

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

UM ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DE DEFEITOS DE DIFERENTE
NATUREZA NAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS USANDO
O MÉTODO DAS ONDAS CILINDRICAS LINEARIZADAS AUMENTADAS

FERNANDO ANTÔNIO PINHEIRO GOMES

TD: 12/2014

UFPA / ITEC / PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

FERNANDO ANTÔNIO PINHEIRO GOMES

UM ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DE DEFEITOS DE DIFERENTE
NATUREZA NAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS USANDO
O MÉTODO DAS ONDAS CILINDRICAS LINEARIZADAS AUMENTADAS

TD: 12/2014

UFPA / ITEC / PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

FERNANDO ANTÔNIO PINHEIRO GOMES

UM ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DE DEFEITOS DE DIFERENTE
NATUREZA NAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS USANDO
O MÉTODO DAS ONDAS CILINDRICAS LINEARIZADAS AUMENTADAS

Tese de Doutorado submetida à
Banca Examinadora do Programa
de Pós-Graduação em Engenharia
Elétrica da UFPA para a obtenção
do Grau de Doutor em
Engenharia Elétrica na área de
Telecomunicações

UFPA / ITEC / PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil
2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Gomes, Fernando Antonio Pinheiro, 1960-

Um estudo sobre a influência de defeitos de diferente natureza nas propriedades eletrônicas de nano tubos usando o método das ondas cilíndricas linearizadas aumentadas / Fernando Antonio Pinheiro Gomes. - 2014.

Orientador: Victor Alexandrovich Dmitriev;

Coorientador: Evaldo Gonçalves Pelaes.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Belém, 2014.

1. Nanotecnologia - materiais. 2. Materiais nanoestruturados. 3. Carbono. 4. Nanotubos. I. Título.

CDD 22. ed. 620.5

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

UM ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DE DEFEITOS DE DIFERENTE NATUREZA NAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS USANDO O MÉTODO DAS ONDAS CILINDRICAS LINEARIZADAS AUMENTADAS

AUTOR: FERNANDO ANTÔNIO PINHEIRO GOMES

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA À AVALIAÇÃO DA BANCA EXAMINADORA APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ E JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA ELÉTRICA NA ÁREA DE TELECOMUNICAÇÕES.

APROVADA EM ____/____/____

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Victor Alexandrovich Dmitriev
(ORIENTADOR – UFPA)

Prof. Dr. Adaildo Gomes D`Assunção
(MEMBRO – UFRN)

Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra
(MEMBRO – UFCE)

Prof.^a. Dra. Angela Burlamarqui Klautau
(MEMBRO – UFPA)

Prof. Dr. Karlo Queiroz da Costa
(MEMBRO – UFPA)

Prof. Dr. Rodrigo Melo e Silva de Oliveira
(MEMBRO – UFPA)

VISTO:

Prof. Dr. Evaldo Goncalves Pelaes
(COORDENADOR DO PPGEE/ITEC/UFPA)

UFPA / ITEC / PPGEE

AGRADECIMENTOS

À UFPA (Universidade Federal do Pará), referência em ensino, pesquisa e extensão no Brasil.

Ao Grupo de Nanofotônica e Nanoeletrônica da UFPA, por fornecer a infraestrutura necessária ao bom andamento das minhas atividades de pesquisa.

Aos professores e funcionários da FEE (Faculdade de Engenharia Elétrica) e do PPGEE (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica), por terem colaborado decisivamente na minha formação intelectual.

Aos amigos pelos incentivos e ouvidos sempre atentos.

Especial agradecimento a minha família, sem os quais este trabalho não existiria.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma com este trabalho.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1 – MATERIAIS DE FIBRAS DE CARBONO	3
1.1 – Uma breve história.....	3
1.2 – Formas alotrópicas do carbono	4
1.2.1 – Configuração eletrônica do carbono	4
1.2.2 – Hibridização sp^2 do carbono	5
1.2.3 – Formas alotrópicas do carbono	7
1.2.3.1 – Diamante.....	7
1.2.3.2 – Grafite	8
1.2.3.3 – Carbinos	8
1.2.3.4 – Fullerenos.....	9
1.2.3.5 – Nanotubos de carbono e nitreto de boro	10
CAPÍTULO 2 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS NANOTUBOS	11
2.1 – Grafeno	11
2.1.1 – Rede direta	11
2.1.2 – Rede recíproca	12
2.2 – Nanotubos de carbono de paredes simples - SWCNT	14
2.2.1 – Vetor quiral C_h	15
2.2.2 – Ângulo quiral θ	17
2.2.3 – Vetor de translação T	17
2.2.4 – Diâmetro do CNT d_t	18
2.2.5 – Célula unitária do CNT.....	19
2.2.6 – Vetor de simetria R	19
2.2.7 – Tabela resumo.....	20
2.2.8 – Zona de Brillouin	20
2.3 – Nanotubos de nitreto de boro de paredes simples - SWBNNT	24
CAPÍTULO 3 – ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS NANOTUBOS DE CARBONO E NITRETO DE BORO DE PAREDE SIMPLES	26
3.1 – Estrutura de banda de energia para os nanotubos de carbono	26
3.1.1 – Estrutura de banda para SWCNT do tipo quiral	26

3.1.2 – Estrutura de banda para SWCNT do tipo <i>armchair</i>	28
3.1.3 – Estrutura de banda para SWCNT do tipo <i>zig-zag</i>	31
3.2 – Densidade de estados para os SWCNTs.....	32
3.2.1 – Densidade de estados dos SWCNTs <i>zig-zag</i>	33
3.2.2 – Densidade de estados dos SWCNTs <i>armchair</i>	38
3.2.3 – Densidade de estados para SWCNTs quirais.....	41
3.2.4 – Velocidade de grupo	42
3.3 – Estrutura de banda de energia para os nanotubos de nitreto de boro.....	43
CAPÍTULO 4 – ESTADO DA ARTE NO PROJETO DE NANO DISPOSITIVOS	
ELETRÔNICOS BASEADOS EM SWCNT.....	45
4.1 – Os SWCNTs como elementos de interligação.....	45
4.2 – Nanodiodos com SWCNTs.....	49
4.3 – Nanotransistores com SWCNTs.....	58
4.3.1 – Principais diferenças entre 2D MOSFET e 1D CNTFET	62
CAPÍTULO 5 – O MÉTODO DAS ONDAS CILÍNDRICAS LINEARIZADAS	
AUMENTADAS - LACW	64
5.1 – Potencial <i>muffin-tin</i> cilíndrico	65
5.2 – Potencial de Coulomb e de troca	66
5.3 – Solução da equação de Schrödinger para a região Ω	67
5.3.1 – Solução da equação de Schrödinger para a região - Ω_{II}	67
5.3.2 – Solução da equação de Schrödinger para as esferas de MT - $\Omega_{I\alpha}$..	72
5.3.3 – Funções de base na fronteira das esferas de MT	73
5.3.4 – As integrais de sobreposição	80
5.3.5 – Elementos da matriz hamiltoniana.....	84
5.4 – Carga parcial	90
CAPÍTULO 6 – RESULTADOS OBTIDOS I.....	94
6.1 – CNT (5,5) de validação.....	94
6.2 – Cálculo de algumas estruturas simples sem defeito pelos métodos LCAO e	
LACW	96
6.2.1 – CNTs <i>armchair</i> com quiralidade (10,10) e (11,11) sem defeito	96
6.2.2 – CNT's <i>zig-zag</i> com quiralidade (10,0) e (11,0) sem defeito	98

6.3 – Calculo das características de dispersões e DOS para alguns CNT's com a inserção de átomos de impureza usando o método LACW	101
6.3.1 – SWCNT (9,9).....	101
6.3.2 – SWCNTs (10,0) e (11,0).....	103
6.4 – Nanotubos de nitreto de boro - SWBNNT	112
CAPÍTULO 7 – RESULTADOS OBTIDOS II	122
7.1 – Modelo de simulação	123
7.2 – Resultados e discussão.....	124
CONCLUSÃO.....	128
SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....	130
APÊNDICE A – MÉTODO <i>TIGHT-BINDING</i>	131
TRABALHOS PUBLICADOS	139
BIBLIOGRAFIA	140

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Representação esquemática dos orbitais atômicos no átomo de carbono.....	5
Figura 1.2 – Representação esquemática do grafeno	6
Figura 1.3 – Representação esquemática do orbital híbrido sp^2 do carbono.....	7
Figura 1.4 – Estrutura cristalina do diamante.....	8
Figura 1.5 – Estrutura cristalina do grafite	9
Figura 1.6 – Estrutura cristalina do fulereno C60	9
Figura 1.7 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de um arranjo de nanotubos de carbono	10
Figura 2.1 – Estrutura cristalina do grafeno	12
Figura 2.2 – Rede recíproca do grafeno	13
Figura 2.3 – (a) Exemplo de um SWCNT ideal e (b) MWCNT de três paredes.....	14
Figura 2.4 – Representação geométrica de SWCNT.....	15
Figura 2.5 – Exemplos de nanotubos de carbono.....	16
Figura 2.6 – Exemplo de construção de um nanotubo de carbono a partir de uma folha de grafeno	16
Figura 2.7 – Zona de <i>Brillouin</i> para CNT (3,3) sobreposto à rede recíproca do grafeno	23
Figura 2.8 – Zona de <i>Brillouin</i> para (a) um CNT (10,0) e (b) um CNT (4,1).....	24
Figura 3.1 – Estrutura de banda de energia para SWCNT (a) (10,4) e (b) (10,5).....	28
Figura 3.2 – Estrutura de banda de energia para SWCNT (8,8).....	29
Figura 3.3 – Comparação entre as dispersões por aproximação linear e <i>tight-binding</i> para um CNT (8,8)	30
Figura 3.4 – Estrutura de banda para (a) SWCNT (12,0) e (b) SWCNT (13,0).....	32
Figura 3.5 – Estrutura de banda de um SWCNT (13,0)	34
Figura 3.6 – DOS para SWCNT <i>zig-zag</i> do tipo (a) metálico e (b) semicondutor.....	37
Figura 3.7 – DOS para SWCNT do tipo <i>armchair</i>	41
Figura 3.8 – Estrutura de banda de energia e DOS para SWBNNT (8,8).....	44
Figura 4.1 – Modelo linha de transmissão com elementos distribuídos de um CNT metálico como elemento de interconexão	47
Figura 4.2 – Condutividade para SWCNT e MWCNT em função do comprimento L...50	50
Figura 4.3 – Exemplo de obtenção de junções metal-semicondutor com CNT	50
Figura 4.4 – Exemplo de imagem de junção obtida através de um microscópio de força atômica	51
Figura 4.5 – Característica corrente-tensão sobre a junção metal-semicondutor da Figura 4.2a	52

Figura 4.6 – (a) Representação esquemática do diodo <i>Schottky</i> e (b) Imagem típica obtida através de um microscópio de força atômica.....	54
Figura 4.7 – Características de corrente-tensão contínua de quatro diodos <i>Schottky</i>	54
Figura 4.8 – Características de corrente-tensão contínua de um diodo <i>Schottky</i> com múltiplos CNT's	55
Figura 4.9 – Curvas características de corrente-tensão contínua de um diodo <i>Schottky</i> simétrico para três metais diferentes como contato.....	57
Figura 4.10 – Imagem de um FET com CNT obtida através de um microscópio de força atômica	58
Figura 4.11 – Representação esquemática de um FET com CNT com porta superior....	59
Figura 4.12 – Características elétricas de saída de um FET com NTC com fonte, dreno e porta de titânio, em temperatura ambiente e com porta superior	60
Figura 4.13 – Configurações geométricas mais usadas na implementação do CNTFET	60
Figura 5.1 – CNT (5,5) em um poço de potencial cujas superfícies são cilíndricas	67
Figura 5.2 – Localização do ponto Q , na superfície da esfera α de MT, usando os sistemas de coordenadas cilíndricos e esféricos	74
Figura 5.3 – Ilustração do teorema da adição para funções cilíndricas.....	75
Figura 6.1 – CNT (5,5) sem defeito. (a) Estrutura transversal e (b) Longitudinal	94
Figura 6.2 – CNT (5,5) sem defeito. (a) Curva de dispersão e DOS da referência (D`YACHKOV, 2006) e (b) Mesmas curvas de (a) reproduzida pelo método LACW ..	95
Figura 6.3 – Comparação das curvas de dispersões para o CNT (10,10).....	96
Figura 6.4 – Comparação das curvas de dispersões para o CNT (11,11).....	97
Figura 6.5 – Comparação das curvas de dispersões para o CNT (10,0).....	99
Figura 6.6 – Comparação das curvas de dispersões para o CNT (11,0).....	100
Figura 6.7 – CNT (9,9).....	103
Figura 6.8 – CNT (10,0).....	107
Figura 6.9 – CNT (11,0).....	111
Figura 6.10 – SWBNNT (4,4)	116
Figura 6.11 – SWBNNT (8,8)	120
Figura 7.1 – Supercélula representativa do SWBNNT desenrolado com 30 átomos de boro e 30 átomos de nitrogênio	123
Figura 7.2 – Supercélula desenrolada (5,5) com três células unitárias.....	123
Figura 7.3 – Configs 1 e 2	125
Figura 7.4 – Configs 3 e 4	126
Figura 7.5 – Configs 5, 6, 25 e 26	126

Figura 7.4 – Configs 7, 8, 27 e 28127

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Parâmetros e equações associadas para os nanotubos de carbono	20
Tabela 2.2 – Resumo dos parâmetros e equações associadas para o vetor de onda K da primeira zona de <i>Brillouin</i> de um SWCNT	25
Tabela 4.1 – Os quatro tipos de transporte em um CNFET	62
Tabela 4.2 – Diferença entre 2D FET e 1D FET.....	63
Tabela 6.1 – Parâmetros da célula unitária do CNT(10,10)	97
Tabela 6.2 – Parâmetros da célula unitária do CNT(11,11)	98
Tabela 6.3 – Parâmetros da célula unitária do CNT(10,0)	99
Tabela 6.4 – Parâmetros da célula unitária do CNT(11,0)	100
Tabela 6.5 – Parâmetros da célula unitária do SWBNNT(4,4)	116
Tabela 6.6 – Parâmetros da célula unitária do SWBNNT(8,8)	120
Tabela 7.1 – Parâmetros da célula unitária do SWBNNT (8,8)	124

LISTA DAS PRINCIPAIS SIGLAS E SÍMBOLOS

<i>CVD</i> – Deposição catalítica química por vapor	4
1 <i>D</i> – Uma dimensão	11
<i>s</i> – Orbital atômico <i>s</i>	4
<i>p</i> – Orbital atômico <i>p</i>	4
<i>sp</i> – Hibridização do tipo <i>sp</i>	4
<i>sp</i> ² – Hibridização do tipo <i>sp</i> ²	4
<i>sp</i> ³ – Hibridização do tipo <i>sp</i> ³	4
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry	7
<i>BN</i> – Nitreto de boro. Composto químico binário	10
2 <i>D</i> – Duas dimensões	11
<i>a</i> _{<i>c-c</i>} – Representa o comprimento da ligação entre átomos de carbonos vizinhos mais próximos	12
<i>a</i> – Módulo dos vetores unitários primitivos <i>a</i> ₁ e <i>a</i> ₂	12
<i>a</i> ₁ e <i>a</i> ₂ – Vetores unitários primitivos	12
<i>R</i> ₁ , <i>R</i> ₂ e <i>R</i> ₃ – O módulo desses vetores representam a separação entre os átomos do tipo A e B , na folha de grafeno	12
<i>b</i> ₁ e <i>b</i> ₂ – Vetores da rede recíproca	12
<i>k</i> – Módulo do vetor de onda	13
SWCNT – Nanotubos de carbono de paredes simples	14
MWCNT – Nanotubos de carbono de paredes múltiplas	14
<i>C</i> _{<i>h</i>} – Vetor quiral	15
<i>T</i> – Vetor translação	15
CNT – Nanotubo de carbono	17
<i>θ</i> – Representa o ângulo quiral	17
<i>d</i> _{<i>t</i>} – Diâmetro do nanotubo de carbono	18
<i>R</i> – Vetor de simetria	19
<i>ψ</i> – Ângulo de rotação	19
<i>K</i> – Vetor de onda	23
<i>K</i> _{<i>a</i>} – Vetor da rede recíproca ao longo do eixo do nanotubo de carbono	21
<i>K</i> _{<i>c</i>} – Vetor da rede recíproca ao longo da circunferência do nanotubo de carbono	21
<i>q</i> – Representa os valores permitidos que o vetor de onda pode assumir ao longo da circunferência do nanotubo de carbono	22
SWBNNT – Nanotubos de nitreto de boro de paredes simples	24

$E(\mathbf{K})$ – Representa a estrutura de banda de energia.....	26
E_F – Representa a energia de Fermi	28
E_g – Banda de energia proibida ou <i>band gap</i>	28
DOS – Densidade de estados.....	32
$g(E)$ – Representa a densidade de estados por unidade de comprimento na energia E..	33
C_b – Representa a menor energia na banda de condução	34
C_t – Representa a mais alta energia na banda de condução	34
V_b – Representa a menor energia na banda de valência	34
V_t – Representa a mais alta energia na banda de valência.....	34
E_{vh1} e E_{vh2} – Representam as singularidade de <i>van Hove</i>	35
j_1 – É um índice que representa a primeira sub-banda.....	35
E_x – Representa a energia nos limites da primeira zona de <i>Brillouin</i>	36
$v(E, j)$ – Representa a velocidade de grupo na energia E	42
v_F – Velocidade de Fermi	43
R_Q – Resistência quântica.....	47
C_q – Capacitância quântica por unidade de comprimento	47
L_k – Indutância cinética por unidade de comprimento.....	47
R_C – Resistência de contato	47
R – Resistência por unidade de comprimento	48
L_m – Indutância magnética por unidade de comprimento.....	47
Δx – Representa o comprimento incremental da linha de transmissão	47
C_{es} – Capacitância eletrostática por unidade de comprimento.....	47
Z_0 – Impedância característica da linha da linha de transmissão	47
γ – Constante de propagação da linha de transmissão	47
α – Representa a constante de atenuação da linha de transmissão.....	47
β – Representa a constante de fase da linha de transmissão	47
ω – Frequência angular do sinal na linha de transmissão	47
ω_z – Frequência crítica da linha de transmissão	48
g – Parâmetro que quantifica a interação elétron-elétron.	48
C_{tot} – Representa a associação série entre C_q e C_{es}	49
Φ – Representa a função trabalho	53
FET – Transistor de efeito de campo.....	58
L – Comprimento do nanotubo de carbono	62
l_m – Livre caminho médio do nanotubo de carbono	62

u_{eff} – Velocidade de deriva.....	63
C_{ox} – Capacitância do óxido isolante entre a porta superior e o canal	63
φ_S – Potencial de superfície eletrostático	63
LACW – Método das ondas cilíndricas linearizadas aumentada	64
LCAO – Método de combinação linear de orbitais atômicos	64
NEGF – Método de não equilíbrio da função de Green	64
Ψ_k – Função de onda multieletrônica	65
q_i – Representa o conjunto das três coordenadas espaciais.....	65
φ_n – Função de onda do elétron, chamada de spin-orbital.....	65
\hat{H} – Operador hamiltoniano	66
E_n – Auto valor da auto função Ψ_n	65
MT – Potencial de <i>muffin-tin</i>	65
$\rho(\vec{r})$ – Distribuição da densidade de elétrons do nanotubo de carbono	66
$V_e(\vec{r})$ – Potencial eletrostático	66
$V_c(\vec{r})$ – Potencial de coulomb	66
$V_x(\vec{r})$ – Potencial de interação	66
$V_n(\vec{r})$ – Potencial devido a carga do núcleo	67
$U(R)$ – Potencial que define a região em que o elétron pode se movimentar.....	68
$\Psi(R, \Phi, Z)$ – Função de onda	68
$\Psi_p(Z, k)$ – Função de onda que descreve o movimento do elétron ao longo do eixo de simetria translacional.....	68
$\Psi_M(\Phi)$ – Função de onda que descreve a rotação do elétron em torno do eixo Z.....	68
$\Psi_{ M N}(R)$ – Função de onda que descreve o movimento radial do elétron	69
N – Representa o número quântico radial	69
$E_{ M N}$ – Representa o espectro de energias	69
J_M – Função de <i>Bessel</i> de primeira espécie	70
Y_M – Função de <i>Bessel</i> de segunda espécie	70
$Y_{lm}(\theta, \varphi)$ – Funções harmônicas esféricas	73

RESUMO

Os nanotubos de carbono e nitreto de boro são nano estruturas unidimensionais que apresentam comportamento tanto metálico quanto semicondutor, dependendo da sua quiralidade, exceto para os nanotubos de nitreto de boro que apresentam sempre características semicondutoras, caso não estejam dopados. Devido suas características eletrônicas, os nanotubos apresentam grandes possibilidades de aplicação em dispositivos de nanoeletrônica, tais como nanodiodos, nanotransistores e como elementos de interconexão, dentre outros. Por esta razão, é importante compreender como fatores externos agem sobre as propriedades de tais materiais. Um desses fatores externos é a introdução de defeitos nos nanotubos. Tais defeitos são a ausência de um ou mais átomos de carbono, pertencente ao nanotubo de carbono e, de nitrogênio ou boro, para os nanotubos de nitreto de boro, ou ainda, a substituição de átomos de carbono, nitrogênio ou boro por diferentes átomos na estrutura dos correspondentes nanotubos. Este trabalho apresenta um estudo teórico dos efeitos da introdução de defeitos, por substituição, nas propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono e nitreto de boro, via simulação *ab-initio*. Avaliam-se as estruturas de banda de energia e densidade de estados de nanotubos de carbono semicondutores e metálicos tipos *armchair* e *zig-zag* e apenas do tipo *armchair* para os nanotubos de nitreto de boro usando o método LACW – método das ondas cilíndricas linearizadas aumentadas. Além disso, devido a crescente importância dos nanotubos de nitreto de boro, fazemos um estudo sistematizado da estrutura eletrônica desses nanotubos, para uma supercélula formada por três células unitárias, usando dopagem intrínseca, bem como uma análise quantitativa, baseada na energia total e banda proibida, de estabilidade dessas estruturas.

PALAVRAS-CHAVE: Nanotubos de carbono, nanotubos de nitreto de boro, densidade de estados, banda de energia, método das ondas cilíndricas linearizadas aumentadas.

ABSTRACT

The carbon and boron nitride nanotubes are one-dimensional structures which exhibit behavior both as metallic and semiconductor, depending on their chirality, except for the nanotubes of boron nitride which always have semiconductor characteristics, for pristine nanotubes. Due to their electronic characteristics, the nanotubes have great potential for application in nanoelectronic devices, such as nanodiodes, nanotransistors, interconnection elements, etc. For this reason, it is important to understand how external factors influence on the properties of such materials. One such factor is the introduction of external defects in the nanotubes. Such defects are the absence of one or more carbon atoms belonging to carbon nanotube and nitrogen or boron for boron nitride nanotubes, or the substitution of carbon, nitrogen or boron atoms by different ones in the structure of the corresponding nanotubes. This work presents a theoretical study of the effects of the introduction of a substitutional defects in the electronic properties of carbon and boron nitride nanotubes, via *ab-initio* simulation. The energy band and density of states structures was evaluated for both semiconducting and metallic carbon nanotube armchair and zig-zag types respectively and for boron nitride nanotube only armchair type using the method LACW - linearized augmented cylindrical waves. Furthermore, due to the boron nitride nanotubes are growing in importance, we make an additional systematic study of the electronic structure for these nanotubes, for a super cell formed by three unit cells, using intrinsic doping as well as quantitative analysis about relative stability based on the total energy and band gap value of these structures.

KEYWORDS: Carbon nanotubes, boron nitride nanotubes, density of states, energy band, linearized augmented cylindrical waves method.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, observou-se um grande desenvolvimento na tecnologia eletrônica com reflexos imediatos na sociedade, devido às inúmeras aplicações presentes em nosso dia-a-dia. Muito desses avanços, só foram possíveis graças às descobertas sobre a natureza quântica da luz e da matéria o que possibilitou, com o advento de novos instrumentos de medida, a manipulação da matéria em âmbito da estrutura atômica, dando assim, início a nanociência e a nanotecnologia [1].

A busca por novos materiais que atendam às necessidades das novas tecnologias para o projeto de dispositivos eletrônicos fazem dos nanotubos um elemento de uso promissor em tais projetos, pois os nanotubos de carbono e de nitreto de boro permitem a fabricação de dispositivos em escalas nanométricas, com uma diversidade bastante ampla, tornando possível o desenvolvimento de projetos de uma grande variedade de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, tais como diodos, transistores, diodos emissores de luz, como elemento de interconexão, dentre outros.

As propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono de paredes simples variam apreciavelmente de metálicas para semicondutoras com o diâmetro e quiralidade, como se pode constatar pela ampla literatura existente sobre o tema. Os nanotubos com comportamento semicondutor podem apresentar valores para as bandas proibidas entre 0,4 e 1,0 eV com diâmetros de 0,6 a 1,6 nm, respectivamente.

Os nanotubos de nitreto de boro possuem estrutura cristalina similar à do grafite, pois tanto o boro como o nitrogênio, na tabela periódica, são elementos vizinhos ao carbono, apresentando, portanto, nanoestrutura semelhante à do carbono. A literatura relata, a exemplo do que ocorre com os nanotubos de carbono, a preparação de nanofolhas, nanofios e nanotubos de nitreto de boro [2]. Esses nanotubos, de forma diferente dos nanotubos de carbono, apresentam em sua forma pura, sempre comportamento de um semicondutor.

Os nanotubos de carbono, assim como os de nitreto de boro destacam-se como materiais bastante inovadores, pois apresentam características elétricas e mecânicas, dentre outras, o que permite o uso desses materiais em diversas aplicações.

Para o emprego correto nos dispositivos da nano eletrônica que empregam os nanotubos de carbono e de nitreto de boro, é de fundamental importância se conhecer as propriedades eletrônicas desses nanotubos, pois essas propriedades dependem fortemente de sua geometria e de defeitos presentes em sua estrutura. Sabe-se que a introdução de

determinados átomos de alguns metais nos nanotubos alteram drasticamente as propriedades eletrônicas destes nanotubos, podendo, pois, mudar de um comportamento semicondutor para metálico. Esta propriedade, longe de ser um problema, pode ser usada no projeto de uma hetero junção metal semicondutora e, conseqüentemente, no projeto de nano componente para uso na nanoeletrônica.

Assim, dentro desse contexto, o estudo das propriedades eletrônicas, tais como, as curvas de dispersões e as densidades de estados desses nanotubos serão avaliados, usando para tal, o método das ondas cilíndricas linearizadas aumentadas, que é um método *ab-initio* e bastante conveniente para o cálculo de bandas de energias de materiais em que ocorre a introdução de átomos metálicos. As propriedades eletrônicas dos nanotubos serão calculadas considerando os mesmos com e sem defeito. Os defeitos introduzidos são átomos de boro, nitrogênio e carbono.

Este trabalho apresenta uma análise das propriedades eletrônicas de banda de energia e de densidade de estados de alguns nanotubos, e está organizada da seguinte maneira: no Capítulo 1 é feito um breve retrospecto do desenvolvimento das fibras de carbono até a descoberta, por Sumio Iijima, dos nanotubos de carbono, bem como, das formas alotrópicas do carbono, dos nanotubos de carbono e de nitreto de boro. O Capítulo 2 trata das características físicas dos nanotubos de carbono e de nitreto de boro. A estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono e de nitreto de boro é abordada no Capítulo 3, utilizando o método *tight-binding* ou LCAO. O Capítulo 4 faz uma abordagem no projeto de nanodispositivos eletrônicos baseados em nanotubos de carbono de parede simples. No Capítulo 5 é feita uma abordagem teórica do método das ondas cilíndricas linearizadas aumentadas. No Capítulo 6, apresentam-se os resultados obtidos através do emprego do método discutido no Capítulo 5, para diversas geometrias de nanotubos de carbono e nitreto de boro, com e sem defeito. E, finalmente no Capítulo 7, os resultados para o nanotubo de nitreto de boro para uma supercélula contendo três células unitárias e dopagem intrínseca, bem como a análise da estabilidade relativa de três estruturas, que acreditamos seja bastante representativa de todas as configurações estudadas.

CAPÍTULO 1

MATERIAIS DE FIBRAS DE CARBONO

Neste capítulo apresentamos uma breve história das fibras de carbono e a seguir, o processo de hibridização do carbono, o que permite as suas várias formas alotrópicas na natureza, o que explica sua grande capacidade de formar uma vasta variedade de compostos orgânicos e, principalmente, da ocorrência de vida [3].

Por último, faz-se uma abordagem dos nanotubos de nitreto de boro – SWBNNT – ao final do capítulo, devido a crescente importância dessas estruturas em projetos de nanodispositivos eletrônicos.

1.1 – Uma breve história

No século 19 e mais recentemente após a 2ª guerra mundial, a necessidade de materiais com propriedades especiais deram início ao interesse às fibras de carbono. O inventor Thomas A. Edison foi o primeiro a usar uma fibra de carbono preparada para ser usada como filamento em seus primeiros modelos de lâmpada elétrica [4]. Como essas fibras foram logo substituídas pelo tungstênio, que se mostrou ser mais resistente como filamento para a lâmpada elétrica, ocorreu uma desaceleração às pesquisas voltadas para as fibras de carbono. Apesar desse fato, Schutzenberg e Schiitzenberger, Pelabon e outros, continuaram com as pesquisas e mostraram que os filamentos dessas fibras poderiam ser obtidos através da decomposição térmica de hidrocarbonetos [4].

Em 1950, com a necessidade da indústria aeronáutica e aeroespacial por novos materiais fortes, leves e resistentes, à pesquisa pelas fibras de carbono tiveram um novo impulso. No período que vai do final de 1950 e início de 1960 foi marcado por intensa pesquisa de importantes laboratórios espalhados pelo mundo todo, em especial no *Union Carbide Corporation* e *Aerospace Corporation*.

A busca incessante de novos materiais com propriedades próximas das do grafite levaram ao desenvolvimento do grafite pirolítico altamente ordenado (HOPG), em 1962, por Ubbelohde e colaboradores [4]. Desde então, o HOPG tem sido a referência na caracterização das fibras de carbono.

Devido à dificuldade existente na melhoria da estrutura e microestrutura das fibras de carbono à base de polímero em aplicações de alta resistência e alto módulo, novos métodos de

pesquisa foram introduzidos. Desse modo, deu-se início a síntese de fibras de carbono pelo processo da deposição catalítica química por vapor (*CVD*), lançando as bases científicas do processo termodinâmico do processo por crescimento por vapor das fibras de carbono nos anos 60 e início dos 70. Contudo, novos estudos focavam, principalmente, o controle do processo de síntese das fibras de carbono por crescimento de vapor, levando à popularização dessas fibras na década de 90 através de seu uso em várias aplicações.

Com a pesquisa das fibras de carbono por crescimento de vapor na escala micrométrica, o crescimento de filamentos com diâmetros muito pequenos foi ocasionalmente observado, mas não foi relatado [4]. O interesse por esses filamentos de diâmetros bastante reduzidos só surgiu após a descoberta dos fulerenos por Kroto e Smalley [4]. Entretanto, o real avanço na pesquisa dos nanotubos de carbono só veio com o relatório de Sumio Iijima, o qual descrevia a observação experimental de tais nanotubos, através da microscopia eletrônica de transmissão [5]. Esse trabalho foi o elo entre a observação experimental e o referencial teórico dos nanotubos de carbono em relação aos fulerenos, bem como, exemplos teóricos de sistemas $1D$ ou unidimensionais.

Desde o trabalho de Iijima, as pesquisas sobre nanotubos de carbono foram bastante intensificadas.

1.2 – Formas alotrópicas do carbono

1.2.1 – Configuração eletrônica do carbono

O carbono é o primeiro elemento químico da coluna IVA, da tabela periódica, e possui número atômico 6, massa atômica 12 e configuração eletrônica, quando no estado fundamental, igual a $1s^2 2s^2 2p^2$, apresentando, assim, quatro elétrons na camada de valência. De todos os elementos da coluna IVA, somente o carbono pode ter configuração ou hibridização do tipo sp , sp^2 e sp^3 . Isto é uma consequência direta que, de todos os elementos dessa coluna, o carbono é o único que não contém elétrons internos do tipo p .

Na Figura 1.1 estão representados de forma esquemática os tipos de orbitais que fazem parte da configuração eletrônica do átomo de carbono. Na Figura 1.1 (a), (b), (c) e (d) estão às representações dos orbitais atômicos do tipo s , p_x , p_y e p_z , respectivamente.

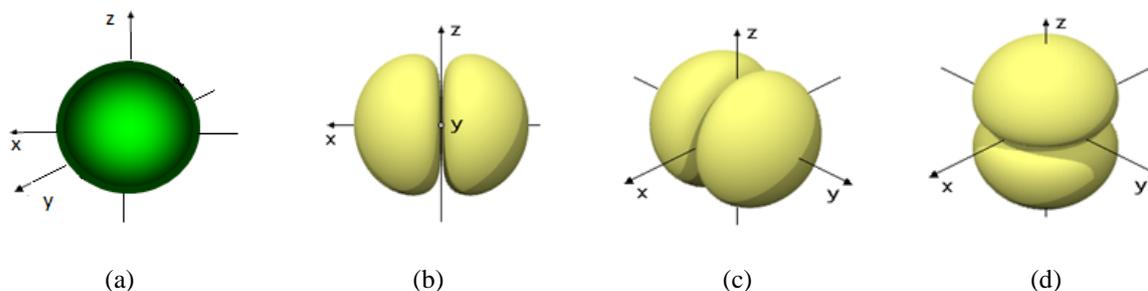


Fig. 1.1 – Representação esquemática dos orbitais atômicos presentes no átomo carbono.

1.2.2 – Hibridização sp^2 do carbono

O átomo de carbono possui uma estrutura eletrônica que permite a formação de uma grande variedade de compostos químicos, graças ao processo de hibridização que o mesmo sofre, permitindo assim, a formação de quatro ligações com até quatro elementos diferentes. O carbono pode sofrer três tipos de hibridização, a saber: sp , sp^2 e sp^3 . No estudo dos nanotubos de carbono de paredes simples, a hibridização que interessa é a do tipo sp^2 . Por esse motivo, estudar-se-á apenas esse tipo.

A hibridização sp^2 acontece quando ocorre a mistura de um orbital do tipo s com dois orbitais do tipo p , como por exemplo p_x e p_y , resultando em três novos orbitais híbridos do tipo sp^2 . Neste caso, o orbital p_z permanece inalterado. Esse tipo de hibridização resulta em três ligações tipo σ e uma ligação tipo π [3] e [4]. A ligação tipo σ é o resultado da interpenetração de orbitais atômicos no mesmo eixo e é chamada de ligação simples. Já a ligação tipo π é o resultado da interpenetração de orbitais atômicos em eixos paralelos e é chamada de ligação dupla ou tripla. O orbital p é o único orbital capaz de originar ligações tipo π . Todos os orbitais das três ligações σ situam-se em um mesmo plano formando ângulos de 120° entre si, enquanto que o orbital da ligação π está perpendicular ao plano. Isto é válido para cada átomo de carbono pertencente ao processo de hibridização do tipo sp^2 . Além disso, os orbitais do tipo s e do tipo p devem pertencer ao mesmo átomo de carbono.

