

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

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS
E ESTRUTURAIS DA HETEROJUNÇÃO DOS
NANOTUBOS DE NITRETO DE BORO E
NITRETO DE ALUMÍNIO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Leandro Antônio Thesing

Santa Maria, RS, Brasil
2007

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

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS
E ESTRUTURAIS DA HETEROJUNÇÃO DOS
NANOTUBOS DE NITRETO DE BORO E
NITRETO DE ALUMÍNIO ‡

Leandro Antônio Thesing

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Física como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cesar Piquini

Santa Maria, RS, Brasil

2007

‡Trabalho financiado pela CAPES

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

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

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E
ESTRUTURAIS DA HETEROJUNÇÃO DOS
NANOTUBOS DE NITRETO DE BORO E NITRETO DE
ALUMÍNIO**

elaborada por

Leandro Antônio Thesing

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Física.

COMISSÃO EXAMINADORA:

Rogério Baierle, Dr. (UFSM)
(Presidente)

Tomé Schimidt, Dr. (UFU)

Celso M. da Silva, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 18 de maio de 2007

Agradecimentos

Agradeço a todos que de uma forma ou outra me ajudaram a finalizar este trabalho. Em especial:

- Ao Prof. Paulo Cesar Piquini pela orientação e incentivo;
- Aos professores e colegas do Leelmat - Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais, CCNE-UFSM;
- À Mariana Luzia Corrêa;
- Ao Vagner Alexandre Rigo;
- Ao Márcio Luiz Colussi;
- Aos professores de Curso de Física da UFSM;
- Aos meus pais Lúcio e Lurdes;
- Aos meus irmãos Lucas e Luciane;
- À secretária do PPG-Física, Saionara M.D.
- À CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Dissertação de Mestrado

Programa de Pós-Graduação em Física

Universidade Federal de Santa Maria

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DA HETEROJUNÇÃO DOS NANOTUBOS DE NITRETO DE BORO E NITRETO DE ALUMÍNIO

Autor: Leandro Antônio Thesing Orientador: Paulo Cesar Piquini

Santa Maria, 18 de maio de 2007

Neste trabalho apresentamos o estudo das propriedades eletrônicas e estruturais da heterojunção dos nanotubos de nitreto de alumínio e nitreto de boro numa configuração *zig-zag* (10,0). Utilizamos condições periódicas de contorno e uma célula unitária de 160 átomos, sendo 80 no nanotubo de AlN e 80 no nanotubo de BN.

Os resultados foram obtidos através de cálculos de primeiros princípios usando a Teoria do Funcional da Densidade, com a aproximação do gradiente generalizado para o funcional de troca e correlação.

Devido à diferença de 2,075 Å entre os diâmetros médios dos nanotubos de AlN e BN (10,0) isolados, ocorre um rearranjo estrutural significativo nas camadas atômicas próximas às junções dos nanotubos, nas heterojunções.

As configurações *zig-zag* de ambos os nanotubos dão origem a duas diferentes junções, uma delas contendo ligações dos átomos de Al do nanotubo de AlN com átomos de N do nanotubo de BN, enquanto que a outra junção contém ligações entre os átomos de N do nanotubo de AlN com átomos de B do nanotubo de BN. Uma concentração de carga de sinais opostos é determinada para as duas junções entre os nanotubos, resultando na formação de um dipolo elétrico de 6×10^{-3} Debye ao longo do eixo da heterojunção.

A heterojunção apresenta um *gap* de energia de 2,5 eV, menor que aqueles para os nanotubos de BN (4,1 eV) e AlN (3,2 eV).

O processo de formação da heterojunção dos nanotubos AlN/BN (10,0) é endotérmico, requerendo 0.54 eV por ligação química nas junções. O band offset é determinado ser do tipo II, com o topo da banda de valência do nanotubo de BN estando 0.26 eV acima do topo da banda de valência do nanotubo de AlN.

Abstract

Master Degree Dissertation

Post-Graduation Program in Physics

Federal University of Santa Maria

STUDY OF THE ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF THE AlN/BN NANOTUBES HETEROJUNCTION

Author: Leandro Antônio Thesing Advisor: Prof. Dr Paulo Cesar Piquini

Santa Maria, may 18, 2007

In this work we present the study of the electronic and structural properties of the heterojunction formed by (10,0) zig-zag nanotubes of aluminum nitride (AlN) and boron nitride (BN). To simulate the system, we use periodic boundary conditions and an unit cell containing 160 atoms, 80 in the AlN nanotube and 80 in the BN nanotube.

The calculations were performed using a first principles approach within the Density Functional Theory. The generalized gradient approximation was employed to treat the exchange and correlation functional.

Due to the difference of 2.075 Å between the average diameters of the (10,0) AlN and BN nanotubes, a structural rearrangement takes place in the layers near the nanotube junctions, in the heterojunction.

The zig-zag configuration of both nanotubes gives rise to two different junction. One of them contains bonds between the Al atoms in the AlN nanotube and the N atoms in the BN nanotube, whereas the other contains bonds between the N atoms in the AlN nanotube and the B atoms in the BN nanotube. A charge concentration of opposite signs is determined on the two different junctions, resulting in a electric dipole of 6×10^{-3} Debye along the nanotube axis.

The heterojunction presents an energy gap of 2.5 eV, lower than those for the isolated AlN (3.2 eV) and BN (4.1 eV) nanotubes, in the density functional theory level.

The formation of the heterojunction is seen to be an endothermic process, requiring 0.54 eV per chemical bond at the junctions. The band offset is determined to be of the type II, staggered, with the top of the valence band on the BN nanotube being 0.26 eV above in energy than the top of the valence band on the AlN nanotube.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	8
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	21
2.2	Teoria do Funcioanal da Densidade	23
2.2.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	24
2.2.2	As Equações de Kohn-Shan	25
2.3	Pseudopotencial	27
2.4	O termo de troca e correlação	28
3	HETEROJUNÇÃO DOS NANOTUBOS DE BN E AlN	30
3.1	Heterojunções	30
3.1.1	Teorias para modelar o <i>band offset</i>	34
3.1.2	Tipos de Band Offset	35
3.1.3	Super-redes	36
3.2	A Heterojunção AlN/BN	38
3.3	Metodologia	41
3.4	Resultados e discussão	41
4	CONCLUSÕES	54

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

O estágio avançado em que se encontra o conhecimento da humanidade, em especial na área científica e tecnológica, deve-se em grande parte à eletrônica, hoje totalmente construída com base no transistor.

Todo o desenvolvimento da eletrônica moderna começa com o problema da detecção das ondas de rádio. Para retirar a informação contida na onda eletromagnética era preciso transformar a corrente alternada, resultante da detecção da onda eletromagnética, em corrente contínua e, então, amplificar este sinal. A utilização, por exemplo, dos cristais de galena para a detecção de ondas de rádio resultava num sinal muito fraco, que mal podia alimentar um fone de ouvido.

A descoberta das válvulas (que, diga-se de passagem, se deve indiretamente à invenção da lâmpada, por Thomas Edison) permitiu a detecção e amplificação do sinal. Os cristais de galena utilizados nos receptores de rádio apenas detectavam o sinal. Com o advento das válvulas o rádio foi aperfeiçoado, surgiram os televisores e os primeiros computadores. No entanto, a durabilidade e frequência de operação das válvulas eram baixas e o consumo de energia elevado.

Em 1947, três cientistas dos laboratórios da Bell Telephone (John Bardeen, Walter Brattain e William Shockley) inventam o transistor, considerado uma das maiores invenções da história moderna. Esta invenção permitiu um avanço tecnológico sem precedentes na eletrônica. Entre os primeiros produtos transistorizados comercializados mundialmente estão os rádios portáteis "Regency TR-1" lançados pela norte-americana I.D.E.A (Industrial Development Engineering Associates, de Indianapolis) no final de 1954, seguidos em 1955 pelos rádios ainda menores da empresa

japonesa Sony. É preciso ressaltar, no entanto, que em alguns equipamentos a válvula termiônica continua sendo usada, apresentando vantagens em relação aos transistores, como em aparelhos de som de alta fidelidade, onde deseja-se minimizar os efeitos de ruídos e distorções .

As principais funções do transistor são a amplificação e o chaveamento de sinais elétricos.

Inicialmente os transistores eram fabricados tendo como base o germânio. Posteriormente o silício mostrou-se mais vantajoso devido às suas propriedades eletrônicas e ao seu menor custo. O silício e o germânio pertencem ao grupo IV da tabela periódica. Seus valores de *gap* de energia são de 1,12eV e 0,66eV, respectivamente.

Os circuitos envolvendo o transistor evoluíram para os circuitos integrados, onde numa única pastilha de silício estão reunidos transistores, diodos, capacitores, resistores e indutores. O tamanho destes dispositivos vem diminuindo a cada ano e sua eficiência aumentando. Hoje qualquer computador pessoal tem uma capacidade de processamento de dados muito superior aos antigos computadores a válvula, que ocupavam uma imensa sala. Um dos fundadores de Intel, Gordon Moore, previu que a capacidade de processamento dos chips de computador dobraria a cada 2 anos, previsão que, 30 anos depois, ainda continua sendo válida. É conhecida como Lei de Moore. O gráfico (1.1) ilustra a evolução no número de transistores de um processador e a Lei de Moore, prevendo que capacidade de processamento dos computadores duplicaria a cada 2 anos, aproximadamente.

Quando os átomos estão isolados existem níveis de energia discretos associados com as órbitas eletrônicas. Quanto maior a distância dos elétrons ao núcleo, maior a sua energia, e qualquer elétron que tenha deixado o seu átomo de origem tem energia maior do que qualquer elétron na estrutura atômica. Entre os níveis discretos de energia estão os *gaps*, nos quais nenhum elétron na estrutura atômica isolada pode existir. À medida que os átomos de um material são unidos para formarem a estrutura da rede cristalina, existe uma interação entre os átomos, resultando em uma órbita particular para os elétrons de um átomo com níveis de energia ligeiramente diferentes. Enquanto que nos átomos isolados os níveis de energia são discretos, no cristal a superposição destes níveis de energia discretos resulta em **faixas de energia** permitidas.

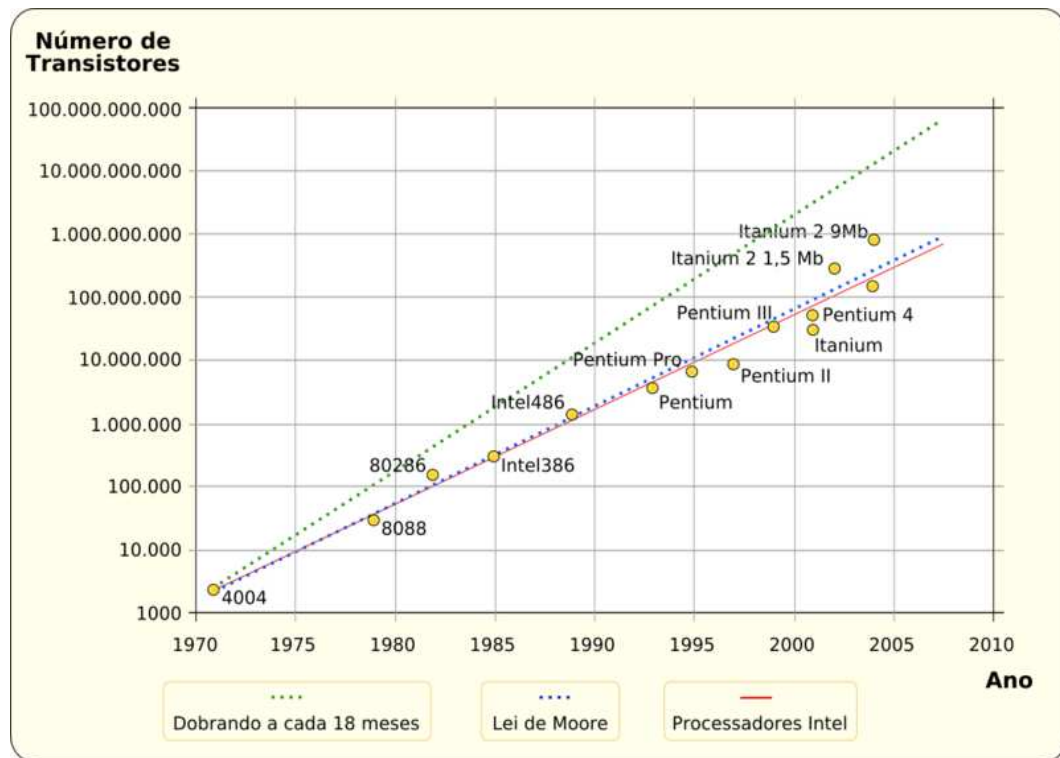


Figura 1.1: Dados históricos da evolução do número de transistores em um processador e Lei de Moore.

Os semicondutores são caracterizados por uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia a $T = 0$, separadas por uma faixa de energia proibida, chamada *gap* (E_g). Geralmente são considerados semicondutores os materiais que possuem *gap* de energia menor que 2 eV, e maior que zero. Os isolantes são materiais que possuem *gap* de energia grande. Metais possuem $E_g = 0$, e os elétrons podem passar livremente da banda de valência para a banda de condução.

Nos semicondutores em temperatura ambiente há um certo número de elétrons que, devido à agitação térmica, passam da banda de valência para a banda de condução. Este número de elétrons na banda de condução ainda é, entretanto, muito menor que nos metais.

Os semicondutores puros, chamados intrínsecos, têm a condução fortemente dependente da temperatura. Quando um elétron passa da banda de valência para a banda de condução, por excitação térmica ou absorção de um fóton, há a criação de um buraco na banda de valência e tanto elétrons (na banda de condução) como buracos (na banda de valência) contribuem para a condução da corrente elétrica. Num semiconductor puro, intrínseco, elétrons e buracos são sempre criados aos pares.

Ou seja, o número de elétrons é igual ao número de buracos, que é igual ao número de portadores em um semicondutor intrínseco. A princípio a posição do nível de Fermi não é conhecida para este tipo de semicondutor; somente à temperatura zero e se as massas efetivas de elétrons e buracos forem iguais é que o nível de Fermi estará no meio do *gap*.

Pode-se adicionar impurezas, átomos diferentes aos do cristal puro, para alterar a condutividade dos semicondutores. Estes são ditos semicondutores dopados ou extrínsecos. Através de dopagem com impurezas é possível fazer com que o número de elétrons seja muito maior que o número de buracos ou vice-versa. Os semicondutores extrínsecos com predominância de elétrons são denominados tipo *n*, enquanto os com uma maior concentração de buracos são denominados tipo *p*. Nos semicondutores extrínsecos a condutividade varia pouco com a temperatura. É a concentração de portadores que vai determinar a sua condutividade. O nível de Fermi dos semicondutores tipo *p* está situado próximo ao topo da banda de valência, enquanto que nos semicondutores tipo *n* o nível de Fermi está situado próximo ao fundo da banda de condução.

Dentre os principais dispositivos semicondutores estão o diodo e o transistor. Diodo é um dispositivo que só deixa passar corrente elétrica num sentido. O diodo ideal é aquele que tem resistência zero num sentido e resistência infinita no sentido oposto.

Nos antigos diodos a válvula, para uma diferença de potencial positiva entre anodo e catodo, os elétrons eram emitidos no catodo (aquecido) e capturados pelo anodo. Invertendo-se a polarização, o anodo (frio) não podia emitir elétrons e, portanto, não havia passagem de corrente.

Os diodos semicondutores são feitos de junções *p-n* ou contatos metal-semicondutor. Enquanto nos diodos a válvula a assimetria é devida ao fato de que o catodo emite elétrons mas o anodo não, nos diodos semicondutores a assimetria é causada pela barreira de potencial.

