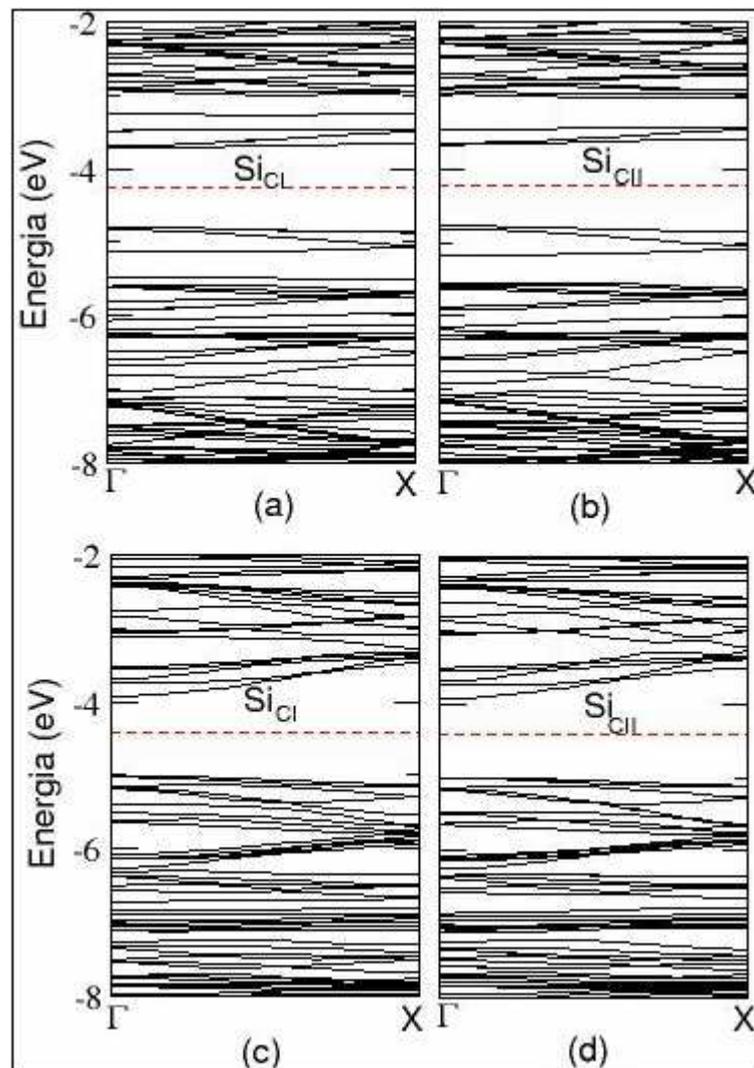


Figura 4.8: Estrutura de bandas dos nanotubos BC<sub>2</sub>N dopados com silício. Nanotubo *armchair* (3,3): (a) Si<sub>CI</sub> e (b) Si<sub>CII</sub>. Nanotubo *zigzag* (5,0): (c) Si<sub>CI</sub> e (d) Si<sub>CII</sub>. A linha tracejada indica a posição da energia de Fermi.

Para analisarmos estes possíveis estados de silício que possam possivelmente estar ressonantes com as bandas de valência e de condução procedemos da mesma forma que para o  $\text{Si}_\text{N}$ , ou seja, construímos a densidade de estados projetada (PDOS), que está apresentada na Figura 4.9 para o *armchair* (3,3). Para o *zigzag* (5,0) os resultados são totalmente similares.

Analisando a PDOS podemos observar que para o  $\text{Si}_\text{CI}$  existe uma forte contribuição do silício para os estados próximos ao topo da banda de valência e para o  $\text{Si}_\text{CII}$  existe uma forte contribuição do silício para os estados próximos ao fundo da banda de condução. Nesta mesma figura apresentamos também a contribuição dos átomos vizinhos ao átomo de silício. Embora o silício não introduza níveis no *gap*, ele perturba o sistema. Além disso, o sistema é diferente para  $\text{Si}_\text{CI}$  e  $\text{Si}_\text{CII}$ .