Na Figura 1.2 está representado o grafeno. O grafeno é formado por átomos de carbonos cujos orbitais são do tipo sp^2 . Nesta Figura, destacamos o átomo de carbono A bem como as três ligações tipo σ desse átomo. Perpendicular ao plano que contém essas três ligações, existe a ligação tipo π , que neste exemplo, é o orbital p_z que não sofreu hibridização [3].

Pode-se explicar a hibridização sp^2 do carbono como se segue. Sabe-se que tal hibridização é a combinação linear do orbital $2s$, que possui dois elétrons, com os orbitais

$2p_x$ e $2p_y$, que possuem um elétron cada um deles. Dessa combinação surge os orbitais $|sp_a^2\rangle$, $|sp_b^2\rangle$ e $|sp_c^2\rangle$. Matematicamente se representa esses orbitais sp^2 como segue [4]:

Na determinação dos coeficientes da equação (1.1), se aplicam as condições de ortonormalidade, resultando para $C_1 = C_2 = 1/\sqrt{3}$ e para $C_3 = -1/\sqrt{3}$.

$$\begin{aligned} |sp_a^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} [|2s\rangle - \sqrt{2} |2p_y\rangle] \\ |sp_b^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[|2s\rangle + \sqrt{2} \left\{ \frac{\sqrt{3}}{2} |2p_x\rangle + \frac{1}{2} |2p_y\rangle \right\} \right] \\ |sp_c^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[|2s\rangle + \sqrt{2} \left\{ -\frac{\sqrt{3}}{2} |2p_x\rangle + \frac{1}{2} |2p_y\rangle \right\} \right]. \end{aligned} \quad (1.1)$$

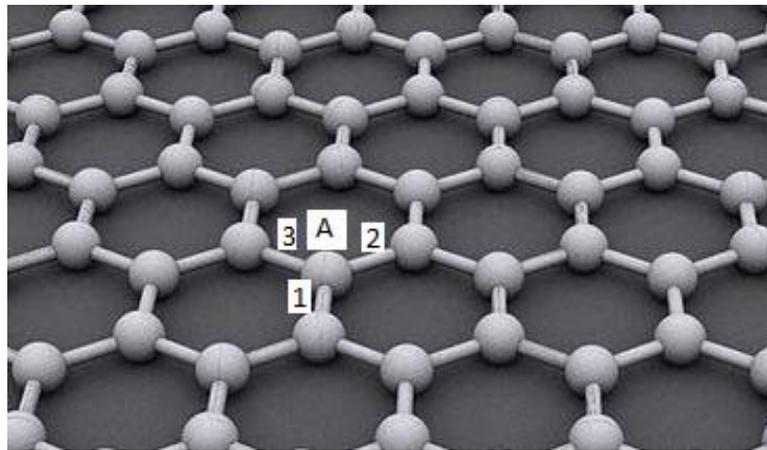


Fig. 1.2 – Representação esquemática do grafeno.

Na Figura 1.2, o átomo A de carbono está ligado aos três átomos primeiros vizinhos através de três ligações tipo σ . Essas ligações são do tipo covalente e estão representadas pelos números 1, 2 e 3. Assim, $|sp_a^2\rangle$ representa a ligação número 1, $|sp_b^2\rangle$ a de número 2 e $|sp_c^2\rangle$ a de número 3.

Os orbitais obtidos sp^2 possuem grande amplitude na direção dos seus três átomos vizinhos mais próximos e são denominados de ligações trigonais, como representado na Figura 1.3 [4]. Nessa Figura, os três orbitais híbridos sp^2 , em azul, formam um ângulo de 120° e estão contidos, por exemplo, no plano xy . Perpendicular a esse plano, está o orbital p_z , não hibridizado e que responde pela ligação do tipo π .

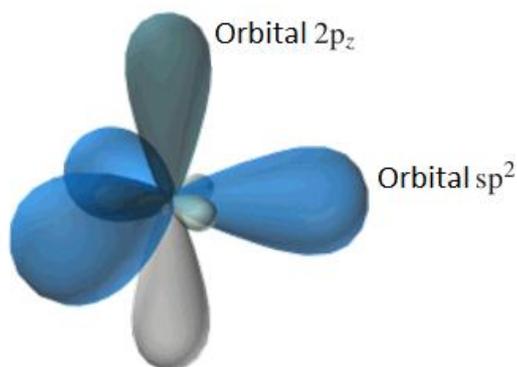


Fig. 1.3 – Representação esquemática do orbital híbrido sp^2 do carbono.

1.2.3 – Formas alotrópicas do carbono

A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), define alótropos como sendo as diferentes modificações estruturais de um elemento químico. Esse termo refere-se à propriedade que determinados elementos possuem de se apresentarem sob diferentes formas. Essas formas variam em função de como os átomos desse elemento estão ligados entre si.

Não apenas o carbono apresenta formas alotrópicas. Outros elementos também as possuem, dentre eles: o fósforo (*P*), o antimônio (*Sb*), o nitrogênio (*N*), o silício (*Si*), o boro (*B*), o enxofre (*S*), o selênio (*Se*), o germânio (*Ge*), o arsênio (*As*) e alguns metais como o ferro (*Fe*) e o titânio (*Ti*).

Historicamente, apenas o diamante, o grafite e o carbono amorfo eram conhecidos como formas alotrópicas do carbono. Todas as três formas alotrópicas eram de ocorrência natural, sendo que o carbono amorfo, apesar de conhecido desde a antiguidade, só foi considerado uma forma alotrópica mais recentemente. Outras formas alotrópicas do carbono são os carbinos, que são extremamente reativos e termicamente instáveis, os fulerenos e as nano estruturas de carbono, conhecidas hoje em dia como nanotubos de carbono. Atualmente, existem inúmeras outras formas alotrópicas do carbono conhecidas.

1.2.3.1 – Diamante

A Figura 1.4 mostra a estrutura cristalina do diamante. A célula unitária do diamante é um tetraedro, em cujos vértices está presente um átomo de carbono. Esses átomos de carbonos se ligam, de forma covalente, a quatro outros átomos de carbono, que também estão

localizados nos vértices de um tetraedro. A ligação entre primeiros vizinhos, nessa célula, possui comprimento de $0,356 \text{ \AA}$ e o ângulo entre eles é de $109,5^\circ$ [6].

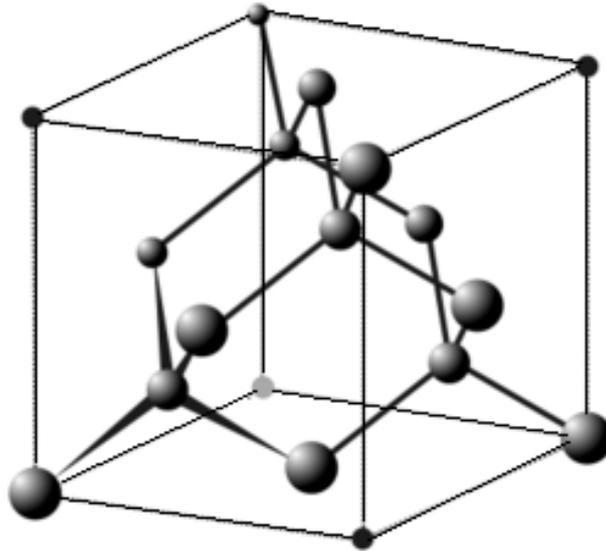


Fig. 1.4 – Estrutura cristalina do diamante.

1.2.3.2 – Grafite

A Figura 1.5 mostra a estrutura da rede cristalina do grafite. Os átomos de carbono no grafite estão dispostos em planos paralelos uns aos outros. Em cada plano, os átomos de carbono estão localizados nos vértices de hexágonos regulares. A distância entre os átomos de carbono adjacentes, nos hexágonos, é de $1,42 \text{ \AA}$ e entre os planos adjacentes de $3,35 \text{ \AA}$. Cada plano está ligeiramente deslocado em relação aos planos vizinhos. Cada átomo de carbono nos planos de grafite está ligado a três átomos vizinhos por ligações híbridas do tipo sp^2 . As camadas são mantidas juntas por forças muito fracas. Essas forças são conhecidas como forças de van der Waals. Devido a essa baixa interação, essas camadas são facilmente separadas, mesmo em baixas cargas [3].

1.2.3.3 – Carbinos

Descobertos nos anos 60, os carbinos caracterizam-se por ser uma cadeia linear de átomos de carbonos que estão ligados entre por ligações duplas ($= C = C =$) ou por ligações alternadas simples e triplas ($- C \equiv C -$) [3].

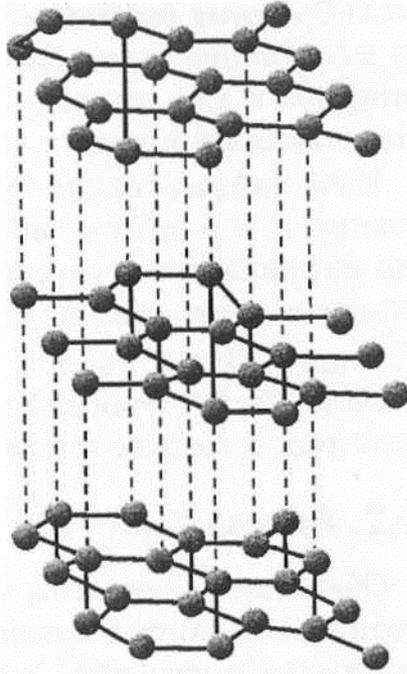


Fig. 1.5 – Estrutura cristalina do grafite.

1.2.3.4 – Fulerenos

Em 1985 foi descoberta uma forma alotrópica de carbono até então desconhecida. Os fulerenos C₆₀. Essa estrutura é uma área fechada, composta por pentágonos e hexágonos regulares com átomos de carbono nos vértices, conforme apresentado na Figura 1.6 [3].

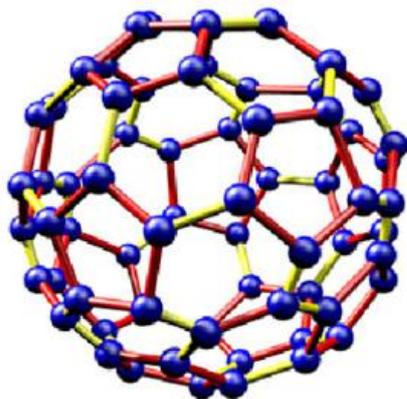


Fig. 1.6 – Estrutura cristalina do fulereno C₆₀.

O fulereno C₆₀ tem a estrutura de um icosaedro truncado. É formado por vinte hexágonos e doze pentágonos. Os estudos mostraram que devido a sua forma esférica, o C₆₀ possui alta estabilidade.

Existem outros tipos de fulerenos, que também são estáveis, como por exemplo, o C₇₀.

1.2.3.5 – Nanotubos de carbono e nitreto de boro

Os nanotubos de carbono correspondem a uma nova forma alotrópica do carbono. A principal característica dessas moléculas é a sua forma: são cilindros ocos. São sintetizados principalmente pelo método de descarga por arco ou a laser [3]. Os nanotubos são geralmente curvos e confusos entre si, pois formam feixes em um emaranhado bastante complexo de se identificar, conforme apresentado na Figura 1.7 [3].

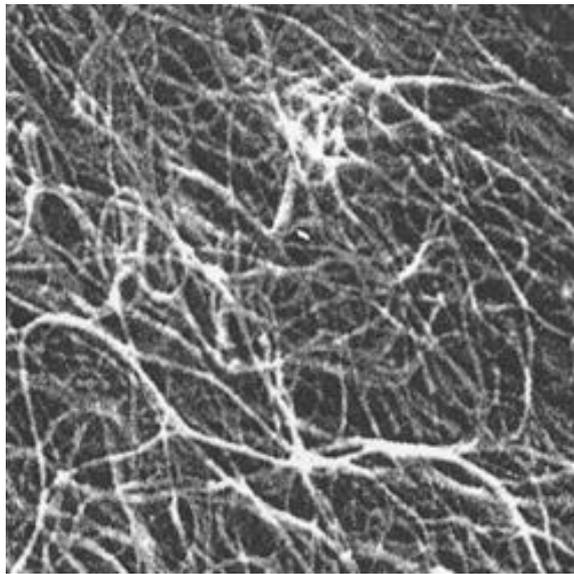


Fig. 1.7 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de um arranjo de nanotubos de carbono.

O nitreto de boro – BN – é um composto químico binário formado pelos elementos boro (*B*) e nitrogênio (*N*), em iguais quantidades, ligados entre si por ligações covalentes. O BN é isoeletrônico às formas alotrópicas do carbono, possuindo formas estruturais bastante semelhantes entre si [7].

O BN possui várias fases, como por exemplo, a hexagonal (h-BN), a romboédrica (r-BN) e a cúbica (c-BN) entre outras [7]. As duas primeiras fases são formadas através de ligações sp^2 , assemelhando-se à estrutura cristalina do grafeno e a cúbica, por ligações sp^3 que é semelhante à estrutura do diamante. A fase h-BN, formada por ligações sp^2 , é conhecida como um importante material cerâmico com interessantes propriedades, tais como a excelente estabilidade química, boa resistência à corrosão, baixa densidade, alto ponto de fusão e boa condutividade térmica.

CAPÍTULO 2

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS NANOTUBOS

Neste capítulo, inicia-se o estudo das estruturas dos nanotubos de carbono e de nitreto de boro. Começa-se com o grafeno, pois os nanotubos de carbono de paredes simples, podem ser descritos como sendo a folha de grafeno enrolada em uma forma cilíndrica, de modo que a estrutura, antes bidimensional ou 2D, agora passa a ser unidimensional ou 1D. Para especificação completa da estrutura dos nanotubos, serão definidos vários vetores importantes, entre eles, o vetor quiral, do qual todos os demais são derivados.

2.1 – Grafeno

O grafeno pode ser considerado uma forma alotrópica planar do carbono onde seus átomos de carbono sofrem o processo de hibridização do tipo sp^2 [8]. No grafeno, todos os átomos de carbono estão dispostos em uma estrutura hexagonal, tipo colmeia, formando ligações covalentes num único plano.

De acordo com [8], o grafeno pode ser considerado como a estrutura base que origina outros três alótropos de carbono. São eles: os fulerenos, os nanotubos de carbono e o grafite. Enrolando o grafeno em uma esfera ou em um cilindro obtemos os fulerenos e os nanotubos de carbono respectivamente. Já o grafite é obtido através do empilhamento de várias folhas de grafeno. Além disso, cortando o próprio grafeno em fitas, temos as nano fitas de grafeno. Assim, o estudo das propriedades eletrônicas do grafeno é de grande importância para se entender as propriedades eletrônicas dos nanotubos e das nano fitas de carbono.

Como visto anteriormente no item referente à hibridização sp^2 do carbono, os elétrons $2p_z$ formam ligações covalentes conhecidas como ligações π e encontram-se fracamente ligados aos núcleos de seus átomos de carbono. São esses elétrons os responsáveis pelas propriedades eletrônicas do grafeno e dos nanos tubos de carbono.

2.1.1 – Rede direta

A Figura 2.1 mostra a estrutura da rede cristalina direta, em colmeia, do grafeno. Nessa Figura, os átomos de carbono estão representados por pequenas bolas pretas. As linhas que unem esses átomos representam as ligações do tipo σ . O comprimento dessas ligações

entre átomos vizinhos mais próximos é de aproximadamente $a_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$. Para a estrutura em colmeia de grafeno ser caracterizada como uma rede de *Bravais* deve-se considerar uma base com dois átomos, **A** e **B**, como visto na Figura 2.1. Dessa forma, esses dois átomos contribuirão com um total de dois elétrons tipo π por célula unitária, que vão influenciar as propriedades eletrônicas do grafeno. A rede de *Bravais* do grafeno possui formato hexagonal enquanto que a da célula primitiva unitária tem a forma de um paralelogramo equilátero com lado igual à: $a = \sqrt{3}a_{C-C} = 2,46 \text{ \AA}$. Os vetores unitários primitivos \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são definidos como segue:

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right) \text{ e } \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2} \right) , \quad 2.1$$

em que $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$. Já os vetores \mathbf{R}_1 , \mathbf{R}_2 e \mathbf{R}_3 possuem comprimentos $|\mathbf{R}_1| = |\mathbf{R}_2| = |\mathbf{R}_3| = a_{C-C}$ e descrevem a separação entre átomos do tipo **A** e **B**.

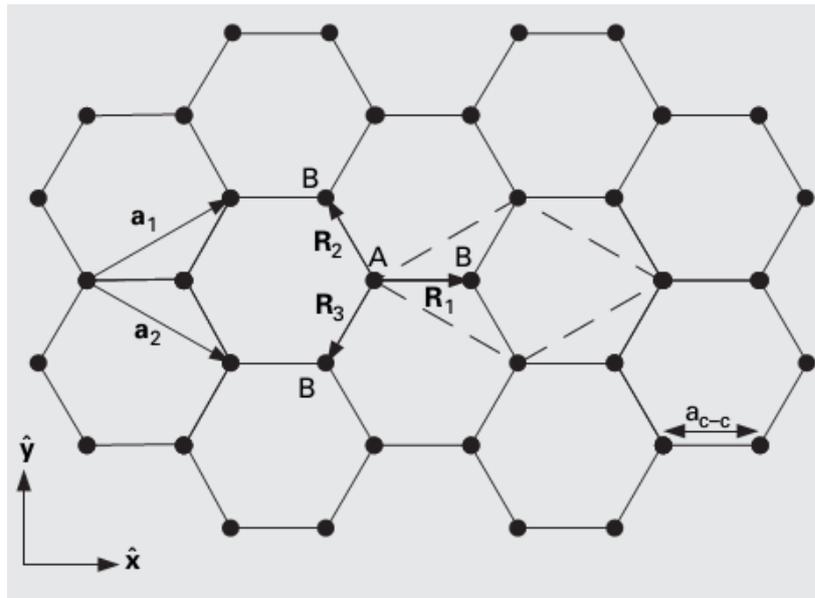


Fig. 2.1 – Estrutura cristalina do grafeno. A célula unitária está representada pela linha tracejada e com uma base de dois átomos: **A** e **B** [8].

2.1.2 – Rede recíproca

A Figura 2.2 mostra a rede recíproca do grafeno. Ela também possui uma estrutura hexagonal, porém rotacionada de 90° em relação à rede direta. Os vetores da rede recíproca \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 são definidos como:

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad \text{e} \quad \mathbf{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) , \quad 2.2$$

em que $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = 4\pi/\sqrt{3}a$.

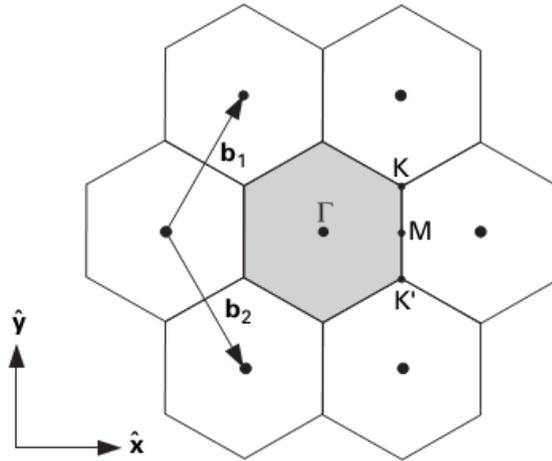


Fig. 2.2 – Rede recíproca do grafeno. O hexágono sombreado representa a primeira zona de *Brillouin* [8].

Na descrição das bandas eletrônicas nos sólidos, a banda de *Brillouin* ocupa a ideia central [8]. O hexágono sombreado na Figura 2.2 representa a primeira zona de *Brillouin*, cujos lados medem $b_{BZ} = |\mathbf{b}_1|/\sqrt{3}$ e área $S_{BZ} = 8\pi^2/\sqrt{3}a^2$, respectivamente. Há três pontos de alta simetria na zona de *Brillouin* que são importantes na curva de dispersão do grafeno. Por convenção, são eles: Γ , K e M . O ponto Γ fica localizado no centro da zona de *Brillouin*, e os vetores que localizam os outros dois pontos, em relação ao centro da zona, são:

$$\mathbf{\Gamma M} = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0 \right) \quad \text{e} \quad \mathbf{\Gamma K} = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a} \right) , \quad 2.3$$

em que $\Gamma M = 2\pi/\sqrt{3}a$, $\Gamma K = 4\pi/3a$ e $MK = 2\pi/3a$. Existem seis pontos K e M dentro da primeira zona de *Brillouin* [8].

As soluções encontradas para as bandas de energia dos sólidos cristalinos dentro da zona de *Brillouin* são únicas e são conhecidas como curvas de dispersão. Essas curvas são traçadas, por simples conveniência, nas direções de alta simetria, conforme Figura 2.2. É comum se usar o termo espaço k para nos referirmos à rede recíproca e, ao vetor que localiza qualquer ponto dentro da zona de *Brillouin*, como vetor de onda k . Em outras palavras, qualquer ponto que seja permitido dentro da zona de *Brillouin* pode ser alcançado por k [8].

2.2 – Nanotubos de carbono de paredes simples - SWCNT

Existem dois grupos de nanotubos de carbono: nanotubos de paredes simples – SWCNT – e nanotubos de paredes múltiplas – MWCNT. Os SWCNT são estruturas ocas de átomos de carbono com diâmetros na faixa de $0,7$ a 10 nm e comprimentos da ordem de dezenas de micrômetros. Os MWCNT são idênticos aos SWCNT, mas possuem múltiplos cilindros concêntricos com espaçamento entre as múltiplas paredes em torno de $0,34\text{ nm}$ [8]. A razão entre o comprimento e o diâmetro de um nanotubo de parede simples, conhecido como razão de aspecto do cilindro, pode ser tão grande quanto $10^4 - 10^5$ [4]. Devido a essa razão de aspecto tão grande é que os nanotubos de carbono são considerados como nanoestrutura unidimensional ou 1D. Na Figura 2.3 estão exemplos de nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas.

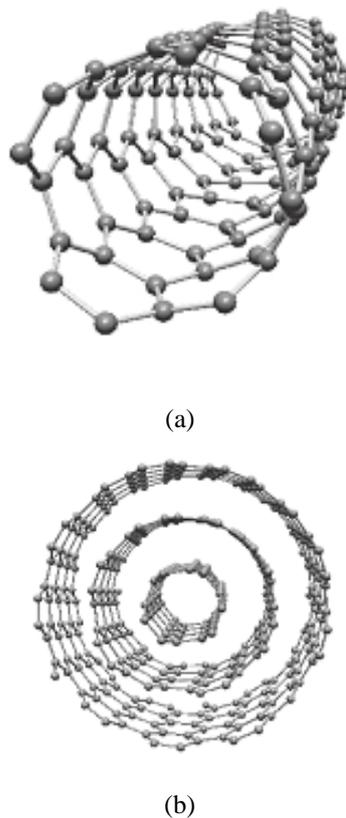


Fig. 2.3 – (a) Exemplo de um SWCNT ideal e (b) MWCNT de três paredes.

Uma maneira simples de representação geométrica dos SWCNT é enrolar uma camada de grafeno até se obter um cilindro, cujo interior é vazio, conforme Figura 2.4 [3].

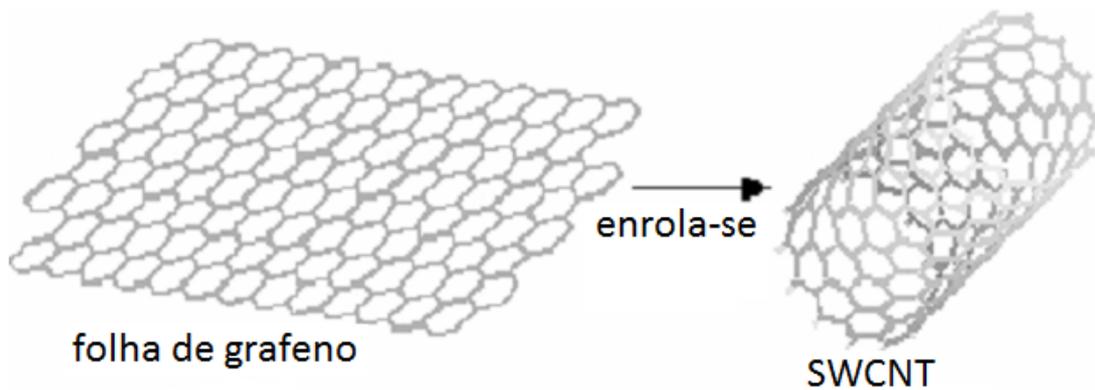


Fig. 2.4 – Representação geométrica de SWCNT.

Devido à simetria hexagonal da folha do grafeno, existem diversas maneiras de se enrolar a folha de grafeno para formar o nanotubo, sem que haja distorção da estrutura hexagonal em anel dos átomos de carbono, exceto aquela devido à curvatura do próprio tubo. Um fato importante que surge a respeito da estrutura do nanotubo é a orientação dos seis átomos de carbono que formam o hexágono em anel com o eixo do nanotubo [4]. Essa orientação é conhecida como quiralidade ou helicidade do nanotubo e é um conceito usado para descrever e identificar as diferentes configurações dos nanotubos de carbono.

Em relação ao conceito de quiralidade, os nanotubos de carbono podem ser aquiral ou quiral. Um nanotubo é chamado de aquiral quando sua imagem no espelho é idêntica à estrutura original e quiral quando sua imagem no espelho não pode ser superposta à estrutura original [8]. A Figura 2.5 [8] mostra alguns exemplos de nanotubos de carbono.

2.2.1 – Vetor quiral C_h

O vetor quiral C_h , como mostrado na Figura 2.6 [4], é definido pelo vetor OA . Esse vetor é perpendicular ao eixo do nanotubo, definindo, assim, o sentido do enrolamento da folha de grafeno. A Figura 2.6 mostra os vetores OA e OB posicionado sobre a folha de grafeno desenrolada, sendo que OB define o vetor translação T , sendo, portanto, perpendicular ao vetor OA . O nanotubo de carbono é formado quando se enrola a folha de grafeno, de tal forma, que os sítios cristalograficamente equivalentes coincidem. No exemplo abaixo, os sítios O e A são pontos equivalentes, bem como os sítios B e B' .

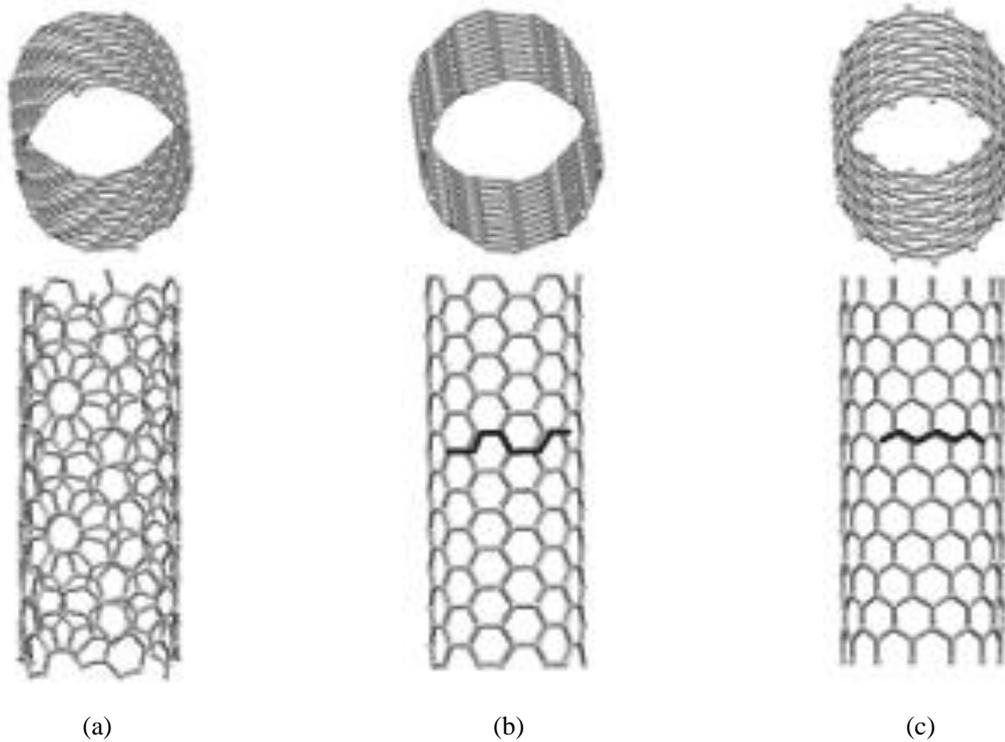


Fig. 2.5 – Exemplos de nanotubos de carbono: (a) *Quiral*; (b) *Armchair* e (c) *Zig-zag*.

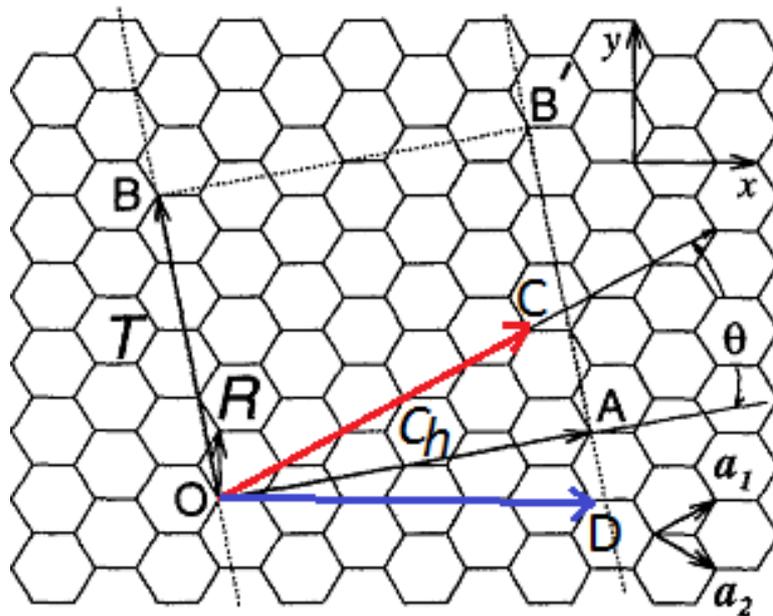


Fig. 2.6 – Exemplo de construção de um nanotubo de carbono a partir de uma folha de grafeno.

O vetor \mathbf{C}_h é representado matematicamente no espaço real com a ajuda dos vetores unitários \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , também mostrado na Figura 2.6, através da equação (2.4) [4]:

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 = (n, m). \quad (2.4)$$

Em (2.4) n e m são números inteiros e $n \neq m$. Devido à simetria hexagonal da estrutura em colmeia do grafeno, é suficiente considerar somente os casos em que $0 \leq |m| \leq n$ [4].

Os CNT, dependendo dos valores de n e m , são classificados em nanotubos de carbono aquirais ou quirais. Há apenas dois tipos de CNT aquiral. São eles: *armchair* e *zig-zag*. Quando $n = m$ o CNT é do tipo *armchair*, ou seja, $C_h = (n, n)$ e *zig-zag* quando $m = 0$ ou $C_h = (n, 0)$. Para quaisquer outros valores de n e m o CNT é dito do tipo quiral.

Na Figura 2.6 temos o exemplo de três diferentes tipos de CNT. Para o segmento **OC**, em vermelho, o CNT é do tipo *zig-zag*, pois $m = 0$. Neste caso, o vetor quiral $C_h = (5, 0)$. Para o segmento **OA**, em preto, o CNT é do tipo quiral, pois $n \neq m$. Neste caso, o vetor quiral $C_h = (4, 2)$ e, finalmente, para o segmento **OD**, em azul, o CNT é do tipo *armchair*, pois $n = m = 3$ e $C_h = (3, 3)$.

2.2.2 – Ângulo quiral θ

O ângulo quiral θ , conforme representado na Figura 2.6, é definido como o ângulo entre os vetores quiral C_h e a_1 . Esse ângulo mede a inclinação que a estrutura hexagonal em colmeia dos átomos de carbono do grafeno tem com o CNT, definindo dessa forma, a espiral de simetria ao longo do eixo do CNT. Dessa forma, o ângulo quiral θ é obtido através do produto escalar entre C_h e a_1 [4], resultando para $\cos \theta$:

$$\cos \theta = \frac{C_h \cdot a_1}{|C_h||a_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad , \quad (2.5)$$

relacionando dessa forma, θ com os números inteiros n e m , conforme definição de (2.4). Assim, de acordo com (2.5), $\theta = 30^\circ$ para todos os CNT *armchair* e $\theta = 0^\circ$ para todos CNT tipo *zig-zag*.

2.2.3 – Vetor de translação T

O segmento de reta **OB** da Figura 2.6 representa esquematicamente o vetor de translação T . Esse vetor é paralelo ao eixo do CNT, sendo, portanto, perpendicular ao vetor quiral C_h e é definido como sendo o menor vetor, perpendicular à C_h , entre dois sites

crystalograficamente equivalentes, da estrutura em colmeia da folha do grafeno, podendo ser expresso por [4]:

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 = (t_1, t_2), \quad (2.6)$$

em que t_1 e t_2 são números inteiros.

A definição do vetor \mathbf{T} é necessária para definirmos o tamanho da célula unitária primitiva do CNT. Neste contexto, o vetor de translação \mathbf{T} define a periodicidade da estrutura ao longo do eixo do CNT [8].

Aplicando a condição de ortogonalidade entre os vetores \mathbf{C}_h e \mathbf{T} , encontramos para t_1 e t_2 [4]:

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R} \text{ e } t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}, \quad (2.7)$$

em que d_R é o máximo divisor comum entre $2m + n$ e $2n + m$. Agora, se o máximo divisor comum entre n e m for d , então [4]:

$$d_R = \begin{cases} d & \text{quando } n - m \text{ não for múltiplo de } 3d \\ 3d & \text{quando } n - m \text{ for múltiplo de } 3d. \end{cases} \quad (2.8)$$

O comprimento vetor \mathbf{T} é dado por:

$$T = |\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}L}{d_R}, \quad (2.9)$$

em que $L = |\mathbf{C}_h|$.

2.2.4 – Diâmetro do CNT d_t

O diâmetro d_t do CNT está diretamente relacionado com o módulo do vetor quiral $|\mathbf{C}_h|$, pois seu módulo representa o comprimento da circunferência do CNT. Como $|\mathbf{C}_h| = \pi d_t$, vem que:

$$d_t = \frac{\sqrt{\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{C}_h}}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} , \quad (2.10)$$

Um ponto de destaque e confirmado por (2.10) é que CNT com diferentes quiralidade podem apresentar o mesmo diâmetro [8]. Como consequência, o diâmetro não é o único parâmetro de caracterização de um CNT.

2.2.5 – Célula unitária do CNT

Na Figura 2.6, o retângulo formado pelos sites O , A , B' e B definem a célula unitária do CNT de vetor quiral $\mathbf{C}_h = (4,2)$. A área desse retângulo é definida pelos vetores \mathbf{C}_h e \mathbf{T} . A principal diferença entre $|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|$ e $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$ é que, enquanto $|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|$ define a área do retângulo, ou seja, da célula unitária primitiva do CNT, $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$ representa a área do hexágono na folha de grafeno. Assim, de posse desses conceitos, podemos calcular o número de hexágonos por célula unitária primitiva em um CNT qualquer pela expressão (2.11) [4] e [8]:

$$N = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R} = \frac{2L^2}{a^2 d_R} , \quad (2.11)$$

em que L e d_R já foram devidamente definidos.

O número de átomos de carbono para cada célula unitária primitiva do CNT é, portanto, igual a $2N$, haja vista a existência de dois átomos de carbono para cada hexágono.