Quando um semicondutor tipo *p* e outro tipo *n* são postos em contato para formar uma junção ocorre a difusão de elétrons do lado *p* para o lado *n* e a difusão de buracos no sentido oposto, produzindo duas camadas de cargas (fig.1.2) formadas pelas impurezas ionizadas, doadoras no lado *n* e aceitadoras no lado *p*. Estas

camadas de cargas criam um campo elétrico ϵ dirigido do lado n para o lado p que se opõe à continuação do movimento de cargas causado pela difusão. No regime estacionário a corrente de deriva (causada pelo campo elétrico) e corrente de difusão (causada pelo gradiente de concentração de portadores de carga) anulam-se.

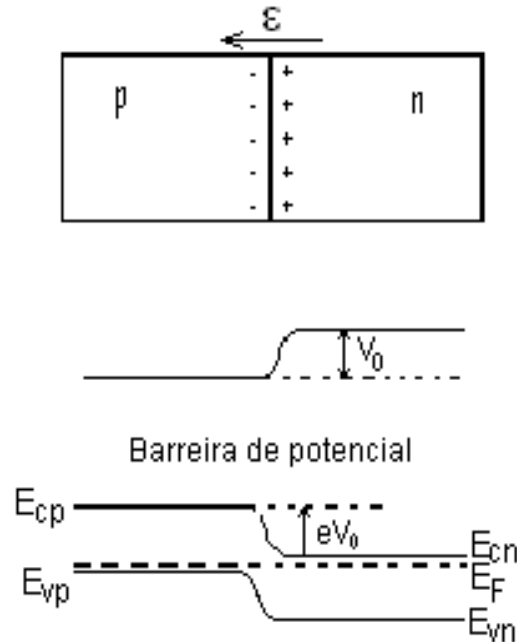


Figura 1.2: Carga, campo elétrico, potencial e níveis de energia na região de carga espacial da junção p - n .

A região entre as duas camadas de carga nas proximidades da junção é chamada região de transição. O campo elétrico criado nesta região corresponde a uma diferença de potencial V_0 entre o lado n e o lado p , também chamado barreira de potencial. A barreira de potencial tende a impedir a passagem de portadores majoritários do lado p (buracos) para o lado n e de portadores majoritários do lado n (elétrons) para o lado p . A barreira de potencial é alterada quando se aplica uma diferença de potencial à junção p - n . Se a aplicação for no sentido de aumentar ainda mais a barreira de potencial (sentido reverso) não haverá corrente elétrica no circuito. Se, ao contrário, a diferença de potencial for aplicada de forma a cancelar o potencial de contato (sentido direto) da junção haverá redução da barreira de potencial, favorecendo a passagem de corrente elétrica. O campo elétrico e a espessura da região de carga espacial também variam com a tensão externa aplicada.

(fig.1.3) Quando a tensão tem sentido direto, a barreira de potencial diminui, portanto o campo elétrico também diminui; o mesmo acontece com a região de carga espacial. O inverso acontece para a tensão aplicada no sentido reverso. O diodo de junção possui muitas aplicações. Uma destas aplicações é como retificador de tensões alternadas em fontes de alimentação.

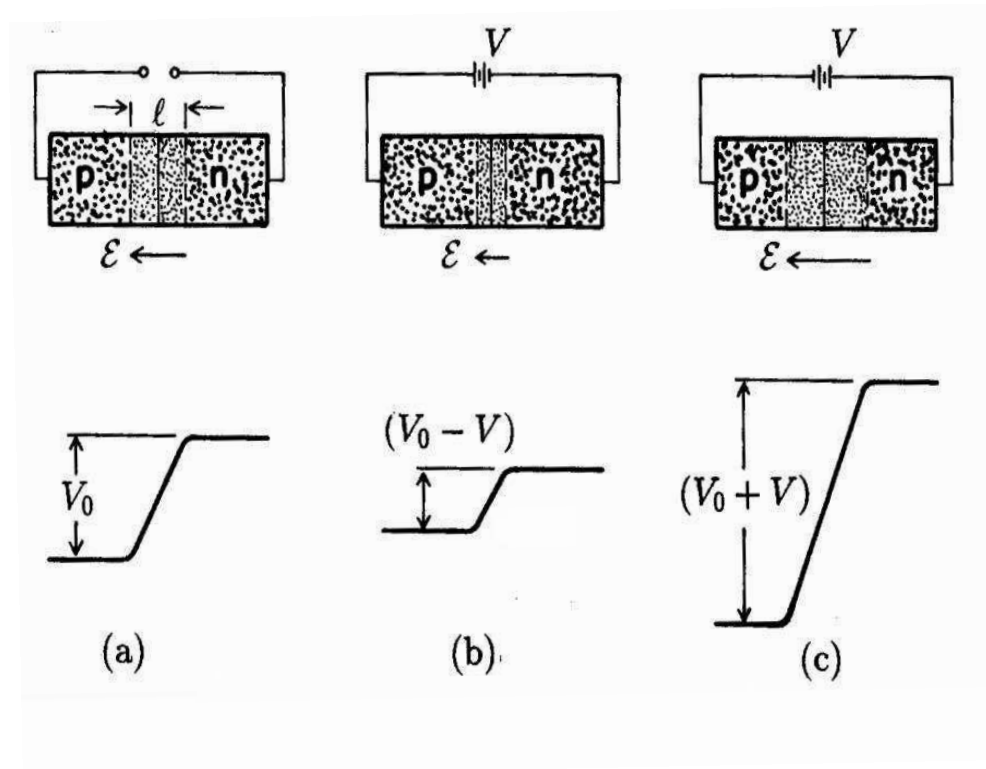


Figura 1.3: Efeito da tensão externa na espessura da região de carga espacial e na altura da barreira de potencial: (a) situação em equilíbrio; (b) polarização direta; (c) polarização reversa.

O transistor é um dispositivo de três terminais, utilizado para controlar sinais elétricos. Um sinal variável aplicado aos dois terminais de entrada controla eletronicamente o sinal nos dois terminais de saída, sendo um deles comum com a entrada. O transistor é um dispositivo ativo, capaz de amplificar a potência do sinal de entrada. Pelo fato de ser um dispositivo ativo, necessita de uma fonte de alimentação.

A indústria norte-americana não adotou imediatamente o transistor nos equipamentos eletrônicos, preferindo continuar a usar as válvulas termoionicas, cuja tecnologia era amplamente dominada. O transistor foi adotado em escala mundial a partir dos produtos japoneses, estando os rádios portáteis da Sony entre os primeiros a usar dispositivos transistorizados. Nos anos 60, o transistor passou a ser usado em computadores, tornando-os máquinas de porte menor, mais baratas, mais estáveis

e de capacidade computacional cada vez maior. Hoje é praticamente impossível encontrarmos circuitos integrados que não possuam internamente transistores.

A chave da importância do transistor na sociedade moderna está na possibilidade de ser produzido em enormes quantidades e em densidade bastante elevada. O novo microprocessador Core 2 Duo "Penryn" da Intel, por exemplo, com previsão de lançamento para o segundo semestre de 2007, terá 410 milhões de transistores, numa arquitetura de fabricação em que a distância entre transistores é da ordem de 45 nanômetros.

Os dois principais tipos de transistores são o transistor bipolar de junção e o transistor de efeito de campo.

O transistor bipolar de junção foi o primeiro dispositivo ativo de estado sólido. É feito por duas junções $p-n$ fabricadas na mesma pastilha de semiconductor, sendo que a corrente na primeira junção controla a injeção de portadores minoritários na segunda junção. Como os portadores minoritários podem ser tanto elétrons como buracos, este transistor opera com portadores de cargas positivas e negativas, daí o nome bipolar. A era da eletrônica baseada no semiconductor começou com a invenção do transistor bipolar de junção. O transistor bipolar consiste de três camadas de dopagens diferentes, feitas no mesmo semiconductor, formando duas junções $p-n$ com polaridades opostas. As três camadas são chamadas emissor, base e coletor. A junção $p-n$ entre o emissor e a base é chamada simplesmente de junção do emissor, enquanto a da base-coletor é chamada de junção do coletor. Polarizando-se diretamente a junção do emissor e reversamente a junção do coletor obtém-se o modo normal de operação do transistor, onde uma corrente de base controla a corrente do emissor e do coletor.

Os transistores de efeito de campo-FET (*field effect transistor*) são, também, amplamente utilizados para amplificação e chaveamento. Neste dispositivo o sinal de saída é controlado por uma tensão de entrada. O controle do sinal de saída é feito através do controle sobre os portadores majoritários em movimento de deriva. Estes portadores movem-se de um terminal chamado fonte para outro chamado dreno através de uma região uniforme do semiconductor, o canal. O movimento dos portadores no canal é controlado por um campo criado pela tensão aplicada entre um terceiro terminal (porta) e a fonte. Há vários tipos de transistores de efeito de

campo, sendo os principais o de junção (JFET), o de metal-semicondutor (MESFET) e o de porta isolada. No JFET a tensão aplicada à porta varia a espessura da região de depleção de uma junção $p-n$ reversamente polarizada; no MESFET a porta é formada por uma junção metal-semicondutor. O MESFET e o JFET têm operações parecidas, porém o primeiro tem resposta mais rápida e é muito empregado em aplicações de alta frequência.

O transistor de efeito de campo de porta isolada, que possui o terminal metálico isolado do semicondutor por um óxido, é chamado de metal-óxido-semicondutor (MOSFET). Estes transistores são caracterizados por uma alta impedância de entrada, uma vez que a tensão de controle é aplicada à junção polarizada reversamente, ou através de um isolante. Fabricado pela primeira vez em 1960, o MOSFET tornou-se a base para a construção de circuitos integrados em larga escala, vindo a ser o dispositivo mais importante na microeletrônica. Altos investimentos têm sido feitos no que é conhecido por CMOS (Complementary Metal-Oxid-Semiconductor) uma tecnologia usada na manufatura de circuitos que consiste na implementação de pares de MOSFETs. Além de seu uso em circuitos integrados, os MOSFETs também são usados em circuitos eletrônicos de potência. Há uma imensa variedade de modelos de MOSFET, os quais podem ser modificados para incluir efeitos de segunda ordem.

Em geral os transistores de efeito de campo são mais estáveis com relação à temperatura e menores fisicamente do que os transistores bipolares de junção, características particularmente úteis na construção de circuitos integrados.

Para que se possa evoluir em desempenho e em capacidade de integração, grandes investimentos em recursos humanos e de capital têm sido empregados na procura por novos materiais em escala nanométrica.

A eletrônica baseada no silício está chegando ao nível de miniaturização máximo. É intensa a procura por novos materiais com características eletrônicas e estruturais que possam vir a ser úteis para aplicação em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

Aos poucos, nanofios e nanotubos vão sendo integrados aos dispositivos tradicionais. Espera-se que com o tempo nanofios e nanotubos venham ser os componentes principais nestes dispositivos, o que permitirá uma maior integração, ou seja, mais componentes unitários por unidade de área. As características particulares aos na-

nanofios e nanotubos permitirão que os dispositivos sejam de menor tamanho, mais rápidos e consumam menos energia.

Um dos pioneiros da nanotecnologia, o físico norte-americano Richard Feynman, disse o seguinte no final de 1959: "(...) me falam sobre miniaturização e o quanto ela tem progredido nos dias de hoje. Contam-me sobre motores elétricos com o tamanho de uma unha do seu dedo mindinho. E que há um dispositivo no mercado, dizem, com o qual pode-se escrever o Pai Nosso na cabeça de um alfinete. Mas isso não é nada: é o passo mais primitivo e hesitante na direção que eu pretendo discutir. É um novo mundo surpreendentemente pequeno. No ano 2000, quando olharem para esta época, as pessoas se perguntarão por que só no ano de 1960 que alguém começou a se movimentar seriamente nessa direção?"

A nanotecnologia tem avançado muito nos últimos anos e promete ser a revolução tecnológica do futuro. Tem sido divulgada pelas indústrias e pelos governos como a próxima revolução industrial, a maior e a mais rápida. Investimentos neste setor aumentam a cada ano. Novos produtos de grande interesse comercial baseados nesta nova tecnologia começam a surgir. A descoberta de novos materiais permite novas aplicações nos mais variados setores, como a construção de novos dispositivos eletrônicos, aparelhos, bens de consumo nos mais diversos ramos. Na medicina, medicamentos especiais poderão ser levados até o órgão a ser tratado e então liberados, diminuindo ou até anulando os efeitos colaterais no organismo.

Materiais produzidos em escala nanométrica colocam em evidência uma grande variedade de propriedades físico-químicas, mecânicas, óticas e eletrônicas que são peculiares às nanoestruturas.

Uma das vantagens dos nanomateriais é a sua maior área superficial. Para uma partícula esférica, por exemplo, enquanto que seu volume é proporcional ao cubo do raio (r^3), sua área de superfície é proporcional ao quadrado do raio; assim, a medida que o tamanho das partículas vai diminuindo, a área superficial, proporcionalmente ao volume, vai aumentando. A maior quantidade de átomos ou sítios ativos na superfície proporcionada pelos materiais nanométricos intensifica a atividade de catálise ou de adsorção¹.

Dentre as aplicações nanotecnológicas que prometem maior impacto sobre nos-

¹Adsorção: adesão de moléculas de um fluido a uma superfície sólida.

sas vidas podemos citar os nanofármacos, a nanoeletrônica, a gravação e leitura magnéticas, a nanobiotecnologia; nanomateriais ainda poderão ser empregados em cosméticos, tintas, revestimentos, tecidos, catalisadores ou para proporcionar maior resistência e durabilidade a materiais já utilizados na indústria.

Não se pode pensar que a nanotecnologia só trará benefícios à humanidade. O conhecimento nesta área ainda é muito restrito e recente e não há como prever as reais vantagens e desvantagens do seu uso para a sociedade e o meio ambiente. A sintetização de novos materiais que não existem na natureza e a colocação no mercado de produtos nunca antes comercializados podem trazer efeitos negativos que ainda não são totalmente conhecidos. É preciso que o setor industrial se empenhe para que as preocupações relativas à saúde e ao meio ambiente não se desviem do progresso da nanotecnologia.

Se quisermos continuar avançando na miniaturização e na maior capacidade computacional, teremos que desenvolver uma tecnologia nova, provavelmente baseada em conceitos "nano".

Dentre os nanomateriais mais estudados, tanto teórico como experimentalmente estão os nanotubos e os nanofios. O estudo desses materiais se intensificou a partir da descoberta dos nanotubos de carbono em 1991 (Iijima, 1991).

Dentre as propriedades que podemos destacar nos nanotubos de carbono estão a sua alta condutividade térmica e elétrica, apresentando a maior resistência a ruptura por tração conhecida. Nanotubos de carbono são capazes de suportar grande deformação elástica sem que haja rompimento. Podem ser metais ou semicondutores, dependendo do diâmetro e quiralidade (Dresselhaus, M. S. et al, 1996; Mintmere, J. W. et al, 1995; Lau, K.T. et al, 2003).