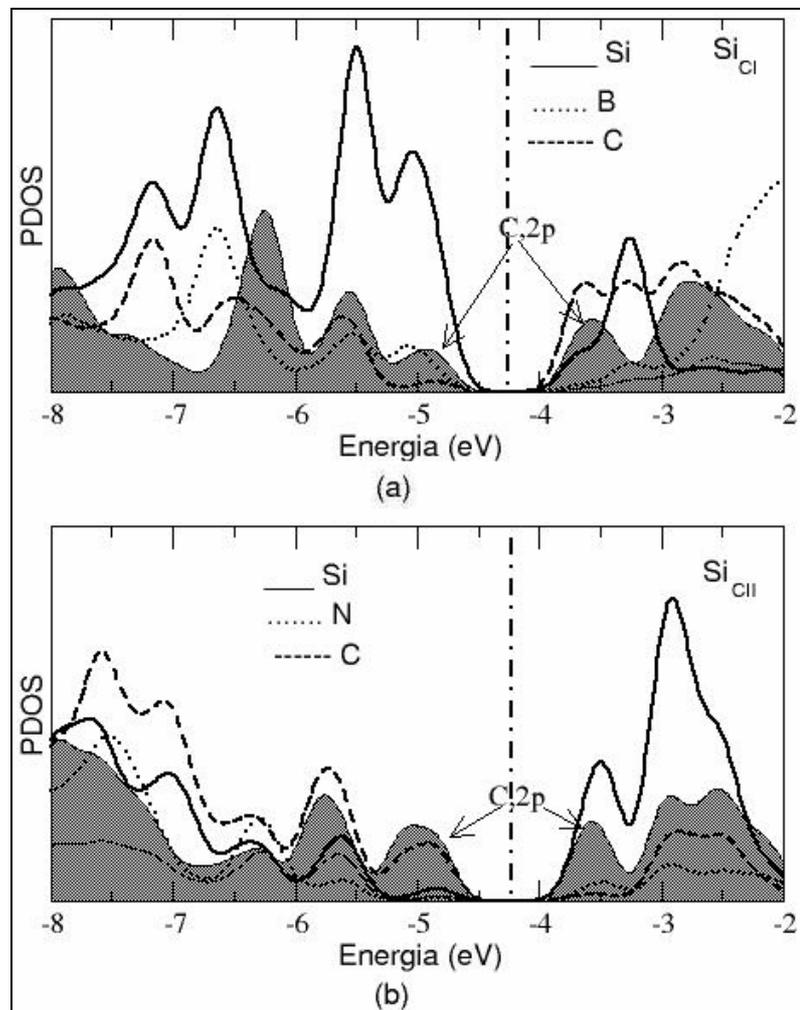


Figura 4.9: Densidade de Estados Eletrônicos Projetada (PDOS) para nanotubos de  $\text{BC}_2\text{N}$  *armchair* (3,3): (a)  $\text{Si}_\text{CI}$  e (b)  $\text{Si}_\text{CII}$ . A posição da energia de Fermi é indicada por uma linha traço-pontilhada.

## 5 CONCLUSÕES

Usando cálculos de primeiros princípios dentro da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com polarização de *spin* e pseudopotenciais de norma conservada e uma base LCAO, investigamos a estabilidade, propriedades estruturais e eletrônicas de dopagem substitucional de silício em nanotubos de BC<sub>2</sub>N. Usamos dois nanotubos com diferentes quiralidades, o *armchair* (3,3) e o *zigzag* (5,0) que possuem um diâmetro muito similar e em torno de 8 Å, sendo que estes nanotubos são sempre semicondutores com um *gap* em torno de 1.5 eV. Para realizarmos o estudo de dopagem usamos células unitárias ampliadas e os nossos resultados apresentam que as energias de formação do silício em nanotubos de BC<sub>2</sub>N são inferiores às observadas quando nanotubos de carbono e de nitreto de boro foram dopados com silício, indicando que a dopagem por silício poderá ocorrer mais facilmente nos nanotubos de BC<sub>2</sub>N. Obtivemos que o silício no sítio de um átomo de carbono é mais estável se este fizer uma ligação com um átomo de nitrogênio ao invés de um átomo de boro. Fizemos também cálculos simulando processos de crescimento em condições ricas em boro e ricas em nitrogênio e observamos que o Si<sub>B</sub> é sempre mais estável que o Si<sub>N</sub> não importando as condições de crescimento.