2.2.6 – Vetor de simetria \mathbf{R}

O vetor de simetria \mathbf{R} é usado para gerar as coordenadas dos átomos de carbonos pertencentes à célula unitária de um nanotubo de carbono. Essas coordenadas são obtidas através de rotações do vetor \mathbf{R} ao redor do eixo do nanotubo, seguidas por translações na direção do vetor \mathbf{T} . Assim, o vetor de simetria \mathbf{R} depende do ângulo de rotação ψ e da quantidade que é translacionada τ , podendo ser representado como $\mathbf{R} = R(\psi/\tau)$ [4].

O significado físico do vetor \mathbf{R} é que sua projeção na direção do vetor \mathbf{C}_h dá o ângulo de rotação ψ escalonado por L/d_t , enquanto que a projeção de \mathbf{R} na direção do vetor \mathbf{T} dá a translação τ .

2.2.7 – Tabela resumo

Na Tabela 2.1 apresentamos um resumo de todos os parâmetros e equações associadas para os SWCNT [8].

Tabela 2.1 – Parâmetros e equações associadas para os nanotubos de carbono.

Símbolo	Nome	Quiral	<i>Armchair</i>	<i>Zig-zag</i>
\mathbf{C}_h	Vetor quiral	$\mathbf{C}_h = (n, m)$	$\mathbf{C}_h = (n, n)$	$\mathbf{C}_h = (n, 0)$
C_h	$ \mathbf{C}_h $	$C_h = a\sqrt{n^2 + nm + m^2}$	$C_h = a\sqrt{3}n$	$C_h = an$
d_t	Diâmetro	$d_t = \frac{a}{\pi}\sqrt{n^2 + nm + m^2}$	$d_t = \frac{an}{\pi}\sqrt{3}$	$d_t = \frac{an}{\pi}$
θ	Ângulo quiral	$\cos\theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}$	$\theta = 30^\circ$	$\theta = 0^\circ$
g_d	Maior divisor comum	$g_d \equiv \text{gcd}(2m + n, 2n + m)$	$g_d = 3n$	$g_d = n$
\mathbf{T}	Vetor translação	$\mathbf{T} = \frac{2m + n}{g_d}\mathbf{a}_1 - \frac{2n + m}{g_d}\mathbf{a}_2$	$\mathbf{T} = \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$	$\mathbf{T} = \mathbf{a}_1 - 2\mathbf{a}_2$
T	$ \mathbf{T} $	$T = \frac{\sqrt{3}C_h}{g_d}$	$T = a$	$T = a\sqrt{3}$
N	Números de hexágonos/célula	$N = \frac{2L^2}{a^2 g_d}$	$N = 2n$	$N = 2n$

2.2.8 – Zona de Brillouin

Como no grafeno, nos CNT o foco também deve estar voltado para a primeira zona de *Brillouin*, pois é ela que contém os valores permitidos para as energias associados aos vetores de onda k . A principal diferença entre a zona de *Brillouin* do grafeno e a do CNT é que enquanto a do grafeno é contínua, a do CNT é o resultado de uma série de cortes que são feitos na rede recíproca do grafeno. Em outras palavras, a zona de *Brillouin* é descontínua devido à natureza 1D dos CNT [9].

Os vetores de onda \mathbf{K} , que são os vetores recíprocos da célula unitária primitiva, que define a primeira zona de *Brillouin* do CNT, são obtidos através da imposição da condição de reciprocidade, dada por [8]:

$$e^{i(\mathbf{K}_a + \mathbf{K}_c) \cdot (\mathbf{C}_h + T)} = 1, \quad (2.12)$$

onde \mathbf{K}_a e \mathbf{K}_c são, respectivamente, os vetores da rede recíproca ao longo do eixo e da circunferência do nanotubo de carbono. Esses vetores de onda \mathbf{K}_a e \mathbf{K}_c são definidos em termos dos vetores da rede recíproca unitária do grafeno \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 dados pela equação 2.2. A equação 2.12 simplifica para

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_c = 2\pi \quad , \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_c = 0 \quad , \quad (2.13)$$

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_a = 0 \quad \text{e} \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_a = 2\pi \quad . \quad (2.14)$$

Usando as expressões de \mathbf{C}_h , \mathbf{T} e mais as relações de (2.13) e (2.14), obtemos as equações para [8]

$$\mathbf{K}_a = \frac{1}{N} (m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2) \quad \text{e} \quad (2.15)$$

$$\mathbf{K}_c = \frac{1}{N} (-t_2\mathbf{b}_1 + t_1\mathbf{b}_2) \quad . \quad (2.16)$$

Os módulos de \mathbf{K}_a e \mathbf{K}_c são inversamente proporcionais às dimensões da estrutura do CNT, ou seja:

$$K_a = \frac{2\pi}{T} \quad \text{e} \quad (2.17)$$

$$K_c = \frac{2\pi}{C_h} \quad . \quad (2.18)$$

Devido à natureza 1D do CNT, apenas alguns valores do vetor \mathbf{K} são permitidos. Esses valores são obtidos impondo as condições periódicas de contorno nas funções de onda de Bloch. Os valores do vetor de onda k permitidos ao longo do eixo do CNT são obtidos aplicando-se a seguinte condição periódica de contorno: $\psi(0) = \psi(L_t) = e^{ikN_{uc}T} \psi(N_{uc}T)$ [8]. Essas restrições são impostas considerando um CNT de comprimento $L_t = N_{uc}T$ em que N_{uc} representa o número de células unitárias presentes no CNT. Assim

$$e^{ikN_{uc}T} = 1 \quad , \quad (2.19)$$

resultando para k :

$$k = \frac{2\pi}{L_t} = \frac{2\pi}{N_{uc}T}l, \quad l = 0, 1, \dots, N_{uc} - 1, \quad (2.20)$$

em que o máximo valor inteiro de l é dado dos requisitos que as únicas soluções para k estão restritos à primeira zona de *Brillouin*, ou seja, $k < |\mathbf{K}_a| = 2\pi/T$. De acordo com (2.20), k pode ser considerado contínuo quando o CNT for muito longo. Nesse caso, $L_t \gg T$ ou $N_{uc} \gg 1$. Assim, para a primeira zona de *Brillouin*, reescreve-se (2.20) centralizando o vetor de onda k para que o mesmo seja simétrico em torno do zero, mantendo dessa forma, a consistência da convenção padrão da zona de *Brillouin*:

$$k = \left(\frac{-\pi}{T}, \frac{\pi}{T} \right) . \quad (2.21)$$

Os valores permitidos do vetor de onda q ao longo da circunferência do CNT são obtidos aplicando-se as mesmas condições de contorno periódicas: $\psi(0) = \psi(C_h) = e^{iqC_h}\psi(C_h)$ [8]. Dessa forma

$$e^{iqC_h} = 1 \quad , \quad (2.22)$$

resultando para q :

$$q = \frac{2\pi}{|C_h|} = \frac{2}{d_t}j \quad , j = 0, 1, \dots, N - 1, \quad (2.23)$$

em que $0 \leq j \leq N - 1$. O valor máximo de $j = N - 1$ deve-se ao fato de que \mathbf{K}_c , apesar de ser um vetor da rede recíproca do CNT, não é um vetor da rede recíproca do grafeno. Então, para obter-se um vetor da rede recíproca comum ao CNT e ao grafeno, deve-se ter em mente que, \mathbf{K}_c é composto por valores discretos, dados por cortes da rede recíproca do grafeno. Portanto, qualquer dois valores de q que estão separados por um vetor da rede recíproca do grafeno devem ser equivalentes. O menor vetor da rede recíproca do grafeno que é um múltiplo inteiro de \mathbf{K}_c é $N\mathbf{K}_c$. Como consequência, o máximo valor para q deve ser menor

que $N\mathbf{K}_c$, pois agora $N\mathbf{K}_c$ é um vetor comum da rede recíproca tanto do grafeno como do CNT.

Os valores de q são espaçados de forma discreta. Isso significa dizer que, os valores permitidos dos vetores de onda na direção da circunferência q de um CNT na primeira zona de *Brillouin* são compostos de uma série de linhas conforme se observa na Figura 2.7 [8].

Na Figura 2.7, o hexágono central representa a primeira zona de *Brillouin* do grafeno na qual também estão indicados os pontos de alta simetria, Γ , K e M . As áreas das primeiras zonas de *Brillouin* de um CNT e do grafeno são iguais. Isso é uma consequência direta do fato dos vetores de onda do CNT serem originados de cortes da primeira zona de *Brillouin* do grafeno [8].

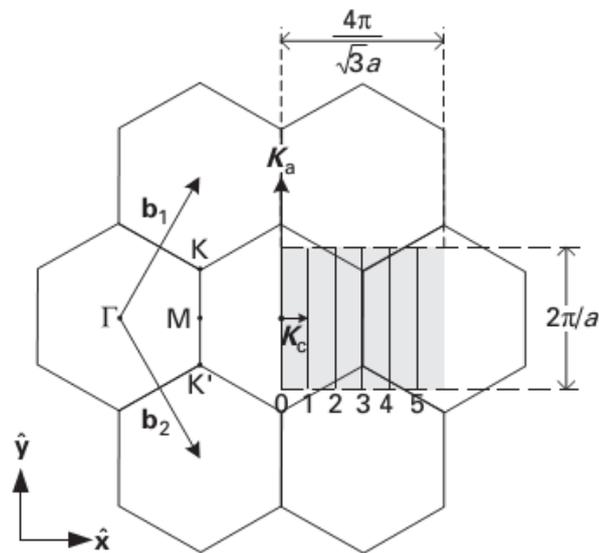


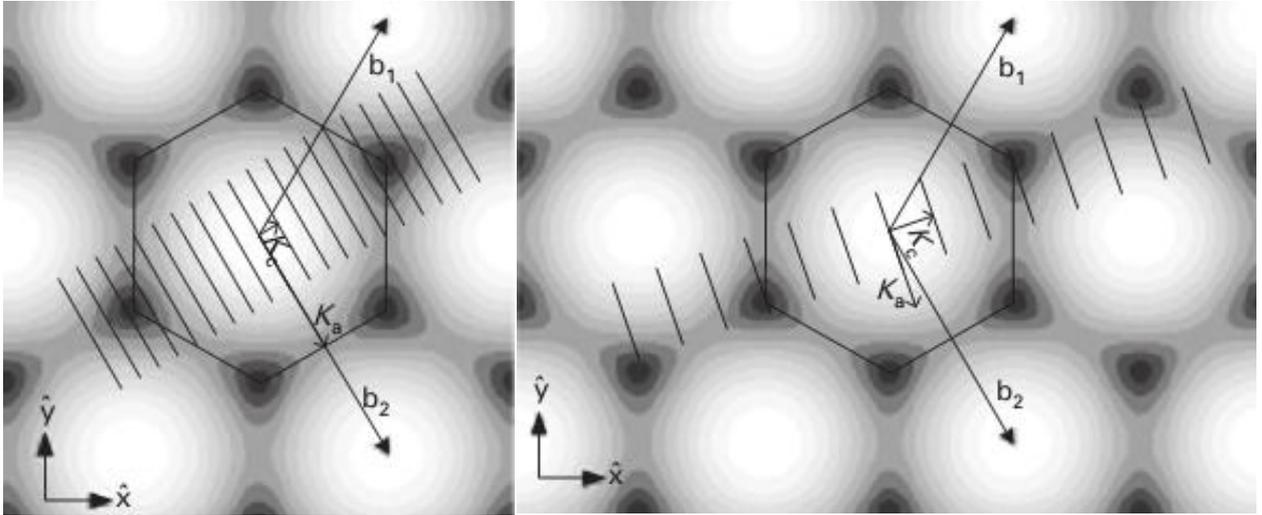
Fig. 2.7 – Zona de *Brillouin* para CNT (3,3) sobreposta à rede recíproca do grafeno [8].

Na Figura 2.8 (a) e (b) estão representadas as zona de *Brillouin* de um CNT (10,0) e (4,1) respectivamente. As respectivas zonas de *Brillouin* correspondem a 20 linhas e 14 linhas que estão sobrepostas à banda de condução do grafeno. As partes mais escuras representam às energias mais baixas [8].

O vetor de onda \mathbf{K} é a combinação de suas componentes k e q na direção do eixo e da circunferência do CNT respectivamente e é dado por:

$$\mathbf{K} = k \frac{\mathbf{K}_a}{|\mathbf{K}_a|} + q \frac{\mathbf{K}_c}{|\mathbf{K}_c|}, \quad (2.24)$$

em que $\frac{\mathbf{K}_a}{|\mathbf{K}_a|}$ e $\frac{\mathbf{K}_c}{|\mathbf{K}_c|}$ são os vetores unitários na direção do eixo e da circunferência do nanotubo respectivamente.



(a)

(b)

Fig. 2.8 – Zona de *Brillouin* para (a) um CNT (10,0) e (b) um CNT (4,1) [8].

Substituindo $|\mathbf{K}_a|$ e $|\mathbf{K}_c|$ pelas suas respectivas equações em (2.24), obtém-se para \mathbf{K} [8]:

$$\mathbf{K} = k \frac{\mathbf{K}_a}{\frac{2\pi}{T}} + j\mathbf{K}_c \quad , j = 0, 1, \dots, N - 1 \quad \text{e} \quad -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T}. \quad (2.25)$$

A interpretação da equação (2.25) é que cada valor de j corresponde a uma linha com comprimento $2\pi/T$, que faz parte da primeira zona de *Brillouin* do CNT.

A Tabela 2.2 apresenta um resumo de todos os parâmetros e equações associadas para o vetor de onda \mathbf{K} [8].

2.3 – Nanotubos de nitreto de boro de paredes simples – SWBNNT

Como já dito na introdução deste capítulo, toda a teoria desenvolvida para os SWCNT é válida também para os SWBNNT, fazendo apenas a substituição dos valores dos módulos dos vetores $|\vec{a}_1|$ e $|\vec{a}_2|$ que para os CNT's $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a = \sqrt{3}a_{c-c}$ e $a_{c-c} = 1,42 A^\circ$ e

para os SWBNNT os módulos dos vetores $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a = \sqrt{3}a_{B-N}$ com $a_{B-N} = 1,45 A^\circ$ [2].

Tabela 2.2 – Resumo dos parâmetros e equações associadas para o vetor de onda \mathbf{K} , da primeira zona de *Brillouin* de um SWCNT.

Símbolo	Nome	Quiral	<i>Armchair</i>	<i>Zig-zag</i>
\mathbf{K}_c	Vetor de rede circunferencial	$\frac{(m+2n)\mathbf{b}_1 + (n+2m)\mathbf{b}_2}{2(n^2 + nm + m^2)}$	$\frac{\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2}{2n}$	$\frac{2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2}{2n}$
K_c	$ \mathbf{K}_c $	$\frac{2\pi}{C_h}$	$\frac{2\pi}{an\sqrt{3}}$	$\frac{2\pi}{an}$
\mathbf{K}_a	Vetor de rede axial	$\frac{m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2}{N}$	$\frac{\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2}{2}$	$-\frac{\mathbf{b}_2}{2}$
K_a	$ \mathbf{K}_a $	$\frac{2\pi}{T}$	$\frac{2\pi}{a}$	$\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}$
k	Vetor de onda axial da zona de <i>Brillouin</i>	$-\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T}$	$-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$	$-\frac{\pi}{a\sqrt{3}} < k < \frac{\pi}{a\sqrt{3}}$
q	Vetor de onda circunferencial da zona de <i>Brillouin</i>	$\frac{2\pi}{C_h}j$	$\frac{2\pi}{an\sqrt{3}}j$	$\frac{2\pi}{an}j$
\mathbf{K}	Vetor de onda da zona de <i>Brillouin</i>	$k \frac{\mathbf{K}_a}{ \mathbf{K}_a } + q \frac{\mathbf{K}_c}{ \mathbf{K}_c }$	$\frac{k}{2\pi/a} \mathbf{K}_a + j \mathbf{K}_c$	$\frac{k}{2\pi/\sqrt{3}a} \mathbf{K}_a + j \mathbf{K}_c$

CAPÍTULO 3

ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS NANOTUBOS DE CARBONO E NITRETO DE BORO DE PAREDE SIMPLES

A estrutura eletrônica dos SWCNT depende das ligações simples dos elétrons do tipo π dos átomos de carbonos que formam o CNT. Existem diversos métodos para se calcular a estrutura eletrônica ou estrutura de banda de energia de um SWCNT. No Anexo I, está à descrição do método *tight-binding* que é usado neste capítulo para explicar a estrutura eletrônica dos SWCNT. Um fato de extrema importância é que, dependendo da quiralidade dos SWCNT, os mesmos podem apresentar comportamento tanto metálico quanto semicondutor, conforme predição dos cálculos das estruturas de banda desses CNT.

A estrutura eletrônica 1D de um SWCNT pode ser obtida a partir da estrutura 2D do grafeno, simplesmente impondo as condições de contorno periódicas na direção do vetor quiral \mathbf{C}_h e do vetor \mathbf{T} . O vetor de onda na direção da circunferência torna-se quantizado, enquanto que na direção do eixo do CNT permanece contínuo, devido ao comprimento do nanotubo ser relativamente muito maior que o seu diâmetro. Dessa forma, as relações de dispersão de energia 1D de um SWCNT consistem de um conjunto unidimensional de relação de dispersão de energia que são seções transversais da relação de dispersão 2D de energia do grafeno.

Também neste capítulo serão tratados importantes conceitos, tais como, a densidade de estados, velocidade de grupo no nível de Fermi e dos SWBNNT.

3.1 – Estrutura de banda de energia para os nanotubos de carbono

3.1.1 – Estrutura de banda para SWCNT do tipo quiral

No cálculo das estruturas de banda de energia dos SWCNT, basta se inserir os vetores de onda permitidos dos CNT na equação de dispersão do grafeno. A equação de dispersão do grafeno, obtida usando o método *tight-binding* é [8]:

$$E(\mathbf{K})^{\pm} = \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2} k_x\right) \cos\left(\frac{a}{2} k_y\right) + 4 \cos^2\left(\frac{a}{2} k_y\right)}, \quad (3.1)$$

em que o sinal positivo representa a banda de condução que é formada pelas ligações dos orbitais antiligantes do tipo π^* enquanto que o sinal negativo refere-se à banda de valência formada pelas ligações dos orbitais ligantes do tipo π . Considera-se $\gamma \approx 3,1 \text{ eV}$, a menos que outro valor seja indicado [10].

A obtenção de (3.1) é demonstrada no apêndice A.

Em (3.1), a energia é função das componentes k_x e k_y do vetor de onda do grafeno. Assim, o vetor de onda \mathbf{K} do CNT, para poder ser inserido em (3.1), deve também ser decomposto nas componentes na direção x e y , ou seja,

$$\mathbf{K} = k_x \hat{\mathbf{x}} + k_y \hat{\mathbf{y}}. \quad (3.2)$$

As componentes de (2.25) passa a ser em termos de

$$k_x = \frac{2\pi\sqrt{3}aj(n+m)C_h + a^3k(n^3 - m^3)}{2C_h^3} \quad (3.3)$$

e

$$k_y = \frac{\sqrt{3}ak(n+m)C_h + 2\pi aj(n-m)}{2C_h^2}, \quad (3.4)$$

sendo que os valores que k e j podem assumir já foram definidos. A expressão de dispersão para os SWCNT do tipo quiral é obtida substituindo (3.3) e (3.4) em (3.1).

Para um SWCNT (n, m) qualquer, haverá N bandas de valência para os valores negativos de energia e N bandas de condução para os valores positivos de energia. Cada banda tem $2N_{uc}$ estados permitidos, em que o fator 2 é devido à degenerescência do *spin*, resultando, em um total de $2N_{uc}N$ estados disponíveis para cada banda e um total de $4N_{uc}N$ estados disponíveis para a estrutura de banda do CNT.

Em um SWCNT com N_{uc} células unitárias temos um total de $2N_{uc}N$ elétrons que precisam ser acomodados nos $4N_{uc}N$ estados disponíveis na estrutura de banda do CNT. Quando o CNT está em equilíbrio, apenas os estados da banda de valência estão ocupados, sendo que os da banda de condução permanecem vazios.

A Figura 3.1 [8] mostra a estrutura de banda para dois SWCNT quirais. Em (a) a quiralidade é (10,4) apresentando comportamento metálico e, em (b), a quiralidade é (10,5) com comportamento semicondutor. A energia de Fermi E_F é tomada como referência e como tal, adotamos $E_F = 0$. A energia de Fermi é o ponto em que as bandas de condução e de valência se tocam na curva de dispersão de energia 2D do grafeno. Para o SWCNT (10,4), que apresenta comportamento metálico, o mesmo não apresenta separação entre a banda de valência e de condução, pois as mesmas se tocam no ponto em $E = E_F$ e $k = \pm 2\pi/3T$. Neste ponto ocorre uma degenerescência. Já para o SWCNT (10,5), em $E = E_F$ a banda de valência e a de condução não se tocam, apresentando, portanto, comportamento semicondutor com uma energia de separação ou *band gap*, entre as bandas, de $E_g \sim 0,86 \text{ eV}$ no ponto de alta simetria Γ .

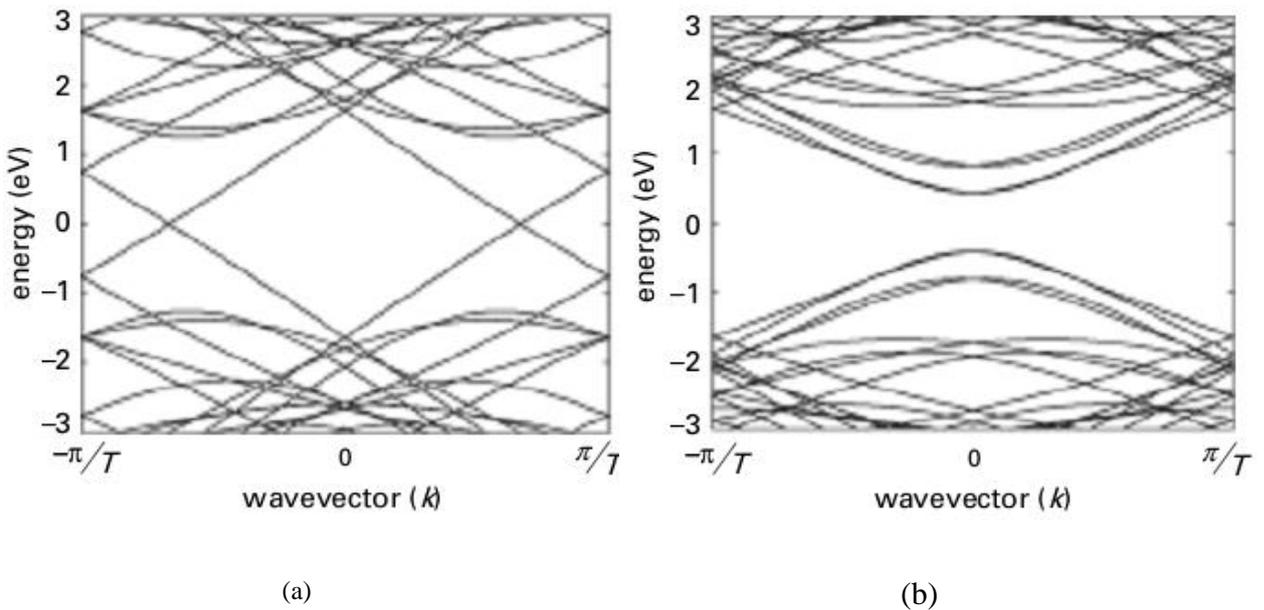


Fig. 3.1 – Estrutura de banda de energia para SWCNT (a) (10,4) e (b) (10,5).

De uma maneira geral, quando $n - m$ for um múltiplo de três, o CNT terá comportamento metálico e, semicondutor quando não for múltiplo de três.

3.1.2 – Estrutura de banda para SWCNT do tipo *armchair*

Fazendo $n = m$ em (3.3) e (3.4), obtém-se para o vetor de onda \mathbf{K} [8]:

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi j}{an\sqrt{3}}\hat{x} + k\hat{y}. \quad (3.5)$$

Substituindo k_x e k_y de (3.5) em (3.1), a equação (3.6) se torna:

$$E_a(j, k) = \pm\gamma \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\pi j}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)}, \quad (3.6)$$

em que $j = 0, 1, \dots, 2n - 1$ e $-\frac{\pi}{a} < k < +\frac{\pi}{a}$.

A Figura 3.2 [8] mostra a estrutura de banda de um SWCNT (8,8). Em $ka = \pm \frac{2\pi}{3}$ apresenta um ponto de degenerescência, pois a banda de valência toca a banda de condução.

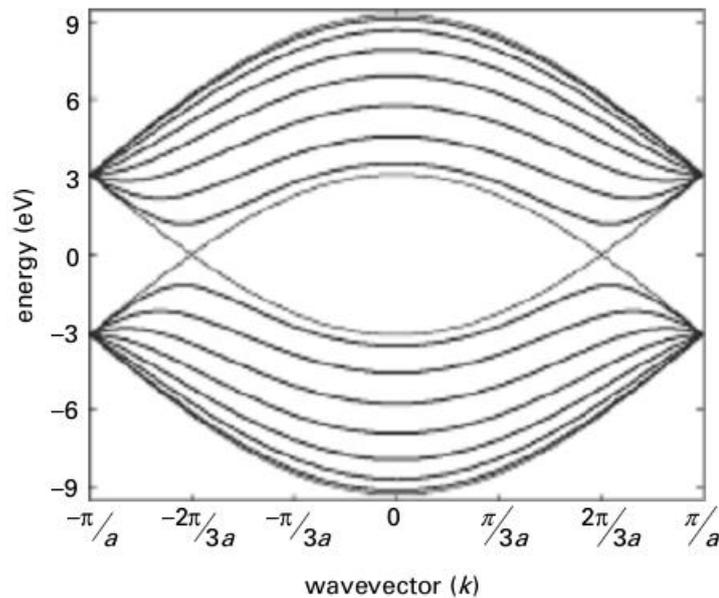


Fig. 3.2 – Estrutura de banda de energia para SWCNT (8,8).

O ponto de degenerescência em 0 eV é comum a todos os SWCNT do tipo *armchair* e por este motivo, são metálicos. Observa-se também que, a sub-banda mais alta na banda de valência e a mais baixa na banda de condução, não apresentam degenerescência para $k \neq \pm 2\pi/3a$. Todas as demais sub-bandas apresentam dupla degenerescência. É importante observar que nos pontos em que $ka = \pm\pi$, todas as sub-bandas apresentam alta degenerescência igual a $2n$ que corresponde à energia $E_a = \pm\gamma$.

No ponto em que as bandas de condução e valência se tocam, as primeiras sub-bandas dessas bandas podem ser aproximadas por uma relação linear que independem da quiralidade. A equação (3.7) dá a relação de dispersão linear da metade direita da zona de *Brillouin* e é expressa como [8]

$$E_{linear}(k)^{\pm} \approx \hbar v_F \left| k - \frac{2\pi}{3a} \right|, \quad (3.7)$$

com $\frac{\pi}{3a} < k < \frac{\pi}{a}$. \hbar é a constante de Planck reduzida e v_F é a velocidade de Fermi. A expressão para a outra metade da zona de *Brillouin* é obtida usando a propriedade de simetria. Assim,

$$E_{linear}(k)^{\pm} \approx \hbar v_F \left| k + \frac{2\pi}{3a} \right|, \quad (3.8)$$

só que agora os valores possíveis de k são: $-\frac{\pi}{a} < k < -\frac{\pi}{3a}$.

A Figura 3.3 mostra que para energias não maiores que 1 eV a aproximação linear para as curvas de dispersão são excelentes [8].

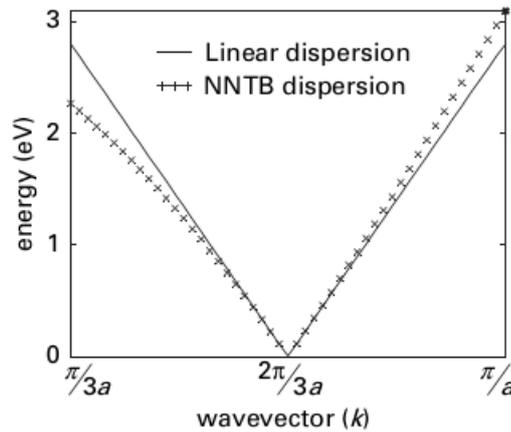


Fig. 3.3 – Comparação entre as dispersões por aproximação linear e *tight-binding* para um CNT (8,8).

As energias das sub-bandas que se referem a mais baixa energia da banda de condução ou de mais alta energia na banda de valência são de particular interesse, pois é onde a banda de valência e condução se tocam. Esse toque ocorre na energia de Fermi e corresponde à $k \approx \pm \frac{2\pi}{3a}$. Substituindo esse valor de k em (3.6), obtém-se:

$$E_a(j) \approx \pm \gamma \sqrt{2 + 2 \cos\left(\frac{\pi j}{n}\right)}. \quad (3.9)$$

Uma simplificação é obtida quando se desenvolve (3.9) em série de Taylor em torno de $j = n$. Assim, tem-se:

$$E_a(j) \approx \frac{\gamma \pi}{n} |j - n|. \quad (3.10)$$

Na equação (3.10), $|j - n|$ reflete o fato de que a próxima sub-banda de maior energia é duplamente degenerada, ou seja, $j = n + 1$ e $j = n - 1$ produzem a mesma energia [8].

3.1.3 – Estrutura de banda para SWCNT do tipo *zig-zag*

Fazendo $m = 0$ em (3.3) e (3.4), obtém-se para o vetor de onda \mathbf{K} [8]:

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi\sqrt{3}j + nka}{2an} \hat{\mathbf{x}} + \frac{2\pi j + \sqrt{3}nka}{2an} \hat{\mathbf{y}}. \quad (3.11)$$

Substituindo k_x e k_y de (3.11) em (3.1), tem-se a equação (3.12):

$$E_z(j, k) = \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{j\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{j\pi}{n}\right)}, \quad (3.12)$$

em que $j = 0, 1, \dots, 2n - 1$ e $-\frac{\pi}{\sqrt{3}a} < k < +\frac{\pi}{\sqrt{3}a}$.

A Figura 3.4 mostra a estrutura de banda de dois SWCNT. Um com quiralidade (12,0) e o outro com (13,0). O SWCNT (12,0) em (a) tem comportamento metálico e o outro, em (b) com vetor quiral (13,0) possui comportamento de um semicondutor [8].

Em resumo, os SWCNT *zig-zag* apresentam comportamento tanto metálico quanto semicondutor. Se n for um múltiplo de três, terá comportamento metálico, caso contrário, de um semicondutor, em conformidade com a Figura 3.4.

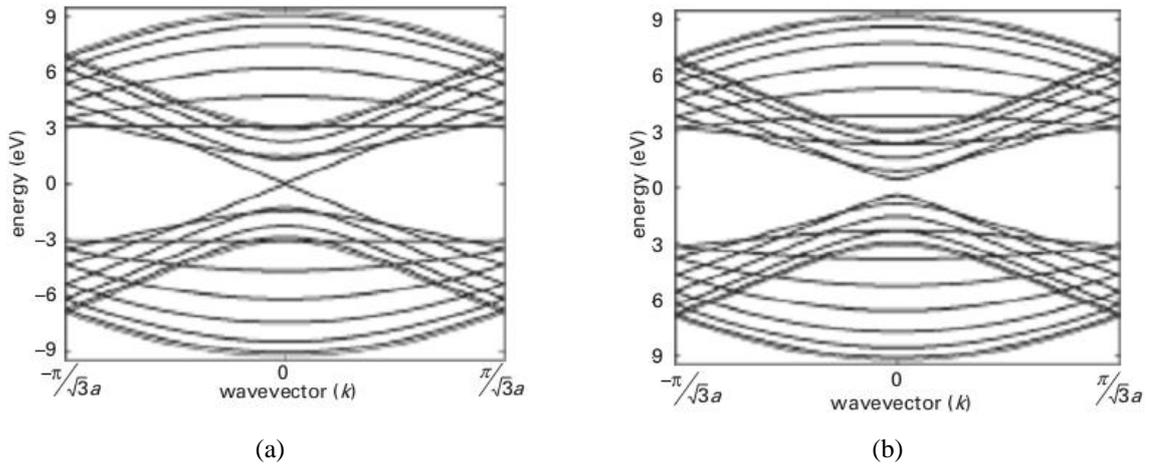


Fig. 3.4 – Estrutura de banda para (a) SWCNT (12,0) e (b) SWCNT (13,0) [8].

Os SWCNT do tipo *zig-zag* apresentam dupla degenerescência para as sub-bandas de mais baixas energias, independentemente se são metálicos ou semicondutores.

Uma equação simplificada para o cálculo da energia de *gap* para os SWCNT do tipo *zig-zag* é dada em [8]:

$$E_g \approx 2\gamma \frac{a_{c-c}}{d_t}, \quad (3.13)$$

onde se nota claramente que (3.13) é inversamente proporcional ao diâmetro do SWCNT, pois os demais parâmetros são constantes. Substituindo os valores desses parâmetros, obtém-se:

$$E_g \sim \frac{0,9}{d_t}, \quad (3.14)$$

em que a unidade de energia para E_g está em *eV*.

3.2 – Densidade de estados para os SWCNT – DOS

A densidade de estados é uma propriedade de suma importância dos sólidos, pois descreve o número de estados que está disponível para cada energia permitida e que pode ser preenchido por uma partícula, como por exemplo, elétrons e buracos. Cada estado disponível, só pode ser ocupado por uma ou no máximo, duas partículas. Dessa forma, sabendo-se a DOS, pode-se calcular o número de partículas que estão presentes em um sólido, através da estimativa do número de estados que estão ocupados.

A seguir, apresenta-se as seguintes definições para um sólido unidimensional ou 1D [8]:

- a) $g(E) \Rightarrow$ DOS por unidade de comprimento na energia E ;
- b) $g(E)dE \Rightarrow$ número total de estados por unidade comprimento entre E e $E + dE$; e
- c) $\int_{E_1}^{E_2} g(E)dE \Rightarrow$ número total de estados por unidade de comprimento entre E_1 e E_2 , em que E é a energia associada à partícula. Cada estado permitido está associado com dois parâmetros: o vetor de onda \mathbf{K} e a energia correspondente.

Como a solução da equação representativa da densidade de estados dos SWCNT quirais é numérica, é conveniente começar o estudo pelos SWCNT *zig-zag* e *armchair*, pois os mesmos possuem soluções analíticas.

3.2.1 – Densidade de estados dos SWCNT *zig-zag*

Como visto anteriormente, a estrutura de banda dos CNT é composta por várias sub-bandas 1D. Dessa forma, a densidade de estado total g_{tot} para uma dada energia é dada pela soma das densidades de estado de cada sub-banda, ou seja:

$$g_{tot}(E) = \sum_{j=1}^N g(E, j) \quad (3.15)$$

e

$$g(E, j) = \frac{1}{\pi} \left| \frac{\partial E}{\partial k} \right|^{-1}, \quad (3.16)$$

onde N é o número de sub-bandas que compõe a estrutura de banda do SWCNT.