Dentre as possibilidades de uso dos nanotubos de carbono podemos citar a sua utilização em tecidos inteligentes, capazes de incorporar sensores e circuitos eletrônicos. A fabricação de telas planas também está entre as possíveis aplicações deste material uma vez que depositados em uma superfície plana e corretamente utilizada possibilitam a emissão eficiente de elétrons para a formação de imagens e poderão vir a substituir os tubos de raios catódicos usados nos monitores convencionais. A adição de nanotubos de carbono a outros materiais com o objetivo de obter compósitos mais leves e resistentes também poderá levar a aplicações importantes, como

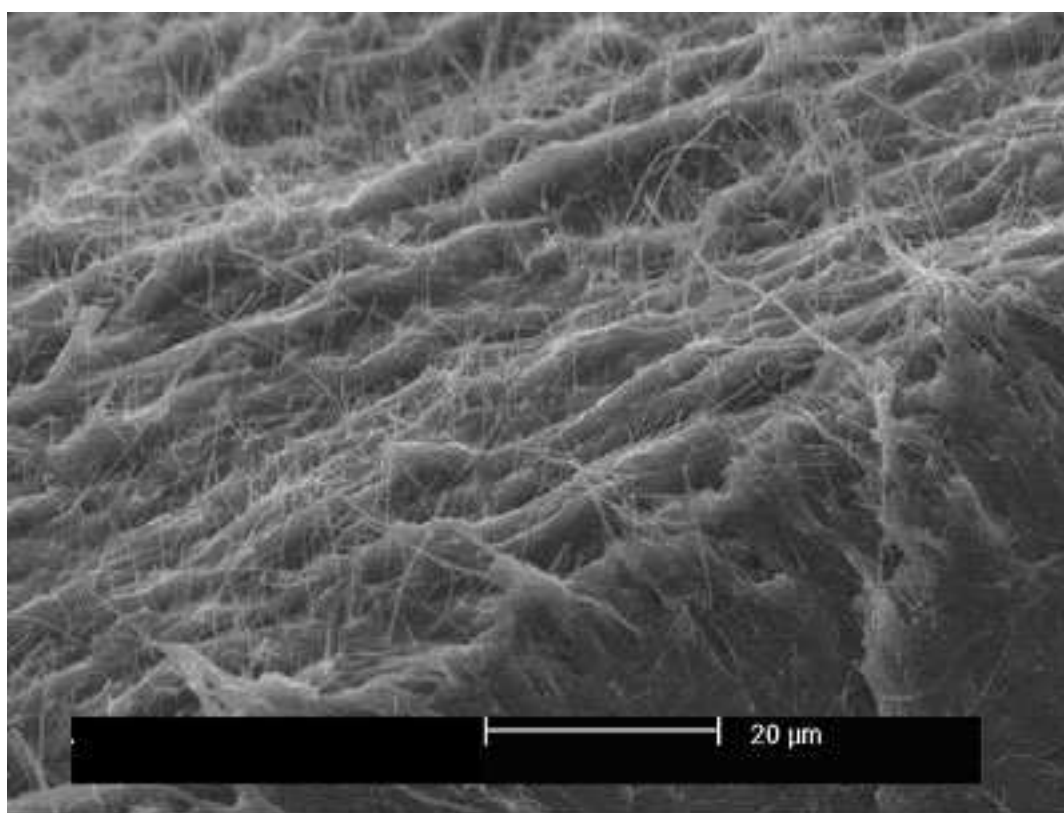


Figura 1.4: Nanotubos de carbono em uma matriz polimérica, formando um compósito: maior flexibilidade, resistência, condutividade térmica e elétrica. Menor densidade.

na indústria automobilística, aeroespacial e construção civil .

Desde a descoberta dos nanotubos de carbono um considerável esforço tem sido feito para descobrir-se outros nanomateriais, tais como os nanotubos. Os nitretos do grupo III da tabela periódica têm chamado a atenção dos pesquisadores (Zhukovskii, Y.F. et al, 2006). Dentre estes nitretos estão os nitretos de boro e de alumínio. Nanotubos destes materiais foram obtidos experimentalmente.

Os nanotubos de nitreto de boro (BN) são semicondutores de *gap* elevado, cerca de 5.5 eV, independente do diâmetro e quiralidade. Apresentam baixa reatividade química, alta condutividade térmica e transparência óptica.

Já os nanotubos de nitreto de alumínio (AlN) são semicondutores de *gap* entre 2.84 e 3.95 eV, sendo pouco reativos. Os do tipo *zig-zag* são de *gap* direto, enquanto que os do tipo *arm-chair* são de *gap* indireto. Neste trabalho investigamos a possibilidade da existência de um junção dos nanotubos de BN e AlN, formando uma heterojunção de nanotubos, uma vez que heterojunções de materiais têm aplicações importantes na eletrônica.

A importância de estudos teóricos para guiar experimentos relevantes e explicações racionais das observações experimentais tem sido provada em muitas ocasiões. Estudos teóricos, em particular na exploração de novos materiais nanoestruturados, podem não somente calibrar sugestões experimentais como também conduzir a novas descobertas que não poderiam ser atingidas experimentalmente sob condições normais (Zhang, D. et al, 2003).

Nosso objetivo com o presente trabalho é contribuir com a ciência na busca de novos materiais com propriedades que possam vir a ter aplicações tecnológicas.

Este trabalho é teórico e a heterojunção aqui proposta não existe de fato, existindo porém, isoladamente, os nanotubos que a compõem. Nosso propósito é, então, revelar as propriedades deste nanomaterial hipotético e assim estimular pesquisas que pretendam obtê-lo experimentalmente.

Capítulo 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Uma descrição microscópica dos materiais requer o estudo da estrutura e dinâmica de sistemas de muitos elétrons e núcleos. No caso dos cristais, um dos pontos centrais é a determinação da estrutura de bandas. A estrutura de bandas descreve os estados de energia dos elétrons (e buracos) em função do vetor de onda \vec{k} e que contém informações relevantes para as propriedades de transporte, ópticas, de espalhamento etc.

No estudo de sistemas materiais, faz papel preponderante o conhecimento da estrutura termodinamicamente mais estável do sistema. A estabilidade de uma estrutura cristalina está diretamente relacionada ao tipo de ligação química que ocorre entre os átomos do cristal. O balanço energético decorrente da soma do potencial atrativo dos núcleos sobre os elétrons, dos potenciais repulsivos elétron-elétron e núcleo-núcleo e das energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos determina a estrutura de mínima energia, ou estado fundamental do sistema.

Uma vez conhecida a estrutura do estado fundamental, pode-se determinar a estrutura de bandas, ou seja, a estrutura eletrônica do sistema.

Para determinar a estrutura do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e núcleos deve-se resolver a equação de Schrödinger independente do tempo

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

O Hamiltoniano \hat{H} do sistema pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n}, \quad (2.2)$$

onde

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha=1}^M \frac{(-i\hbar\nabla_{\mathbf{R}\alpha})^2}{2M_\alpha}, \quad (2.3)$$

com

$$\nabla_{\mathbf{R}\alpha} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}\alpha}, \quad (2.4)$$

representa a energia cinética dos M núcleos do sistema.

A energia cinética dos N elétrons do sistema é dada por

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N \frac{(-i\hbar\nabla_{\mathbf{i}})^2}{2m}, \quad (2.5)$$

$\nabla_i = \nabla_{r_i}$, com r_i sendo a posição do elétron i .

O terceiro, quarto e quinto termos do lado direito da equação (2.2) são dados por

$$\hat{V}_{n-e} = - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}\alpha - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.7)$$

$$\hat{V}_{n-n} = \sum_{\alpha<\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}\alpha - \mathbf{R}\beta|}, \quad (2.8)$$

que representam a interação elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo, respectivamente.

Na prática, resolver exatamente a equação de Schrödinger (2.1) para o Hamiltoniano (2.2) torna-se impossível, devido à sua complexidade.

Deve-se então recorrer algumas aproximações para o Hamiltoniano (2.2). A primeira delas é a aproximação de Born-Oppenheimer.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Devido aos núcleos atômicos serem muito mais pesados que os elétrons, pode-se considerar que o movimento eletrônico ocorre num campo nuclear fixo, ou seja, pode-se separar a dinâmica eletrônica da nuclear.

Considera-se que os elétrons são os responsáveis pela energia cinética do sistema e que estão sujeitos à energia potencial devido às interações elétron-elétron e a energia

potencial externa, devido aos núcleos. Assim, na solução do problema eletrônico, pode-se aproximar o hamiltoniano

$$H = T_n + T_e + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (2.9)$$

para

$$H = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \quad (2.10)$$

pois $T_n = 0$ e $V_{n-n} = \text{constante}$

A aproximação de Born-Oppenheimer, também conhecida como aproximação adiabática, desacopla o movimento do núcleo do movimento dos elétrons, devido às diferentes escalas de tempo envolvidas.

A função de onda total é escrita como um produto da função de onda dos núcleos, ψ^n , uma função de onda do núcleo multiplicada pela função de onda dos elétrons.

$$\Phi = \psi^n \psi^e \quad (2.11)$$

A equação de Schrödinger para a parte eletrônica pode ser escrita como

$$\hat{H}_e \psi^e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_k; \mathbf{r}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N) = E_k(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_k) \psi^e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_k; \mathbf{r}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N) \quad (2.12)$$

onde os R_i são parâmetros.

O problema quântico de muitos corpos obtido desta primeira aproximação (Aproximação de Born-Oppenheimer) é muito mais simples que o original, no entanto ainda é de difícil solução. Existem vários métodos para reduzir a equação anterior a uma forma que seja tratável computacionalmente.

Uma das abordagens para resolver a equação acima é a aproximação de Hartree-Fock (HF) em que a função de onda é assumida como sendo um determinante dos orbitais de partícula única (determinante de Slater). O método de HF, no entanto, despreza a correlação eletrônica. Correções ao método de HF, conhecidas como métodos pós-Hartree Fock, são, em geral, bastante custosos computacionalmente. Em nosso estudo, não estaremos utilizando os métodos de HF ou suas correções.

Os métodos mais empregados na atualidade são aqueles baseados na Teoria do Funcional da Densidade, DFT (do inglês).

Os cálculos para realizar o trabalho desta dissertação foram feitos com o programa SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) que utiliza da DFT para determinar a estrutura eletrônica do estado fundamental do sistema eletrônico. Nos deteremos aqui a descrever brevemente a Teoria do Funcional da Densidade.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

A DFT é em princípio uma teoria exata. Na prática, no entanto, algumas aproximações precisam ser feitas.

O ponto de partida da DFT foi a demonstração feita por Hohenberg e Kohn (Hohenberg, P. et al, 1964), em 1964, de que em princípio a densidade eletrônica contém toda a informação que pode ser obtida da função de onda de muitos elétrons.

Hohenberg e Kohn mostraram que, conhecendo-se a densidade do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons, pode-se deduzir o potencial externo no qual os elétrons residem, a menos de uma constante. Utilizando este teorema e sabendo-se que todos os outros termos do hamiltoniano que representa um sistema de muitos elétrons podem ser escritos, em princípio, com um funcional único da densidade eletrônica, conclui-se que o conhecimento da densidade eletrônica do estado fundamental determina completamente o problema de um sistema de muitos corpos. Enquanto a função de onda necessita de N variáveis para a sua descrição, a densidade é uma função real de uma única variável espacial. A cada potencial estará associada uma única densidade eletrônica.

A energia como um funcional da densidade fica:

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (2.13)$$

$$\text{onde } \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N \text{ (vínculo)} \quad (2.14)$$

A teoria DFT foi formalmente estabelecida em 1964 por meio de dois teoremas, devidos a Hohenberg e Kohn:

2.2.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

1º Teorema Há uma correspondência única entre a densidade $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental do sistema de muitos elétrons e o potencial externo V_{ext} . Como consequência a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica exata do estado fundamental.

Para a prova deste teorema supõe-se o contrário, ou seja, que dois potenciais externos diferentes, $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$, levam a mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$ para o estado fundamental. Os dois potenciais definem os hamiltonianos H e H' os quais têm como função de onda do estado fundamental φ e φ' , respectivamente. Temos então que $\langle \varphi | H | \varphi \rangle = E_0$ e $\langle \varphi' | H' | \varphi' \rangle = E'_0$. Assim

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = E_0 < \langle \varphi' | H | \varphi' \rangle = \langle \varphi' | H' - V' + V | \varphi' \rangle \quad (2.15)$$

$$\langle \varphi' | H' + V - V' | \varphi' \rangle = E'_0 + \int \varphi'^*(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]\varphi'(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.16)$$

Por outro lado, temos

$$\langle \varphi' | H' | \varphi' \rangle = E'_0 < \langle \varphi | H' | \varphi \rangle = \langle \varphi | H - V + V' | \varphi \rangle \quad (2.17)$$

$$\langle \varphi | H + V' - V | \varphi \rangle = E_0 - \int \varphi^*(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]\varphi(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.18)$$

Em resumo:

$$E_0 < E'_0 + \int \varphi'^*(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]\varphi'(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.19)$$

$$E'_0 < E_0 - \int \varphi^*(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]\varphi(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.20)$$

Adicionando-se as equações (2.19) e (2.20) teremos:

$$(E_0 - E'_0) < (E_0 - E'_0) \quad (2.21)$$

o que é absurdo. Ou seja, a proposição inicial de que dois potenciais externos diferentes $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$ podem corresponder a mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$ mostrou-se incompatível. $v(\mathbf{r})$ é funcional único de $\rho(\mathbf{r})$.

2º Teorema Se o observável \hat{O} for o Hamiltoniano \hat{H} , o funcional da energia total do estado fundamental $H[\rho] = E_{v_{ext}}$ é da forma

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.22)$$

onde o funcional da densidade de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ é **universal** para qualquer sistema de muitos elétrons. $E_{v_{ext}}[\rho]$ atinge seu **valor mínimo** (igual à energia do estado fundamental) para a verdadeira densidade do estado fundamental correspondente a v_{ext} :

$$E_{v_{ext}}[\rho_0] \leq E_{v_{ext}}[\rho'], \quad (2.23)$$

restrito a condição

$$N[\rho] \equiv \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.24)$$

A energia calculada para qualquer densidade ρ' que não a densidade do estado fundamental sempre será maior ou igual a energia do estado fundamental, ou seja, se calcularmos o valor esperado da energia do estado fundamental usando uma densidade que não a do estado fundamental nunca obteremos uma energia que seja menor que a energia do estado fundamental.

O segundo teorema torna possível o uso do princípio variacional de Rayleigh-Ritz para a determinação da densidade do estado fundamental. Há um infinito número de densidades possíveis, no entanto apenas uma, a densidade do estado fundamental, correspondente ao potencial externo v_{ext} é a densidade que minimiza $E_{v_{ext}}[\rho]$. Mas isso só acontecerá se a forma para $F_{HK}[\rho]$ for conhecida. Mas, tendo achado ρ , todo conhecimento a respeito do sistema estará a nosso alcance.

Qual é o significado de $E_{v_{ext}}[\rho]$? Quando avaliado para a densidade ρ correspondente a um particular v_{ext} dará a energia do estado fundamental.

A universalidade de $F_{HK}[\rho]$. O funcional da densidade de HF ($F_{HK}[\rho]$) não contém informação sobre os núcleos e suas posições, logo é um funcional universal para qualquer sistema de muitos elétrons.

2.2.2 As Equações de Kohn-Shan

A equação (2.22) pode ser escrita da seguinte forma (Kohn, W. et al, 1965)

$$E[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[\rho], \quad (2.25)$$

onde o segundo termo do lado direito é a energia devido a interação coulombiana clássica entre os elétrons e $G[\rho]$ é um funcional universal da densidade e será escrito

como

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.26)$$

Aqui $T_s[\rho]$ é a energia cinética dos elétrons não interagentes e $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca e correlação do sistema interagente, ambas as energias funcionais da densidade $\rho[\mathbf{r}]$.

Sujeitando a densidade $\rho(\mathbf{r})$ a condição

$$\int \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0 \quad (2.27)$$

e pela propriedade estacionária da eq.(2.25) obtemos

$$\int \delta\rho(\mathbf{r})\{\xi(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\}d\mathbf{r} = 0 \quad (2.28)$$

aqui

$$\xi(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' \quad (2.29)$$

e

$$\mu_{xc}(\rho) = d(\rho\epsilon_{xc}(\rho))/d\rho \quad (2.30)$$

é a contribuição de troca e correlação do potencial químico do gás de elétrons uniforme de densidade ρ .

Dados ξ e μ podemos obter as densidades $\rho(\mathbf{r})$ que satisfazem as equações (2.27) e (2.28) simplesmente resolvendo a equação de Schrödinger de partícula única:

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + [\xi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))]\right\}\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i \quad (2.31)$$

e tomando

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2, \quad (2.32)$$

onde N é o número de elétrons.

As equações (2.29)-(2.32) podem ser resolvidas autoconsistentemente: parte-se assumindo uma densidade $\rho(\mathbf{r})$, constrói-se $\psi(\mathbf{r})$ de (2.29) e μ_{xc} de (2.30), e acha-se uma nova densidade $\rho(\mathbf{r})$ de (2.31) e (2.32).

A energia final será dada por

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})[\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) - \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))]d\mathbf{r}. \quad (2.33)$$

2.3 Pseudopotencial

O pseudopotencial foi introduzido originalmente para simplificar o cálculo da estrutura eletrônica pela eliminação dos estados eletrônicos de caroço.