Os resultados da parte eletrônica apresentam que o silício nos sítios de carbono não introduz níveis no *gap*, porém influencia os contornos da banda de valência e de condução, dependendo se estiver ligado ao boro ou ao nitrogênio. Para o Si<sub>B</sub> obtivemos que existe um desdobramento dos níveis de *spin* e um nível de *spin down* (vazio) estará presente no *gap* e próximo ao fundo da banda de condução enquanto que o correspondente *spin up* é ressonante com a banda de valência, fazendo com que o sistema apresente um momento magnético de *spin* igual a 1 μ<sub>B</sub>. Para o Si<sub>N</sub> observamos uma pequena dependência com a quiralidade que está associada com as diferenças nas curvaturas dos níveis que compõem o topo das respectivas bandas de valência. A análise de densidade eletrônica projetada (PDOS) mostra que níveis do silício estarão presentes nas imediações do topo da banda de valência levando o sistema dopado a exibir propriedades aceitadoras, sugerindo a formação de defeitos induzidos do tipo p em nanotubos de BC<sub>2</sub>N.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) S. IJIMA. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
- (2) H. W. KROTO; J. R. HEATH; S. C. O'BRIEN; R. F. CURL; R. E. SMALLEY.  $C_{60}$ : Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162-163, 1985.
- (3) Disponível em: [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1996/index.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/index.html)
- (4) Imagem disponibilizada no site: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Al%C3%B3tropo>. Acesso em 14 de outubro de 2008.
- (5) MENEZES, V. M. **Nanotubos de Carbono interagindo com vitaminas B3 e C: um estudo de primeiros princípios**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2008.
- (6) R. SAITO; M. S. DRESSELHAUS; G. DRESSELHAUS. **Physical properties of carbon nanotubes**. Imperial College Press, London, 1998.
- (7) Imagem disponibilizada no site: [http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon\\_nanotube](http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube) Acesso em 03 de junho de 2008.
- (8) FERREIRA, O. P. **Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização**. Monografia (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2003.
- (9) C. JOURNET; V. MICHOLET; P. BERNIER; W. K. MASER; A. LOISEAU; M. LAMY DE LA CHAPELLE; S. LEFRANT; R. LEE; J. E. FISCHER. Production of carbon single wall nanotubes versus experimental parameters. **Journal Applied Physics**. v. 442, p. 3-11, 1998.
- (10) H. DAI. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. **Surface Science**, 500 (1), p. 218-241, 2002.
- (11) YOSHIYUKI MIYAMOTO; ANGEL RUBIO; MARVIN L. COHEN; STEVEN G. LOUIE. Chiral tubules of hexagonal  $BC_2N$ . **Physical Review B**, v. 50, n. 7, p. 4976-4979, 1994.
- (12) X. BLASE. Properties of composite  $B_xC_yN_z$  nanotubes and heterojunctions. **Computational Materials Science**, v. 17, p. 107-114, 2000.
- (13) BAI, X. D.; YU, J.; LIU, S.; WANG, E. G. Role of nickel particles in selected growth of boron carbonitride tubular structures. **Chemical Physics Letters**., v. 325, p. 485-489, 2000.
- (14) SEN, R.; SATISHKUMAR, B. C.; GOVINDARAJ, A.; HARIKUMAR, K. R.; RAINA, G.; ZHANG, J.-P.; CHEETHAM, A. K.; RAO, C. N. R. B-C-N, C-N and B-N nanotubes produced by the pyrolysis of precursor molecules over Co catalysts. **Chemical Physics Letters**., v. 287, p. 671-676, 1998.

- (15) AMY Y. LIU; RENATA M. WENTZCOVITCH; MARVIN L. COHEN Atomic arrangement and electronic structure of  $\text{BC}_2\text{N}$ . **Physical Review B**, v. 39, n. 3, p. 1760-1765, 1989.
- (16) P. HOHENBERG; W. KOHN. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864 – B871, 1964.
- (17) J. D. M. VIANNA; A. FAZZIO; S. CANUTO. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- (18) M. BORN; J. R. OPPENHEIMER. **Ann. Phys. Leipzig**, v. 84, p. 457, 1927.
- (19) Disponível em: [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1998/index.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/index.html)
- (20) KOHN, W.; SHAM, J. L. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review** v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- (21) OLIVEIRA, I. S. S. **Estudo *ab initio* de impurezas de B e N em nanofios de SiC**. Dissertação. (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2008.
- (22) J. P. PERDEW; K. BURKE; M. ERNZERHOF. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865-3868, 1996.
- (23) C. LEE; W. LANG; R. G. PARR. **Physical Review B**, v. 37, p. 785-789, 1988.
- (24) J. P. PERDEW, **Physical Review B**, v. 33, 8800, 1986.
- (25) KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 7th ed., United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 1996.