A relação de dispersão $E - k$ para um SWCNT do tipo *zig-zag* é dada pela equação (3.12). A partir dessa equação, explicita-se o vetor de onda k . Dessa forma, obtém-se o vetor de onda k para o SWCNT *zig-zag* [8]:

$$k = \pm \frac{2}{\sqrt{3}a} \cos^{-1} \left\{ \frac{1}{4} \sec \left(\frac{\pi j}{n} \right) \left[\frac{E^2}{\gamma^2} - 2 \cos \left(\frac{2\pi j}{n} \right) - 3 \right] \right\}. \quad (3.17)$$

A densidade de estados é obtida através da substituição de (3.17) em (3.16) e em seguida fazendo-se a diferenciação. As relações de dispersões dos CNT possuem dupla simetria. Simetria horizontal, conhecida como simetria da zona de *Brillouin* e simetria vertical, conhecida como simetria buraco-elétron. Devido à simetria horizontal, basta fazer a diferenciação do ramo positivo, resultando para a DOS do SWCNT *zig-zag* [8]:

$$g_{zz}(E, j) = \frac{4\alpha}{\sqrt{3}a\pi} \frac{|E|}{\sqrt{(E^2 - E_{vh1}^2)(E_{vh2}^2 - E^2)}}. \quad (3.18)$$

Na equação (3.18) a energia E na banda de condução, está entre C_b e C_t e na banda de valência, entre V_b e V_t . C_b e C_t correspondem a mais baixa e alta energia da banda de condução e de forma equivalente, V_b e V_t tem o mesmo significado, para a banda de valência. E_{vh1} e E_{vh2} são as energias nas singularidades de *van Hove* em nanotubos de carbono tipo *zig-zag* e define o intervalo de energia em que a DOS é real. O parâmetro α leva em conta a degenerescência na primeira zona de *Brillouin*, ou seja, se E for a energia no centro da zona de *Brillouin*, $\alpha = 1$, pois esse ponto é comum a ambos os ramos do vetor de onda k dado pela equação (3.17), caso contrário $\alpha = 2$. Os valores do parâmetro α só são relevantes na primeira sub-banda dos CNT metálicos, pois no ponto de alta simetria Γ , os estados são móveis. Para os CNT *zig-zag* com características de semicondutores, $\alpha = 2$, porque no ponto Γ nenhum estado é permitido [8].

A Figura 3.5 mostra detalhes da parte positiva da zona de *Brillouin* de duas sub-bandas da banda de condução e de valência para um SWCNT (13,0). Nesta Figura, são identificados os pontos Γ e X , que são os pontos de simetria, no centro e no final da zona de *Brillouin*, respectivamente, bem como a indicação de C_b e C_t na banda de condução e V_b e V_t na banda de valência [8].

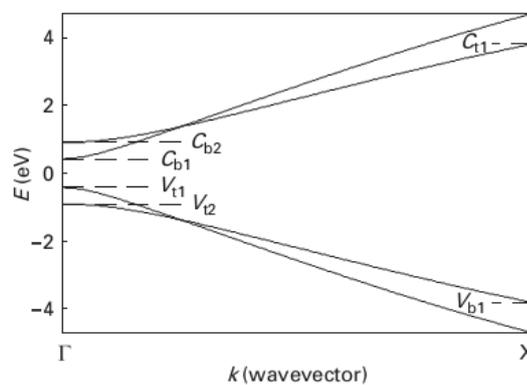


Fig. 3.5 – Estrutura de banda de um SWCNT (13,0) [8].

As energias nas singularidades de *van Hove* (VHS), são dadas por:

$$E_{vh1}(j) = \pm\gamma \left| 1 + 2 \cos\left(\frac{j\pi}{n}\right) \right| \quad (3.19)$$

e

$$E_{vh2}(j) = \pm\gamma \left| 1 - 2 \cos\left(\frac{j\pi}{n}\right) \right|. \quad (3.20)$$

As equações (3.19) e (3.20) dependem da quiralidade n e possuem períodos igual a $2n$, pois as zonas de *Brillouin* dos CNT tipo *zig-zag* possuem $2n$ sub-bandas 1D [8].

No centro da primeira zona de *Brillouin* está localizada E_{vh1} , enquanto que E_{vh2} localiza-se na segunda zona de *Brillouin*. Todos os *gaps* de energia são determinados a partir de E_{vh1} da primeira sub-banda. Matematicamente, temos [8]:

$$E_g = 2C_b = 2E_{vh}(j_1) = 2\gamma \left| 1 + 2 \cos\left(\frac{\pi j_1}{n}\right) \right|, \quad (3.21)$$

em que j_1 é um índice que representa a primeira sub-banda. Esse índice é dado por:

$$j_1 = \text{round}\left(\frac{2n}{3}\right), \quad (3.22)$$

em que *round* é uma função que converte o seu argumento no inteiro mais próximo [8].

Outro cálculo importante é o máximo e o mínimo das bandas de energia [8]:

$$C_b = \min(E_{vh1}, E_X) = -V_t \quad (3.23)$$

e

$$C_t = \max(E_{vh1}, E_X) = -V_b, \quad (3.24)$$

em que $\min(\cdot)$ e $\max(\cdot)$, nas equações (3.23) e (3.24), são os mínimos e máximos de seus argumentos, respectivamente. Isso é devido, pois, dependendo da sub-banda, o mínimo pode

estar localizado no ponto Γ e o máximo no ponto X ou vice-versa. E_X é a energia nos limites da primeira zona de *Brillouin*. Esse limite situa-se no ponto X , conforme representação na Figura 3.5. Essa energia é calculada fazendo $k = \pi/\sqrt{3}a$ e é dada por [8]:

$$E_X(j) = \pm\gamma \sqrt{1 + 4\cos^2\left(\frac{\pi j}{n}\right)}. \quad (3.25)$$

O cálculo da densidade de estados na energia de Fermi para os CNT metálicos do tipo *zig-zag* é obtida considerando-se a primeira sub-banda e substituindo $j = j_1$ e $k = 0$ em (3.18), resultando:

$$g_0 = g_{zz}(E_F) = \frac{8}{\sqrt{3}a\pi\gamma} \sim 2 \times 10^9 \text{ m}^{-1} \text{ eV}^{-1}. \quad (3.26)$$

O parâmetro g_0 dado na equação (3.26), devido a não dependência com a quiralidade, é considerado como uma constante do material e é válido para todos os CNT metálicos *zig-zag* e *armchair* [4].

O cálculo da DOS para os SWCNT semicondutores do tipo *zig-zag* é obtida considerando-se que, nas sub-bandas de mais baixas energias, que são as sub-bandas de maior interesse, $E_{vh2} \gg E$. Fazendo essa simplificação (3.18) reduz-se para [8]:

$$g_{zz}(E, j) = \frac{8}{\sqrt{3}a\pi E_{vh2}} \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - E_{vh1}^2}} = \frac{g_0\gamma}{E_{vh2}} \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - E_{vh1}^2}}. \quad (3.27)$$

Para um rápido cálculo da DOS, faz-se $E_{vh2} \approx 2\gamma$, que corresponde à outra aproximação [8]. Neste caso, a equação (3.27) se reduz para:

$$g_{zz}(E, j) \approx \frac{g_0}{2} \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - E_{vh1}^2}}. \quad (3.28)$$

A Figura 3.6 mostra a estrutura de banda com as respectivas densidades de estados para SWCNT semicondutores e metálicos [8].

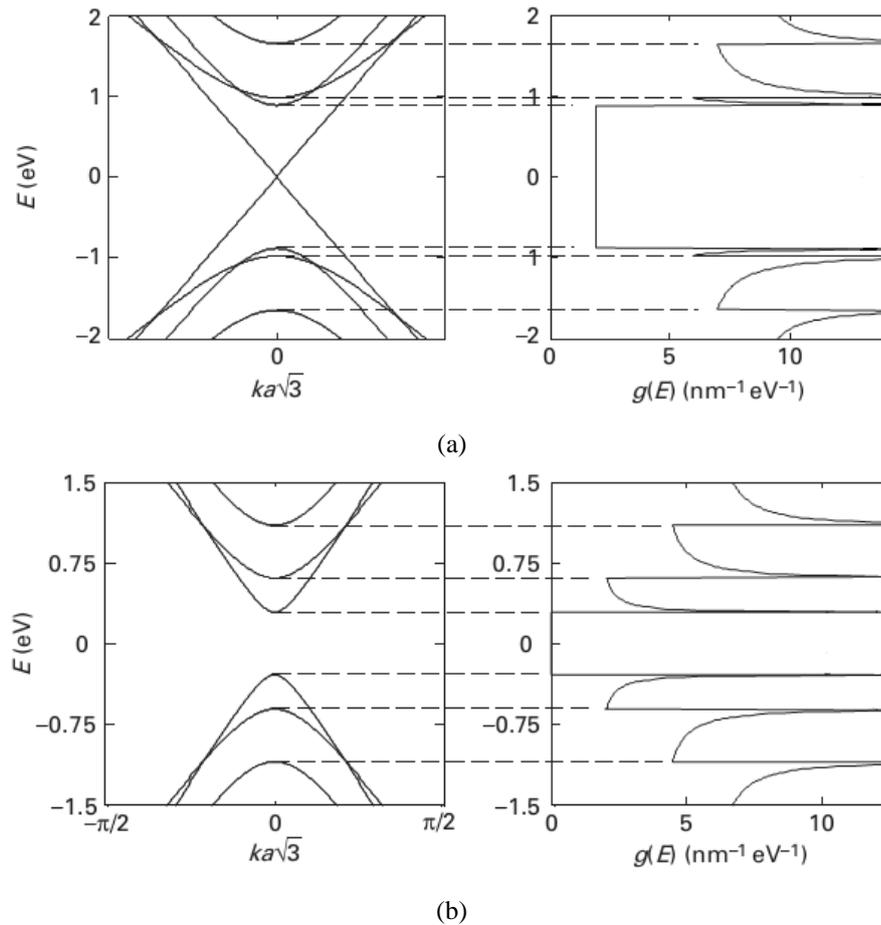


Fig. 3.6 – DOS para SWCNT *zig-zag* do tipo (a) metálico e (b) semiconductor [8].

Na Figura 3.6, observa-se divergências no início de cada sub-banda de energia, que correspondem aos mínimos na banda de condução e máximos na banda de valência, para as densidades de estados. Essas divergências são conhecidas como as singularidades de *van Hove*. Fora dos valores extremos das sub-bandas, a DOS é proporcional a $1/\sqrt{E^2 - E_{vh}^2}$. Esse comportamento da DOS para os SWCNT é muito parecido com a DOS para elétrons livres [10].

O conhecimento da separação entre a primeira e a segunda sub-bandas de energia é de importância capital na determinação no número de sub-bandas que participam na densidade de portadores e transporte de cargas em um SWCNT. O cálculo do valor mínimo da segunda sub-banda é dado por [8]:

$$C_{b2} = E_{vh1}(j_2) = \gamma \left| 1 + 2 \cos \left(\frac{\pi j_2}{n} \right) \right|, \quad (3.29)$$

em que j_2 representa o índice da segunda sub-banda. Pode-se representar j_2 em função de j_1 da seguinte forma:

$$j_2 \approx j_1 - 1 = \frac{2(n-1)}{3}. \quad (3.30)$$

Substituindo (3.30) em (3.29) e considerando que $\frac{1}{n}$ é pequeno o suficiente para expandir em série de Taylor em torno de $\frac{2\pi}{3}$, resulta uma expressão simplificada para C_{b2} , mas sem perda de precisão [8]:

$$C_{b2} = E_{vh1}(j_2) \approx \frac{2\pi\gamma}{\sqrt{3}n} = E_g. \quad (3.31)$$

A diferença de energia entre os dois primeiros mínimos das duas primeiras sub-bandas é:

$$E_\Delta = C_{b2} - C_b \approx \frac{E_g}{2}. \quad (3.32)$$

3.2.2 – Densidade de estados dos SWCNT *armchair*

A curva de dispersão $E - k$ para os SWCNT *armchair* é dada pela equação (3.6) e reescrita aqui por conveniência. Assim:

$$E_a(j, k) = \pm\gamma \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\pi j}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)}. \quad (3.33)$$

De (3.33), explicitamos k :

$$k = \pm \frac{2}{a} \cos^{-1} \left[-\frac{1}{2} \cos\left(\frac{\pi j}{n}\right) + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{E_a^2}{\gamma^2} + \cos^2\left(\frac{\pi j}{n}\right) - 1} \right]. \quad (3.34)$$

Diferenciando (3.34) de acordo com (3.16), obtemos para a DOS para os SWCNT *armchair* [8]:

$$g_a(E, j) = \frac{8}{a\pi} \frac{|E_a|}{\sqrt{E_a^2 - E_{vh1}^2} \sqrt{(-A_1 + \sqrt{E_a^2 - E_{vh1}^2}) (-A_2 + \sqrt{E_a^2 - E_{vh1}^2})}}, \quad (3.35)$$

em que os parâmetros de energia A_1 e A_2 são definidos como:

$$A_1(j) = \gamma \left[-2 + \cos\left(\frac{\pi j}{n}\right) \right] \quad (3.36)$$

e

$$A_2(j) = \gamma \left[2 + \cos\left(\frac{\pi j}{n}\right) \right]. \quad (3.37)$$

Na equação (3.35) E_a está compreendido entre C_b e C_t na banda de condução e entre V_b e V_t na banda de valência. A singularidade de *van Hove* E_{vh1} é dada por:

$$E_{vh1}(j) = \pm \gamma \left[\text{sen}\left(\frac{\pi j}{n}\right) \right] \quad (3.38)$$

Para se calcular o mínimo e o máximo de energia nas sub-bandas, calculam-se as energias dentro da zona de *Brillouin* nos pontos Γ e X . Esses pontos correspondem aos vetores de onda $k = 0$ e $k = \pi/a$, respectivamente. Substituindo esses valores de k na equação (3.33), obtemos:

$$E_\Gamma(j) = \pm \gamma \sqrt{5 + 4 \cos\left(\frac{\pi j}{n}\right)} \quad (3.39)$$

e

$$E_X(j) = \pm \gamma. \quad (3.40)$$

De acordo com [8], para os CNT tipo *armchair*, o nível mais baixo de energia da sub-banda da banda de condução pode estar dentro da zona de *Brillouin* ou no ponto de energia X . A localização desse mínimo depende do índice da sub-banda. Já o maior valor de energia dos pontos Γ e X corresponde ao máximo de energia da sub-banda pertencente à banda de condução. Matematicamente

$$C_t = \max(\gamma, E_\Gamma) = -V_b \quad (3.41)$$

e

$$C_b = \begin{cases} E_{vh1} = -V_t & n - \text{floor}(n/2) \leq j \leq n + \text{floor}(n/2) \\ \gamma = -V_t & n - \text{floor}(n/2) \leq j \leq n + \text{floor}(n/2) \end{cases} \quad (3.42)$$

em que a função *floor* arredonda o seu argumento para o inteiro inferior mais próximo.

O cálculo da DOS no nível de Fermi é feito através da equação (3.35) com o uso das equações (3.36) à (3.42). Nessas equações, $j = n$ é o índice para a mais baixa sub-banda de energia em $k = \pm 2\pi/3a$. Dessa forma, a DOS no nível de Fermi resulta em

$$g_a(E_F) = g_0 = \frac{8}{\sqrt{3}a\pi\gamma} \sim 2 \times 10^9 \text{m}^{-1} \text{eV}^{-1}. \quad (3.43)$$

O resultado da equação (3.43) é o mesmo obtido na equação (3.26). Os resultados obtidos pelas equações (3.43) e (3.26) confirma um resultado geral que, para todos os CNT metálicos, independente de sua quiralidade, possui a mesma DOS no nível de Fermi [8].

A Figura 3.7 mostra a DOS para alguns CNT [8].

3.2.3 – Densidade de estados para SWCNT quirais

A curva de dispersão $E - k$ para os SWCNT's de qualquer quiralidade é dada pela equação (3.1) e reescrita aqui por conveniência. Assim:

$$E(\mathbf{K})^{\pm} = \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2} k_x\right) \cos\left(\frac{a}{2} k_y\right) + 4 \cos^2\left(\frac{a}{2} k_y\right)}, \quad (3.44)$$

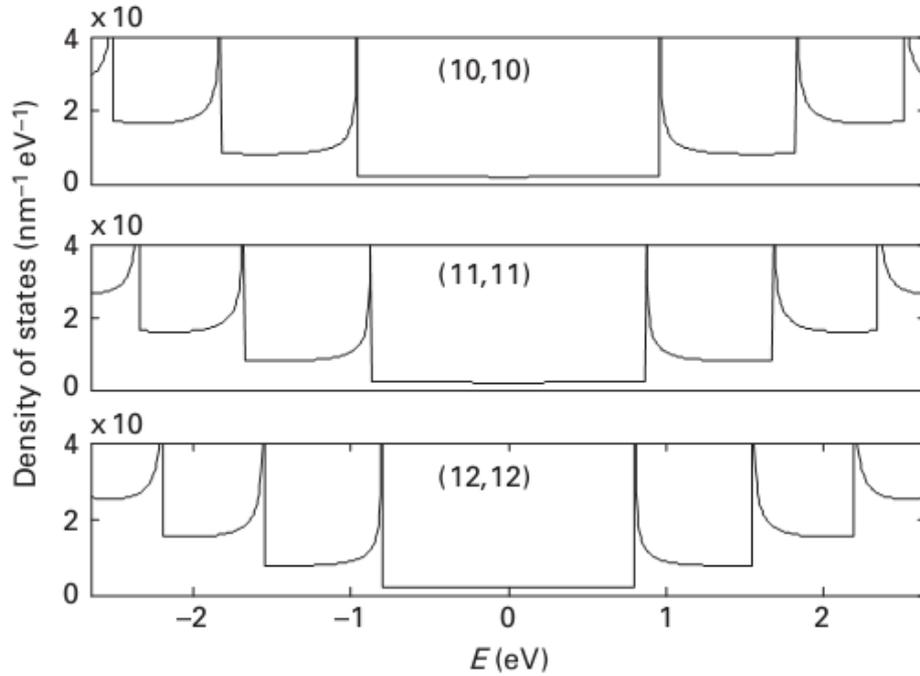


Fig. 3.7 – DOS para SWCNT do tipo *armchair*.

com k_x e k_y definidos pelas equações (3.3) e (3.4) respectivamente. Infelizmente, (3.44) não possui uma solução analítica. Apesar disso, algumas conclusões dos CNT *zig-zag* e *armchair* podem ser aplicadas para os CNT de qualquer quiralidade [8], como por exemplo: 1) a DOS obtida pela equação (3.43) também é válida para os CNT quirais metálicos na energia de Fermi; e 2) as singularidades de *van Hove*, para as sub-bandas que possuem curvaturas, estão presentes no mínimo e no máximo dessas sub-bandas. Entre as singularidades, a DOS possui um comportamento que varia com o inverso da raiz quadrada da energia, ou seja, $g(e) \sim 1/\sqrt{E}$.

A necessidade de se obter uma expressão analítica que expressasse com exatidão a DOS para os CNT quirais seria de grande utilidade. Nesse sentido, foi feita uma comparação entre a DOS de CNT do tipo *zig-zag* e quirais de diâmetros similares, observou-se que a DOS eram praticamente iguais até aproximadamente o mínimo de energia da terceira sub-banda. Isso implica que a equação (3.27) representativa da DOS para os CNT *zig-zag* pode ser usada também para os CNT quirais semicondutores que possuam diâmetros da mesma ordem de grandeza para as sub-bandas mais baixas, que são as mais representativas. A equação (3.27) é

$$g_s(E, j) \approx \frac{g_0 \gamma}{E_{vh2}} \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - E_{vh1}^2}} \quad (3.45)$$

em que $g_s(E)$ agora simboliza uma DOS universal dependente do diâmetro. Essa ideia foi primeiramente discutida por Mintmire e White [8]. As expressões para E_{vh1} e E_{vh2} são dadas pelas equações (3.19) e (3.20), respectivamente. As equações (3.19) e (3.20) são reescritas abaixo, fazendo a introdução do diâmetro $d_t = an/\pi$

$$E_{vh1}(j) = \pm \gamma \left| 1 + 2 \cos\left(\frac{ja}{d_t}\right) \right| \quad (3.46)$$

e

$$E_{vh2}(j) = \pm \gamma \left| 1 - 2 \cos\left(\frac{ja}{d_t}\right) \right|. \quad (3.47)$$

As equações (3.45) à (3.47) representam as equações universais para a DOS para CNT semicondutores de diâmetros arbitrários com boa precisão até o mínimo de energia da terceira sub-banda, ou seja, $E < C_{b3}$ para a banda de condução e $E > V_{t3}$ para a banda de valência [8].

3.2.4 – Velocidade de grupo

A velocidade de grupo de um elétron basicamente indica quão rápido a energia se propaga quando não há espalhamento. Matematicamente

$$|v(E, j)| = \frac{1}{\hbar} \left| \frac{\partial E}{\partial k} \right| = \frac{1}{\hbar} \left| \frac{\partial k}{\partial E} \right|^{-1}. \quad (3.48)$$

A velocidade, para o caso dos CNT, é um vetor unidimensional.

De muita utilidade é a velocidade de grupo, na energia de Fermi, conhecida como v_F , é determinada para os CNT metálicos, tipo *zig-zag*, pois como visto previamente, é aplicado de uma maneira geral, a todos os CNT metálicos [8]. Na energia de Fermi, $j = 2n/3$ e $k = 0$.

Substituindo o valor de j na equação (3.12), obtém-se a energia de dispersão do elétron na primeira sub-banda. Essa energia é dada por:

$$E(k) = \sqrt{2}\gamma \sqrt{1 - \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right)}. \quad (3.49)$$

Substituindo (3.49) em (3.48), tem-se para v_F :

$$v_F = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}|_{k=0} = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\sqrt{3}a\gamma}{4\hbar} \frac{\text{sen}\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right)}{\text{sen}\left(\frac{\sqrt{3}ka}{4}\right)} = \frac{\sqrt{3}a\gamma}{2\hbar}. \quad (3.50)$$

Resolvendo (3.50) com $\gamma = 3,1 \text{ eV}$, resulta para a velocidade de Fermi, $v_F \sim 10^6 \text{ ms}^{-1}$. Essa velocidade é a mesma do grafeno, pois os gradientes das curvas de dispersões no nível de Fermi são iguais, tanto para o grafeno quanto para o CNT [8].

A velocidade de Fermi para os CNT semicondutores do tipo *zig-zag* é obtida usando a equação (3.18) [8]:

$$|v(E, j)| = \frac{1}{\hbar} \left| \frac{\partial E}{\partial k} \right| = \frac{1}{\hbar} \left| \frac{\partial k}{\partial E} \right|^{-1} = \frac{\alpha}{\hbar \pi g_{zz}(E, j)}. \quad (3.51)$$

Na equação (3.51) α representa um parâmetro de normalização devido à degenerescência ou a simetria de espelho da zona de *Brillouin*.

Para finalizar, de acordo com (3.51), $v_F = 0$ nas singularidades de *van Hove*, que representam os mínimos e máximos das sub-bandas de energia. Tal resultado representa uma violação do princípio da incerteza de Heisenberg, e sendo assim, tal estado não é possível de existir. De acordo com [8], tal violação só ocorreu devido ao tratamento matemático aplicado, pois emprega um formalismo contínuo para descrever estados que de fato são discretos.

3.3 – Estrutura de banda de energia para os nanotubos de nitreto de boro – SWBNNT

Os SWBNNT apresentam sempre comportamento de um semicondutor, com *band gap* em torno de $4,1 \text{ eV}$. Essa característica semicondutora, que tem estreita correspondência com a geometria para os nanotubos de carbono, para os nanotubos de nitreto de boro, independe.

Os SWBNNT tipo *zig-zag* possuem um *band gap* direto no ponto Γ e os do tipo *armchair* um *band gap* indireto na direção $\Gamma - X$ [2].

A Figura 3.8 mostra a estrutura de banda de energia e DOS para um SWBNNT do tipo *armchair* com quiralidade (8,8). Essas curvas foram obtidas com o uso do método das ondas cilíndricas linearizadas aumentadas.

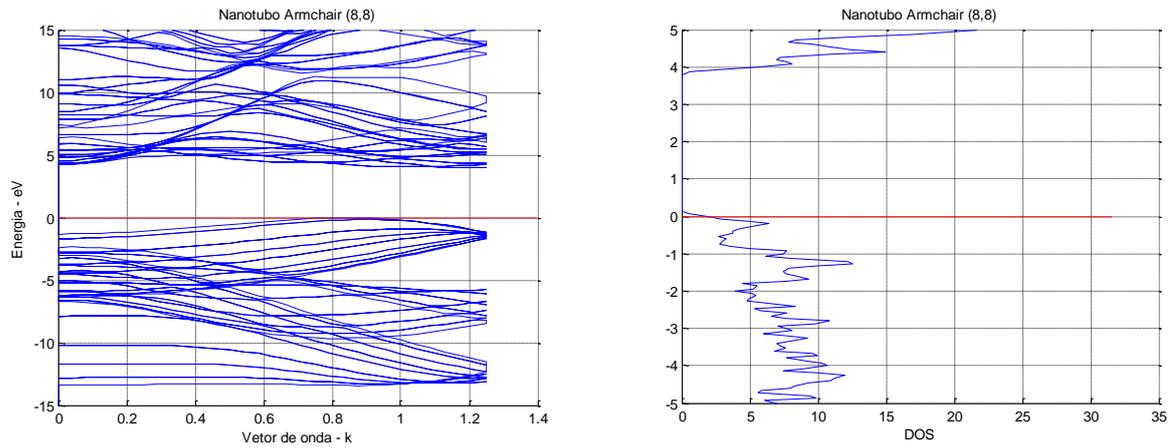


Fig. 3.8 – Estrutura de banda de energia e DOS para SWBNNT (8,8).

CAPÍTULO 4

ESTADO DA ARTE NO PROJETO DE NANO DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS BASEADOS EM SWCNT

Neste capítulo, fazemos uma revisão no estado da arte de alguns nano dispositivos eletrônicos baseados em SWCNT.

4.1 – Os SWCNT como elementos de interligação

Uma das primeiras ideias de aplicação dos nanotubos de carbono com características metálicas, foi no roteamento interno de sinais de baixa e alta frequência em circuitos integrados, devido a sua alta capacidade no transporte de cargas e na característica de transporte balístico. O transporte balístico se caracteriza quando não ocorre espalhamento da carga na estrutura do CNT. A condição necessária para ocorrer o transporte balístico é que o livre caminho médio percorrido pela carga deve ser maior que o comprimento do nanotubo [8] e [10].

Nos circuitos integrados que requerem grande escala de integração, tipicamente da ordem dos bilhões de componentes, surgem alguns desafios, que inviabilizam o uso do cobre como elemento de interconexão, pois nessa escala de integração, todas as trilhas que interligam os componentes internos ao circuito integrado são críticas, pois devem ser considerados os atrasos, a dissipação de calor, o ruído e o *jitter* que são adicionados por essas trilhas além da sua vulnerabilidade ao fenômeno da eletro migração. Os CNT metálicos surgem como uma alternativa bastante viável na superação desses desafios, pois quando comparados com o cobre, possuem um livre caminho médio relativamente longo, alta densidade de corrente e resistência à eletro-migração, tornando assim, a substituição do uso do cobre pelos CNT metálicos uma realidade bastante plausível [8] e [10].

A seguir, fazemos uma breve descrição dos elementos de interconexão tendo como suporte CNT metálicos, em uma possível substituição as trilhas de cobre. Analisamos também alguns parâmetros que surgem devido à natureza 1D dos CNT tais como, a capacitância quântica e a indutância cinética.

Devido à natureza quase 1D (unidimensional) do CNT, apenas um pequeno número de canais ou sub-bandas participam no processo de transporte de cargas, para um dado campo elétrico externo aplicado. Essa quantidade finita de estados tem como consequência a

discretização dos níveis de energia desses estados. Isso faz com que apareçam alguns efeitos quânticos. Esses efeitos quânticos se manifestam através de uma resistência quântica, de uma capacitância quântica e de uma indutância cinética, que representam conceitos bem diferentes dos clássicos [8].

Idealmente, a resistência de interconexão de boa qualidade deve ser desprezível quando comparada com a resistência dos dispositivos a serem interligados. A resistência que aparece na interface entre um CNT metálico e o contato metálico é chamada de resistência quântica. Em um CNT metálico e baixas energias, ou seja, energia da ordem de alguns elétrons-volts, participa no transporte elétrico apenas duas sub-bandas 1D. Se, além disso, o transporte for balístico, o valor da resistência quântica que aparece na interface entre o CNT e os contatos metálicos é de $R_Q = 6,5 K\Omega$ [8] e [10].

Quanto à capacitância quântica seu efeito só é sentido em sistemas que possuem números finitos de estados [8], [11] e [12]. Essa capacitância quântica aparece devido à energia adicional necessária para colocar portadores de cargas livres nos sistemas, devido à quantização dos níveis de energia dos estados quânticos, que neste caso, são finitos. Essa capacitância só é percebida em sistemas que possuem densidade de estados, DOS, muito baixo ou quando a separação entre os níveis de energia entre estados não é contínua. Neste contexto, o valor da capacitância quântica é bem menor que a capacitância eletrostática. Como a capacitância quântica está em série com a capacitância eletrostática, o resultado da associação é a predominância da capacitância quântica. Já para estruturas que possuam grande número de elétrons livres, a capacitância quântica é muito grande quando comparada com a capacitância eletrostática. Como consequência, ocorre a predominância da capacitância eletrostática. O valor da capacitância quântica C_q para CNT metálicos é da ordem de $310 aF\mu m^{-1}$ [8].

Assim como a indutância magnética está associada à energia magnética, a indutância cinética está associada à energia cinética dos elétrons em movimento. Em transporte de carga balístico, como ocorre nos CNT, a indutância cinética é apreciável, pois a energia cinética não é dissipada devido aos sucessivos espalhamentos que a carga sofre quando o regime de transporte não é balístico. Devido ao relativamente longo livre caminho médio, que é característico do CNT, a indutância cinética, para frequências de sinais a partir dos $100 GHz$, torna-se apreciável, o que é de grande utilidade em aplicações eletrônicas em altas frequências [8]. O valor da indutância cinética L_k para CNT metálicos é da ordem de $3,2 nH\mu m^{-1}$ [8].

Esse valor já leva em consideração a degeneração de *spin*, que pode ser *up* ou *down* bem como da primeira sub-banda.

O modelo de uma linha de transmissão com elementos distribuídos de um CNT metálico quando usado como elemento de interconexão, é mostrado esquematicamente na Figura 4.1. Esse modelo deve necessariamente considerar os efeitos da capacitância quântica e da indutância cinética [8]. Na Figura 4.1, $R_C/2$ representa a resistência de contato, tanto de entrada como de saída da linha. Como são dois contatos metálicos e neste caso estamos considerando que os mesmos são iguais, resulta que R_C é dividida por dois. R é a resistência por unidade de comprimento do CNT metálico, sem levar em consideração $R_C/2$. L_k é a indutância cinética por unidade de comprimento, L_m é a indutância magnética por unidade de comprimento, ΔL representa o comprimento incremental da linha e C_q e C_{es} são a capacitância quântica e eletrostática respectivamente.

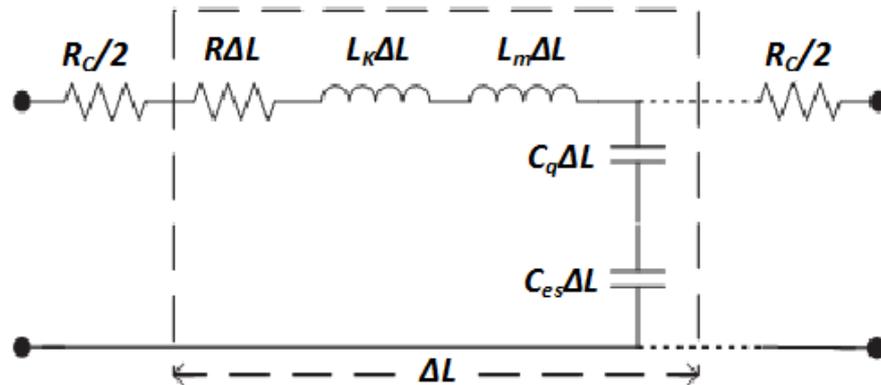


Fig. 4.1 – Modelo linha de transmissão com elementos distribuídos de um CNT metálico como elemento de interconexão.

As linhas de transmissão são caracterizadas por dois parâmetros: Z_0 e γ . O parâmetro Z_0 representa a impedância característica da linha e nos dá informações das condições ótimas de transmissão do sinal, tanto na entrada como na saída. Já γ , representa a constante de propagação e nos dá informações a respeito da fase e atenuação do sinal ao longo da linha de transmissão. A constante de propagação é um número complexo, sendo que a parte real α e a imaginária β representam a constante de atenuação e a constante de fase do sinal na linha de transmissão, respectivamente.

As expressões que caracterizam Z_0 e γ em função da frequência do sinal ω e dos parâmetros elétricos da linha de transmissão, conforme modelo apresentado na Figura 4.1, são determinadas através da teoria das linhas de transmissão, disponível em [13], por exemplo.

A transmissão do sinal pela linha de transmissão pode ser considerada com perdas ou sem perdas. Será com perdas quando a frequência do sinal estiver abaixo da frequência crítica

e será sem perdas quando a frequência do sinal estiver acima da frequência crítica. A frequência crítica é conhecida como frequência zero ω_z e é definida como sendo a razão entre a resistência R e a indutância cinética L_k da linha de transmissão, ou seja, $\omega_z = R/L_k$ [8].

Para os SWCNT de alta qualidade à temperatura ambiente e para um caminho livre médio efetivo de aproximadamente $1 \mu m$ a frequência zero ω_z desse nanotubo é de $\sim 318 GHz$ [8].

Para transmissão sem perdas, a constante de propagação γ dessa linha é um número imaginário puro que se relaciona linearmente com a frequência do sinal, ou seja,

$$\gamma = j\beta = jg\omega \sqrt{L_k C_q}. \quad (4.1)$$

Nesta equação g é um parâmetro que quantifica a interação elétron-elétron. Quando $g \sim 1$ a interação é fraca e quando $g \sim 0$ a interação é forte [8]. A impedância característica da linha Z_0 , que neste caso é dada por

$$Z_0 = \frac{1}{g} \sqrt{\frac{L_k}{C_q}}. \quad (4.2)$$

Na equação (4.2) Z_0 é um número real puro que não depende da frequência. Isto significa que, para um sinal que se propaga ao longo dessa linha, o mesmo não sofre qualquer tipo de atenuação e tanto a tensão quanto a corrente, estão em fase. A velocidade de grupo

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial \beta} \quad (4.3)$$

é constante, ou seja, todas as componentes de frequência que compõem o sinal possuem a mesma velocidade de propagação na linha. Neste caso, v_g é dada por $v_g = \frac{v_F}{g}$ em que v_F é a velocidade de Fermi e vale $\sim 10^8 cm. s^{-1}$ [8].

Para transmissão com perdas, à amplitude do sinal na saída da linha de transmissão é menor que a amplitude do sinal incidente. Essa atenuação é devida às perdas ôhmicas aqui representadas por R , conforme mostra a Figura 4.1. A impedância característica não é mais um número real puro e é dada por [8]:

$$Z_0 = \frac{1}{g} \sqrt{\frac{R}{2\omega C_{tot}}} e^{-j\pi/4}. \quad (4.4)$$

Analisando a equação de Z_0 , conclui-se que para os CNT metálicos, a tensão está atrasada em relação a corrente de $\pi/4$, apresentando dessa forma, comportamento parcialmente capacitivo. Além disso, a amplitude do sinal passa a ser dependente da frequência ω . O termo C_{tot} é o resultado da associação em série das capacitâncias quântica C_q e da capacitância eletrostática C_{es} , conforme modelo apresentado na Figura 4.1 e g é calculado como sendo [8]:

$$g = \sqrt{\frac{C_{tot}}{C_q}}. \quad (4.5)$$

A velocidade de grupo é dada, agora por

$$v_g = 2 \sqrt{\frac{2\omega}{RC_{tot}}} \quad (4.6)$$

mostrando-se também dependente da frequência ω . Essa dependência da frequência faz com que ocorra a dispersão do sinal ao longo do CNT metálico, o que é indesejável. Para diminuir o efeito da atenuação e da dispersão do sinal, deve-se manter tanto o comprimento do CNT metálico quanto a capacitância eletrostática o menor possível. Para se diminuir a influência da frequência ω na velocidade de grupo v_g , a capacitância eletrostática deve ser muito menor que a capacitância quântica [8].