Um átomo é constituído pelo núcleo positivo (prótons e nêutrons) e pela eletrosfera negativa (elétrons). Grande parte das propriedades dos sistemas físicos e químicos dependem quase que unicamente dos elétrons de valência. Então, afim de reduzir os cálculos computacionais, costuma-se tratar o átomo como sendo constituído por um **caroço** interno acrescido dos elétrons de valência. Este caroço é formado pelo núcleo atômico e pelos elétrons internos.

Este tratamento reduz em muito o custo computacional dos cálculos, já que somente os elétrons de valência são tratados explicitamente; ao conjunto elétrons internos + núcleo - o caroço - atribui-se um **pseudopotencial**. Este pseudopotencial deve reproduzir os estados de valência do átomo real.

O pseudopotencial de norma conservada deve satisfazer às seguintes características, independente da energia (HAMAN, D. R. et al, 1979):

1. os autovalores, real e pseudo, devem concordar para uma certa configuração atômica escolhida;
2. as funções de onda atômica, real e pseudo, concordam além de um certo raio de corte r_c ;
3. as integrais de 0 a r das densidades de carga real e pseudo concordam para $r > r_c$ para cada estado de valência (norma conservada);
4. as derivadas logarítmicas das funções de onda real e pseudo e suas derivadas primeiras em relação à energia concordam para $r > r_c$. $d(\log u) = du/u$.

Um teste da transferibilidade dos pseudopotenciais atômicos (onde ele é determinado) para um sistema cristalino, envolvendo as propriedades (3) e (4) é dado através do comparação dos estados excitados excitados dos átomos real e pseudo. Para que o pseudopotencial possa ser usado em cálculos cristalinos autoconsistentes é necessário que as propriedades (3) e (4) sejam satisfeitas; isso garantirá uma boa tranferibilidade através de diferentes ambientes químicos.

O conceito de pseudopotencial foi proposto originalmente por Phillips e Kleinman (PHILLIPS, J.C. et al, 1959). Como originalmente proposto, o pseudopotencial não serve para descrever os metais de transição devido aos estados eletrônicos d aí presentes. Estes elétrons não estão suficientemente ligados para serem considerados como estados puramente de caroço e nem tão fracamente ligados pra serem considerados estados puramente de valência. O modelo de Ashcroft (ASHCROFT, N.W., 1966) considera que o potencial é totalmente cancelado dentro do raio de corte r_c (raio do caroço iônico). O pseudopotencial, segundo este modelo, é resultado da superposição do potencial coulombiano atrativo com um potencial repulsivo dentro do raio de corte. Outro modelo para metais simples é o proposto por Harrison (HARRISON, W.A., 1966) , conhecido como modelo da função delta. Trata-se da soma de um potencial puramente coulombiano com uma função delta repulsiva.

2.4 O termo de troca e correlação

Não se conhece a expressão exata do funcional da energia de troca e correlação. Dentre as aproximações utilizadas para se calcular o termo de troca e correlação estão a LDA (Local Density Aproximation) e os vários tipos de GGA (Generalized Gradient Aproximation).

Na LDA a energia de troca e correlação é descrita como

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.34)$$

, onde $\rho(r)$ é a densidade eletrônica no ponto \mathbf{r} e ε_{xc}^{hom} é a densidade de energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo.

Dentro da aproximação LDA, a densidade de energia de troca e correlação, ε_{xc}^{hom} , é determinada a partir do valor da densidade eletrônica em cada ponto \mathbf{r} .

Como pode ser visto a partir da equação (2.34) a aproximação LDA descreve bem sistemas em que a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme. Para casos em que a densidade eletrônica não pode ser bem descrita por um modelo homogêneo, utiliza-se a aproximação GGA. Esta aproximação leva em conta não somente o valor da densidade eletrônica no ponto \mathbf{r} , mas também o gradiente da densidade eletrônica

no ponto \mathbf{r} , onde a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada. Em outras palavras, dentro da aproximação GGA, o termo de troca e correlação é uma função da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ e seu gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.35)$$

Capítulo 3

HETEROJUNÇÃO DOS NANOTUBOS DE BN E AIN

3.1 Heterojunções

Quando foma-se uma junção com dois semicondutores intrinsecamente diferentes tem-se uma **heterojunção**. As junções vistas anteriormente são homojunções, que são formadas por um mesmo semicondutor com diferentes dopagens.

Em um cristal semicondutor feito de apenas um material os elétrons estão distribuídos numa banda de energia contínua enquanto que se dois materiais semicondutores são crescidos um sobre o outro, formando uma heterojunção, isto introduzirá uma descontinuidade na banda de condução. Isto ocorre porque os valores absolutos de energia da banda de condução em cada material são, em geral, diferentes. A esta diferença chama-se *band offset* da banda de condução (efeito similar ocorre com a banda de valência). Se o *band offset* da banda de condução é grande o suficiente então os elétrons ficam confinados ao material com a menor energia da banda de condução, e portanto o número de graus de liberdade que estes exibem é reduzido. Este *band offset* pode ser usado para guiar o comportamento dos portadores de carga na heterojunção (KROEMER, H., 2001).

A magnitude das descontinuidades das bandas é uma das principais características de uma heterojunção, sendo que estas características são comumente usadas em dispositivos eletrônicos tais como transistores bipolares e HEMTs (high electron mobility transistors). A inclusão de uma heterojunção em um transistor bipolar

permite aumentar a eficiência do emissor e assim aumentar o fator de amplificação da corrente. Em HEMTs o canal é formado por um gás de elétrons bidimensional próximo à heterojunção. A fabricação de qualquer desses dispositivos requer o conhecimento do *band offset* da heterojunção.

Medir experimentalmente o *band offset* não é nada fácil, principalmente se os materiais que compõem a heterojunção possuem constantes de rede diferentes. Devido às dificuldades em se obter experimentalmente o *band offset*, busca-se obtê-lo computacionalmente.

Há muitos modelos propostos para calcular o *band offset*. Um dos mais simples de todos é o da eletroafinidade, o qual se baseia nas diferentes eletroafinidades dos dois semicondutores para a determinação do *band offset* da banda de condução. A precisão deste modelo é muito limitada, principalmente porque a afinidade eletrônica é uma propriedade de superfície, e uma superfície tem características muito diferentes do cristal em si, constituindo uma severa perturbação às propriedades do cristal: na superfície a densidade eletrônica é muito alta (assim como num condutor as cargas se concentram na superfície externa), muitas vezes resultando em dipolos. Por outro lado, muitas interfaces entre dois semicondutores constituem uma perturbação relativamente pequena (suave). Assim, o uso de quantidades relacionadas à superfície para obter o *band offset* da heterojunção não é apropriado (VAN DE WALLE, C.G., 2003).

Além disso, interfaces de uma heterojunção podem exibir características que vão além das que podem ser descritas a partir da eletroafinidade. O crescimento de uma fina camada da liga SiGe sobre o silício pode ser feito de maneira que a liga assumira a constante de rede, no plano, do silício. As tensões que surgem para fazer com que as duas constantes de rede sejam iguais fazem com que haja uma mudança nas bandas de valência e condução. E as teorias para a descontinuidade de bandas (*band offset*) devem ser capazes de incluir tais efeitos.

Ao juntarmos dois semicondutores, devemos primeiro entender a estrutura atômica da interface. Numa interface ideal, abrupta, deverá ocorrer alguma relaxação dos átomos na vizinhança da junção. Cálculos de primeiros princípios para as forças indicam em que direção os átomos devem se mover a fim de minimizar a energia do sistema em função das posições atômicas.

O problema de calcular a estrutura de bandas na interface pode ser dividido em duas partes. A parte da interface e a parte de *bulk*. Um cálculo de *bulk* nos dá a estrutura de bandas do semiconductor A (fig. 3.1) relativamente a um nível de referência, usualmente uma média do potencial eletrostático \bar{V}_A . Similarmente a estrutura de bandas do semiconductor B tem como referência o nível \bar{V}_B . A posição da banda de valência, E_v , é a distância $E_v - \bar{V}$ acima da posição do potencial eletrostático médio. O band-offset consiste em determinar a diferença entre os potenciais eletrostáticos médios A e B, $\Delta\bar{V}$.

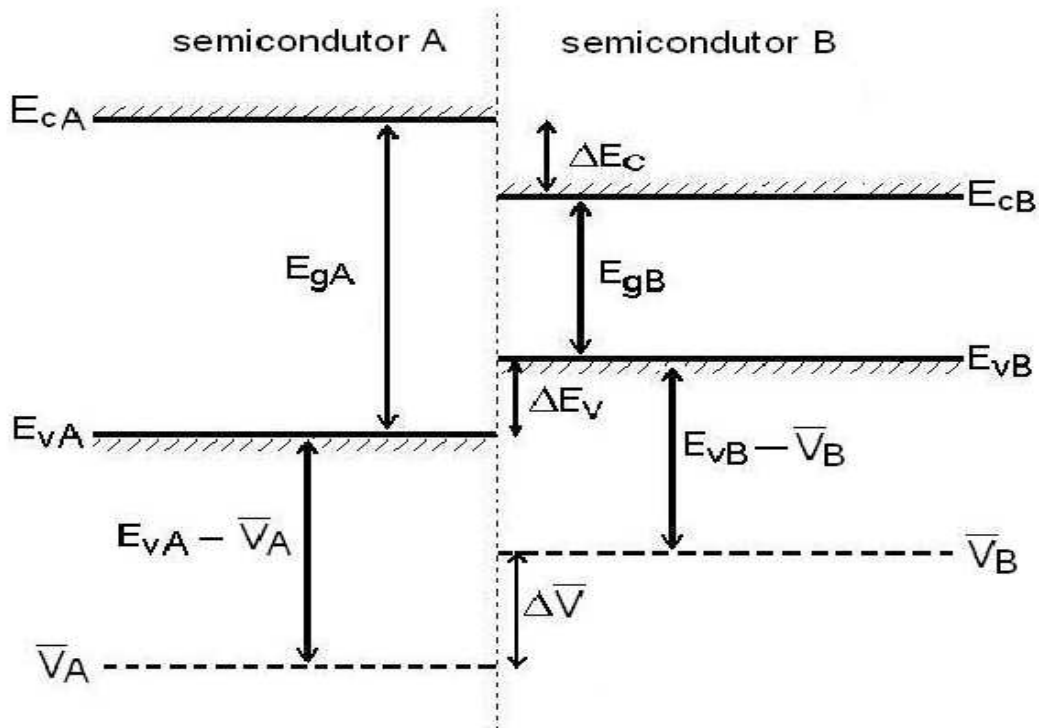


Figura 3.1: Representação esquemática do (des)alinhamento das bandas entre os semicondutores A e B. As posições das bandas de valência e de condução são indicadas, em relação ao nível de referência $\Delta\bar{V}$ em cada semiconductor. A diferença entre \bar{V}_A e \bar{V}_B determina o *band lineup* (VAN DE WALLE, C.G., 2003).

$\Delta\bar{V}$ não pode ser obtido por cálculos somente de *bulk* pois não há referência absoluta para o potencial médio num sólido infinito. Este problema é devido ao longo alcance da interação coulombiana, o que faz com que o potencial eletrostático médio de um sistema infinito seja definido com imprecisão. Assim não há como determinar a posição absoluta do potencial eletrostático médio de um sólido individual a partir do cálculo da estrutura de bandas. $\Delta\bar{V}$, no entanto, pode ser obtido a partir de

cálculos de primeiros princípios para uma interface 3.1. Para tornar possível a determinação teórica de $\Delta\bar{V}$ através de cálculos de energia total em sistemas cristalinos, é necessário que se considere uma célula unitária que contenha a interface entre os dois materiais semicondutores. Se a separação entre as interfaces posicionadas em células unitárias adjacentes for suficiente para que os efeitos de blindagem eliminem a interação entre interfaces vizinhas, seremos capazes de obter as propriedades das interfaces isoladamente.

Cálculos de primeiros princípios estimam que cerca de 6 camadas atômicas são suficientes para "isolar-se" as interfaces. Uma vez que longe da interface a densidade de carga e o potencial convergem rapidamente para o seu valor de *bulk*. A partir daí pode-se determinar as propriedades típicas da região de *bulk*, como o valor médio do potencial eletrostático.

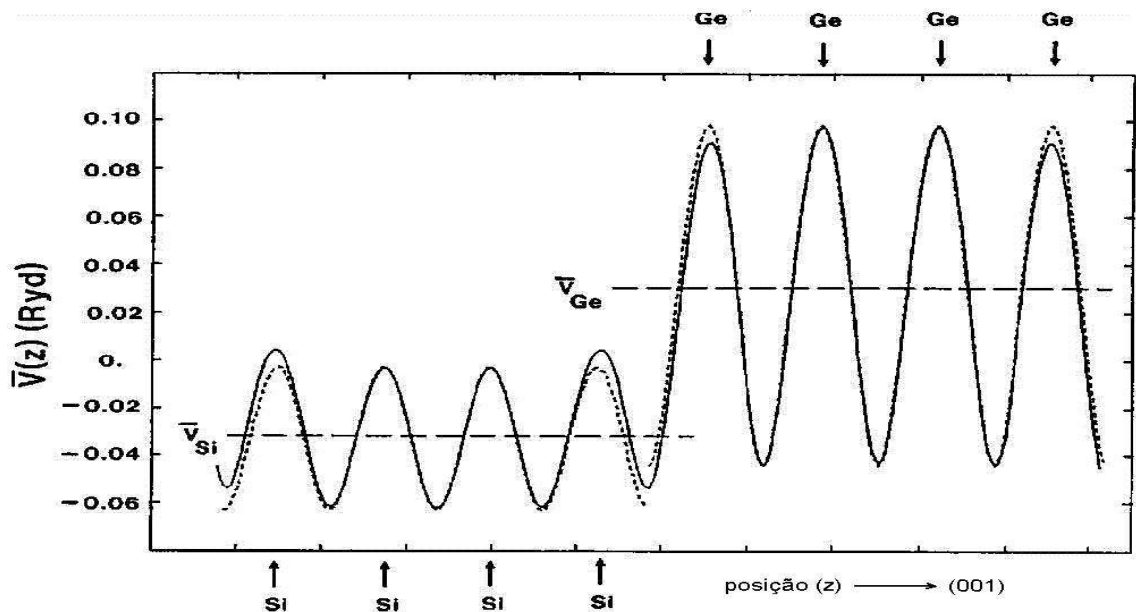


Figura 3.2: Variação do potencial eletrostático médio numa heterojunção Si-Ge (VAN DE WALLE, C.G., 2003).

É sabido que a DFT falha na previsão dos *gap's* de energia. Sendo assim, são necessárias correções à DFT para se obter os extremos da banda (fundo da banda de condução, topo da banda de valência) em relação ao potencial eletrostático médio. Por outro lado, $\Delta\bar{V}$ depende somente da densidade de carga na heterojunção e esta é uma propriedade do estado fundamental corretamente descrita pela DFT.

3.1.1 Teorias para modelar o *band offset*

Aqui discutiremos o desenvolvimento de alguns modelos de teorias para *band offset*. Tais modelos são largamente usados em projetos de dispositivos semicondutores.

O potencial eletrostático médio de um semicondutor obtido pelo cálculo da estrutura de bandas não é conhecido em uma escala de energia absoluta. É conhecido somente com base em uma constante arbitrária, que pode ser fixada a partir de condições de contorno. Para resolver o problema da heterojunção, é conveniente tomar a condição de contorno como sendo a interface do semicondutor, ou seja, o cálculo deverá levar em conta ambos os semicondutores. Isso supõe um cálculo para cada interface, o que usualmente consome muito tempo; também, apesar de os cálculos nos darem respostas quantitativas, eles não dão diretamente qualquer informação a respeito do mecanismo que determina o alinhamento das bandas (*lineups*). Várias teorias foram desenvolvidas a fim de resolver este problema.