De uma maneira geral, o uso dos CNTs metálicos como elemento de interligação passa a ser vantajoso em relação ao emprego das trilhas de cobre, quando a trilha de ligação é maior que o livre caminho médio do NTC, conforme visto na Figura 4.2 [8] e [10].

4.2 – Nanodiodos com SWCNT

Diodos com funções retificadoras de junção $p-n$ geralmente usam dopagem, impurezas, polímeros ou junções intramoleculares no desenvolvimento de seus projetos.

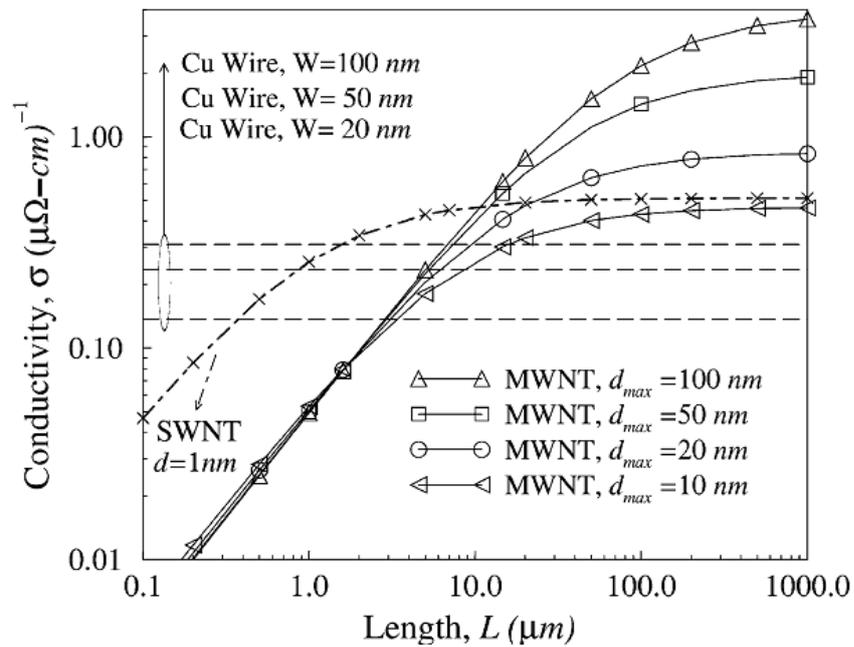
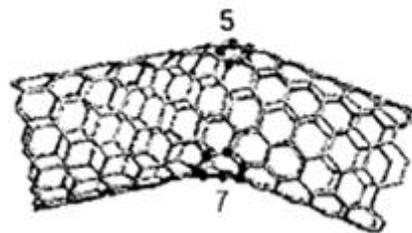
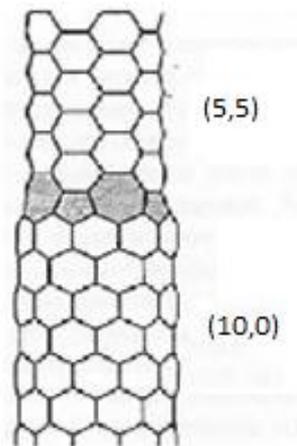


Fig. 4.2 – Condutividade para SWCNT e MWNT em função do comprimento L [8].



(a)



(b)

Fig. 4.3 – Exemplo de obtenção de junções metal-semiconductor com CNT.

Junções intramoleculares, em princípio, podem ser obtidas pela introdução de defeitos no CNT basicamente através de dois mecanismos diferentes: 1) por intermédio de uma

deformação mecânica, que consiste em se dobrar um CNT em uma posição qualquer ao longo de seu eixo. No local da deformação, alguns defeitos são introduzidos, que neste caso são pares de pentágono-heptágono, de tal forma, que de um lado da dobra tem-se um CNT metálico e do outro lado um CNT semiconductor, conforme esquema da Figura 4.3a, e 2) através da união de dois CNT de diâmetros diferentes, sendo que um deles se comporta como metal e o outro se comporta como semiconductor. No local da união dos dois CNT, também são introduzidos pares de pentágono-heptágono na estrutura hexagonal do CNT. A Figura 4.3b mostra detalhes dessa união [14] e [3].

De acordo com [14], o CNT mostrado na Figura 4.4a está colocado diretamente sobre três eletrodos. Os eletrodos estão sobre um filme de dióxido de silício (SiO_2), que por sua vez está sobre uma pastilha de silício, que tem a função de porta. Em temperatura ambiente, a resistência do segmento do CNT superior, entre os dois eletrodos, é de 110 K Ω , mostrado em detalhes na Figura 4.5a. Esse segmento possui comportamento metálico, haja vista que é independente da tensão de porta aplicada. Por outro lado, a característica corrente-tensão sobre a dobra do CNT, também mostrada na Figura 4.5a, possui comportamento altamente não linear e assimétrica, assemelhando-se às características de corrente-tensão de um diodo retificador. Observa-se um aumento bastante acentuado na corrente, quando se aplica uma tensão positiva no eletrodo superior. Esta tensão ultrapassa a tensão de limiar, que é em torno de 2 V, como pode ser observado na Figura 4.5a. Há um acréscimo muito pequeno na corrente para polarizações reversas. Esta junção apresenta uma impedância extremamente elevada para tensões em torno de zero volt.

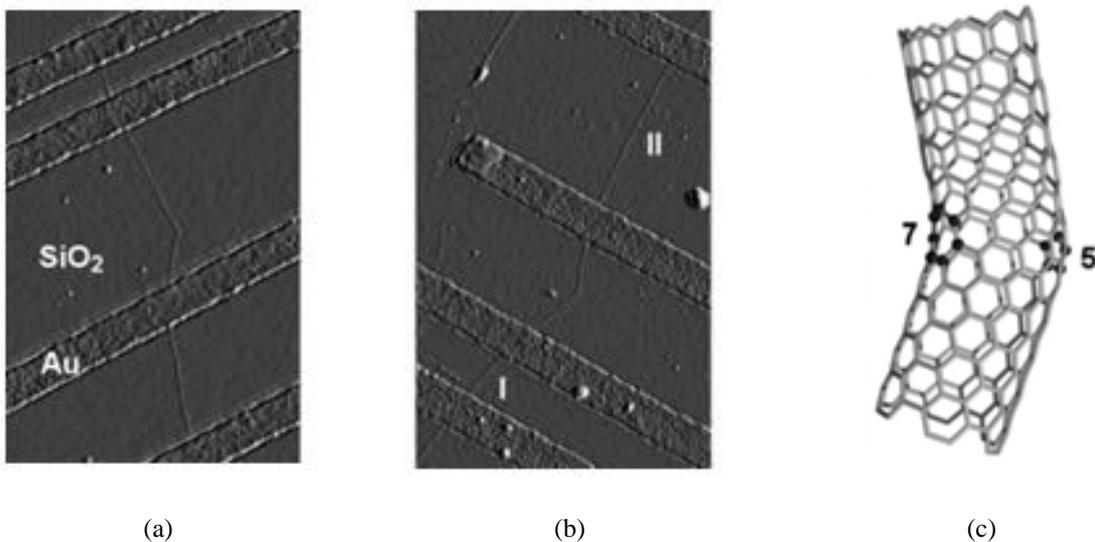
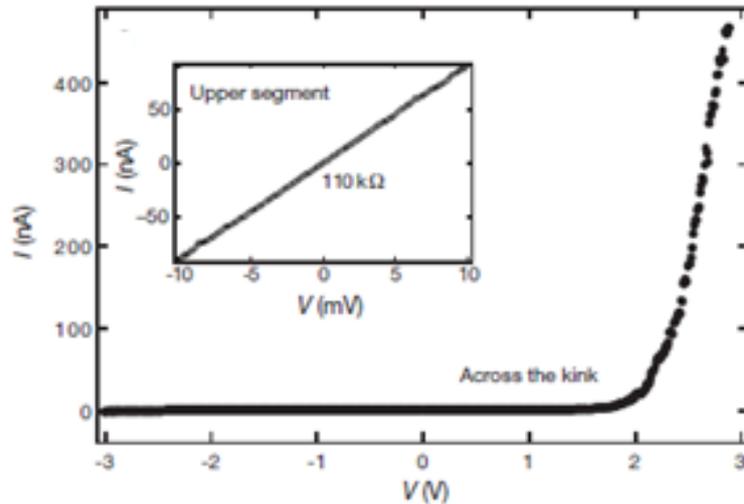
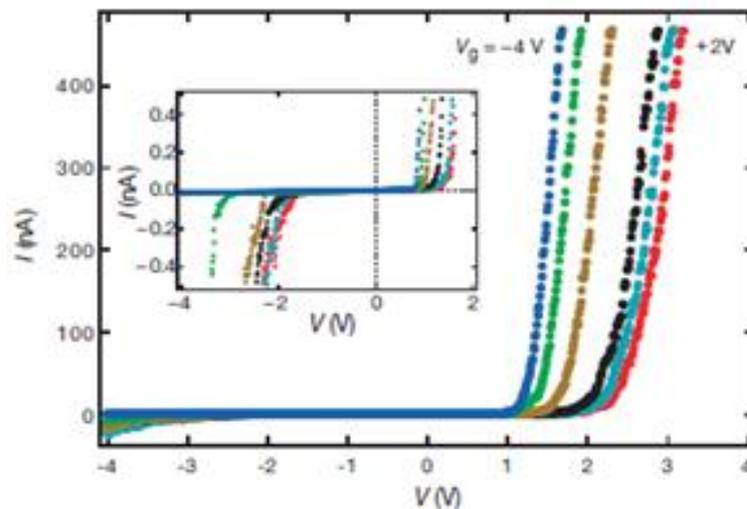


Fig. 4.4 – Exemplo de imagem de junção obtida através de um microscópio de força atômica [14].

A Figura 4.5b representa um dispositivo com geometria ideal, pois tanto os segmentos I e II, quanto o segmento que contém a dobra, podem ser caracterizados separadamente. Os eletrodos são feitos de ouro e titânio e possuem dimensões de 250 nm de largura, 20 nm de espessura e altura menor que 1 nm , o que minimiza a deformação do nanotubo. A curva corrente-tensão da Figura 4.5a, é obtida com a porta aterrada. Já na Figura 4.5b, as tensões de porta da direita para a esquerda, variam desde 2 V até -4 V .



(a)



(b)

Fig. 4.5 – Característica corrente-tensão sobre a junção metal-semicondutor da Figura 4.2a [14].

Outro tipo de diodo de particular interesse para aplicações na faixa de 30 GHz a 3 THz é o diodo Schottky. Os diodos que operam nessa faixa são usados como detectores, misturadores e como multiplicadores de frequência [15]. O estado da arte usa os diodos

Schottky de estado sólido como detectores em temperatura ambiente e como multiplicadores na geração de ondas submilimétricas, devido, principalmente, à sua alta velocidade de chaveamento e adequação inerente para aplicações em baixas voltagens e altas correntes [15] e [16].

Nos dispositivos baseados na microeletrônica, para frequências acima de alguns GHz , aparecem a capacitância e a resistência parasítica inerente. A capacitância é proporcional à área da junção e a resistência é inversamente proporcional à mobilidade dos elétrons. Essas capacitâncias e resistências indesejáveis são, principalmente, devido às limitações do processo de fabricação do dispositivo, bem como devido às propriedades dos materiais [15]. Essas imperfeições limitam severamente a sensibilidade de detecção de sinais bem como a geração de sinais na faixa de THz . Valores típicos da potência de sinal são da ordem de alguns microwatts para frequências de até $1,5 THz$ [15].

Do ponto de vista de novos materiais, os CNT oferecem uma excelente alternativa no projeto desses dispositivos para altas frequências, na faixa de THz , por causa das pequenas áreas de suas junções, que geralmente tem, no máximo, $2 nm$ de diâmetro, o que origina baixas capacitâncias, da ordem de dezenas de $aF/\mu m$ e da alta mobilidade eletrônica, podendo chegar até $200.000 cm^2/V.s$ [15].

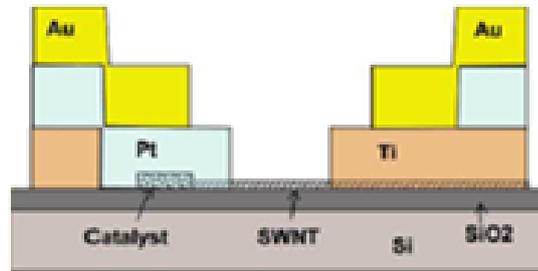
Diferentemente dos diodos Schottky de junção planar, o nível de contato de Fermi não controla as propriedades dos dispositivos homólogos com CNT. Como consequência, a melhor tensão de limiar para um desempenho ótimo do dispositivo pode ser escolhida [15] e [16].

A Figura 4.6 mostra a representação esquemática básica de um diodo Schottky, cujo projeto emprega dois metais diferentes nas duas pontas do CNT do tipo p . Os metais empregados possuem funções de trabalho (Φ) diferentes, sendo um com função trabalho bem menor que a do CNT, para que se tenha o contato Schottky, e outro com função trabalho bem maior que a do CNT, para que se tenha o contato ôhmico [15].

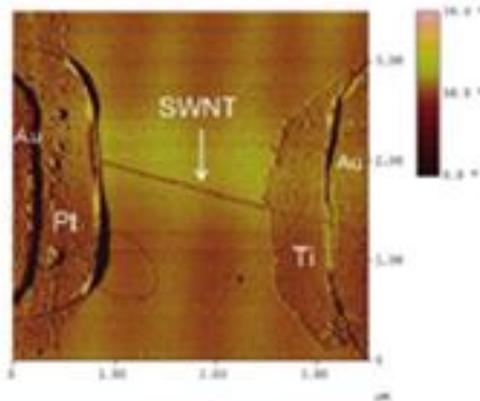
Na Figura 4.6a, o contato Schottky é obtido com uso do titânio (Ti), sendo $\Phi_{Ti} = 4,33 eV < \Phi_{CNT} \approx 4,9 eV$. Já o contato ôhmico é obtido com uso da platina (Pt), sendo $\Phi_{Pt} = 5,65 eV > \Phi_{CNT}$ [15]. O CNT do dispositivo foi obtido através do crescimento de um catalizador de nano partículas de ferro sobre um substrato de silício. Entre o substrato e o CNT há uma camada de dióxido de silício de, aproximadamente, $400 nm$ de espessura.

A Figura 4.7 mostra as características de corrente-tensão contínua (dc) para quatro diodos diferentes do tipo Schottky, fabricados no mesmo substrato e na mesma fornada, com

tensão de porta em zero volt. Todos os diodos possuem um único CNT com característica semicondutora entre os dois contatos, formados por diferentes metais, neste caso, pelos metais titânio e platina [15].



(a)



(b)

Fig. 4.6 – (a) Representação esquemática do diodo *Schottky* e (b) Imagem típica obtida através de um microscópio de força atômica [15].

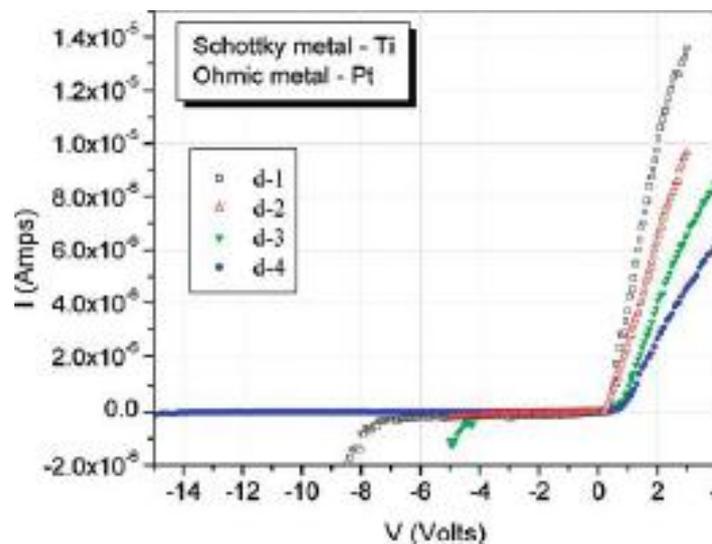


Fig. 4.7 – Características de corrente-tensão contínua de quatro diodos *Schottky* [15].

Nota-se na Figura 4.7 que as características *dc* de corrente-tensão para os quatro diodos são bastante diferentes. Essas diferenças podem ser atribuídas às características do CNT, como, por exemplo, seu comprimento total e pela sobreposição que o CNT faz com os contatos metálicos [17].

Há outro tipo de diodo, também para alta frequência, que utiliza múltiplos CNT em paralelo entre os contatos metálicos em um mesmo dispositivo [15]. Cada dispositivo possui de 8 a 10 CNT. Todos os CNT pode ter comportamento tanto metálico quanto de um semicondutor. Basta haver um CNT com características metálicas para que não exista o efeito desejado de retificação. Os CNT com comportamento metálico são selecionados e literalmente queimados através de um processo que é descrito em [18]. Esse processo é repetido até que a característica de corrente-tensão contínua do dispositivo apresente comportamento de retificação.

A Figura 4.8 mostra as curvas de corrente-tensão contínua para diodos Schottky com múltiplos CNT entre seus contatos, mas que sofreram o processo descrito em [18]. A Figura 4.8 mostra claramente a mudança na característica corrente-tensão de um comportamento resistivo para um de retificação após a queima seletiva dos CNT metálicos.

O gráfico inserido na Figura 4.8 mostra, em detalhes, a curva característica *dc* de corrente-tensão de um retificador para baixas tensões de polarização.

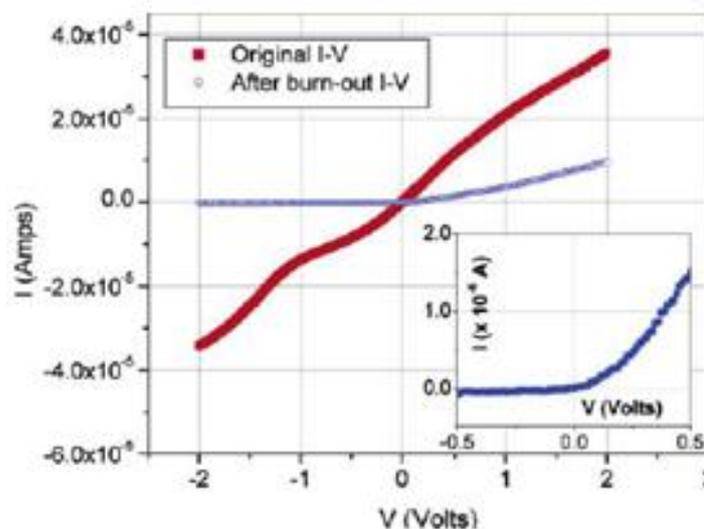
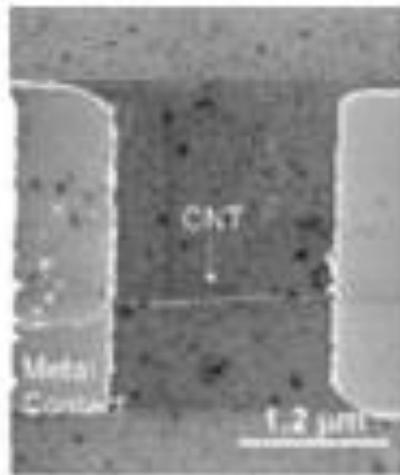


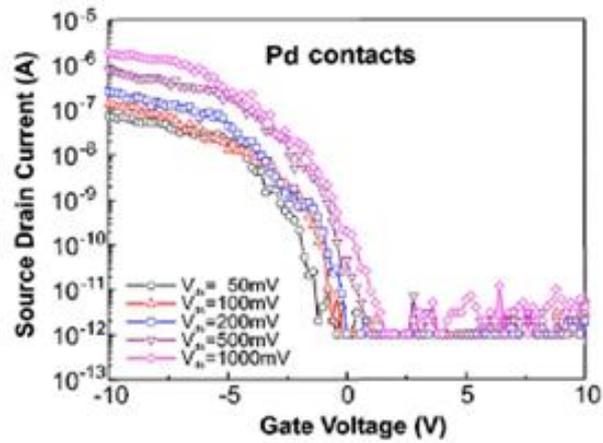
Fig. 4.8 – Características de corrente-tensão contínua de um diodo *Schottky* com múltiplos CNT [15].

A Figura 4.9 mostra as curvas características corrente-tensão de dispositivos simétricos, isto é, aqueles cujos contatos metálicos são feitos a partir do mesmo material.

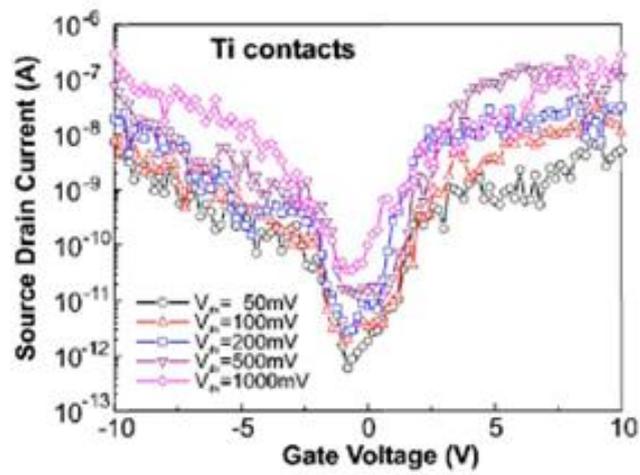
Todas as medidas elétricas foram feitas em temperatura ambiente no ar [15]. A imagem da Figura 4.9a, foi obtida através de um microscópio de varredura eletrônica. Na Figura 4.9b, o paládio (*Pd*) foi utilizado como metal de contato, resultando em um comportamento de um semicondutor do tipo *p*, com razão ligado-desligado de 10^6 . Na Figura 4.9c, o titânio (*Ti*) foi utilizado como metal de contato, resultando em um comportamento ambivalente, ou seja, para tensões negativas de polarização de porta, o dispositivo apresenta comportamento de semicondutor tipo *p* e para tensões de polarização positiva, o mesmo dispositivo apresenta características semicondutoras do tipo *n*. A razão ligado-desligado é de 10^4 . Na Figura 4.9d, o alumínio (*Al*) foi utilizado como metal de contato, resultando em uma razão ligado-desligado de 10^3 para tensões de polarização de porta negativa e em uma razão ligado-desligado de 10^6 para tensões de polarização de porta positiva. Esse dispositivo com contatos de alumínio possui comportamento levemente ambivalente, sugerindo que o alumínio possui uma barreira Schottky maior na interface *Al* – CNT para portadores do tipo *p* que para portadores do tipo *n* [17].



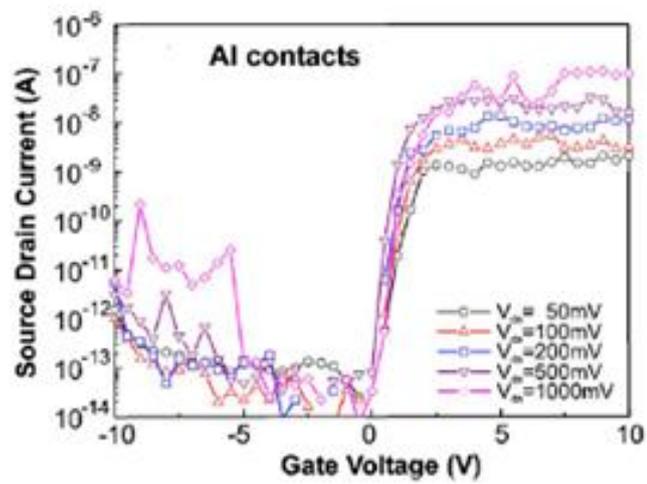
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4.9 – Curvas características de corrente-tensão contínua de um diodo *Schottky* simétrico para três metais diferentes como contato [15].

Como observado na Figura 4.9, quando o tipo de material utilizado como contato é alterado, o dispositivo pode apresentar tanto comportamento do tipo p , quanto do tipo n ou características ambivalentes.

4.3 – Nanotransistores com SWCNT

Na microeletrônica, a estrutura básica de um transistor de efeito de campo (FET) de estado sólido é composta por dois eletrodos metálicos, denominados de fonte e dreno, que são interligados por um canal semiconductor em uma pastilha de silício. Há também um terceiro eletrodo, chamado de porta, que fica isolado do canal por uma fina camada de óxido de silício. A tensão de polarização de porta controla o fluxo de corrente entre os terminais de fonte e dreno, através da variação da largura do canal.

Nos FET com CNT (CNTFET), o canal semiconductor de silício é substituído por um CNT de parede simples (SWCNT), que é inserido sobre eletrodos de metal com alta função trabalho, $\Phi > 5 \text{ eV}$. Esses eletrodos são normalmente de ouro ou de platina [17].

Em 1998, apareceram as primeiras demonstrações de que os CNT poderiam ser utilizados em projetos de transistores de efeito de campo [19]. Um exemplo desse transistor é mostrado na Figura 4.10 [19]. Nesta Figura, observa-se claramente o SWCNT posicionado no topo, interligando, dessa forma, os dois eletrodos de metais nobres. Esses eletrodos são os terminais de fonte e de dreno do FET, que foram fabricados em cima de um filme de SiO_2 , que por sua vez foi depositado em cima de uma pastilha de silício. Essa pastilha funciona como terceiro terminal que tem a função de porta [19].

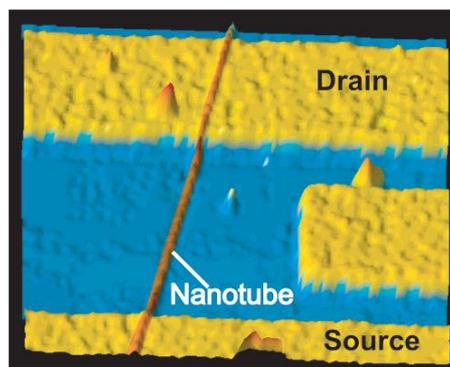


Fig. 4.10 – Imagem de um FET com CNT obtida através de um microscópio de força atômica.

Tais dispositivos de construção semelhante à mostrada na Figura 4.10 tem comportamento de um FET do tipo p . Eles também possuem uma razão entre corrente ligado-desligado da ordem de 10^5 . Embora esses dispositivos sejam funcionais, eles têm uma alta resistência parasítica de contato, sendo, geralmente, maior ou igual a $1 M\Omega$. Apresentam também baixa corrente entre fonte e dreno e uma baixa transcondutância, da ordem de $10^{-9} A/V$ [18].

Para reduzir a resistência de contato e melhorar as características do FET com CNT, é feita uma variação no esquema mostrado na Figura 4.10, conforme proposto por [18]. Nesta montagem, existe uma lâmina de silício oxidado colocada sobre o dióxido de silício, na qual o SWCNT é disperso. Os terminais de fonte e de dreno são fabricados por cima do SWCNT semiconductor, conforme esquema da Figura 4.11 [18]. Os terminais são feitos de titânio ou de cobalto.

A curva da Figura 4.12 foi obtida, em temperatura ambiente [18], com os terminais de dreno, fonte e porta, feitos de titânio. A espessura é de $15 nm$ para o filme de SiO_2 de porta. A redução na resistência parasita é obtida através de um tratamento térmico entre o metal e o SWCNT [18]. Dessa forma, a resistência, que era maior que $1 M\Omega$, foi reduzida significativamente para, aproximadamente, $30 K\Omega$.

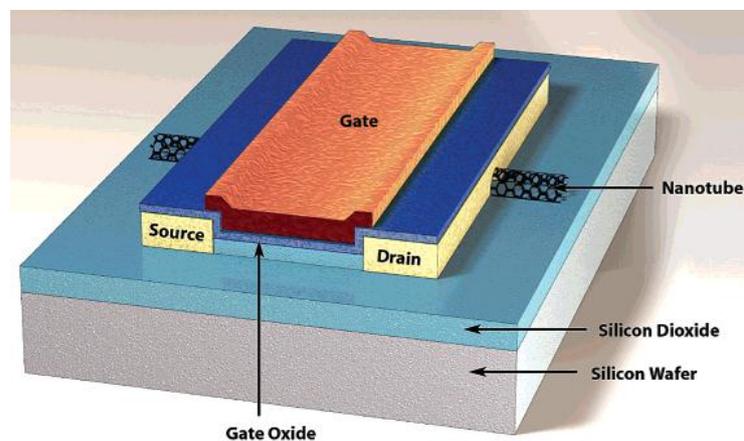


Fig. 4.11 – Representação esquemática de um FET com CNT com porta superior [18].

A Figura 4.12 mostra as características de saída de um FET com CNT [18].

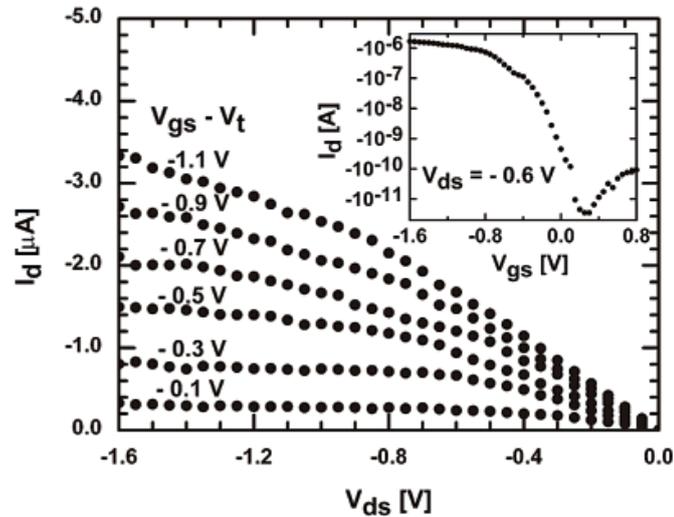


Fig. 4.12 – Características elétricas de saída de um FET com NTC com fonte, dreno e porta de titânio, em temperatura ambiente e com porta superior.

O dispositivo do esquema da Figura 4.11 também pode ser chaveado utilizando-se a pastilha de silício como porta inferior. Quando os resultados obtidos com o chaveamento de porta superior são comparados com os de porta inferior, obtêm-se uma melhor realização com o dispositivo chaveado com porta superior [18].

Atualmente, existem várias configurações geométricas que podem ser usadas na implementação dos transistores CNTFET. As mais usadas estão representadas na Figura 4.13 [8].

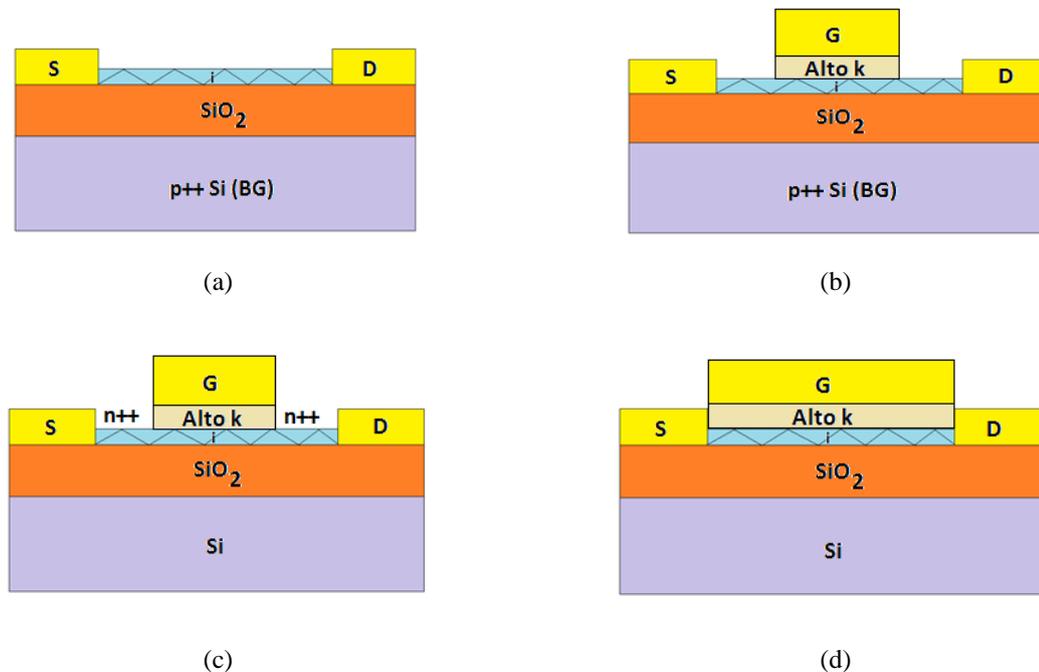


Fig. 4.13 – Configurações geométricas mais usadas na implementação do CNTFET.

Nas configurações da Figura 4.13, todas elas conservam algumas particularidades comuns entre si, quais sejam: o uso de CNT semicondutores, intrínsecos, com a função de canal; o uso de contatos metálicos para os terminais de fonte, dreno e porta, sendo que a porta pode ser tanto inferior como superior; também de uso comum a todas as configurações é o uso de um dielétrico ou óxido para isolar o terminal de porta do CNT.

O funcionamento dinâmico do CNTFET é simples de ser entendido. Através da porta, por intermédio de uma tensão que cria um campo elétrico perpendicular ao CNT, controla-se a quantidade de portadores de carga no canal. Esse controle pode ser feito de duas diferentes formas: controle por porta superior, quando o terminal de porta é colocado por cima do CNT ou por porta inferior, quando o terminal de porta é colocado por baixo, na pastilha de silício, que está fortemente dopada. A porta superior controla o canal que está diretamente abaixo do terminal de porta e a porta inferior faz esse mesmo controle através da dopagem eletrostática da região do CNT próxima aos terminais de dreno e fonte, no sentido de diminuir a resistência entre os contatos desses terminais. Essa dopagem eletrostática é feita através da aplicação de um campo elétrico vertical suficientemente forte, que induz buracos ou elétrons próximos à região dos terminais de fonte e dreno, que é criado pela aplicação de uma tensão no terminal de porta inferior. Independentemente do tipo de controle usado, se por porta superior ou inferior, existe um campo elétrico, devido à polarização aplicada, entre dreno e fonte. Esse campo elétrico é o responsável pelo deslocamento dos portadores de carga entre os terminais de dreno e fonte, cuja intensidade é controlada pelo terminal de porta.

A Figura 4.13a representa o esquema do dispositivo da Figura 4.10, em que o substrato de silício, fortemente dopado, faz o papel de porta inferior. Essa geometria é a mais básica das configurações. A diferença entre a Figura 4.13a e b é que na Figura 4.13b é acrescentado um eletrodo, que faz o papel de porta superior, diretamente acima do CNT separado por um dielétrico isolante de alto k . Portanto, nessa geometria, podemos ter o controle do fluxo de corrente entre os terminais de fonte e dreno, tanto por porta superior quanto por porta inferior. Na Figura 4.13c usa-se a dopagem química nas regiões próximas aos terminais de dreno e fonte e na Figura 4.13d está representada a geometria de um CNTFET com porta superior auto alinhada, que implica em um alinhamento perfeito, ou seja, sem espaço entre os contatos metálicos de porta, fonte e dreno.