O que todos os modelos têm em comum é o fato de associarem um nível de referência a cada semicondutor, sendo este nível de referência uma propriedade intrínseca do *bulk* de cada semicondutor; o *band offset* então surge simplesmente por *line-up* (formação, alinhamento) dos níveis de referência. Muitos modelos empregam o conceito de um dipolo de interface, cuja importância varia de modelo para modelo. A magnitude do dipolo vai depender da escolha do nível de referência. Algumas teorias escolhem o nível de referência de maneira que o dipolo de interface seja mínimo durante o processo de alinhamento. Já outras teorias escolhem o nível de referência de maneira a ajustar o dipolo para obter um *lineup* em particular, tendo a vantagem de ser semelhante ao tratamento dado às junções metal/semicondutor.

A construção/implementação de heteroestruturas apresenta algumas dificuldades:

- 1) os parâmetros de rede geralmente são diferentes;
- 2) os níveis de energia de valência são diferentes; os átomos da interface fazem ligações com os átomos do próprio material a que pertencem ou com átomos do cristal vizinho. A orientação cristalográfica também é importante. Podem surgir cargas não compensadas localmente, apesar de o sistema como um todo ser neutro.

Uma das técnicas de crescimento de cristais que permite a combinação de vários tipos de semicondutores é a MBE (Molecular-beam epitaxy). Ela permite um alto

controle da composição local. Com a MBE pode-se construir heteroestruturas em que a interface entre um semiconductor e outro é praticamente abrupta numa escala atômica.

O número de graus de liberdade dos elétrons é reduzido pelo potencial descontínuo introduzido pelo alinhamento dos dois materiais, que geralmente possuem diferentes *gaps*. Para os portadores de carga a descontinuidade das bandas de energia representa um degrau na energia potencial. Camadas alternadas de materiais com diferentes *gaps* formam poços e barreiras de potencial para os elétrons e buracos (NORTH, S.M., 2001). Se a largura do poço de potencial formado pelo material com o menor *gap* é menor que o comprimento de onda de de Broglie dos elétrons e buracos no material o movimento pode ser considerado quantizado na direção paralela ao eixo de crescimento. Nestas circunstâncias os elétrons estão distribuídos em sub-bandas discretas de energia, em vez de em bandas contínuas, como é o caso em um *bulk* semiconductor.

O espaçamento relativo destas sub-bandas depende da largura e profundidade destes poços de potencial e é o que vai determinar se o material irá, por exemplo, emitir ou absorver luz, em comprimentos de onda específicos. A constante de rede dos materiais usados na heteroestrutura varia de material para material, o que resulta em campos de tensão na estrutura. Estes efeitos de tensão também mudam a estrutura de bandas.

As propriedades eletrônicas dos semicondutores dependem da disponibilidade dos buracos na banda de valência e dos elétrons na banda de condução em facilitar o fluxo de cargas frente a um potencial aplicado. Similarmente, as propriedades ópticas resultam da energia eletromagnética absorvida ou emitida a partir de transições dos portadores entre bandas (valência e condução) ou entre sub-bandas (entre mini-bandas).

3.1.2 Tipos de Band Offset

Os alinhamentos de banda que podem resultar de uma heterojunção pertencem a uma das seguintes categorias (fig.3.3):

Tipo I

Neste tipo de alinhamento os *band offsets* de condução e de valência têm sinais opostos. Os estados da banda de condução estão do mesmo lado da heterojunção que os estados de energia mais altos da banda de valência. O material que apresenta tal *band offset* é um semiconductor de *gap* direto. Esse tipo de heterojunção é usado em dispositivos optoeletrônicos, tais como *lasers*, nos quais elétrons e buracos estão envolvidos na operação do dispositivo. Ambos os tipos de portadores estão confinados numa mesma região do espaço. Este é o tipo de alinhamento mais comum e é chamado, em inglês, de *straddling lineups*.

Tipo II

o estado de menor energia da banda de condução está de um lado da heterojunção, enquanto que o estado de mais alta energia da banda de valência está do outro lado da heterojunção, com uma separação energética entre estes dois estados menor que o menor dos *gaps* de *bulk*. Em estruturas bipolares com este alinhamento os elétrons e buracos estão confinados em diferentes camadas; portanto estas estruturas são espacialmente indiretas. Este tipo de alinhamento implica em um grande *band offset* nas bandas de valência e de condução. Também conhecido por *staggered lineups*.

Tipo III

Conhecido por *broken-gap lineup*, é o extremo do caso anterior. O fundo da banda de condução de um lado cai abaixo do topo da banda de valência do outro lado.

3.1.3 Super-redes

São sistemas formados pelo crescimento periódico e alternado de camadas de dois materiais, cuja espessura varia de 10 e 100 nm (fig. 3.4(a)).

Nestes sistemas temos a formação de poços de potencial separados por barreiras (fig. 3.4(a)), análogo ao que acontece em um cristal natural. Na caso de um cristal natural a separação entre os poços de potencial é a distância interatômica na rede cristalina, enquanto que nas super-redes este distancimento é a espessura das

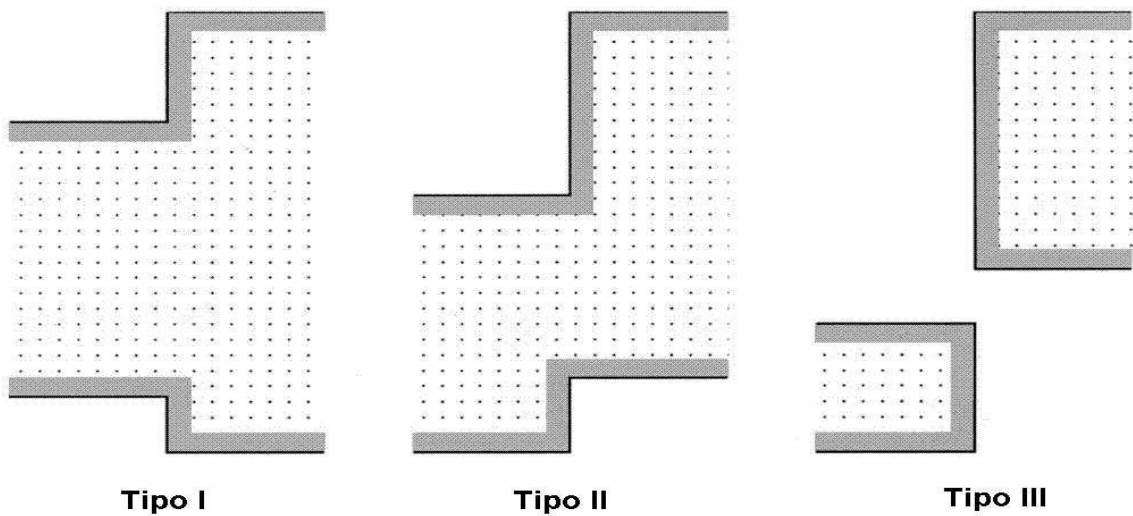


Figura 3.3: Os três tipos de *band offset*, também chamados *straddling*, *staggered* e *broken-gap*.

camadas, daí o nome super-redes cristalinas (CHIQUITO, A.J. et al, 2004).

Numa super-rede a disposição periódica dos poços de potencial origina estados eletrônicos estendidos na direção do crescimento da super-rede, conhecidos por minibandas, da mesma maneira que a disposição periódica dos poços de potencial numa rede cristalina origina estados eletrônicos estendidos por todo o cristal

Se a largura das barreiras é suficientemente pequena haverá a sobreposição das funções de onda que descrevem os portadores de carga em poços quânticos vizinhos. Inicialmente degenerados, quando em poços quânticos isolados, os estados discretos se alargam em bandas permitidas (minibandas) separadas por faixas de energias proibidas (minigaps), como em uma rede cristalina natural.

Quando as dimensões de um sistema são comparáveis ao comprimento de onda de De Broglie (λ_B), o movimento dos portadores de carga neste sistema torna-se quantizado, implicando em mudanças no espectro energético e nas propriedades dinâmicas dos portadores. Se somente uma das dimensões é comparável a λ_B , diz-se que o sistema comporta-se dinamicamente como um sistema bidimensional (2D, poços quânticos). Limitando o movimento em duas e depois três direções, serão obtidos sistemas unidimensionais (1D, fios quânticos) e zero-dimensionais (0D, pontos quânticos). Por esta regra, como somente na direção de crescimento das super-redes temos comprimentos comparáveis com λ_B , pode-se dizer que uma super-rede é unidimensional.

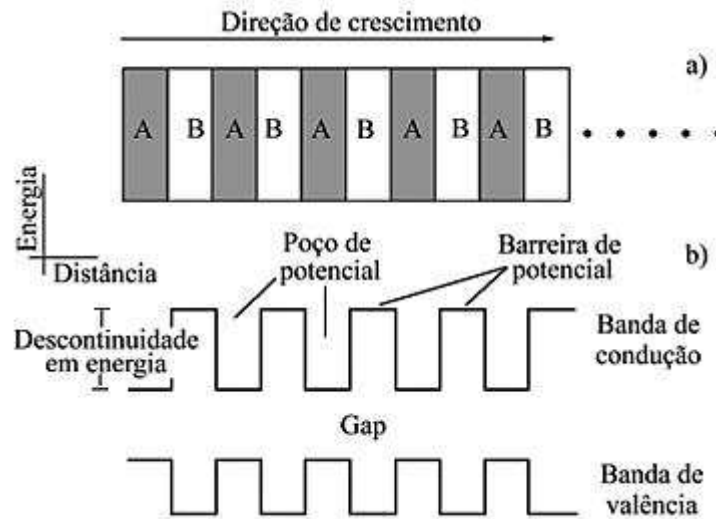


Figura 3.4: Super-redes crescidas por MBE:(a) uma super-rede é formada pelo crescimento periódico e alternado de camadas de dois semicondutores com energias de *gap* diferentes; (b) tendo energias de *gap* diferentes, há uma descontinuidade em energia nas interfaces entre camadas adjacentes.

Uma super-rede semicondutora é formada pelo crescimento periódico e alternado de camadas de dois semicondutores com energias de *gap* diferentes. Como têm energias de *gap* diferentes, deve aparecer uma descontinuidade de energia nas interfaces entre duas camadas adjacentes.

3.2 A Heterojunção AlN/BN

As especificidades de estruturas unidimensionais, tais como nanotubos, sobre os materiais *bulk* constituem oportunidade de pesquisa de novos materiais em escala nanométrica. Tais nanomateriais têm muitas aplicações em ciência e tecnologia devido à sua baixa dimensionalidade e propriedades que lhe são únicas. A atenção dos pesquisadores se voltou fortemente para os nanomateriais a partir da descoberta dos nanotubos de carbono em 1991 (IIJIMA, 1991). Exemplo disso são os nitretos pertencentes ao grupo III da tabela periódica.

Os nanotubos de nitreto de boro foram visualizados pela primeira vez por Shore e colaboradores (HAMILTON, E.J.M. et al, 1993; HAMILTON, E.J.M. et al, 1995), os quais observaram uma estrutura tubular com diâmetro da ordem de $1 \mu\text{m}$ e comprimentos entre 50 e $100 \mu\text{m}$. Mais recentemente, nanotubos de BN constituídos

de camadas do tipo *honeycomb* têm sido produzidos numa forma pura por muitos grupos usando uma variedade de métodos (CHEN, X. et al, 2005; ZHI, C.H., 2005). Experimentos indicam que materiais de BN apresentam melhoras na armazenagem de hidrogênio comparados aos análogos de C (JHI,S.H.et al,2004; BAIERLE, R. et al, 2006). Devido ao grande *gap* (independente do raio e quiralidade), alta estabilidade térmica e alta resistência à oxidação, nanomateriais de BN têm aplicações potenciais em diferentes áreas, particularmente como material de revestimento e nanoisoladores.

Zhang e Zhang, responsáveis pelo primeiro estudo teórico a respeito dos nanotubos de AlN, propunham que estes nanotubos teriam um diâmetro uniforme (ZHANG, D. et al, 2003). Nanotubos infinitos de AlN *armchair* e *zigzag* (ZHAO, M. et al, 2003), fulerenos (ZOPE, R.R. et al, 2005) e nanotubos de AlN *armchair* e *zigzag* de ponta aberta (HOU, S. et al, 2005) têm sido estudados teoricamente. Recentemente Balasubramanian e outros (BALASUBRAMANIAN, C. et al, 2004) relataram redes hexagonais de nanotubos de nitreto de alumínio. O comprimento de tais nanotubos de AlN é de algumas centenas de nanômetros e diâmetros entre 0.8 e 3.0 nm. Em contraste aos nanotubos de BN e ao cristal de AlN, os nanotubos de AlN são de caráter metálico. Entretanto, investigações teóricas em nanotubos finitos prevêem um grande *gap* de energia. Cálculos de primeiros princípios, Zhao e outros (ZHAO, M. et al, 2004), indicam que a energia necessária para enrolar uma folha hexagonal de AlN a fim de formar um nanotubo de parede única é menor que a energia necessária para formar nanotubos de BN ou C pelo mesmo processo. A literatura relata estudos que comparam propriedades de diferentes nanotubos III-V (KANG, J.W. et al, 2004; ZHANG, M. et al, 2005).

Compósitos híbridos de BN e AlN (KOVALCHENKO, M.S.et al, 2004), ligas (ZHENG, J.C. et al, 2001) e nanolâminas (LEE, C.H. et al, 2002) são conhecidas há algum tempo como sendo materiais semicondutores de *gap* grande. Estes estudos indicam que a combinação de nanotubos de BN e AlN pode ser possível para sintetizar heterojunções do tipo (III-V)-(III-V). Realmente, nanotubos cúbicos coaxiais compostos de nitreto de boro - nitreto de alumínio foram sintetizados (YIN, L.W. et al, 2004).

Não se sabe como as propriedades e a estabilidade dos nanotubos de BN e AlN se

alteram quando estes dois nanotubos são combinados. No presente trabalho fizemos uma investigação teórica das propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais do nanotubo híbrido BN-AlN zig-zag (10,0).

3.3 Metodologia

Empregamos a teoria do funcional da densidade (DFT) para estudar a heterojunção formada pelos nanotubos de nitreto de boro (BN) e nitreto de alumínio (AlN) (SOLER, J.M. et al, 2002). O potencial de troca e correlação é descrito através da aproximação do gradiente generalizado (GGA) de Perdew *et al* (PERDEW, J.P. et al, 2003). As funções de onda da valência são representadas por uma base numérica *double zeta* incrementada por funções de polarização (SANKEY, O.F. et al, 1989). As interações entre os elétrons do caroço e da valência são descritas através de pseudopotenciais de norma conservada (TROUILLIER, N. et al, 1991). A zona de Brillouin é descrita com dois pontos k , gerados de acordo com o esquema de Monkhorst-Pack (MONKHORST, H.J. et al, 1976).

Para a simulação da heterojunção dos nanotubos AlN/BN(10,0) são usadas condições periódicas de contorno e uma célula unitária com 160 átomos, sendo 80 no nanotubo de BN e 80 no nanotubo de AlN. Otimizou-se as coordenadas atômicas e os parâmetros de rede. Os critérios de convergência empregados para as forças atômicas e pressão são, respectivamente, $0.05 \text{ eV}/\text{\AA}$ e 1 GPa.

3.4 Resultados e discussão

A precisão da metodologia empregada foi verificada através de cálculos de primeiros princípios para os nanotubos de BN (10,0) e AlN (10,0) isolados.

A seguir são apresentados os nanotubos de BN (fig. 3.5) e AlN (fig. 3.6) em sua forma estável.

Os diâmetros calculados para as camadas de N e B no nanotubo de BN são, respectivamente, de 8.13 e 8.00 \AA . Para o nanotubo de AlN, os valores são 10.25 e 10.03 \AA para as camadas de N e Al, respectivamente. As distâncias interatômicas calculadas são 1.45 e 1.82 \AA para os nanotubos de BN e AlN, respectivamente.

Nossos resultados para os nanotubos de BN e AlN concordam com os resultados teóricos já conhecidos (BLASE, X. et al, 1994). Isso garante a confiabilidade da metodologia empregada. Com esta constatação partimos para o cálculo da estrutura da junção dos nanotubos de nitreto de boro e nitreto de alumínio.

A estrutura otimizada para a heterojunção BN/AlN estudada é mostrada na

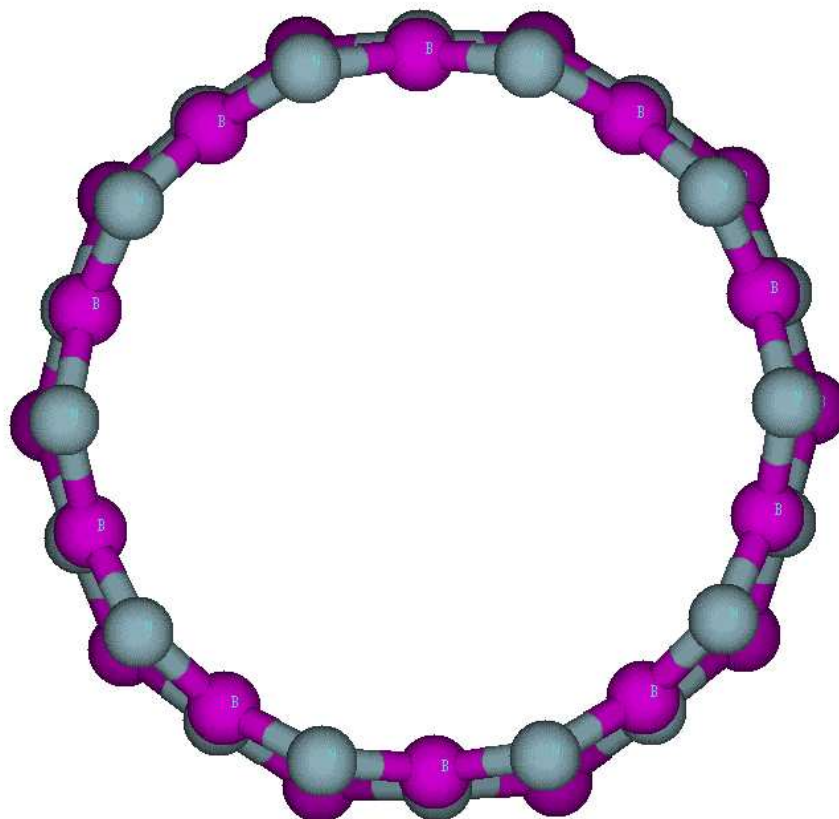


Figura 3.5: Nanotubo de nitreto de boro (10,0) *zig-zag*. Diâmetro: 8.06 Å. As esferas azuis representam os átomos de nitrogênio e as esferas magentas representam os átomos de boro.

figura (3.7). Devido à diferença de 2.075 Å entre os diâmetros médios dos nanotubos de BN e AlN (10,0) isolados ocorre um rearranjo estrutural significativo dos átomos na junção.

As configurações zig-zag de ambos os tubos dão origem a duas diferentes configurações na junção, dependendo das camadas em que terminam os nanotubos. Numa junção, a qual chamaremos de I, os átomos de Al numa ponta do nanotubo de AlN (camada 8, na fig. 3.7) ligam-se aos átomos de N do nanotubo de BN (camada 9 na fig. 3.7). Na outra junção, chamada II, os átomos de N, da outra extremidade do nanotubo de AlN (camada 1 na fig. 3.7), ligam-se aos átomos de B no tubo de BN (camada 16 na fig. 3.7).

Os valores dos diâmetros das camadas da heterojunção BN/AlN otimizada bem como suas variações em comparação com os nanotubos isolados são mostrados na

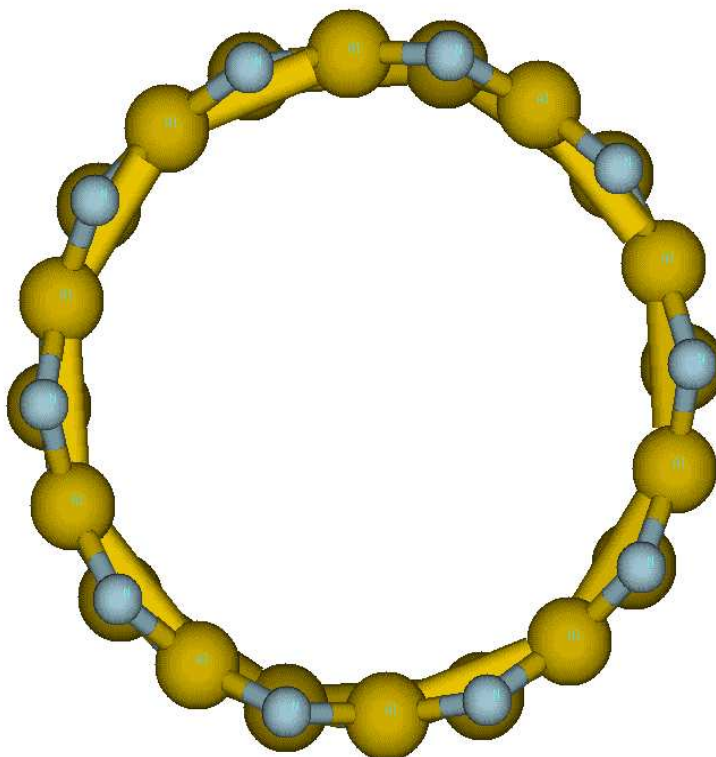


Figura 3.6: Nanotubo de nitreto de alumínio (10,0) *zig-zag*. Diâmetro: 10.14 Å. As esferas azuis representam os átomos de nitrogênio e as esferas amarelas os átomos de alumínio.

tabela 3.1, página 44. As variações dos diâmetros ao longo da heterojunção são muito mais significativas para as camadas próximas às junções I e II. Olhando para as pequenas variações dos diâmetros das camadas distantes das junções um ligeiro estreitamento (alargamento) da secção do tubo de BN (AlN) pode ser observado, o qual certamente é um efeito secundário do rearranjo estrutural ocorrido nas junções.

As mudanças nas populações de Mulliken para cada camada da heterojunção, quando comparada com os valores nos respectivos tubos isolados (3.64 e 4.36 para os átomos de B e N, respectivamente, no nanotubo de BN (10,0), e 2.82 e 5.18 para os átomos de Al e N no nanotubo de AlN (10,0), respectivamente), são mostradas na tabela 3.1, página 44. Assim como para os diâmetros, as variações estão concentradas nas camadas próximas às junções I e II. A magnitude das variações de carga é pelo menos sete vezes maior para as camadas de N (camadas 1 e 9) do que para as camadas de Al e B (camadas 8 e 16).

Tipo de camada	Número da camada	D(Å)	ΔD	ΔQ
N	1	9.71	(-0.54)	-0.29
	3	10.30	(+0.05)	0.01
	5	10.31	(+0.06)	0.00
	7	10.31	(+0.06)	0.01
	9	8.35	(+0.22)	0.27
	11	8.07	(-0.06)	-0.01
	13	8.06	(-0.07)	0.00
	15	8.20	(+0.07)	0.01
Al	2	9.89	(-0.14)	0.04
	4	10.11	(+0.08)	-0.02
	6	10.16	(+0.13)	-0.02
	8	9.50	(-0.53)	0.02
B	10	8.08	(+0.08)	-0.02
	12	7.93	(-0.07)	0.02
	14	7.94	(-0.06)	0.02
	16	8.52	(+0.52)	-0.04

Tabela 3.1: Diâmetros, D , da heterojunção BN/AlN e suas variações, ΔD , em relação aos valores para os nanotubos de BN e AlN isolados. Os números referem-se às diferentes camadas ao longo da célula unitária, de acordo com a notação da figura 3.7. ΔQ é a variação relativa da população atômica de Mulliken para cada camada da heterojunção.

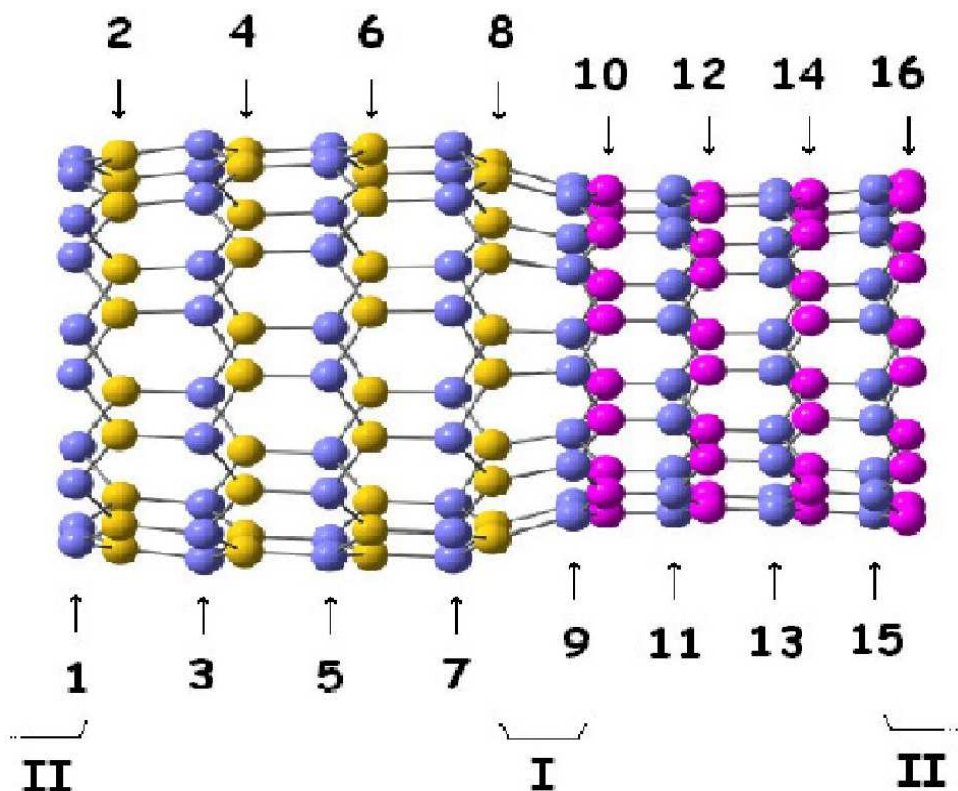


Figura 3.7: Estrutura de equilíbrio do nanotubo AlN/BN (10,0). As esferas azul, magenta e amarela representam, respectivamente, os átomos de N, B e Al. I e II designam as duas diferentes junções ao longo do eixo. Os números indicam as 16 camadas atômicas perpendiculares ao eixo da heterojunção.

As variações líquidas de carga nas camadas de N nas junções I e II têm sinais opostos e quase a mesma magnitude, sendo negativas na junção I e positivas na junção II. Isto leva a um dipolo elétrico resultante de 7×10^{-3} Debye ao longo do eixo da heterojunção do nanotubo BN/AlN, apontando da camada 1 para a camada 9 (veja fig. (3.7)). As cargas líquidas nas seções BN e AlN da heterojunção são de +0.25 e -0.25, respectivamente, concentradas nas camadas de N das junções.

A presença de um dipolo elétrico resultante na célula unitária pode levar, devido às condições periódicas de contorno, a interações dipolo-dipolo entre células vizinhas, o que pode influenciar a distribuição eletrônica na célula unitária e interferir nos resultados. Com o intuito de checar a convergência do valor do dipolo, e também a distribuição eletrônica, com o tamanho da célula unitária, realizamos cálculos da energia total para células unitárias maiores, contendo camadas adicionais da seção do nanotubo de BN (os parâmetros estruturais destas camadas adicionais foram retirados do nanotubo de BN isolado). A distância entre as junções I e II permanece a mesma que na célula unitária original (a seção AlN não sofre mudança), e as mu-

danças possíveis no valor de dipolo são devido às variações na distribuição eletrônica entre as células unitárias. Foram consideradas células unitárias de 200 (120 na seção BN) e 240 (160 na seção BN) átomos. Uma pequena variação de 1×10^{-3} Debye no valor do dipolo é observada quando se vai da célula unitária original com 160 átomos para a célula unitária com 200 átomos. No entanto, nenhuma variação no valor do dipolo é observada quando vai-se da célula unitária de 200 átomos para a de 240 átomos; como resultado temos um dipolo elétrico que converge para 6×10^{-3} Debye. Espera-se que esta influência relativamente pequena do tamanho da célula unitária na distribuição eletrônica não deve alterar significativamente os principais resultados obtidos com uma célula unitária de 160 átomos.

As figuras (3.8) e (3.9) mostram a densidade de estados calculada para os nanotubos BN e AlN, respectivamente. A densidade de estados calculada para a heterojunção de nanotubos BN/AlN é mostrada na figura (3.10).

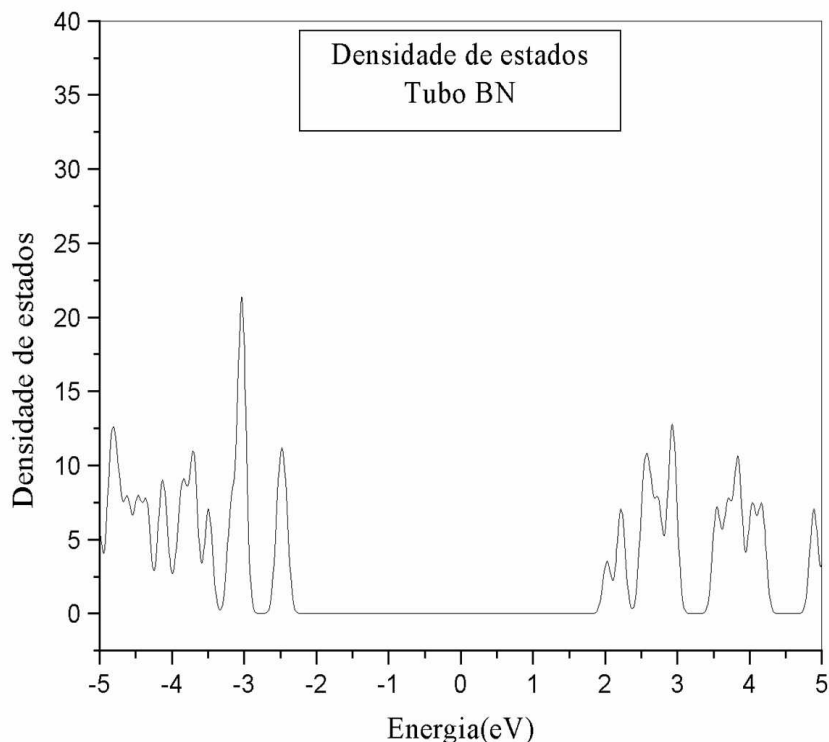


Figura 3.8: Densidade de estados para o tubo de BN isolado. Energia de Fermi localizada em 0 eV. *Gap*: 4.1 eV.