Os dispositivos controlados através da porta superior são preferidos quando se deseja grande controle do canal, bem como permitir o controle individual das portas em um dispositivo com vários transistores.

A escolha do silício como substrato deve-se em grande parte ao amadurecimento da microeletrônica. A dopagem desse substrato com buracos é para se obter um substrato com baixa resistência. Da mesma forma, os portadores de carga nos CNTFET podem ser tanto de elétrons como de buracos [8].

Na Tabela 4.1, estão representados os quatro regimes de transporte de cargas nos CNTFET. Esses regimes independem da configuração geométrica, mas tão somente do comprimento do CNT, do livre caminho médio e pelo tipo do contato dos terminais, se são ôhmicos ou Schottky.

Na Tabela 4.1, L é o comprimento do CNT e l_m é o livre caminho médio.

Tabela 4.1 – Os quatro tipos de transporte em um CNTFET [8].		
Tipo de contato entre metal-NTC	$L < l_m$	$L > l_m$
Ôhmico	Transporte balístico	Transporte difusivo
Barreira Schottky	Transporte balístico	Transporte difusivo

Nos projetos dos dispositivos CNTFET procura-se sempre otimizar a corrente entre dreno e fonte. Neste sentido, os projetos que utilizam contatos transparentes, ou seja, contato ôhmico, e transporte balístico são os que melhor oferecem tal desempenho.

4.3.1 – Principais diferenças entre 2D MOSFET e 1D CNTFET

Devido à natureza 1D dos CNT, na região linear, os elétrons podem se mover em apenas uma direção, ou seja, ou para frente ou para trás e o transporte de cargas pode ser balístico. Já para os MOSFET, os elétrons podem mover-se no plano e o transporte eletrônico é difusivo. Já na região ativa, para o MOSFET a corrente de saturação é devida ao estrangulamento que ocorre no canal, e, como consequência, a velocidade de deriva não depende mais da tensão de dreno [20]. Para os CNTFET a corrente de saturação ocorre devido ao desaparecimento dos portadores de carga provenientes do terminal de dreno. Isso faz também, que a corrente não dependa, a exemplo do que ocorre com o MOSFET, da tensão de dreno [8].

A Tabela 4.2 faz uma comparação entre os dispositivos 2D FET convencional da microeletrônica e os 1D FET balístico da nano eletrônica.

Tabela 4.2 – Diferenças entre 2D FET e 1D FET [8].

2D FET		1D FET	
$I_{ON} \approx u_{eff} \frac{C_{ox}W}{2L} (V_G - V_T)^2$		$I_{ON} \approx \frac{k_B T}{e R_q} \ln(1 + e^{\frac{2e\varphi_S - E_g}{2k_B T}})$	
Parâmetro	Origem	Parâmetro	Origem
(i) u_{eff}	Velocidade de deriva	(i) φ_S	Acoplamento de porta
(ii) I/L	Velocidade de deriva	(ii) E_g	Estrutura de banda
(iii) C_{ox}/W	Carga superficial	(iii) R_q	Transporte quântico
(iv) V^2	Velocidade de deriva; e Carga superficial	(iv) $k_B T$	Distribuição de Fermi-Dirac

A Tabela mostra explicitamente que a corrente do dispositivo quando está no estado ligado, I_{ON} , para o MOSFET é controlada principalmente pela velocidade de deriva, u_{eff} , que depende das propriedades do material, enquanto que para o CNTFET essa corrente depende fundamentalmente das propriedades físicas dos estados dos elétrons no sólido, tais como a estrutura de banda proibida E_g , da constante de Boltzmann K_B , da temperatura T em graus Kelvin e da resistência quântica R_q [8]. Além disso, o parâmetro u_{eff} representa a velocidade de deriva, que é um indicativo da média de espalhamento que as cargas sofrem no sólido, L e W são o comprimento e a largura do canal respectivamente, C_{ox} é a capacitância do óxido isolante entre a porta superior e o canal e φ_S é o potencial de superfície eletrostático. Quanto aos demais parâmetros que aparecem na Tabela 4.1 já foram devidamente descritos no texto.

Para um melhor entendimento deste capítulo, propõe-se como leitura adicional às referências [21], [22], [23], [18], [24], [25], [26] e [27].

CAPÍTULO 5

O MÉTODO DAS ONDAS CILÍNDRICAS LINEARIZADAS AUMENTADAS - LACW

Nas simulações em nano escala é necessário se considerar os efeitos de um simples átomo nas características de um dispositivo eletrônico ou opto eletrônico porque os efeitos de uma vacância individual e impurezas começam a ter uma influência real no desempenho dos dispositivos.

Há dois principais passos no estudo da nano eletrônica. O primeiro deles é a solução do problema da estrutura eletrônica que trata dos elétrons na banda de energia do material bem como da densidade de estados nesses níveis de energia. Na prática, esse estudo nos dá a informação sobre a banda proibida e dos níveis de energia onde os dispositivos eletrônicos e opto eletrônicos funcionarão de forma adequada. Para esse objetivo, diferentes métodos teóricos são usados na prática. Primeiramente, existem diversas aproximações *ab initio* para resolver a equação de Schrödinger que são baseadas nos primeiros princípios. Um exemplo de tal método é o método das ondas cilíndricas linearizadas aumentadas (LACW) [28]. Também existem métodos semiempíricos onde a estrutura eletrônica é calculada usando parâmetros ajustáveis que são obtidos, por exemplo, de dados experimentais.

O segundo passo nos projetos de nano dispositivos é o estudo do transporte eletrônico, i.e., o comportamento da corrente eletrônica dentro do material. Aqui, o problema é usualmente obter as curvas características de corrente-tensão. A combinação da aproximação de Landauer com o método de não equilíbrio da função de Green (NEGF) é amplamente utilizada na análise e projeto de dispositivos em nano escala. O transporte quântico em nanotubos de carbono e em outros dispositivos nano eletrônicos é abordado com um maior detalhamento em [8], [10], [29] e [30].

As propriedades eletrônicas de um CNT intrínseco foram estudadas originalmente através do método LCAO, descrito no Apêndice A, usando a aproximação dos elétrons das ligações π [3]. Entretanto, o método LCAO não é adequado para o cálculo da estrutura eletrônica para os CNT extrínseco, especialmente quando os átomos utilizados na dopagem desses CNT são metais de transição. Além desse fato, o método LCAO, por não incluir os estados estendidos, reproduz bem a estrutura de banda de valência, mas não para a banda de condução [3].

Neste capítulo, descreve-se o método LACW, que é um dos métodos mais precisos no estudo da teoria de bandas dos sólidos e em particular nos compostos dos metais de transição [3]. Nesta descrição, usa-se a normalização de *Rydberg* em que $\hbar = 2m = e^2/2 = 1$.

5.1 – Potencial *muffin-tin* cilíndrico

No estudo da teoria de bandas, uma das principais aproximações consiste em se escrever a função de onda Ψ_k multieletrônica como um determinante construído pelas funções de onda φ_n de um único elétron [3]:

$$\Psi_k(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_2(q_1) & \dots & \varphi_N(q_1) \\ \varphi_1(q_2) & \varphi_2(q_2) & \dots & \varphi_N(q_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(q_N) & \varphi_2(q_N) & \dots & \varphi_N(q_N) \end{vmatrix} \quad (5.1)$$

em que $1/\sqrt{N!}$ é o fator de normalização e q_i representa o conjunto das três coordenadas espaciais (x_i, y_i, z_i) e do *spin* do elétron.

O significado físico em se escrever Ψ_k na forma de produtos antissimétricos de funções de onda de um elétron, é que cada molécula de elétrons é atribuída com sua função de onda φ_n , chamada de spin-orbital. Cada spin-orbital é um produto de funções $\Psi_n(x_j, y_j, z_j)$, que depende apenas das coordenadas espacial do elétron. A função Ψ_n , nos cristais ou polímeros com simetria translacional é chamada de funções de *Bloch*.

Com a aproximação acima, o problema no cálculo das bandas de energia dos CNT é reduzida, agora, em resolver a equação de *Schrödinger* para um elétron,

$$\hat{H}\Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (5.2)$$

em que $n = 1, 2, \dots$ e o hamiltoniano, usando a normalização de *Rydberg*, toma a forma $\hat{H} = -\Delta + u(\vec{r})$ com $\Delta = \nabla^2$ e na escolha do potencial $u(\vec{r})$ [3].

No sentido de simplificar os cálculos das estruturas de bandas dos sólidos, *Slater* em 1937 propôs a aproximação para o potencial $u(\vec{r})$ conhecida como a aproximação do potencial de *muffin-tin* – MT. Essa aproximação divide o cristal em duas regiões: 1) uma região em torno de cada átomo do cristal, cujo potencial nessa região é escolhido como sendo esfericamente simétrico, dependendo somente da distância do núcleo envolto por essa esfera.

Dentro da esfera, o potencial muda muito rapidamente; e 2) uma região entre as esferas, em que a variação do potencial muda muito lentamente e que por esse motivo, pode ser considerado constante.

É vantajoso escolher os raios das esferas o maior possível, mas de tal forma que não haja sobreposição entre elas. Essa condição ocorre quando as superfícies das esferas tangenciam [3].

O movimento dos elétrons nos CNT está limitado a uma casca cilíndrica de espessura de aproximadamente duas vezes o raio atômico de *van der Waals*. Dessa forma, assume-se que o movimento eletrônico no espaço entre as esferas MT está limitado por duas barreiras de potenciais cilíndricas que são impenetráveis para os elétrons: uma barreira externa Ω_a com raio a e uma interna Ω_b com raio b . A escolha dos raios a e b é feita de tal forma que, no volume entre as barreiras permaneça uma parte substancial da densidade de elétrons do CNT. A Figura 5.1 mostra em detalhes a configuração do sistema [3].

A Figura 5.1 mostra a região Ω_I em torno dos átomos de carbono de um CNT que possui simetria esférica e a região Ω_{II} , cujo potencial é constante no espaço entre as esferas e as duas superfícies Ω_a e Ω_b , que representam as superfícies cilíndricas, cujo potencial é infinito. Essa região entre Ω_a e Ω_b é chamada de potencial cilíndrico MT.

5.2 – Potencial de Coulomb e de troca

O cálculo do potencial dentro das esferas de MT é baseado na distribuição da densidade de elétrons total $\rho(\vec{r})$ do CNT. Essa distribuição $\rho(\vec{r})$ é tomada como sendo a superposição das densidades de elétrons de cada átomo do CNT. O potencial eletrostático $V_e(\vec{r})$ gerado pela distribuição $\rho(\vec{r})$ é obtido através da solução da equação de *Poisson* [3]. Finalmente, o potencial de *Coulomb* $V_c(\vec{r})$ é dado por:

$$V_c(\vec{r}) = V_e(\vec{r}) + V_n(\vec{r}), \quad (5.3)$$

em que $V_n(\vec{r})$ é devido às cargas positivas do núcleo atômico.

O potencial de interação de troca $V_x(\vec{r})$ é função da distribuição da densidade de elétrons $\rho(\vec{r})$ e é dado por [3]:

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}, \quad (5.4)$$

em que $\alpha = 2/3$. A equação (5.4) foi proposta por *Slater* e, por muitas décadas, usada com sucesso nos cálculos das estruturas de banda dos cristais.

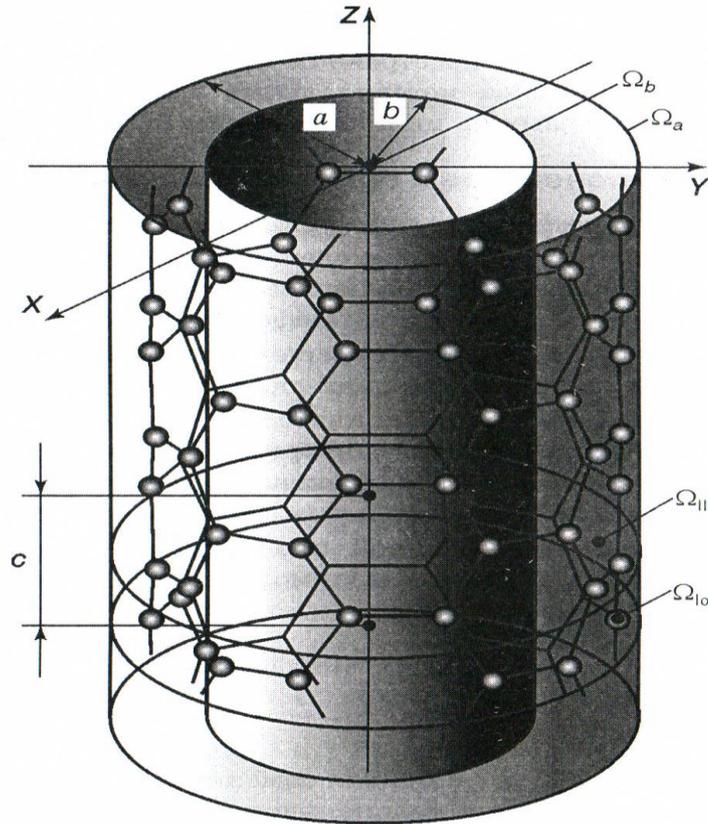


Fig. 5.1 – CNT (5,5) em um poço de potencial cujas superfícies são cilíndricas [3].

5.3 – Solução da equação de *Schrödinger* para a região Ω

A solução da equação de *Schrödinger* para a região Ω é composta de duas soluções: uma para a região Ω_{II} e outra para a região $\Omega_{I\alpha}$.

5.3.1 – Solução da equação de *Schrödinger* para a região MT - Ω_{II}

Na região entre as esferas de MT, as funções de base são soluções da equação de *Schrödinger* para um elétron livre em Ω_{II} . Ω_{II} é a região de um tubo cilíndrico infinito com raio interno b e externo a , excluindo a região contida nas esferas de MT.

Usando a normalização de *Rydberg*, a equação para Ω_{II} em coordenadas cilíndricas toma a forma [28] e [31]:

$$\left\{ - \left[\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right] + U(R) \right\} * \Psi(R, \Phi, Z) = E \Psi(R, \Phi, Z), \quad (5.5)$$

em que $\hat{H} = -\Delta + U(R)$.

O potencial $U(R)$ define a região em que o elétron pode se movimentar e tem a seguinte forma [32]:

$$U(R) = \begin{cases} 0, & b \leq R \leq a \\ \infty, & R < b \text{ e } R > a. \end{cases} \quad (5.6)$$

Devido à simetria cilíndrica do potencial $U(R)$, a função de onda $\Psi(R, \Phi, Z)$, pode ser escrita como [28] e [3]:

$$\Psi(R, \Phi, Z) = \Psi_P(Z, k) \Psi_M(\Phi) \Psi_{|M|N}(R). \quad (5.7)$$

Na equação (5.7) [31]

$$\Psi_P(Z, k) = \frac{1}{\sqrt{c}} \exp[i(k + k_p)Z], \quad (5.8)$$

em que $k_p = (2\pi/c)P$, $P = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ e $c = |a_1| = |a_2| = a$. Como a representa raio externo da superfície cilíndrica na Figura 5.1, para evitar ambiguidade, usa-se c em lugar de a nas equações deste capítulo.

A equação (5.8) é a função de onda que descreve o movimento do elétron ao longo do eixo de simetria translacional com período Z . O vetor de onda k pertence à primeira zona de *Brillouin* unidimensional: $-\frac{\pi}{c} < k < \frac{\pi}{c}$. A função [31]

$$\Psi_M(\Phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp iM\Phi, \quad (5.9)$$

e, $M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, descreve a rotação do elétron em torno do eixo Z e a função $\Psi_{|M|N}(R)$, refere-se ao movimento radial do elétron e que é a solução da equação de *Schrödinger* na direção radial:

$$\left[-\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R \frac{d}{dR} \right) + \frac{M^2}{R^2} \right] \Psi_{|M|N}(R) + U(R) \Psi_{|M|N}(R) = E_{|M|N} \Psi_{|M|N}(R), \quad (5.10)$$

em que N corresponde ao número quântico radial e $E_{|M|N}$ ao espectro de energias. Dessa forma, a função de onda $\Psi(R, \Phi, Z)$ identifica a energia

$$E = (k + k_p)^2 + E_{|M|N}. \quad (5.11)$$

Quando $b \leq R \leq a$, a equação (5.10) é escrita como:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{R} \frac{d}{dR} + k_{|M|N}^2 - \frac{M^2}{R^2} \right] \Psi_{|M|N}(R) = 0 \quad (5.12)$$

em que $k_{|M|N} = \sqrt{E_{|M|N}}$. Fazendo a substituição $kR = x$ e $\Psi(R) = y(x)$ a equação (5.12) se reduz à forma canônica da equação de *Bessel*, cuja forma é: $x^2 y'' + xy' + (x^2 - M^2)y = 0$, cujas soluções são as funções cilíndricas de *Bessel* de ordem M .

Qualquer solução da equação de *Bessel* pode ser representada como uma combinação linear das soluções parciais J_M e Y_M , que são as funções cilíndricas de *Bessel* de primeira e segunda espécie, respectivamente. Assim, uma solução de $\Psi_{|M|N}(R)$ é:

$$\Psi_{|M|N}(R) = C_{MN}^J J_M(k_{|M|N} R) + C_{MN}^Y Y_M(k_{|M|N} R), \quad (5.13)$$

em que C_{MN}^J e C_{MN}^Y são constantes e devem ser escolhidas de tal forma, que a normalização de $\Psi_{|M|N}(R)$ seja garantida [28], ou seja:

$$\int_b^a |\Psi_{|M|N}(R)|^2 R dR = 1, \quad (5.14)$$

e que $\Psi_{|M|N}(R) = 0$ em $R = b$ e $R = a$ que corresponde à barreira de potencial interna e externa, respectivamente, ou seja:

$$C_{MN}^J J_M(k_{|M|,N}a) + C_{MN}^Y Y_M(k_{|M|,N}a) = 0, \quad (5.15)$$

$$C_{MN}^J J_M(k_{|M|,N}b) + C_{MN}^Y Y_M(k_{|M|,N}b) = 0.$$

Do sistema de equações (5.15) obtém-se:

$$C_{MN}^Y = -C_{MN}^J \frac{J_M(k_{|M|,N}a)}{Y_M(k_{|M|,N}a)}, \quad (5.16)$$

e $k_{|M|,N}$ é calculado através da equação (5.17), a seguir:

$$J_M(k_{|M|,N}a)Y_M(k_{|M|,N}b) = J_M(k_{|M|,N}b)Y_M(k_{|M|,N}a), \quad (5.17)$$

cuja solução é numérica. Para refinar o método, acham-se os segmentos em que a função $f(k_{|M|,N}) = J_M(k_{|M|,N}a)Y_M(k_{|M|,N}b) - J_M(k_{|M|,N}b)Y_M(k_{|M|,N}a)$ muda de sinal. Nesses segmentos, têm-se as raízes de $f(k_{|M|,N})$. Os intervalos em que houve mudança de sinal são reduzidos à metade e repete-se esse processo até achar o valor desejado de $k_{|M|,N}$ [3].

Para calcular a equação (5.14) usa-se a formula de recorrência [33] e [34]:

$$\int_0^z z F_M(kz) G_M(kz) dz = \frac{z^2}{4} [2F_M(kz)G_M(kz) - F_{M-1}(kz)G_{M+1}(kz) - F_{M+1}(kz)G_{M-1}(kz)], \quad (5.18)$$

que é válida para quaisquer duas funções cilíndricas. As seguintes formulas de recorrências também são válidas [33] e [34]:

$$zF_{M-1}(z) = zF'_M(z) + MF_M(z), \quad (5.19)$$

$$-zF_{M+1}(z) = zF'_M(z) - MF_M(z).$$

Substituindo (5.19) em (5.18), obtêm-se:

$$\int_z^z F_M(kz)G_M(kz)dz \quad (5.20)$$

$$= \frac{z^2}{4} \left[2F'_M(kz)G'_M(kz) + \left(1 - \left(\frac{M}{kz} \right)^2 \right) F_M(kz)G_M(kz) \right].$$

Em (5.20) F'_M e G'_M são as derivadas das funções cilíndricas. Como resultado, têm-se para (5.14):

$$\int_b^a |\Psi_{|M|N}(R)|^2 R dR \quad (5.21)$$

$$= \left\{ \frac{R^2}{2} \left[\Psi'^*_{MN}(R) \Psi'_{MN}(R) + \left(1 - \left(\frac{M}{k_{|M|,N}R} \right)^2 \right) \Psi'^*_{MN}(R) \Psi'_{MN}(R) \right] \right\} \Bigg|_b^a = 1.$$

Substituindo as condições de contorno $\Psi_{|M|N}(b) = \Psi_{|M|N}(a) = 0$, a equação (5.21) reduz-se para:

$$\frac{a^2}{2} [\Psi'^*_{MN}(a) \Psi'_{MN}(a)] - \frac{b^2}{2} [\Psi'^*_{MN}(b) \Psi'_{MN}(b)] = 1. \quad (5.22)$$

Substituindo Ψ'_{MN} em (5.22), obtêm-se:

$$\frac{a^2}{2} [C^J_{MN} J'_M(k_{|M|,N}a) + C^Y_{MN} Y'_M(k_{|M|,N}a)]^2 \quad (5.23)$$

$$- \frac{b^2}{2} [C^J_{MN} J'_M(k_{|M|,N}b) + C^Y_{MN} Y'_M(k_{|M|,N}b)]^2 = 1.$$

Assim, a função de base $\Psi(k, P, M, N)$, na região Ω_{II} , no sistema de coordenadas cilíndricas assume a seguinte forma [3]:

$$\Psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp\{i(K_p Z + M\Phi)\} [C_{MN}^J J_M(k_{|M|,N} R) + C_{MN}^Y Y_M(k_{|M|,N} R)]. \quad (5.24)$$

Na expressão (5.24), $K_p = k + k_p$ e os valores de C_{MN}^Y e $k_{|M|,N}$ são dados pelas equações (5.16) e (5.17), respectivamente. Já o parâmetro C_{MN}^J é calculado pela equação (5.25) [3]:

$$C_{MN}^J = \left\{ \frac{a^2}{2} \left[J'_M(k_{|M|,N} a) - \frac{J_M(k_{|M|,N} a)}{Y_M(k_{|M|,N} a)} Y'_M(k_{|M|,N} a) \right]^2 - \frac{b^2}{2} \left[J'_M(k_{|M|,N} b) - \frac{J_M(k_{|M|,N} b)}{Y_M(k_{|M|,N} b)} Y'_M(k_{|M|,N} b) \right]^2 \right\}^{-1/2}. \quad (5.25)$$

5.3.2 – Solução da equação de *Schrödinger* para as esferas de MT - $\Omega_{I\alpha}$

As funções de base, dentro das esferas de MT α , são expandidas em funções harmônicas esféricas $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, no sistema de coordenadas esféricas local (r, θ, φ) [3]:

$$\begin{aligned} \Psi_{I\alpha}(r, \theta, \varphi/k, P, M, N) \\ = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [A_{lm\alpha} u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) + B_{lm\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha})] Y_{lm}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (5.26)$$

As funções harmônicas esféricas possuem a seguinte forma:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (5.27)$$

em que $P_l^{|m|}$ são as funções de *Legendre* e N_{lm} o fator de normalização dado por [3]:

$$N_{lm} = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} i^l \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2}. \quad (5.28)$$

Aplicando as condições de ortogonalidade das funções harmônicas esféricas, têm-se:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (5.29)$$

Na equação (5.26), $u_{l\alpha}$ que é a solução da equação de *Schrödinger* para as esferas MT α , se relaciona com $E_{l\alpha}$ pela equação:

$$H_{MT\alpha} u_{l\alpha}(r) = E_{l\alpha} u_{l\alpha}(r). \quad (5.30)$$

Dentro da esfera de MT de raio r_α a função $u_{l\alpha}$ é normalizada por:

$$\int_0^{r_\alpha} [u_{l\alpha}(r)]^2 r^2 dr = 1. \quad (5.31)$$

Na equação (5.26), $\dot{u}_{l\alpha} = [\partial u_{l\alpha} / \partial E]_{E_{l\alpha}}$. A função $\dot{u}_{l\alpha}$ é dada pela equação (5.32) [3]:

$$H_{MT\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r) = u_{l\alpha}(r) + E_{l\alpha} \dot{u}_{l\alpha}, \quad (5.32)$$

sendo que $\dot{u}_{l\alpha}$ e $u_{l\alpha}$ são ortogonais, ou seja:

$$\int_0^{r_\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r) u_{l\alpha}(r) r^2 dr = 0. \quad (5.33)$$

5.3.3 – Funções de base na fronteira das esferas de MT

A solução que se busca da equação de *Schrödinger* deve ser contínua e diferenciável em todo o espaço Ω limitado pelas superfícies cilíndricas Ω_b e Ω_a , conforme Figura 5.1. Dessa forma, as funções de base, que são as soluções da equação de *Schrödinger* na região Ω_{II} e $\Omega_{I\alpha}$, devem ser contínuas e diferenciáveis nas fronteiras das esferas de MT. Essas funções são encontradas pela escolha dos coeficientes $A_{lm\alpha}$ e $B_{lm\alpha}$ da equação (5.26) [3].

Os valores das funções Ψ_{II} e $\Psi_{I\alpha}$ devem equivalentes na fronteira das esferas de MT. Para tal, se expressa Ψ_{II} , primeiramente através de um sistema de coordenadas cilíndricas, que localiza o ponto $(R_\alpha, \Phi_\alpha, Z_\alpha)$, que é o centro da esfera α de MT, para em seguida, em um

sistema local de coordenadas esféricas (r, θ, φ) , que localiza um ponto qualquer na superfície da esfera de MT. A Figura 5.2 dá um exemplo do uso dos sistemas de coordenadas na localização de um ponto $Q = Q(R, \Phi, Z)$ [28].

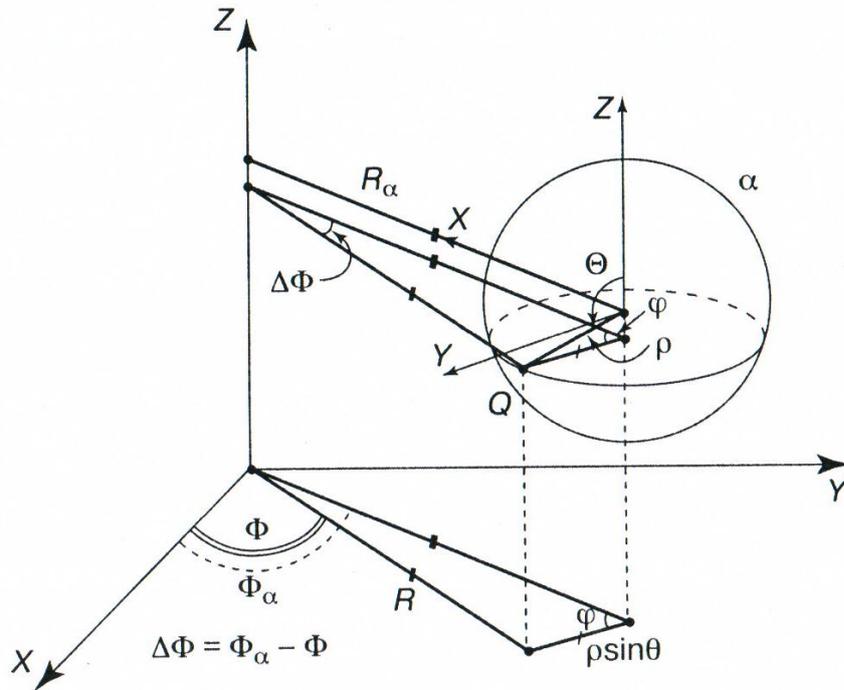


Fig. 5.2 – Localização do ponto Q , na superfície da esfera α de MT, usando os sistemas de coordenadas cilíndricos e esféricos [28].

Da Figura 5.2 se retira as expressões $Z = Z_\alpha + r \cos \theta$ e $\Delta \Phi = \Phi_\alpha - \Phi$, que substituídas na equação (5.24), têm-se:

$$\begin{aligned} \Psi_{II\alpha}(k, P, M, N) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp\{i(K_P Z_\alpha + M \Phi_\alpha)\} \exp\{iK_P r \cos \theta\} [C_{MN}^J J_M(k_{|M|,N} R)] \\ &+ C_{MN}^Y Y_M(k_{|M|,N} R)] e^{-iM \Delta \Phi}. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Para escrever a equação (5.34) em coordenadas esféricas local faz-se uso do seguinte teorema [28], que diz que para qualquer função cilíndrica F_M vale a seguinte relação:

$$e^{iM\psi} F_M(kr_1) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(kr_3) F_{m+M}(kr_2) e^{im\varphi}, \quad (5.35)$$

em que k é um número complexo qualquer e r_1, r_2, r_3, φ e ψ estão representados na Figura 5.3 [28].

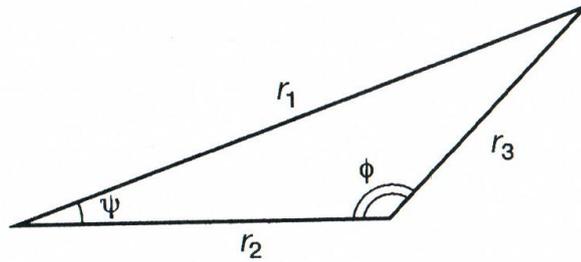


Fig. 5.3 – Ilustração do teorema da adição para funções cilíndricas.

Substituindo M por $-M$ e fazendo uso da relação $F_{-M} = (-1)^M F_M$, encontra-se:

$$e^{-iM\Delta\Phi} F_M(k_{|M|,N}R) = (-1)^M \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_M(k_{|M|,N}r \sin \theta) F_{m-M}(k_{|M|,N}R_\alpha) e^{im\varphi}. \quad (5.36)$$

Através da equação (5.36), escreve-se a equação (5.34) no sistema de coordenadas esféricas da esfera α de MT e assume a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \Psi_{II\alpha}(r, \theta, \varphi/k, P, M, N) & \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp\{i(K_P Z_\alpha + M\Phi_\alpha)\} \exp\{iK_P r \cos \theta\} (-1)^M \sum_{m=-\infty}^{\infty} [C_{MN}^J J_{m-M}(k_{|M|,N}R_\alpha) \\ &+ C_{MN}^Y Y_{m-M}(k_{|M|,N}R_\alpha)] J_m(k_{|M|,N}r \sin \theta) e^{im\varphi}, \end{aligned} \quad (5.37)$$

cuja dependência, agora, é apenas das coordenadas do centro $(R_\alpha, \Phi_\alpha, Z_\alpha)$ da esfera α de MT e do sistema de coordenadas esférico local (r, θ, φ) .

Igualando as equações (5.26) e (5.37) que estão agora escritas em um mesmo sistema de coordenadas, na fronteira da esfera de MT em $r = r_\alpha$, têm-se:

$$\begin{aligned}
& \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [A_{lm\alpha} u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) + B_{lm\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})] N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \\
& = \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp\{i(K_P Z_\alpha + M\Phi_\alpha)\} \exp\{iK_P r_\alpha \cos \theta\} (-1)^M \sum_{m=-\infty}^{\infty} [C_{MN}^J J_{m-M}(k_{|M|,N} R_\alpha) \\
& + C_{MN}^Y Y_{m-M}(k_{|M|,N} R_\alpha)] J_m(k_{|M|,N} r_\alpha \sin \theta) e^{im\varphi}.
\end{aligned} \tag{5.38}$$

A equação (5.38) é muito extensa. Dessa forma, escreve-se a mesma em uma forma simplificada [3]:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l W_{lm} e^{im\varphi} = F \sum_{m=-\infty}^{\infty} V_m e^{im\varphi}, \tag{5.39}$$

ficando fácil identificar o significado de W_{lm} , F e V_m quando se compara (5.38) com (5.39).