A heterojunção apresenta um *gap* de energia de 2.5 eV, menor que os dos nano-

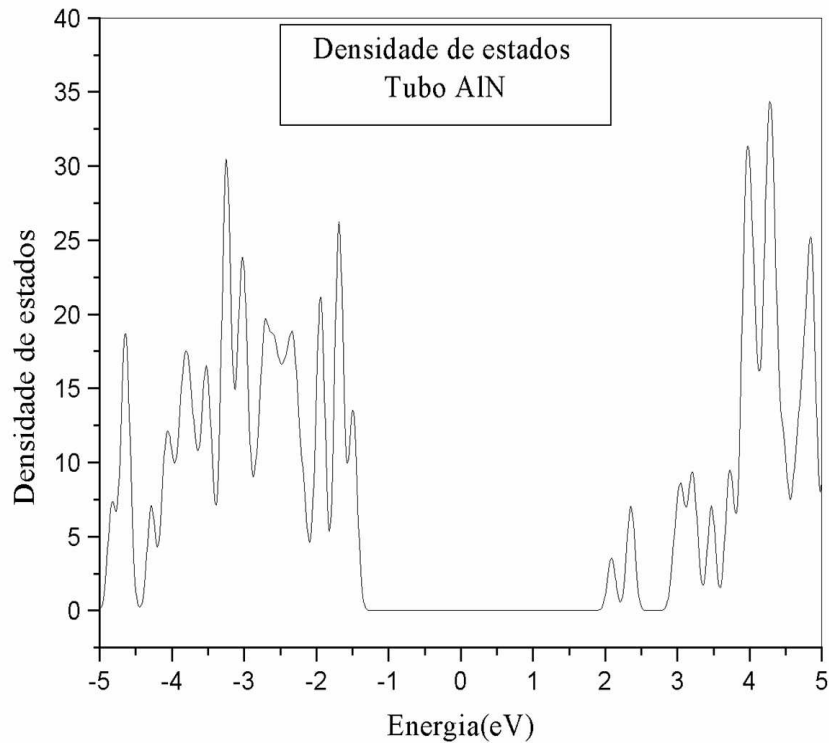


Figura 3.9: Densidade de estados para o tubo de AlN isolado. Energia de Fermi localizada em 0 eV. *Gap*: 3.2 eV.

tubos de BN (4.1 eV) e AlN (3.2 eV) isolados. É conhecido que cálculos de estrutura de bandas com a DFT subestimam os *gap's* de energia de bandas, um fato que é intrínseco a esta teoria e que pode ser corrigido com o uso de abordagens mais elaboradas (BLASE, X. et al, 1994).

A figura 3.12 mostra a estrutura de bandas da heterojunção BN/AlN. As bandas não apresentam dispersão, uma vez que a junção gera um *band-offset* que confina o elétrons e buracos. Assim, confinados, os níveis de elétrons e buracos serão localizados e a banda aparece sem dispersão.

Os estados no topo da faixa de valência da heterojunção estão localizados no nanotubo de BN. Estas afirmações são ilustradas pela densidade de carga, mostrada nas figuras 3.13 e 3.14. A distribuição eletrônica para os níveis no topo da faixa de valência, mostrados na figura 3.13, apresentam uma concentração nos átomos de nitrogênio, com as maiores contribuições aparecendo para as camadas de N próximas à junção I, o que induz a uma maior concentração de elétrons na junção I. Pela

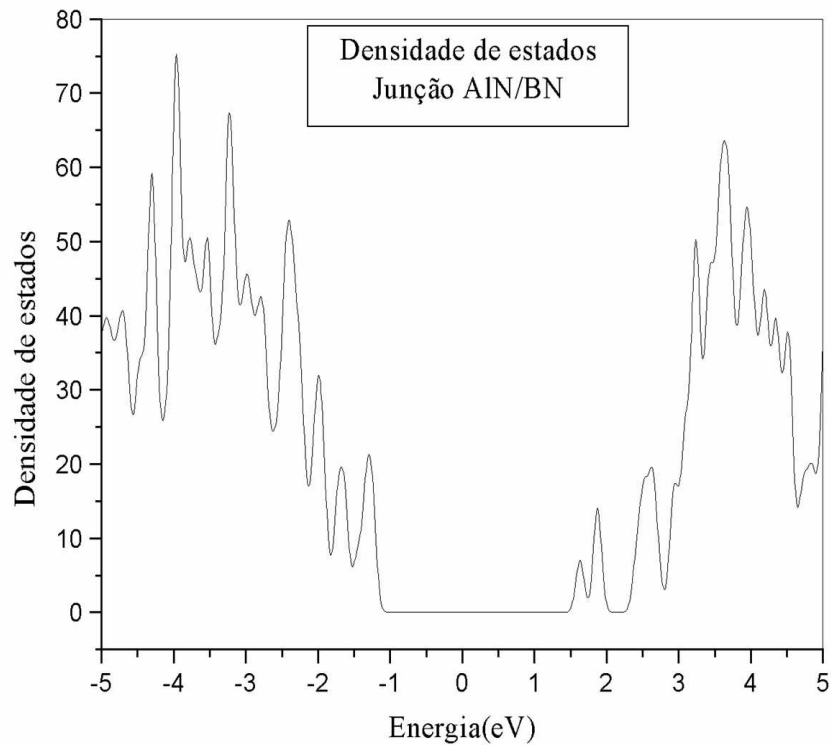


Figura 3.10: Densidade de estados para a heterojunção AlN/BN (10,0). Energia de Fermi localizada em 0 eV. *Gap*: 2.5 eV.

comparação das densidades de estados da heterojunção e do nanotubo de AlN, pode-se ver uma clara similaridade entre o fundo da banda de condução de ambos os sistemas. Realmente, estes estados estão centrados nas camadas internas do nanotubo de AlN da heterojunção, como mostrado na figura 3.14. Estes estados não têm contribuição das camadas nas junções, apresentando maiores contribuições próximo à junção II. Estes níveis mais reativos da heterojunção estão espacialmente separados, e revelam a existência de diferentes canais para ganhar ou perder elétrons quando interagindo quimicamente com agentes externos.

Uma das mais importantes características de uma junção de materiais semicondutores é o *band offset* (VAN DE WALLE, C.G., 2003). Este mede a descontinuidade entre as bandas de valência e de condução dos materiais formadores da junção, ou interface, e caracteriza o comportamento eletrônico e óptico de muitos dispositivos (KROEMER, H., 2001). O *band offset*, E_{off} , da heterojunção BN/AlN foi calculado

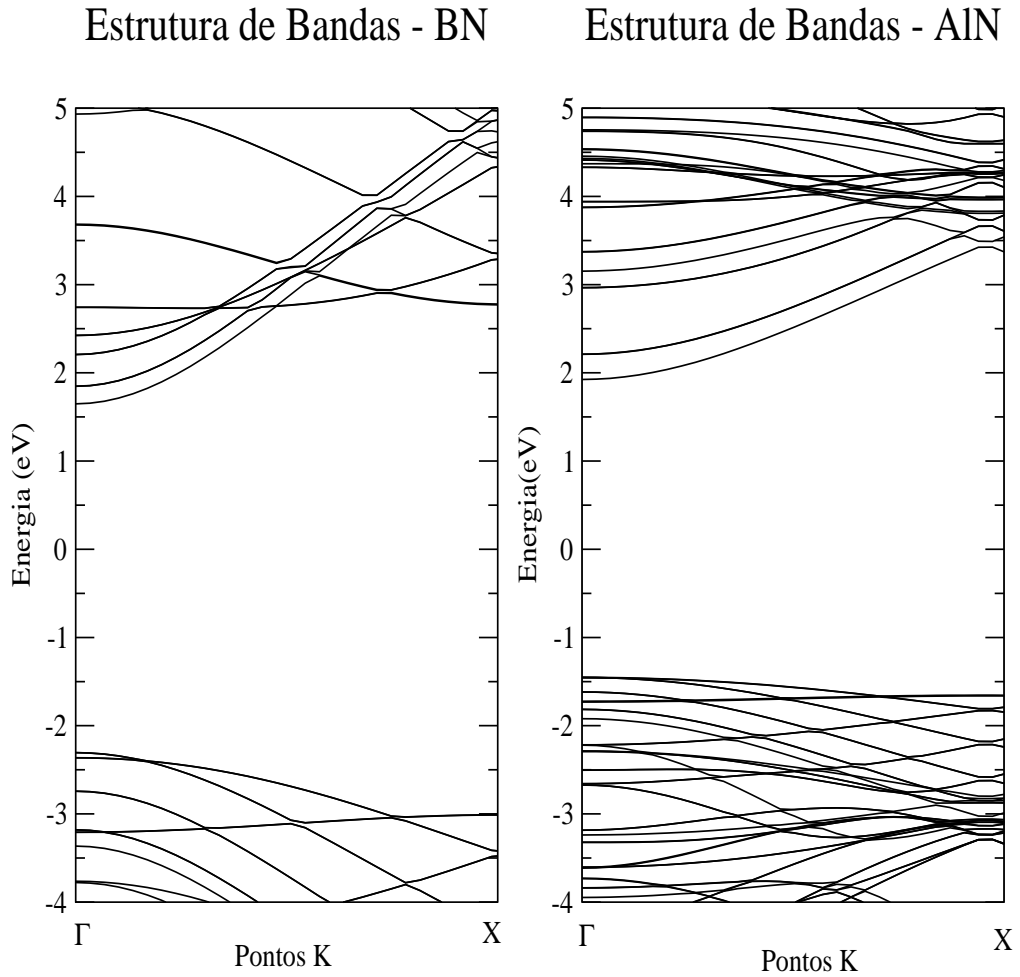


Figura 3.11: Estrutura de bandas dos nanotubos de nitreto de boro e nitreto de alumínio separados.

como (DANDREA, R.G. et al, 1992)

$$E_{off} = [E_v - \bar{V}]_{BN} - [E_v - \bar{V}]_{AlN} + [\bar{V}_{BN} - \bar{V}_{AlN}]_{ID} \quad (3.1)$$

onde o primeiro e o segundo termos representam as posições do topo da banda de valência em relação aos potenciais eletrostáticos médios para os nanotubos de BN e AlN isolados, respectivamente. O terceiro termo é a diferença entre os potenciais eletrostáticos médios dos nanotubos de BN e AlN, tomados longe da junção. Este surge devido ao dipolo elétrico nas junções.

A diferença entre os potenciais eletrostáticos em ambos os lados das junções, terceiro termo na equação (3.1), é mostrado na figura 3.15. Uma descontinuidade de

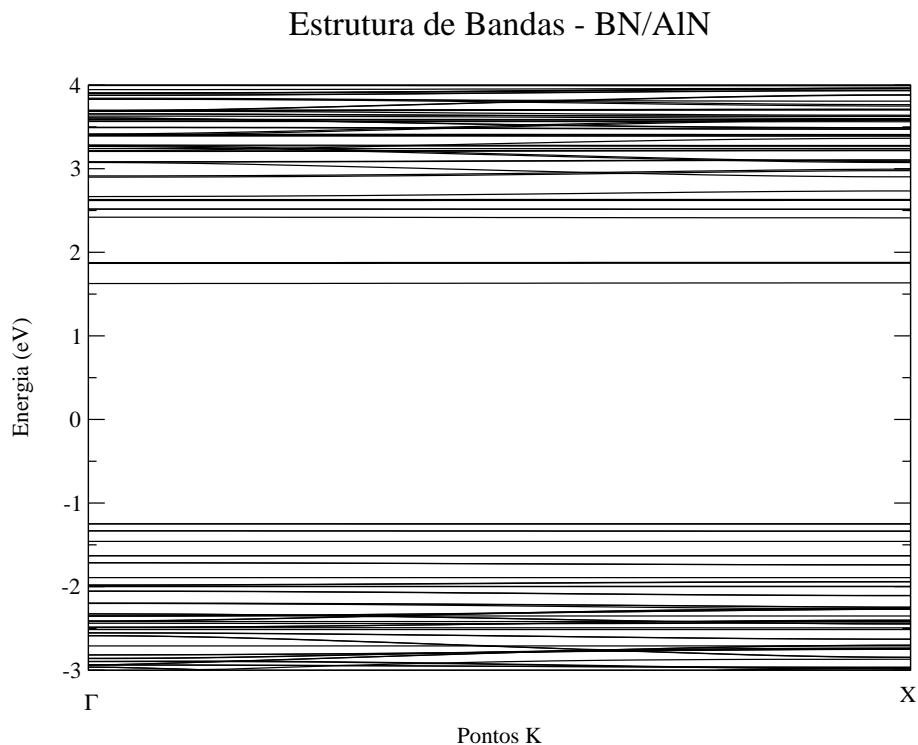


Figura 3.12: Estrutura de bandas da heterojunção dos nanotubos de nitreto de boro e nitreto de alumínio.

0.26 eV é encontrada, sendo que o potencial eletrostático do nanotubo de AlN é mais profundo em energia. O alinhamento das bandas resultante da aplicação da equação (3.1) é mostrado na figura 3.15. Este é característico de uma heterojunção do tipo II, ou *staggered*, como aquela usada em dispositivos de tunelamento ressonante (BROWN, E.R. et al, 1991). O *band offset* calculado para as bandas de valência e condução é 0.77 eV e 1.67 eV, respectivamente.

O sistema resultante, com confinamento periódico da carga ao longo do eixo da heterojunção, pode ser interpretado como a representação de uma matriz de pontos quânticos alinhados em uma dimensão.

A energia de formação da heterojunção BN/AlN foi calculada tomando-se a diferença entre as energias totais da heterojunção e dos tubos de BN e AlN isolados, de acordo com a seguinte equação:

$$E_{formacao} = E_{juncao} - (E_{BN} + E_{AlN}) + \Delta_{BSSE} \quad (3.2)$$

onde o termo Δ_{BSSE} é adicionado à equação para corrigir o erro de superposição da base (*basis set superposition error*) (BOYS, S. et al, 1970).

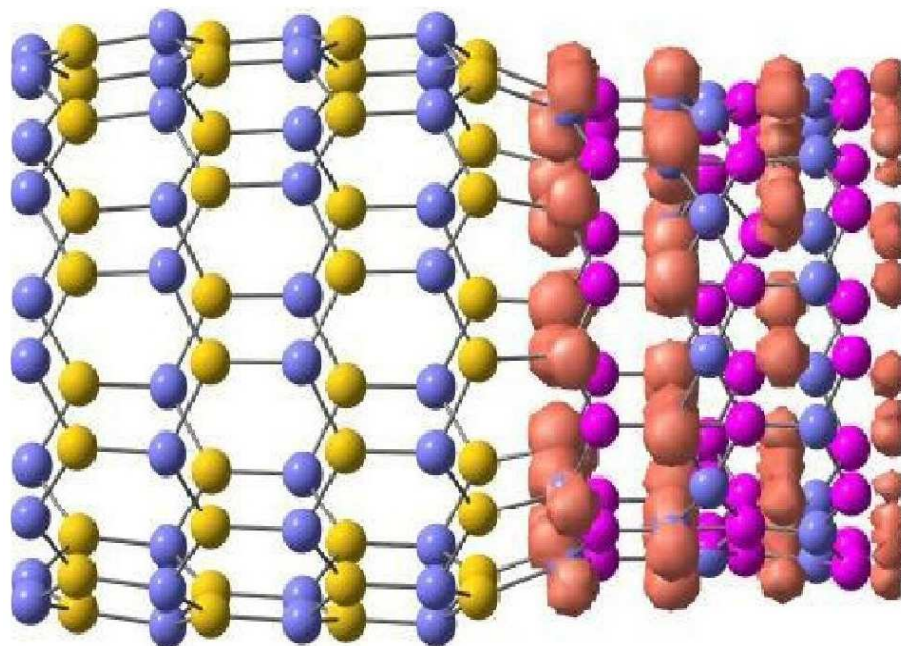


Figura 3.13: Densidade de carga para os estados do topo da banda de valência. As esferas azul, magenta e amarela representam, respectivamente os átomos de N, B e Al.

O processo de formação da heterojunção é endotérmico, com um custo energético de 0.54 eV por ligação na junção. É importante que se compare este valor com a energia de formação de heterojunções similares compostas por nanotubos de BN e C, nas quais a energia de formação é de 0.4 eV por ligação (BLASE, X. et al, 1997). A inclusão da correção Δ_{BSSE} é muito importante, uma vez que contribui com 43% (0.23 eV) para a energia de formação calculada.

A partir deste trabalho publicamos um artigo científico (THESING, L.A. et al, 2006).

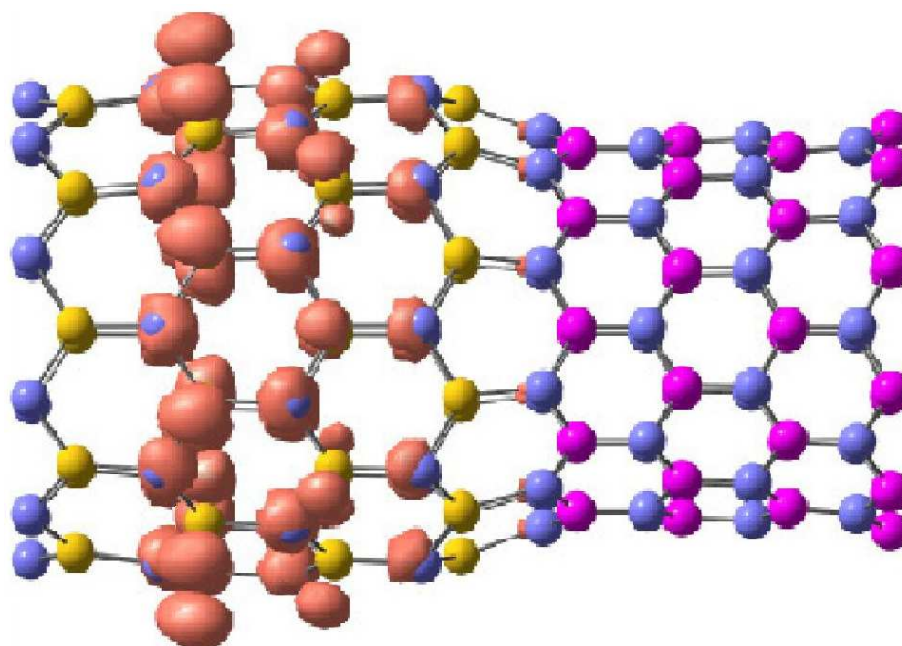


Figura 3.14: Densidade de carga para os estados do fundo da banda de condução. As esferas azul, magenta e amarela representam, respectivamente os átomos de N, B e Al.

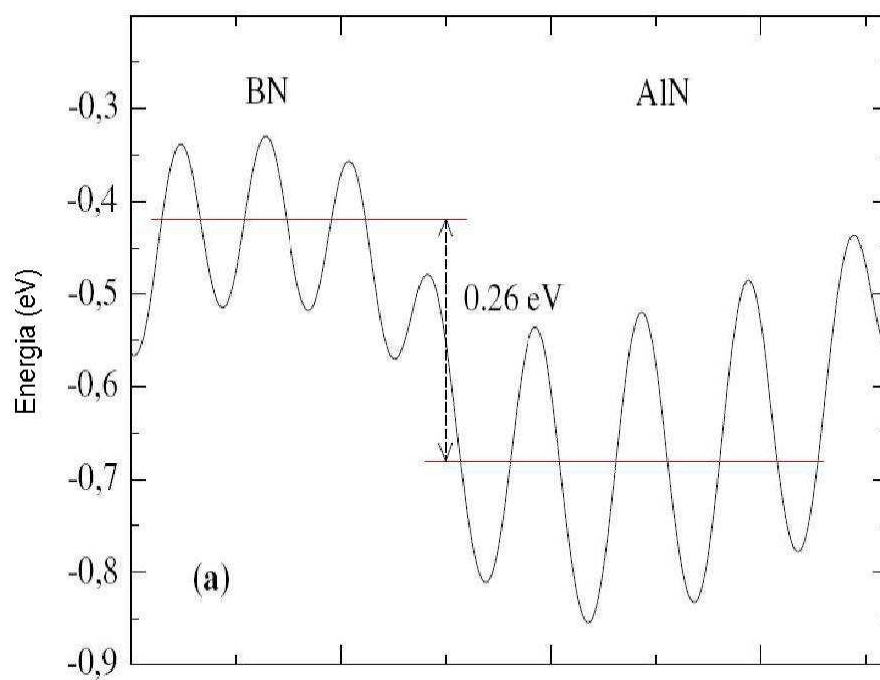


Figura 3.15: Descontinuidade do potencial eletrostático médio calculada na interface entre os nanotubos de BN e AlN (10,0).

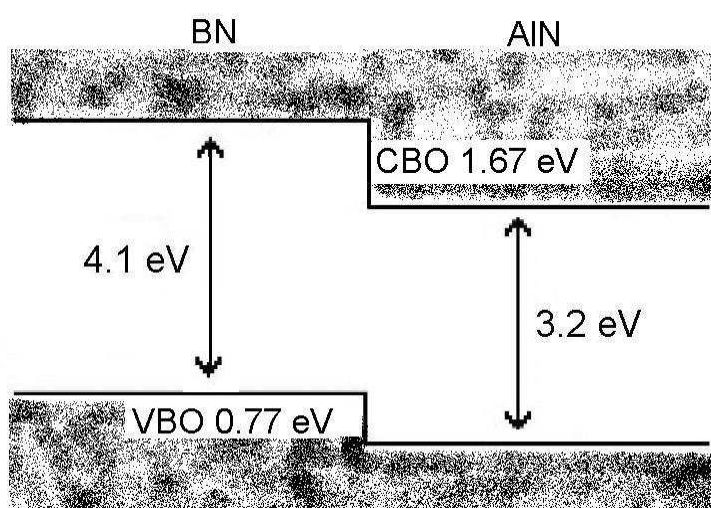


Figura 3.16: Ilustração esquemática do *band offset* da heterojunção BN/AlN (10,0). O *band offset* da valência (VBO) e da condução (CBO) estão indicados.

Capítulo 4

CONCLUSÕES

A nanotecnologia tem avançado muito nos últimos anos e promete ser a revolução tecnológica do futuro. Tem sido divulgada pelas indústrias e pelos governos como a próxima revolução industrial, a maior e a mais rápida. Investimentos neste setor aumentam a cada ano. Novos produtos de grande interesse comercial baseados nesta nova tecnologia começam a surgir. A descoberta destes nanomateriais permite aplicações nos mais variados setores, como dispositivos eletrônicos, medicina, indústria têxtil, cosméticos, biomateriais etc.

Materiais produzidos em escala nanométrica colocam em evidência propriedades físico-químicas, mecânicas, óticas e eletrônicas que são peculiares às nanoestruturas. Uma das vantagens dos nanomateriais é a sua maior área superficial, proporcionalmente ao volume. A maior quantidade de átomos ou sítios ativos na superfície proporcionada pelos materiais nanométricos intensifica a atividade de catálise ou de adsorção.

Desde a descoberta dos nanotubos de carbono, um considerável esforço tem sido feito para descobrir-se outros nanomateriais, tais como os nanotubos. Os nitretos do grupo III da tabela periódica têm chamado a atenção dos pesquisadores. Dentre estes nitretos estão os nitretos de boro e de alumínio. Nanotubos destes materiais foram obtidos experimentalmente por diversas técnicas.

Os nanotubos de nitreto de boro (BN) são semicondutores de *gap* elevado, cerca de 5.5 eV, independente do diâmetro e quiralidade; apresentam baixa reatividade química, alta condutividade térmica e transparência óptica. Já os nanotubos de nitreto de alumínio (AlN) são semicondutores de *gap* entre 2.84 eV e 3.95 eV, sendo

pouco reativos. Os do tipo *zig-zag* são de *gap* direto, enquanto que os do tipo *arm-chair* são de *gap* indireto.

Neste trabalho, investigamos a possibilidade da existência de uma junção dos nanotubos de BN e AlN, formando uma heterojunção de nanotubos, uma vez que heterojunções de materiais têm aplicações importantes na eletrônica.

Realizamos cálculos de primeiros princípios com a teoria do funcional da densidade (DFT) para estudar a heterojunção dos nanotubos BN/AlN (10,0). Ao longo do eixo da heterojunção aparecem dois tipos de junções. Os rearranjos estruturais são restritos principalmente às camadas imediatas às junções, e uma concentração de cargas de sinais opostos surge nas duas junções, resultando em um dipolo elétrico de 6×10^{-3} Debye ao longo do eixo da heterojunção. Os estados do topo da banda de valência estão localizados no nanotubo de BN da heterojunção, enquanto que os estados do fundo da banda de condução estão centrados sobre os átomos do meio da seção AlN.

As bandas não apresentam dispersão, uma vez que a junção gera um *band-offset* que confina os elétrons e buracos. Assim, confinados, os níveis de energia de elétrons e buracos serão localizados e a banda aparece sem dispersão.

O alinhamento das bandas na heterojunção é do tipo I, *staggered*. Dessa forma a heterojunção pode ser vista como uma rede unidimensional de pontos quânticos, com concentração de elétrons (buracos) no nanotubo de AlN (BN) da heterojunção.

Nossos resultados mostram que apesar da grande diferença entre os diâmetros dos nanotubos de BN e AlN a energia de formação é de 0.54 eV por ligação química na junção, o que é levemente maior do que a calculada teoricamente para estruturas semelhantes compostas de nanotubos de BN e C.

Este trabalho é teórico e a heterojunção aqui proposta não existe de fato, existindo porém, isoladamente, os nanotubos que a compõem. Nosso propósito é, então, revelar as propriedades deste nanomaterial hipotético e assim estimular pesquisas que pretendam obtê-lo experimentalmente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASHCROFT, N.W.; Phys. Lett., 23, 48 (1966).
- BAIERLE, R.; PIQUINI, P.; SCHMIDT, T.M.; FAZZIO, A. *J. Phys. Chem B*, 110(42) (2006).
- BALASUBRAMANIAN, C.; BELLUCCI, S.; CASTRUCCI, P.; DE CRESCENZI M.; BHORASKAR, S.V. *Chem. Phys. Lett.* **383**, 188 (2004).
- BLASE, X.; CHARLIER, J.-C.; DE VITA, A.; CAR, R.; *Appl. Phys. Lett.* **70**, 197 (1997)
- BLASE, X.; RUBIO, A.; LOUIE, S.G.; COHEN, M. L.; *Europhys. Lett.* **28**, 335 (1994).
- BOYLESTAD, R.; NASHELSKY, L.; *Dispositivos Eletrônicos e Teoria de Circuitos*, 5 ed., Edit.Prentice-Hall do Brasil, Rio de Janeiro (1994).
- BOYS, S.; BERNARDI, F.; *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970)
- BROWN, E. R.; SODERSTROM, J.R.; PARKER, C. D.; MAHONEY, L. J.; MOLVAR, K. M.; MCGILL, T. C. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2291 (1991).
- CHEN, X.; WANG, X.; LIU, J.; WANG, Z.; e Y. QIAN *Appl. Phys.A* **81**, 1305 (2005).
- CHIQUITO, A.J., FRANCESCO Jr L., *Rev. Bras. de Ens. de Física.* **26**(4), 315 (2004).
- DANDREA, R. G.; DUKE, C. B.; ZUNGER, A. *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1744 (1992)
- DIMITRIJEV, S.; *Understanding Semiconductor Devices*, Oxford University Press, USA (2000).
- DRESSELHAUS, S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P.C.; *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, London: Academic Press (1996)
- GOLBERG, D.; BANDO, Y.; HAN, W.; KURASHIMA, K.; SATO, T. *Chem. Phys. Lett.* **308**, 337 (1999).
- H.; KROEMER. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 783 (2001).
- HAMANN, D.R.; SCHLÜTER M.; Chiang, C. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- HAMILTON E.J.M.; DOLAN, S.E.C.; MANN, M.; COLIJN, H.O. MCDONALD,

- C.A. SHORE, S.G.; *Science* **260**, 659 (1993).
- HAMILTON, E.J.M.; DOLAN, S.E.; C.M. MANN; COLIJN, H.O. e SHORE, S.G.. **7**, 111 (1995).
- HARRISON, W. A. Pseudopotential in the Theory of Metals *W. A. Benjamin*, N.York (1966).
- HOHENBERG, P.; KOHN. W. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- HOU, S.; ZHANG, J.; SHEN, Z.; ZHAO, X.; XUE, Z. *Physica E* **27**, 45 (2005)
- IJIMA, S. *Nature* **354**, 56 (1991). JHI, S-H.; KWON, Y-K.; *Phys. Rev. B* **69**, 245407 (2004)
- KANG, J. W.; HWANG, H. J. *Comput. Mater. Sci.* **31**, 237 (2004)
- KOHN, W.; SHAM. L.J. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- KOVALCHENKO, M.S.; DUBOVIK, T.V.; ROGOZINSKAYA, A.A.; KRUSHINSKAYA, L.A.; PANASHENKO, V.M.; ZYATKEVICH, N.S. *Powder Metall. Metal Ceram.* **43**, 443 (2004)
- KROEMER, H. *Reviews of Modern Physics* **73**, 783 (2001).
- LAU, K.T.; HUI, D.; *Composites: Part B* **33** 263-277 (2003)
- LEE, C. H.; YANG, T. S.; HSU, C. M.; CHENG, C. L.; WANG, M. S.; *Thin Solid Films* **420**, 139 (2002)
- LOISEAU, A.; WILLAIME, F.; DEMONCY, N.; HUG, G.; PASCARD, H. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4737 (1996).
- LOISEAU, A.; WILLAIME, F.; DEMONCY, N.; HUG, G.; H. PASCARD. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4737 (1996).
- MANN, G. B.; *ABC dos Transistores*, **5 ed.** Antennaa Empresa Jornalística, Rio de Janeiro (1875).
- MINTMERE, J.W.; WHITE, C.T. *Carbon* **33**, 893-902 (1995)
- MONSKHORST, H.J.; PACK, J.D.; *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- N.; TROUULIER, J. L.; MARTINS. *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- N.G.; CHOPRA, R.J.; LUYKEN, K.; CHERREY, V.H.; CRESPI, M. L.; COHEN, S. G. LOUIE, A. *Zettl. Science* **269**, 966 (1995).
- NORTH, S. M. Tese: Electronic Structure of GaSb/GaAs and Si/Ge Quantum Dots, Univ. Newcastle (2001).
- PERDEW, J. P.; BURKE, E.; ERNZERHOF, M.; *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865

(2003).

PHILLIPS, J.C.; KLEINMAN, L. *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959). REZENDE, S. M.; *Materiais e Dispositivos Eletrônicos 2.ed*, Editora Livraria da Física, São Paulo (2004).

SANKEY, O.F.; NIKLEWSKI, D.J.; *Phys. Rev. B* **40**, 3979 (1989).

SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J.; GARCIA, A.; JUNQUEIRA, J.; ORDEJÓN, P.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; *Phys.: Condens. Matter.* **14**, 2745 (2002).

THESING, L. A.; PIQUINI, P.; KAR, T.; *Nanotechnology* **17**, 1637 (2006)

TYAGI, M.S.; *Introduction to Semiconductor Materials and Devices*. John Wiley e Sons, USA (1991).

VAN DE WALLE, C. G. *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, S182 (2003).

VAN DE WALLE, C. G. *J. Vac. Sci. Technol. A* **25**, 5182 (2003). XIANG, H. J.; YANG, J. L.; HOU, J. G.; ZHU, Q. S.; *Phys. Rev. B* **68**, 035427 (2003)

YIN, L.-W.; BANDO, Y.; ZHU, Y.-C.; GOLBERG, D.; M.-S.; *Li. Adv. Mater.* **16**, 929 (2004)

ZHANG, D.; ZHANG, R.Q. *Chem. Phys. Lett.* **371**, 426 (2003).

ZHANG, M.; SU, Z.-M.; YAN, L.-K.; QIU, Y.-Q.; CHEN, G.-H.; WANG, R.-R.. *Chem. Phys. Lett.* **408**, 145 (2005).

ZHAO, M.; XIA, Y.; TAN, Z.; LIU, X.; LI, F.; HUANG, B.; JI Y.; MEI, L. *Chem. Phys. Lett.* **389**, 160 (2004).

ZHAO, M.; XIA, Y.; ZHANG, D.; MEI, L. *Phys. Rev. B* **68**, 235415 (2003).

ZHENG, J. C.; WANG, H.-Q.; HUAN, C. H.; WEE, A. T. S.; *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 5295 (2001).

ZHENG, J.-C.; WANG, H.-Q.; HUAN, C. H. A.; WEE, A. T. S. *J. Phys.: Condens. Matter.* **13**, 5295 (2001)

ZHI, C.; BANDO, Y.Y.; TAN, Y.C.; GOLBERG, D. *Solid. State Commun.* **135**, 67 (2005)

ZHUKOVSKII, Y.F.; POPOV, A. L.; BALASUBRAMANIAN, C.; BELLUCCI, S. *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, S2045-S2054 (2006)

ZOPE, R. R.; DUNLAP, B. I.; *Phys. Rev. B* **72**, 045439 (2005).