Multiplicando-se ambos os lados da equação (5.39) por $e^{-im'\varphi}$ e integrando sobre φ :

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l W_{lm} \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi = F \sum_{m=-\infty}^{\infty} V_m \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi. \tag{5.40}$$

Como $\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi = 2\pi\delta_{mm'}$, a equação (5.40) reduz-se à:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l W_{lm} \delta_{mm'} = F \sum_{m=-\infty}^{\infty} V_m \delta_{mm'}. \tag{5.41}$$

ou ainda [3]:

$$\sum_{l=|m'|}^{\infty} W_{l,m'} = F V_{m'}. \tag{5.42}$$

Como resultado, a equação (5.38) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
\sum_{l=|m|}^{\infty} [A_{lm\alpha} u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) + B_{lm\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})] N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) \\
= \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp\{i(K_P Z_\alpha \\
+ M\Phi_\alpha)\} \exp\{iK_P r_\alpha \cos \theta\} (-1)^M [C_{MN}^J J_{m-M}(k_{|M|,N} R_\alpha) \\
+ C_{MN}^Y Y_{m-M}(k_{|M|,N} R_\alpha)] J_m(k_{|M|,N} r_\alpha \sin \theta).
\end{aligned} \tag{5.43}$$

Multiplicando, agora, ambos os lados da equação (5.43) por $P_l^{|m|}(\cos \theta) \sin \theta$ e integrando sobre θ de 0 à π e considerando a ortogonalidade dos polinômios de *Legendre*,

$$\int_0^\pi P_l^{|m|}(\cos \theta) P_l^{|m|}(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \delta_{l'} \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \tag{5.44}$$

têm-se para a equação (5.38) [3]:

$$A_{lm\alpha} u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) + B_{lm\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) = D_{MNP,lm\alpha} I_1(MNP, lm\alpha), \tag{5.45}$$

em que a notação

$$I_1(MNP, lm\alpha) = 2 \int_0^{1/2} \exp\{iK_P r_\alpha \cos \theta\} J_m(k_{|M|,N} r_\alpha \sin \theta) P_l^{|m|}(\cos \theta) \sin \theta d\theta, \tag{5.46}$$

e

$$\begin{aligned}
D_{MNP,lm\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2c}} (-1)^{\frac{m+|m|}{2}+l} i^l \left[(2l+1) \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} \exp\{i(K_P Z_\alpha \\
+ M\Phi_\alpha)\} (-1)^M [C_{MN}^J J_{m-M}(k_{|M|,N} R_\alpha) + C_{MN}^Y Y_{m-M}(k_{|M|,N} R_\alpha)],
\end{aligned} \tag{5.47}$$

em que $A_{lm\alpha}$ e $B_{lm\alpha}$ são encontrados a partir da condição de continuidade da primeira derivada radial da função de onda Ψ_{II} e $\Psi_{I\alpha}$, na superfície esférica da esfera MT, cuja formas são:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial r} \partial \Psi_{I\alpha}(r, \theta, \varphi/k, P, M, N) \\
&= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [A_{lm\alpha} u'_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) \\
&+ B_{lm\alpha} \dot{u}'_{l\alpha}(r, E_{l\alpha})] N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}
\end{aligned} \tag{5.48}$$

e

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial r} \partial \Psi_{II\alpha}(r, \theta, \varphi/k, P, M, N) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp\{i(K_P Z_\alpha + M\Phi_\alpha)\} (-1)^M \sum_{m=-\infty}^{\infty} [C_{MN}^J J_{m-M}(k_{|M|,N} R_\alpha) \\
&+ C_{MN}^Y Y_{m-M}(k_{|M|,N} R_\alpha)] \exp\{iK_P r \cos \theta\} [k_{|M|,N} \sin \theta J'_m(k_{|M|,N} r \sin \theta) \\
&+ iK_P \cos \theta J_m(k_{|M|,N} r \sin \theta)] e^{im\varphi}.
\end{aligned} \tag{5.49}$$

Igualando as equações (5.48) e (5.49) em $r = r_\alpha$ e para eliminar o termo $e^{im\varphi}$ faz-se a integração da equação resultante em φ , obtêm-se [3]:

$$\begin{aligned}
& \sum_{m=|l|}^{\infty} [A_{lm\alpha} u'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) + B_{lm\alpha} \dot{u}'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})] N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp\{i(K_P Z_\alpha \\
&+ M\Phi_\alpha)\} \exp\{iK_P r_\alpha \cos \theta\} (-1)^M \sum_{m=-\infty}^{\infty} [C_{MN}^J J_{m-M}(k_{|M|,N} R_\alpha) \\
&+ C_{MN}^Y Y_{m-M}(k_{|M|,N} R_\alpha)] [k_{|M|,N} \sin \theta J'_m(k_{|M|,N} r_\alpha \sin \theta) \\
&+ iK_P \cos \theta J_m(k_{|M|,N} r_\alpha \sin \theta)].
\end{aligned} \tag{5.50}$$

Multiplicando a equação (5.50) por $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ e fazendo a integração sobre θ de 0 à π , têm-se [3]:

$$A_{lm\alpha} u'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) + B_{lm\alpha} \dot{u}'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) = D_{MNP,lm\alpha} I_2(MNP, lm\alpha), \tag{5.51}$$

em que $D_{MNP,lm\alpha}$ é definido pela equação (5.47) e

$$I_2(MNP, lm\alpha) = 2 \int_0^{\pi/2} \exp\{iK_P r_\alpha \cos \theta\} \{iK_P \cos \theta J_m(k_{|M|,N} r_\alpha \sin \theta) + \left(\frac{1}{2}\right) k_{|M|,N} \sin \theta\} [J_{m-1}(k_{|M|,N} r_\alpha \sin \theta) - J_{m+1}(k_{|M|,N} r_\alpha \sin \theta)] P_l^{|m|}(\cos \theta) \sin \theta d\theta. \quad (5.52)$$

As equações (5.41) e (5.51) formam um sistema de equações. Resolvendo esse sistema, encontram-se as equações para $A_{lm\alpha}$ e $B_{lm\alpha}$ [3]:

$$A_{lm\alpha} = D_{MNP,lm\alpha} \frac{I_1 \dot{u}'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) - I_2 \dot{u}_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})}{u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) \dot{u}'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) - u'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) \dot{u}_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})} \quad (5.53)$$

e

$$B_{lm\alpha} = D_{MNP,lm\alpha} \frac{I_1 u'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) - I_2 u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})}{\dot{u}_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) u'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) - \dot{u}'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})}. \quad (5.54)$$

Na fronteira das esferas de MT a função de onda radial e sua derivada satisfaz a seguinte relação [3]:

$$r_\alpha^2 [\dot{u}_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) u'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) - \dot{u}'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})] = 1. \quad (5.55)$$

Substituindo a equação (5.55) nas equações (5.53) e (5.54), obtêm-se para os coeficientes [31]:

$$A_{lm\alpha} = D_{MNP,lm\alpha} r_\alpha^2 [I_2 \dot{u}_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) - I_1 \dot{u}'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})] \quad (5.56)$$

e

$$B_{lm\alpha} = D_{MNP,lm\alpha} r_\alpha^2 [I_1 u'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) - I_2 u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})] \quad (5.57)$$

Os valores de $D_{MNP,lm\alpha}$, $A_{lm\alpha}$ e $B_{lm\alpha}$ asseguram que tanto nas fronteiras das esferas de MT quanto dentro da camada cilíndrica, a função de onda bem como a sua primeira derivada são contínuas.

Os termos de I_1 e I_2 não possuem uma forma analítica e são resolvidas através de técnicas numéricas.

5.3.4 – As integrais de sobreposição

As integrais de sobreposição são integrais cujos integrandos são do tipo $\Psi^*\Psi$ e que são integradas sobre todo o espaço da camada cilíndrica Ω . Dessa forma:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \Psi^*(P_2M_2N_2)\Psi(P_1M_1N_1)dV & \quad (5.58) \\ &= \int_{\Omega_{II}} \Psi_{II}^*(P_2M_2N_2)\Psi_{II}(P_1M_1N_1) dV \\ &+ \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{I\alpha}^*(P_2M_2N_2)\Psi_{I\alpha}(P_1M_1N_1)dV. \end{aligned}$$

Na equação (5.58), o primeiro termo do lado direito representa a integral sobre todo o espaço Ω menos a soma das integrais sobre o domínio MT. A integral sobre Ω , em virtude da ortonormalidade das funções de onda cilíndricas resulta no produto de funções impulso. Assim, (5.58) toma a forma [3]:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \Psi^*(P_2M_2N_2)\Psi(P_1M_1N_1)dV & \quad (5.59) \\ &= \delta_{P_2P_1}\delta_{M_2M_1}\delta_{N_2N_1} \\ &- \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{II\alpha}^*(P_2M_2N_2)\Psi_{II\alpha}(P_1M_1N_1)dV \\ &+ \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{I\alpha}^*(P_2M_2N_2)\Psi_{I\alpha}(P_1M_1N_1)dV. \end{aligned}$$

Para calcular o segundo termo do lado direito da equação (5.59), usa-se o mesmo formalismo da equação (5.34), que é a representação da função de onda cilíndrica em um sistema de coordenadas esférico com a origem no centro da esfera α de MT. Integrando no volume da esfera de MT, com $0 \leq r \leq r_\alpha$, $0 \leq \theta \leq \pi$ e $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, têm-se [3]:

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega_\alpha} \Psi_{II\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \Psi_{II\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV \\
&= \frac{1}{c} \exp\{i[(K_{P_1} - K_{P_2})Z_\alpha \\
&+ (M_1 - M_2)\Phi_\alpha]\} (-1)^{M_1+M_2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} [C_{M_2 N_2}^J J_{m-M_2}(k_{|M_2|, N_2} R_\alpha) \\
&+ C_{M_2 N_2}^Y Y_{m-M_2}(k_{|M_2|, N_2} R_\alpha)] [C_{M_1 N_1}^J J_{m-M_1}(k_{|M_1|, N_1} R_\alpha) \\
&+ C_{M_1 N_1}^Y Y_{m-M_1}(k_{|M_1|, N_1} R_\alpha)] I_3.
\end{aligned} \tag{5.60}$$

Na equação (5.60) assume a seguinte forma:

$$\begin{aligned}
& I_3 \\
&= 2 \int_0^{\pi/2} \int_0^{r_\alpha} \cos[r(K_{P_1} \\
&- K_{P_2}) \cos \theta] J_m(k_{|M_2|, N_2} r \sin \theta) J_m(k_{|M_1|, N_1} r \sin \theta) r^2 \sin \theta d\theta dr.
\end{aligned} \tag{5.61}$$

O último termo da equação (5.59) assume a forma:

$$\begin{aligned}
& \sum_\alpha \int_{\Omega_\alpha} \Psi_{I\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \Psi_{I\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV \\
&= \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \int_0^{r_\alpha} [A_{l'm'\alpha}^* u_{l'\alpha}(r, E_{l'\alpha}) \\
&+ B_{l'm'\alpha}^* \dot{u}_{l'\alpha}(r, E_{l'\alpha})] [A_{lm\alpha} u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) + B_{lm\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha})] r^2 dr.
\end{aligned} \tag{5.62}$$

Impondo a condição de ortogonalidade das funções harmônicas esféricas, representada pela equação (5.29), em (5.62) [3]:

$$\begin{aligned}
\sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{I\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \Psi_{I\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV & \quad (5.63) \\
= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \int_0^{r_{\alpha}} [A_{lm\alpha}^* u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) & \\
+ B_{lm\alpha}^* \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha})] [A_{lm\alpha} u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) + B_{lm\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha})] r^2 dr. &
\end{aligned}$$

Desenvolvendo o integrando (5.63) e aplicando as condições de normalização de $u_{l\alpha}(r)$, equação (5.31) e de ortogonalidade entre $u_{l\alpha}(r)$ e $\dot{u}_{l\alpha}(r)$, equação (5.33), a equação (5.63) assume a forma:

$$\sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{I\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \Psi_{I\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [A_{lm\alpha}^* A_{lm\alpha} + N_{l\alpha} B_{lm\alpha}^* B_{lm\alpha}], \quad (5.64)$$

em que $N_{l\alpha}$ é dado pela equação (5.65):

$$N_{l\alpha} = \int_0^{r_{\alpha}} |\dot{u}_{l\alpha}(r)|^2 r^2 dr. \quad (5.65)$$

Substituindo na equação (5.64) as expressões de $A_{lm\alpha}$ e $B_{lm\alpha}$:

$$\begin{aligned}
\sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{I\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \Psi_{I\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV & \quad (5.66) \\
= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l D_{M_2 N_2 P_2, lm\alpha}^* D_{M_1 N_1 P_1, lm\alpha} r_{\alpha}^4 c_{lm\alpha}, &
\end{aligned}$$

em que

$$\begin{aligned}
& D_{M_2 N_2 P_2, l m \alpha}^* D_{M_1 N_1 P_1, l m \alpha} \\
&= \frac{1}{2c} (2l \\
&+ 1) \frac{(l - |m|)!}{(l + |m|)!} (-1)^{M_1 + M_2} \exp\{i[(K_{P_1} - K_{P_2})Z_\alpha \\
&+ (M_1 - M_2)\Phi_\alpha]\} [C_{M_2 N_2}^J J_{m-M_2}(k_{|M_2|, N_2} R_\alpha) \\
&+ C_{M_2 N_2}^Y Y_{m-M_2}(k_{|M_2|, N_2} R_\alpha)] [C_{M_1 N_1}^J J_{m-M_1}(k_{|M_1|, N_1} R_\alpha) \\
&+ C_{M_1 N_1}^Y Y_{m-M_1}(k_{|M_1|, N_1} R_\alpha)]
\end{aligned} \tag{5.67}$$

e

$$\begin{aligned}
& c_{l m \alpha} \\
&= \{I_2^*(M_2 N_2 P_2; r_\alpha, l, |m|) \dot{u}_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) \\
&- I_1^*(M_2 N_2 P_2; r_\alpha, l, |m|) \dot{u}'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})\} \{I_2(M_1 N_1 P_1; r_\alpha, l, |m|) \dot{u}_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) \\
&- I_1(M_1 N_1 P_1; r_\alpha, l, |m|) \dot{u}'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})\} \\
&+ N_{l\alpha} \{I_1^*(M_2 N_2 P_2; r_\alpha, l, |m|) u'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) \\
&- I_2^*(M_2 N_2 P_2; r_\alpha, l, |m|) u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})\} \{I_1(M_1 N_1 P_1; r_\alpha, l, |m|) u'_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha}) \\
&- I_2(M_1 N_1 P_1; r_\alpha, l, |m|) u_{l\alpha}(r_\alpha, E_{l\alpha})\}.
\end{aligned} \tag{5.68}$$

Substituindo na equação (5.59) as equações (5.60) e (5.66) e fazendo a troca da ordem do somatório ente l e m , obtêm-se a expressão final para as integrais de sobreposição dada pela equação (5.69):

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega} \Psi^*(P_2 M_2 N_2) \Psi(P_1 M_1 N_1) dV \\
&= \delta_{P_2 P_1} \delta_{M_2 M_1} \delta_{N_2 N_1} \\
& - \frac{1}{c} (-1)^{M_1 + M_2} \sum_{\alpha} \exp\{i[(K_{P_1} - K_{P_2})Z_{\alpha} \\
& + (M_1 - M_2)\Phi_{\alpha}]\} \sum_{m=-\infty}^{\infty} [C_{M_2 N_2}^J J_{m-M_2}(k_{|M_2|, N_2} R_{\alpha}) \\
& + C_{M_2 N_2}^Y Y_{m-M_2}(k_{|M_2|, N_2} R_{\alpha})] [C_{M_1 N_1}^J J_{m-M_1}(k_{|M_1|, N_1} R_{\alpha}) \\
& + C_{M_1 N_1}^Y Y_{m-M_1}(k_{|M_1|, N_1} R_{\alpha})] \{I_3(P_1 - P_2, N_2, N_1, M_2, M_1; m, r_{\alpha}) \\
& - r_{\alpha}^4 \sum_{l=|m|}^{\infty} \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} c_{lm\alpha}\}
\end{aligned} \tag{5.69}$$

onde $c_{lm\alpha}$ é definido pela equação (5.68).

5.3.5 – Elementos da matriz hamiltoniana

Na determinação dos elementos dessa matriz, o procedimento é idêntico ao realizado no cálculo das integrais de sobreposição, ou seja, faz-se a integração das funções de onda de base Ψ da célula unitária de Ω , como uma soma das integrais sobre a região intraesferas Ω_{II} das ondas cilíndricas $\Psi_{II\alpha}$ e dentro da região das esferas de MT Ω_{α} referente às funções de base $\Psi_{I\alpha}$:

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega} \Psi^*(P_2 M_2 N_2) \hat{H} \Psi(P_1 M_1 N_1) dV \\
&= \int_{\Omega_{II}} \Psi_{II}^*(P_2 M_2 N_2) \hat{H} \Psi_{II}(P_1 M_1 N_1) dV \\
& + \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{I\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \hat{H} \Psi_{I\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV.
\end{aligned} \tag{5.70}$$

O valor da energia potencial na região entre as esferas de MT é constante, sendo, portanto considerada como a referência ou origem da energia. Dessa forma, nessa região, o hamiltoniano eletrônico reduz-se à $\hat{H} = -\Delta$, em que Δ representa o operador da energia cinética já previamente definido. A integral sobre Ω_{II} é a integral sobre todo o volume Ω menos a soma das integrais sobre as esferas de MT, ou seja:

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega_{II}} \Psi_{II}^*(P_2 M_2 N_2) (-\Delta) \Psi_{II}(P_1 M_1 N_1) dV \\ &= \int_{\Omega} \Psi_{II}^*(P_2 M_2 N_2) (-\Delta) \Psi_{II}(P_1 M_1 N_1) dV \\ & \quad - \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{II}^*(P_2 M_2 N_2) (-\Delta) \Psi_{II}(P_1 M_1 N_1) dV. \end{aligned} \quad (5.71)$$

As ondas cilíndricas são as autofunções da energia cinética dos elétrons em um cilindro vazio. Então o primeiro termo do lado direito da equação (5.71) reduz-se [3]:

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} \Psi_{II}^*(P_2 M_2 N_2) (-\Delta) \Psi_{II}(P_1 M_1 N_1) dV \\ &= (K_{P_1} K_{P_2} + k_{|M_1|, N_1} k_{|M_2|, N_2}) \delta_{P_2 P_1} \delta_{M_2 M_1} \delta_{N_2 N_1}. \end{aligned} \quad (5.72)$$

Substituindo Δ no segundo termo do lado direito de (5.71), obtêm-se:

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{II}^*(P_2 M_2 N_2) (-\Delta) \Psi_{II}(P_1 M_1 N_1) dV \\ &= \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} (i\nabla \Psi_{II}(P_2 M_2 N_2))^* (i\nabla \Psi_{II}(P_1 M_1 N_1)) dV, \end{aligned} \quad (5.73)$$

em que:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r} \hat{i}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \hat{i}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \hat{i}_\varphi, \quad (5.74)$$

em que ∇ em (5.74) está em coordenadas cilíndricas local e \hat{i}_r , \hat{i}_θ e \hat{i}_φ são os vetores unitários e ortogonais entre si. Então:

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega_\alpha} \Psi_{II\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) (-\Delta) \Psi_{II\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV \\ &= \int_{\Omega_\alpha} \frac{\partial \Psi_{II\alpha}^*(P_2 M_2 N_2)}{\partial r} \frac{\partial \Psi_{II\alpha}(P_1 M_1 N_1)}{\partial r} dV \\ &+ \int_{\Omega_\alpha} \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi_{II\alpha}^*(P_2 M_2 N_2)}{\partial \theta} \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi_{II\alpha}(P_1 M_1 N_1)}{\partial \theta} dV \\ &+ \int_{\Omega_\alpha} \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \Psi_{II\alpha}^*(P_2 M_2 N_2)}{\partial \varphi} \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \Psi_{II\alpha}(P_1 M_1 N_1)}{\partial \varphi} dV, \end{aligned} \quad (5.75)$$

Na equação (5.75) o termo $\frac{\partial \Psi_{II\alpha}}{\partial r}$ já foi calculado conforme (5.49). Os termos para $\frac{\partial \Psi_{II\alpha}}{\partial \theta}$ e $\frac{\partial \Psi_{II\alpha}}{\partial \varphi}$ são dados respectivamente por [3]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi_{II\alpha}}{\partial \theta} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp\{i(K_P Z_\alpha + M \Phi_\alpha)\} \exp\{iK_P r \cos \theta\} (-1)^M \sum_{m=-\infty}^{\infty} [C_{MN}^J J_{m-M}(k_{|M|,N} R_\alpha) \\ &+ C_{MN}^Y Y_{m-M}(k_{|M|,N} R_\alpha)] [iK_P r (-\sin \theta) J_m(k_{|M|,N} r \sin \theta) \\ &+ k_{|M|,N} r \cos \theta J'_m(k_{|M|,N} r \sin \theta)] e^{im\varphi} \end{aligned} \quad (5.76)$$

e

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Psi_{II\alpha}}{\partial \varphi} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp\{i(K_P Z_\alpha \\
&+ M\Phi_\alpha)\} \exp\{iK_P r \cos \theta\} (-1)^M \sum_{m=-\infty}^{\infty} [C_{MN}^J J_{m-M}(k_{|M|,N} R_\alpha) \\
&+ C_{MN}^Y Y_{m-M}(k_{|M|,N} R_\alpha)] J_m(k_{|M|,N} r \sin \theta) (im) e^{im\varphi}.
\end{aligned} \tag{5.77}$$

Substituindo as equações (5.49), (5.76) e (5.77) na equação (5.75), obtêm-se:

$$\begin{aligned}
&\int_{\Omega_\alpha} \Psi_{II\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) (-\Delta) \Psi_{II\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV \\
&= \frac{1}{c} \exp\{i[(K_{P_1} - K_{P_2}) + Z_\alpha + (M_1 \\
&- M_2)\Phi_\alpha]\} (-1)^{M_1+M_2} \exp\{i(K_{P_1} \\
&- K_{P_2}) r \cos \theta\} \sum_{m=-\infty}^{\infty} [C_{M_2 N_2}^J J_{m-M_2}(k_{|M_2|,N_2} R_\alpha) \\
&+ C_{M_2 N_2}^Y Y_{m-M_2}(k_{|M_2|,N_2} R_\alpha)] [C_{M_1 N_1}^J J_{m-M_1}(k_{|M_1|,N_1} R_\alpha) \\
&+ C_{M_1 N_1}^Y Y_{m-M_1}(k_{|M_1|,N_1} R_\alpha)] [iK_{P_1} K_{P_2} I_3 + k_{|M_2|,N_2} k_{|M_1|,N_1} I'_3 \\
&+ m^2 I_4],
\end{aligned} \tag{5.78}$$

em que o termo I_3 foi definido pela equação (5.61). O termo I'_3 é definido de maneira similar, ou seja:

$$\begin{aligned}
&I'_3 \\
&= 2 \int_0^{\pi/2} \int_0^{r_\alpha} \cos[r(K_{P_1} \\
&- K_{P_2}) \cos \theta] J'_m(k_{|M_2|,N_2} r \sin \theta) J'_m(k_{|M_1|,N_1} r \sin \theta) r^2 \sin \theta d\theta dr.
\end{aligned} \tag{5.79}$$

O termo I_4 em (5.78) é dado por:

$$\begin{aligned}
I_4 &= 2 \int_0^{\pi/2} \int_0^{r_\alpha} \cos[r(K_{P_1} - K_{P_2}) \cos \theta] J_m(k_{|M_2|, N_2} r \sin \theta) J_m(k_{|M_1|, N_1} r \sin \theta) (\sin \theta)^{-1} dr d\theta. \tag{5.80}
\end{aligned}$$

A segunda integral do lado direito da equação (5.70), que corresponde à região MT do átomo, cujo hamiltoniano $\hat{H} = \hat{H}_{MT}$, é dada por [3]:

$$\begin{aligned}
&\int_{\Omega_\alpha} \Psi_{l\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \hat{H}_{MT\alpha} \Psi_{l\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV \tag{5.81} \\
&= \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \int_0^{r_\alpha} \{ [A_{l'm'\alpha}^* u_{l'\alpha}(r, E_{l'\alpha}) \\
&+ B_{l'm'\alpha}^* \dot{u}_{l'\alpha}(r, E_{l'\alpha})] \hat{H}_{MT\alpha} [A_{lm\alpha} u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) \\
&+ B_{lm\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha})] \} r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi.
\end{aligned}$$

Devido à ortonormalidade das funções harmônicas esféricas:

$$\begin{aligned}
&\int_{\Omega_\alpha} \Psi_{l\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \hat{H}_{MT\alpha} \Psi_{l\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV \tag{5.82} \\
&= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \{ [A_{lm\alpha}^* A_{lm\alpha}] \int_0^{r_\alpha} u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) \hat{H}_{MT\alpha} u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) r^2 dr \\
&+ A_{lm\alpha}^* B_{lm\alpha} \int_0^{r_\alpha} u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) \hat{H}_{MT\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) r^2 dr \\
&+ B_{lm\alpha}^* A_{lm\alpha} \int_0^{r_\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) \hat{H}_{MT\alpha} u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) r^2 dr \\
&+ B_{lm\alpha}^* B_{lm\alpha} \int_0^{r_\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) \hat{H}_{MT\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) r^2 dr \} .
\end{aligned}$$

Sabe-se que:

$$\int_0^{r_\alpha} u_{l\alpha}(\cdot) \hat{H}_{MT\alpha} u_{l\alpha}(\cdot) r^2 dr = E_{l\alpha},$$

$$\int_0^{r_\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(\cdot) \hat{H}_{MT\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(\cdot) r^2 dr = \int_0^{r_\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(\cdot) [u_{l\alpha}(\cdot) + E_{l\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(\cdot)] r^2 dr = E_{l\alpha} N_{l\alpha},$$

(5.83)

$$\int_0^{r_\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(\cdot) \hat{H}_{MT\alpha} u_{l\alpha}(\cdot) r^2 dr = E_{l\alpha} \int_0^{r_\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(\cdot) u_{l\alpha}(\cdot) r^2 dr = 0,$$

$$\int_0^{r_\alpha} u_{l\alpha}(\cdot) \hat{H}_{MT\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(\cdot) r^2 dr = \int_0^{r_\alpha} u_{l\alpha}^2(\cdot) r^2 dr + E_{l\alpha} \int_0^{r_\alpha} u_{l\alpha}(\cdot) \dot{u}_{l\alpha}(\cdot) r^2 dr = 1,$$

em que (\cdot) representa $(r, E_{l\alpha})$ e $N_{l\alpha}$ é dada pela equação (5.65).

Usando a expressão (5.73) em (5.72), obtêm-se:

$$\int_{\Omega_\alpha} \Psi_{l\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \hat{H} \Psi_{l\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV$$

(5.84)

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \{E_{l\alpha} [A_{lm\alpha}^* A_{lm\alpha} + N_{lm\alpha} B_{lm\alpha}^* B_{lm\alpha}] + A_{lm\alpha}^* B_{lm\alpha}\}.$$

Usando as equações (5.70), (5.78), (5.84) e mais as expressões para $A_{lm\alpha}$ e $B_{lm\alpha}$, obtêm-se a equação final para a matriz dos elementos do hamiltoniano, como segue [3]:

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega} \Psi_{l\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \hat{H} \Psi_{l\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV \\
& = (K_{P_1} K_{P_2} + k_{|M_1|, N_1}) \delta_{P_2 P_1} \delta_{N_2 N_1} \delta_{M_2 M_1} \\
& - \frac{1}{c} (-1)^{M_1 + M_2} \sum_{\alpha} \exp \{i[(K_{P_1} - K_{P_2}) Z_{\alpha} \\
& + (M_1 - M_2) \Phi_{\alpha}]\} \sum_{m=-\infty}^{\infty} [C_{M_2 N_2}^J J_{m-M_2}(k_{|M_2|, N_2} R_{\alpha}) \\
& + C_{M_2 N_2}^Y Y_{m-M_2}(k_{|M_2|, N_2} R_{\alpha})] [C_{M_1 N_1}^J J_{m-M_1}(k_{|M_1|, N_1} R_{\alpha}) \\
& + C_{M_1 N_1}^Y Y_{m-M_1}(k_{|M_1|, N_1} R_{\alpha})] \left\{ K_{P_1} K_{P_2} I_3 + k_{|M_2|, N_2} k_{|M_1|, N_1} I'_3 \right. \\
& \left. + m^2 I_4 - r_{\alpha}^4 \sum_{l=|m|}^{\infty} \frac{(2l+1)(2l-|m|)!}{2(l+|m|)!} [E_{l\alpha} C_{lm\alpha} + \gamma_{lm\alpha}] \right\}.
\end{aligned} \tag{5.85}$$

Na equação (5.85) o termo $\gamma_{lm\alpha}$ assume a seguinte forma [3]:

$$\begin{aligned}
& \gamma_{lm\alpha} \\
& = \{I_2^*(r_{\alpha}, K_{P_2}, M_2, N_2, l, |m|) I_1(r_{\alpha}, K_{P_1}, M_1, N_1, l, |m|) \\
& + I_1^*(r_{\alpha}, K_{P_2}, M_2, N_2, l, |m|) I_2(r_{\alpha}, K_{P_1}, M_1, N_1, l, |m|)\} \dot{u}_{l\alpha}(r_{\alpha}, E_{l\alpha}) u'_{l\alpha}(r_{\alpha}, E_{l\alpha}) \\
& - I_2^*(r_{\alpha}, K_{P_2}, M_2, N_2, l, |m|) I_2(r_{\alpha}, K_{P_1}, M_1, N_1, l, |m|) \dot{u}_{l\alpha}(r_{\alpha}, E_{l\alpha}) u_{l\alpha}(r_{\alpha}, E_{l\alpha}) \\
& - I_1^*(r_{\alpha}, K_{P_2}, M_2, N_2, l, |m|) I_1(r_{\alpha}, K_{P_1}, M_1, N_1, l, |m|) \dot{u}'_{l\alpha}(r_{\alpha}, E_{l\alpha}) u'_{l\alpha}(r_{\alpha}, E_{l\alpha}).
\end{aligned} \tag{5.86}$$

Substituindo as expressões das integrais de sobreposição e dos elementos da matriz do hamiltoniano na equação secular determina-se as curvas de dispersões de energia para o nanotubo de carbono.

5.4 – Carga parcial

A estrutura eletrônica de banda de energia também pode ser caracterizada pela densidade total e parcial dos estados. A densidade de estados assume a forma [3].

$$N(E) = \sum_n \left[\frac{d\epsilon_n(k)}{dk} \right]^{-1}. \quad (5.87)$$

Para o cálculo parcial das densidades

$$N_l^\alpha(E) = \sum_n Q_{nl}^\alpha(k) \left[\frac{d\epsilon_n(k)}{dk} \right]^{-1} \quad (5.88)$$

é necessário calcular a expansão da densidade do elétron $\rho(r) = 2|\Psi_{k,n}(r)|^2$ no auto estado $\Psi_{k,n}(r)$ para os átomos α e l . O fator 2 que aparece no termo da densidade do elétron é devido a integração dos estados com *spin up* e *down* [3].

A densidade parcial de carga interesfera para o autoestado $\Psi_{k,n}(r)$ é dado por [3]:

$$N_{IS}(E) = \sum_n Q_{nl}^{IS}(k) \left[\frac{d\epsilon_n(k)}{dk} \right]^{-1}, \quad (5.89)$$

em que $Q_{nl}^{IS}(k)$ representa a carga parcial interesfera.

Para obterem-se os termos $Q_{nl}^\alpha(k)$ e $Q_{nl}^{IS}(k)$, deve-se considerar a distribuição da densidade do elétron e fazer a integração sobre a célula unitária [3]:

$$\int_{\Omega} \rho_{k,n}(\vec{r}) d\vec{r} = 2 \int_{\Omega} \Psi_{k,n}^*(\vec{r}) \Psi_{k,n}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (5.90)$$

A integral sobre a célula unitária, como de costume, é a soma das integrais das áreas entre as esferas e dentro das esferas de MT, ou seja:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \rho_{k,n}(\vec{r}) d\vec{r} &= 2 \int_{\Omega_{II}} \Psi_{II}^*(k, n|\vec{r}) \Psi_{II}(k, n|\vec{r}) d\vec{r} \\ &+ \sum_{\alpha} 2 \int_{\Omega_{\alpha}} \Psi_{\alpha}^*(k, n|\vec{r}) \Psi_{\alpha}(k, n|\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (5.91)$$

O primeiro termo do lado direito da equação (5.91) é igual a carga $Q_{nl}^{IS}(k)$ que está localizada na área entre as esferas de MT pertencente a curva de dispersão em n e k . O segundo termo, que é a integral sobre as áreas das esferas de MT, deve ser expandida em uma série em l , cujos coeficientes dessa expansão devem ser o termo $Q_{nl}^\alpha(k)$.

A função de onda $\Psi_{k,n}(\vec{r})$ é uma combinação linear de ondas cilíndricas linearizada aumentada $\Psi_{MNP}(\vec{r})$, dada por [3]:

$$\Psi_{k,n}(\vec{r}) = \sum_{M,N,P} a_{MNP,kn} \Psi_{k,n}(\vec{r}) \quad (5.92)$$

Assim,

$$\begin{aligned} & 2 \int_{\Omega_\alpha} \Psi_\alpha^*(k, n|\vec{r}) \Psi_\alpha(k, n|\vec{r}) d\vec{r} \quad (5.93) \\ &= 2 \sum_{P_2 M_2 N_2} \sum_{P_1 M_1 N_1} a_{P_2 M_2 N_2, kn}^* a_{P_1 M_1 N_1} \left[\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (A_{lm\alpha}^* A_{lm\alpha} \right. \\ & \quad \left. + N_{lm\alpha} B_{lm\alpha}^* B_{lm\alpha}) \right] \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \left[2 \sum_{P_2 M_2 N_2} \sum_{P_1 M_1 N_1} a_{P_2 M_2 N_2, kn}^* a_{P_1 M_1 N_1} \sum_{m=-l}^l (A_{lm\alpha}^* A_{lm\alpha} \right. \\ & \quad \left. + N_{lm\alpha} B_{lm\alpha}^* B_{lm\alpha}) \right]. \end{aligned}$$

O termo entre colchetes na equação (5.93) representa a carga parcial na região MT. Substituindo os demais termos já calculados obtêm-se para [3]:

$$\begin{aligned}
Q_l^\alpha(k, n) = & 2 \sum_{P_2 M_2 N_2} \sum_{P_1 M_1 N_1} a_{P_2 M_2 N_2, kn}^* a_{P_1 M_1 N_1} \frac{r_\alpha^4}{c} \exp\{i[(K_{P_1} - K_{P_2})Z_\alpha \\
& + (M_1 - M_2)\Phi_\alpha]\} (-1)^{M_1+M_2} \sum_{m=-l}^l [C_{M_2 N_2}^J J_{m-M_2}(k_{|M_2|, N_2} R_\alpha) \\
& + C_{M_2 N_2}^Y Y_{m-M_2}(k_{|M_2|, N_2} R_\alpha)] [C_{M_1 N_1}^J J_{m-M_1}(k_{|M_1|, N_1} R_\alpha) \\
& + C_{M_1 N_1}^Y Y_{m-M_1}(k_{|M_1|, N_1} R_\alpha)] \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} c_{l m \alpha}.
\end{aligned} \tag{5.94}$$

Para a região entre as esferas de MT, assume a seguinte forma [3]:

$$\begin{aligned}
Q^{IS}(k, n) = & 2 \sum_{P_2 M_2 N_2} \sum_{P_1 M_1 N_1} a_{P_2 M_2 N_2, kn}^* a_{P_1 M_1 N_1} \frac{1}{c} \exp\{i[(K_{P_1} - K_{P_2})Z_\alpha \\
& + (M_1 - M_2)\Phi_\alpha]\} (-1)^{M_1+M_2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} [C_{M_2 N_2}^J J_{m-M_2}(k_{|M_2|, N_2} R_\alpha) \\
& + C_{M_2 N_2}^Y Y_{m-M_2}(k_{|M_2|, N_2} R_\alpha)] [C_{M_1 N_1}^J J_{m-M_1}(k_{|M_1|, N_1} R_\alpha) \\
& + C_{M_1 N_1}^Y Y_{m-M_1}(k_{|M_1|, N_1} R_\alpha)] I_3,
\end{aligned} \tag{5.95}$$

sendo que o termo I_3 já foi definido pela equação (5.61).

CAPÍTULO 6

RESULTADOS OBTIDOS I

Neste capítulo, faz-se a análise em termos de energia e DOS de algumas estruturas estudadas. Em primeiro lugar, testa-se o método LACW para o CNT (5,5) sem defeito que é o proposto pela referência [3]. A seguir é feito o cálculo das energias e DOS para algumas estruturas sem defeito através do método LCAO, utilizando a aproximação de primeiros vizinhos, e o método LACW. Depois, com o uso do método LACW, faz-se cálculos de alguns CNT com defeito e por último, se calcula as curvas de dispersão para alguns nanotubos de nitreto de boro sem e com defeito.

6.1 – CNT (5,5) de validação

A Figura 6.1 apresenta a forma geométrica da célula unitária do CNT (5,5). Em (a) apresenta-se um corte na transversal e em (b) um corte longitudinal do CNT respectivamente.

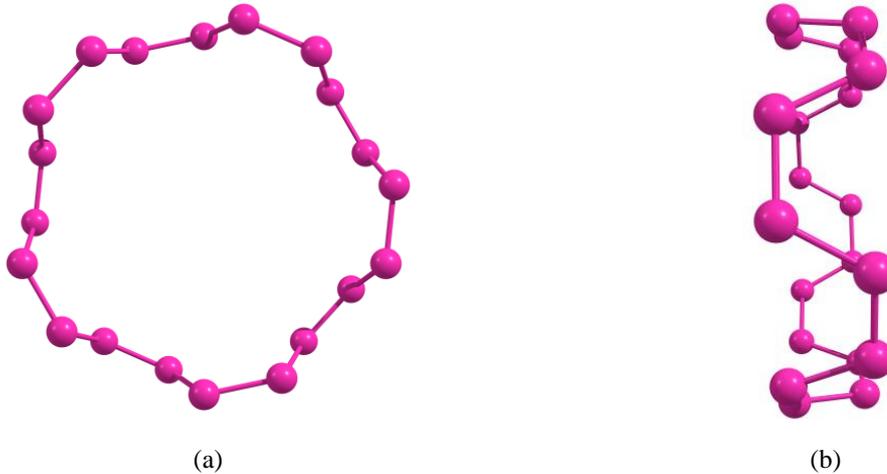


Fig. 6.1 – CNT (5,5) sem defeito. (a) Estrutura transversal e (b) Longitudinal

A Figura 6.2 apresenta a curva de dispersão e de densidade de estado, DOS, para o CNT (5,5) sem defeito. Em (a) a estrutura da referência [3] e em (b) as curvas de energia e DOS para validação dos cálculos.

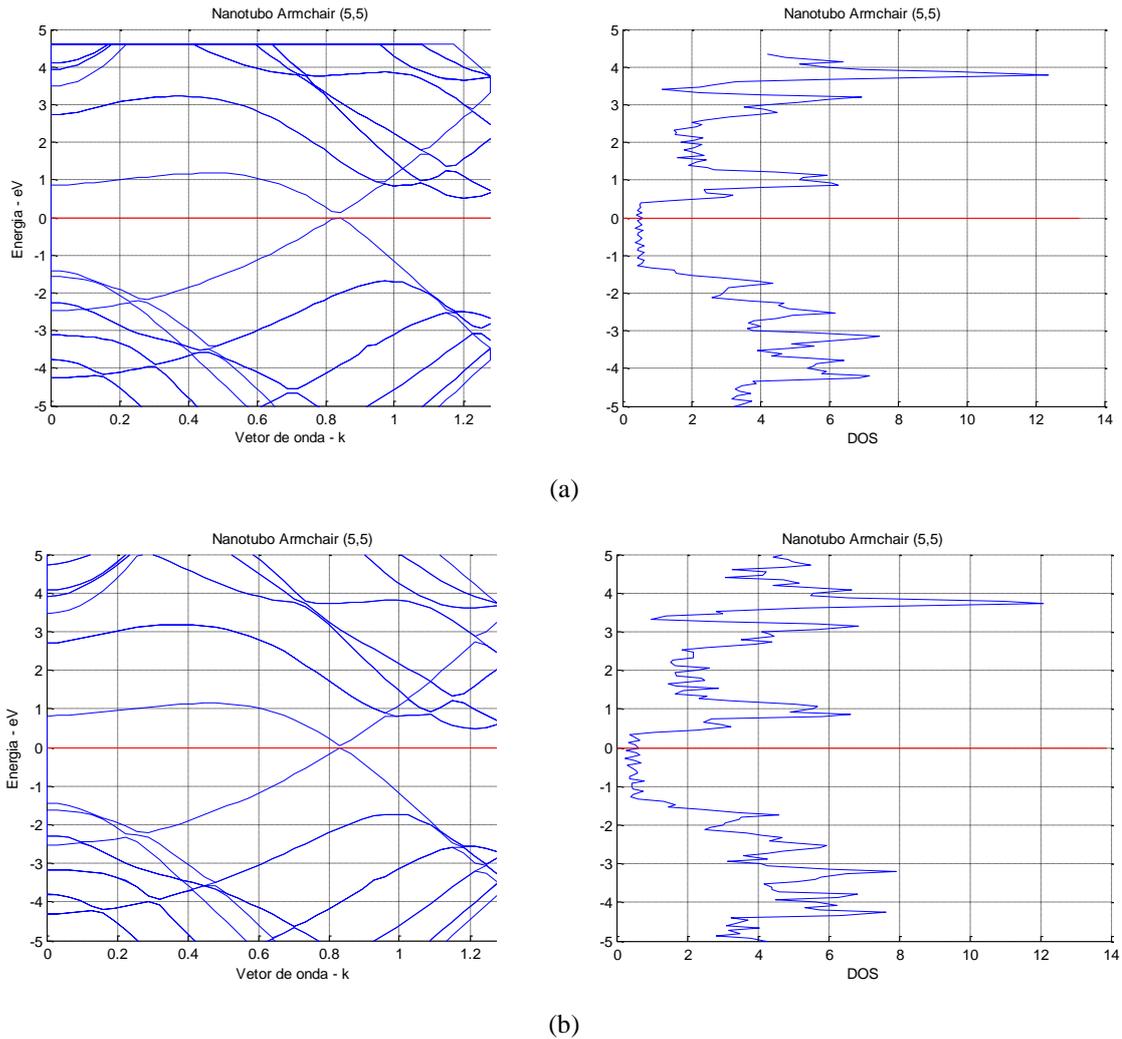


Fig. 6.2 – CNT (5,5) sem defeito. (a) Curva de dispersão e DOS da referência [3] e (b) Mesmas curvas de (a) reproduzida pelo método LACW.

Das Figuras 6.2 (a) e (b) observa-se que as curvas de dispersões são idênticas tanto para a banda de valência como para a banda de condução. A curva de densidade de estado, aqui reproduzida, apresenta uma ondulação um pouco maior do que a curva apresentada em [3]. Contudo, isso não invalida o método, pois a interpretação dessa curva leva aos mesmos resultados da curva apresentada em (a), haja vista que no nível de referência ou nível de Fermi, ambas as curvas indicam que há estados disponíveis para condução. Observa-se também nessas Figuras, que ocorre a coincidência das singularidades de van Hove.

6.2 – Cálculo de algumas estruturas simples sem defeito pelos métodos LCAO e LACW

Nesta seção são calculadas as curvas de dispersões para os CNT nas seguintes configurações: *armchair* para as quiralidade (10,10) e (11,11) e *zig-zag* para as quiralidade (10,0) e (11,0). Para efeito de comparação, nestes cálculos, usa-se o método LCAO, utilizando a aproximação de primeiros vizinhos, e o método LACW.

6.2.1 – CNT *armchair* com quiralidade (10,10) e (11,11) sem defeito

A Figura 6.3 apresenta os cálculos das curvas de dispersões para o CNT (10,10) para os dois métodos.

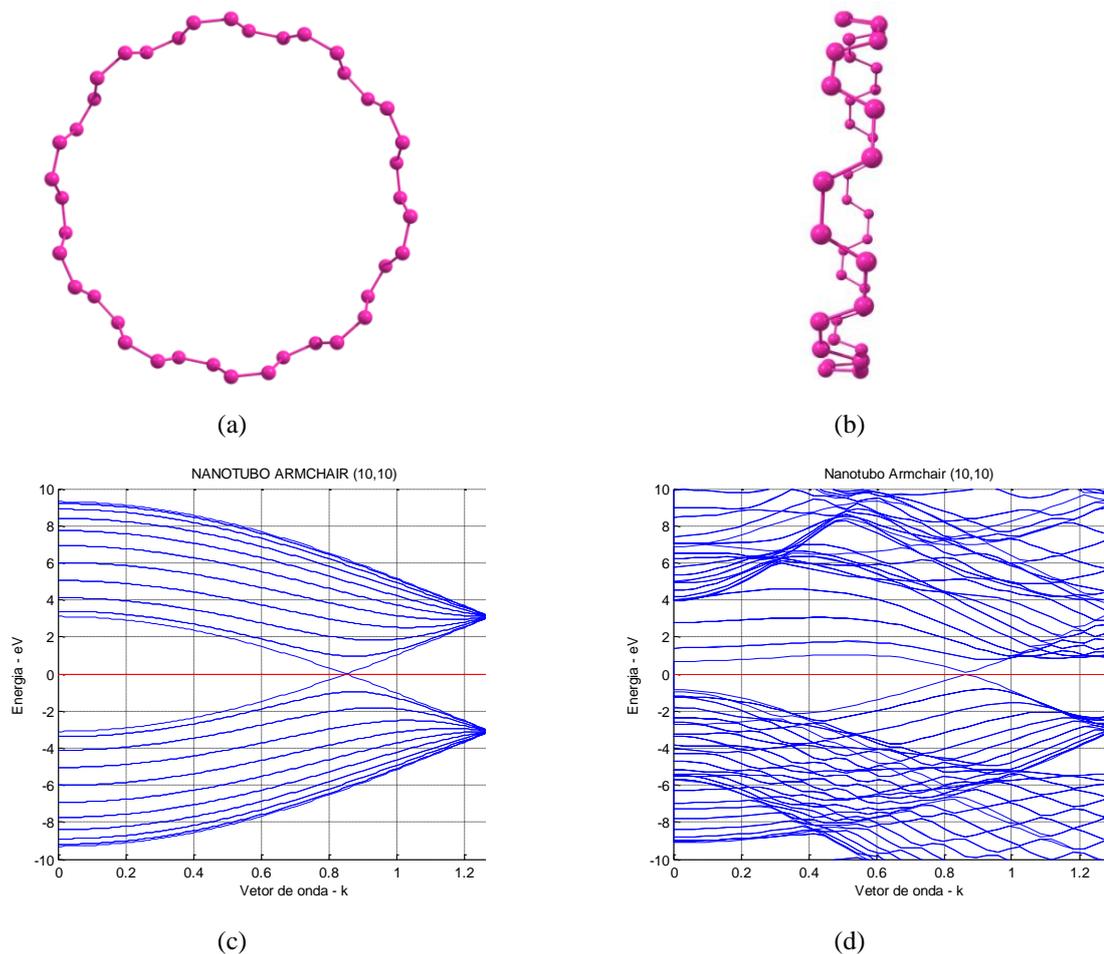


Fig. 6.3 – Comparação das curvas de dispersões para o CNT (10,10). Em (c) pelo método LCAO e em (d) pelo LACW.

Na Tabela 6.1 são apresentados os dados do CNT (10,10).

Tabela 6.1 – Parâmetros da célula unitária do CNT (10,10).	
Nº de hexágonos	20
Diâmetro (nm)	13,5627
Módulo vetor C_h - circunferência (nm)	42,6084
Módulo vetor de translação T	2,4600
Nº átomos de carbono por célula unitária	40

Da mesma forma, a Figura 6.4 apresenta os cálculos das curvas de dispersões para o CNT (11,11) para os dois métodos.

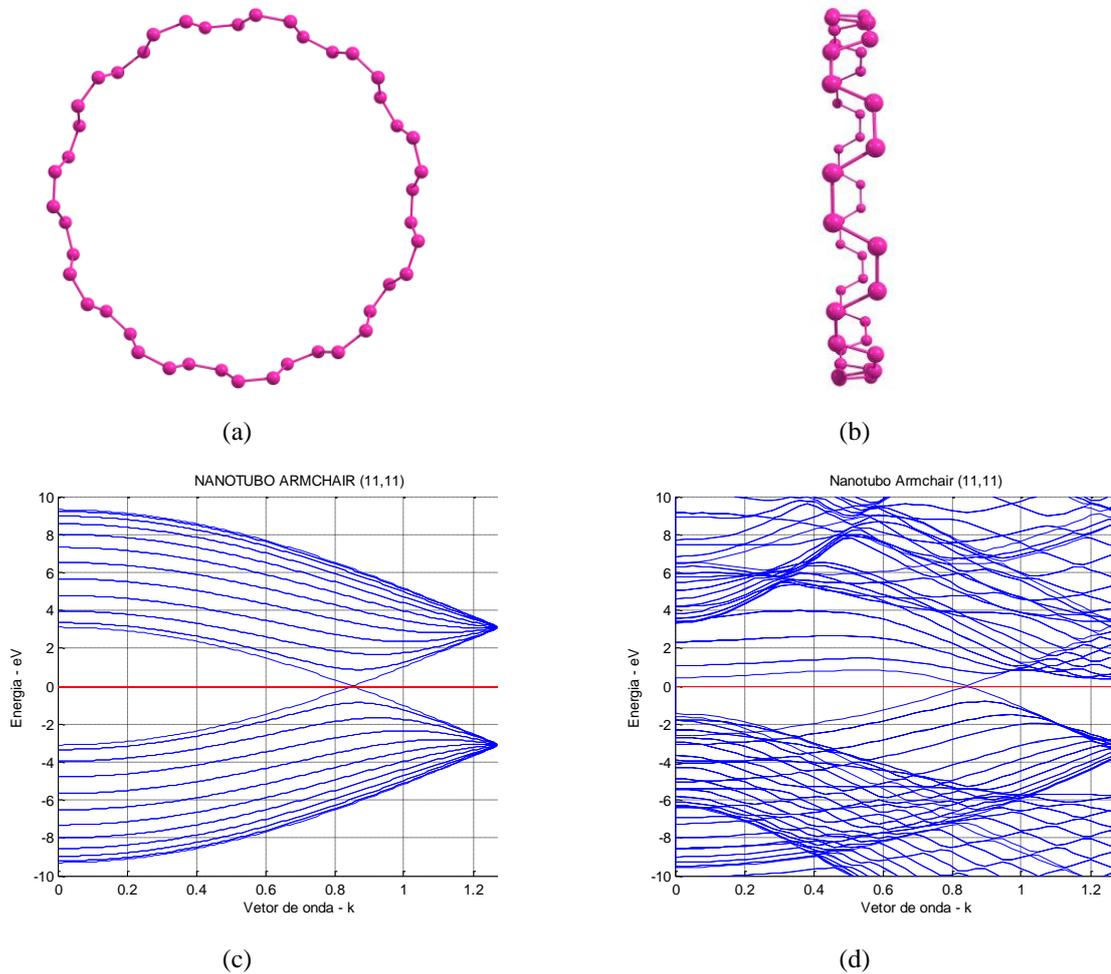


Fig. 6.4 – Comparação das curvas de dispersões para o CNT (11,11). Em (c) pelo método LCAO e em (d) pelo LACW.

Na Tabela 6.2 são apresentados os dados do CNT (11,11).

Tabela 6.2 – Parâmetros da célula unitária do CNT (11,11).

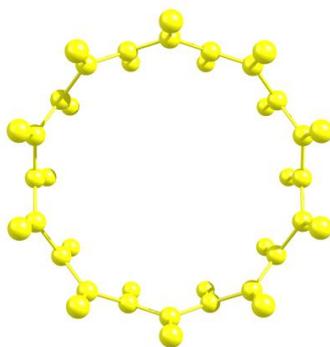
Nº de hexágonos	22
Diâmetro (nm)	14,9190
Módulo vetor C_h - circunferência (nm)	46,8693
Módulo vetor de translação T	2,4600
Nº átomos de carbono por célula unitária	44

Pode-se ver nas Figuras acima desta seção, que as curvas obtidas pelo método LCAO com a aproximação de primeiros vizinhos apresentam as simetrias da primeira zona de *Brillouin* e de elétron-buraco. Já as curvas de dispersões obtidas pelo método LACW, apresentam apenas a simetria em relação ao centro da primeira zona de *Brillouin*.

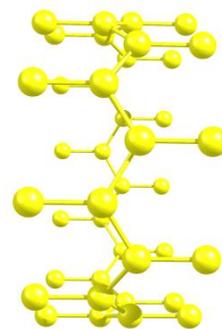
Observa-se, também, nessas Figuras, que no ponto onde a banda de condução se toca com a banda de valência, para energias menores que $1 eV$, a simetria elétron-buraco é mantida, independentemente do método empregado no cálculo dessas curvas. Como as bandas de condução e de valência se tocam no nível de *Fermi*, não há formação de *gap* de energia, implicando que as estruturas *armchair* possuem comportamento metálico.

6.2.2 – CNT *zig-zag* com quiralidade (10,0) e (11,0) sem defeito

A Figura 6.5 apresenta os cálculos das curvas de dispersões para o CNT (10,0) para os dois métodos.



(a)



(b)

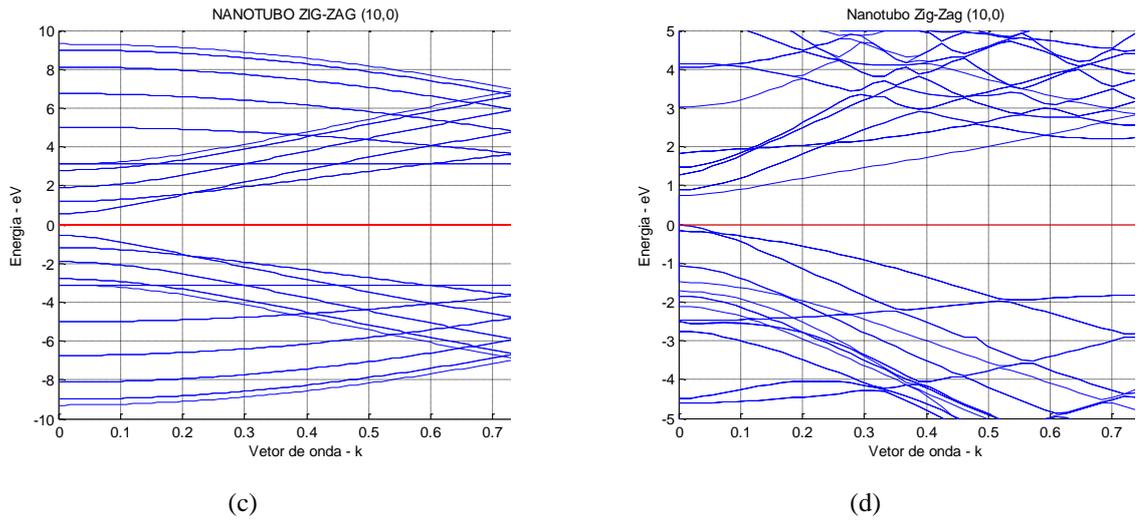
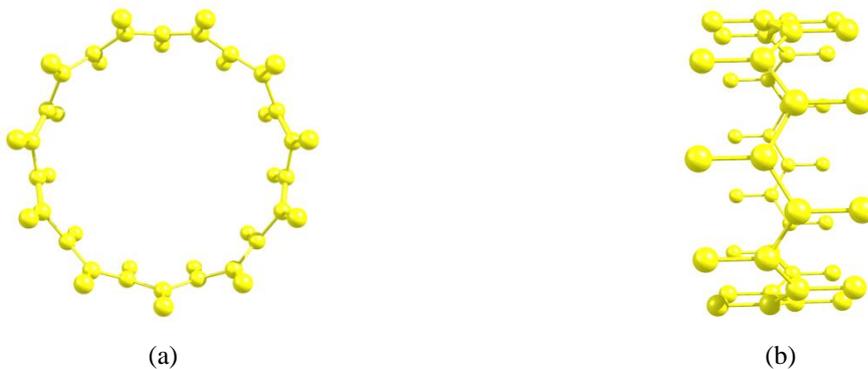


Fig. 6.5 – Comparação das curvas de dispersões para o CNT (10,0). Em (c) pelo método LCAO e em (d) pelo LACW.

Na Tabela 6.3 são apresentados os dados do CNT (10,0).

Tabela 6.3 – Parâmetros da célula unitária do CNT (10,0).	
Nº de hexágonos	20
Diâmetro (<i>nm</i>)	7,8304
Módulo vetor C_n - circunferência (<i>nm</i>)	24,6000
Módulo vetor de translação T	4,2608
Nº átomos de carbono por célula unitária	40

Da mesma forma, a Figura 6.6 apresenta os cálculos das curvas de dispersões para o CNT (11,0) para os dois métodos.



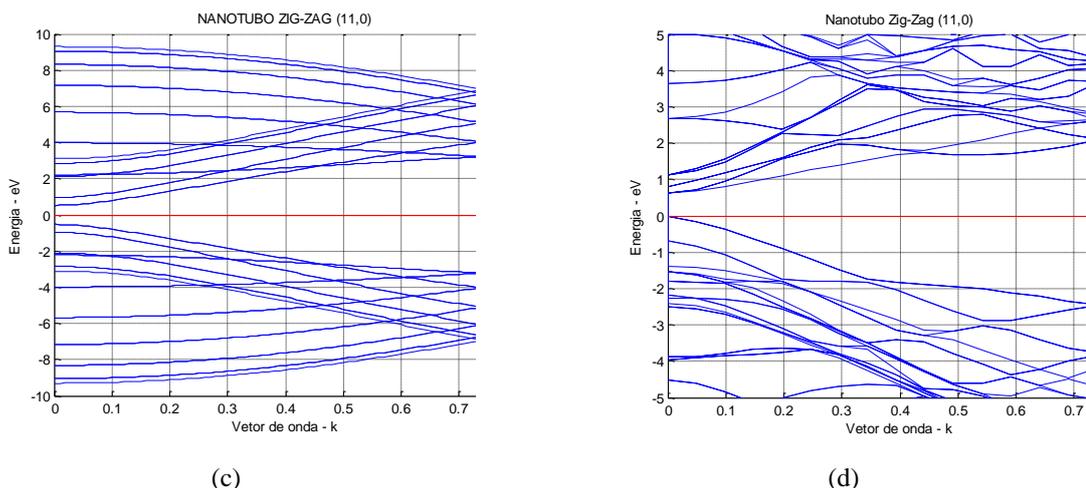


Fig. 6.6 – Comparação das curvas de dispersões para o CNT (11,0). Em (c) pelo método LCAO e em (d) pelo LACW.

Na Tabela 6.4 são apresentados os dados do CNT (11,0).

Tabela 6.4 – Parâmetros da célula unitária do CNT (11,0).	
Nº de hexágonos	22
Diâmetro (nm)	8,6135
Módulo vetor C_h - circunferência (nm)	27,0600
Módulo vetor de translação T	4,2608
Nº átomos de carbono por célula unitária	44

De maneira similar à seção anterior, para a configuração *zig-zag*, as curvas obtidas pelo método LCAO com a aproximação de primeiros vizinhos também apresentam as simetrias da primeira zona de *Brillouin* e elétrons-buraco. Já as curvas de dispersões obtidas pelo método LACW, apresenta apenas a simetria em relação ao centro da primeira zona de *Brillouin*.

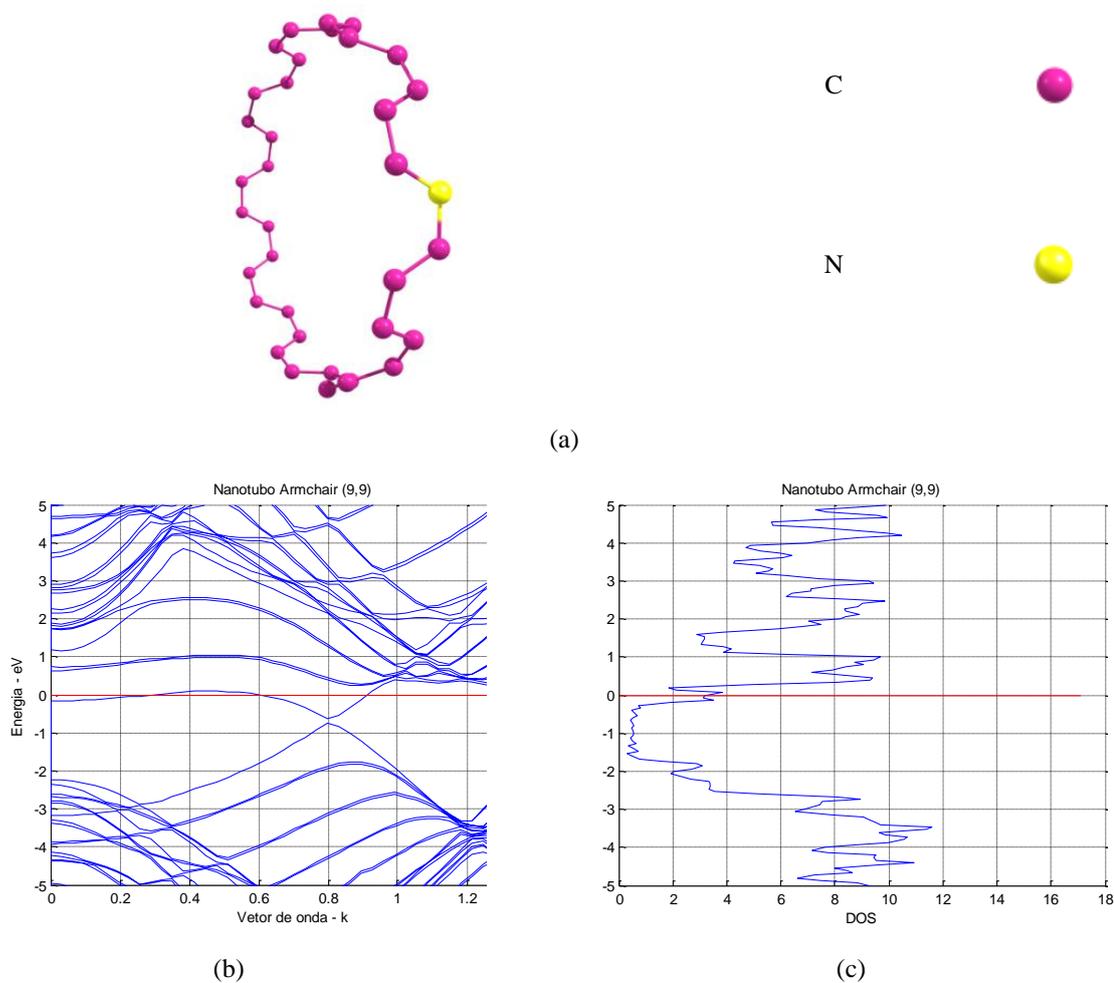
Observa-se, também, nessas Figuras, grande semelhança entre as curvas obtidas entre os dois métodos, principalmente para as duas primeiras bandas de energia da banda de condução e de valência próximas ao nível de *Fermi*, assegurando assim, a simetria elétron-buraco, para energias abaixo de 1 *eV*.

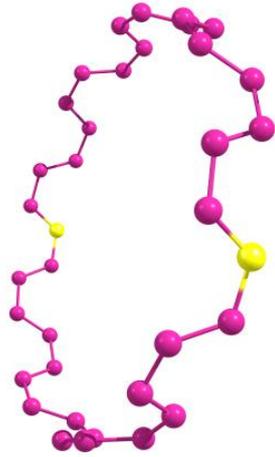
6.3 – Cálculo das características de dispersões e DOS para alguns CNT com a inserção de átomos de impureza usando o método LACW

Nesta seção, serão calculadas as curvas de dispersão e DOS para CNT *armchair* com quiralidade (9,9) e *zig-zag* com quiralidade (10,0) e (11,0), com a introdução de defeitos por substituição de átomos de carbono por átomos de boro ou de nitrogênio, na célula unitária.

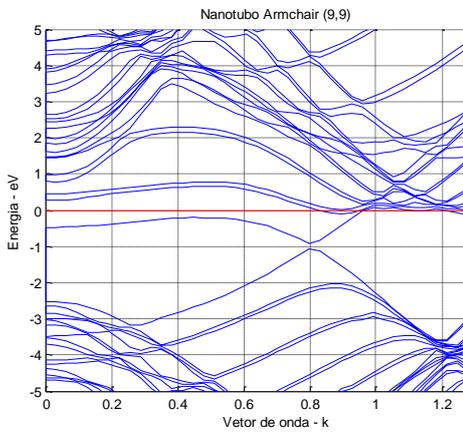
6.3.1 – SWCNT (9,9)

A Figura 6.7 apresenta os cálculos das curvas de dispersões para o CNT (9,9), com 01 (um), 02 (dois) ou 03 (três) átomos de nitrogênio em substituição a átomos de carbono.

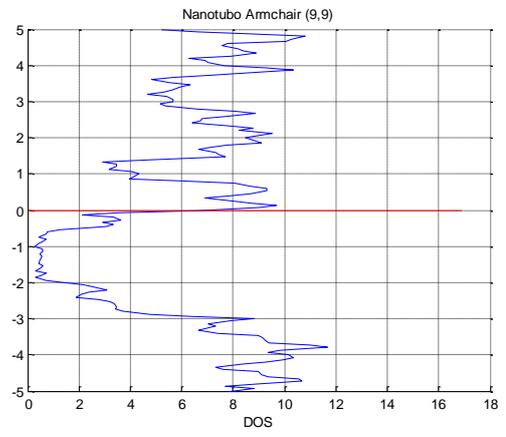




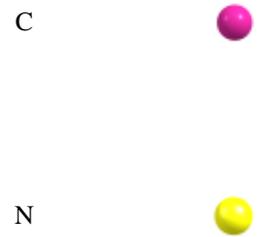
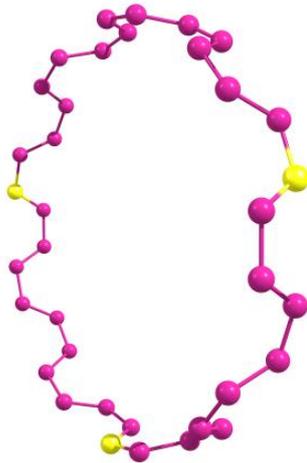
(d)



(e)



(f)



(g)

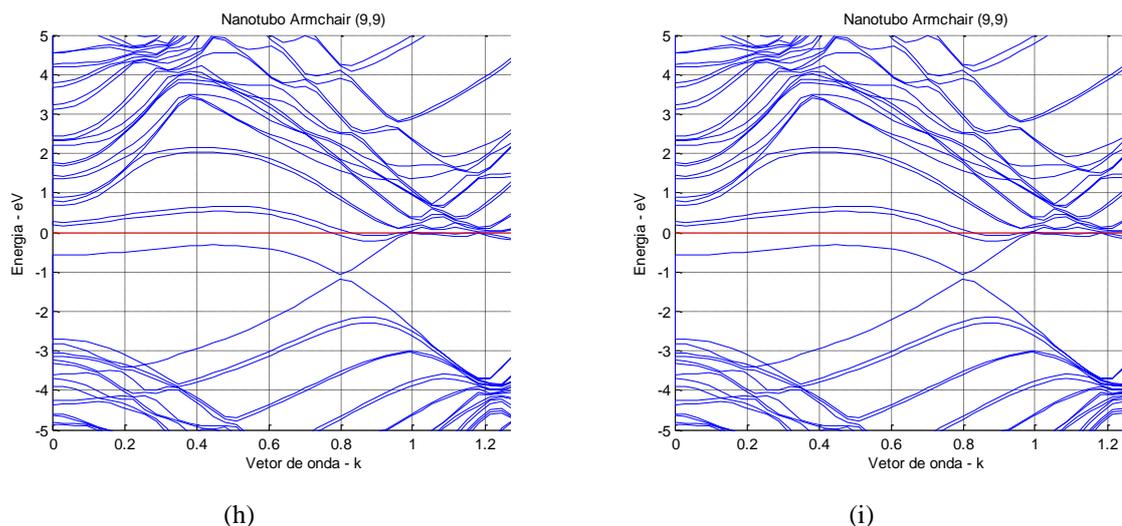
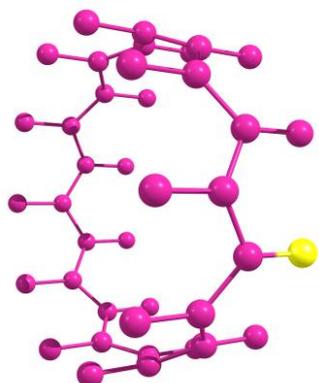


Fig. 6.7 – CNT (9,9). Em (a), (d) e (g) estruturas geométricas; em (b), (e) e (h) as curvas de dispersões e em (c), (f) e (i) as densidades de estados – DOS.

Da análise da Figura 6.7, observa-se que a substituição de um átomo de carbono por um de nitrogênio na célula unitária perturba a estrutura de banda de energia e da DOS. O nível de *Fermi* se eleva e é deslocada para dentro da banda de condução do SWCNT. Esse deslocamento do nível de *Fermi* eleva, substancialmente, a quantidade de estados disponíveis para condução, melhorando, assim, a condutividade do SWCNT, apesar de não ocorrer alteração na curva de dispersão. A explicação para essa mudança, é que o nitrogênio possui um elétron a mais que o átomo de carbono, o que eleva o nível de *Fermi* com o consequente deslocamento para dentro da banda de condução do SWCNT intrínseco [35].

6.3.2 – SWCNT (10,0) e (11,0)

A Figura 6.8 apresenta os cálculos das curvas de dispersões para o CNT (10,0), em que o nitrogênio também é o elemento que substitui 01 (um), 02 (dois) ou 03 três átomos de carbono na célula unitária.



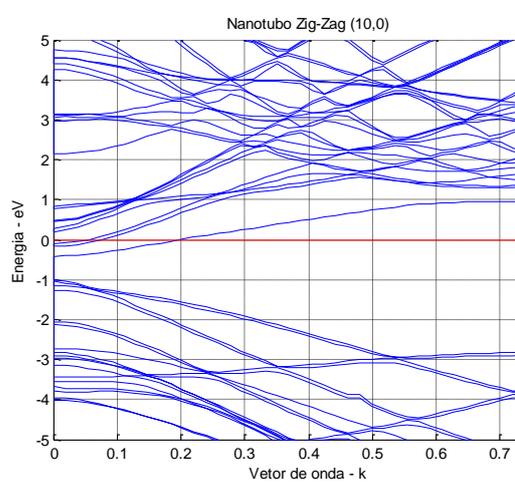
C



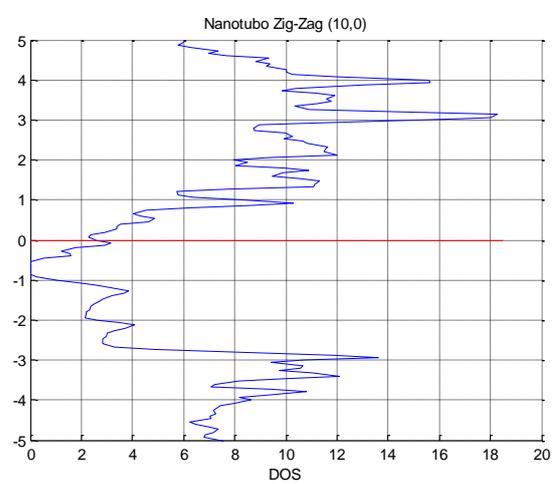
N



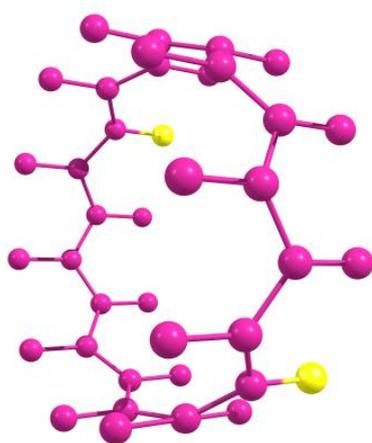
(a)



(b)



(c)



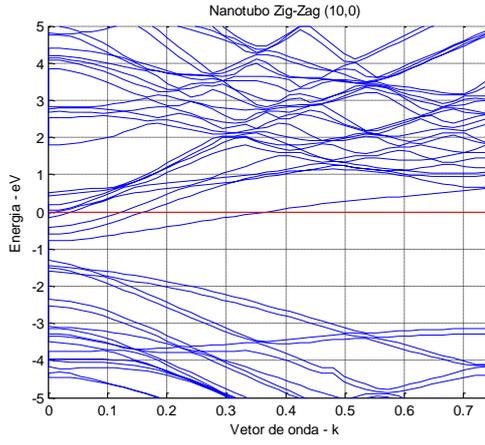
C



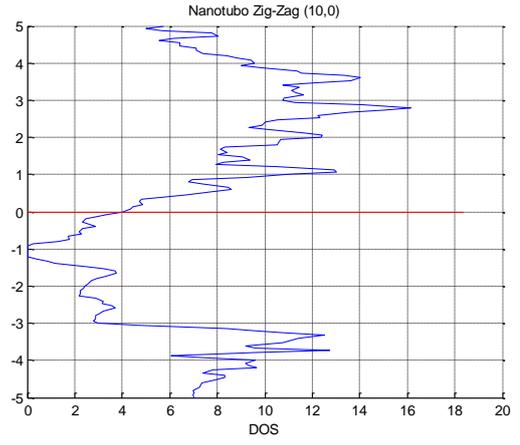
N



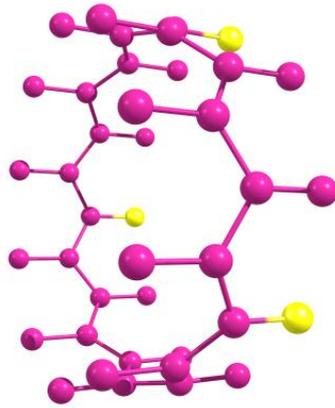
(d)



(e)



(f)



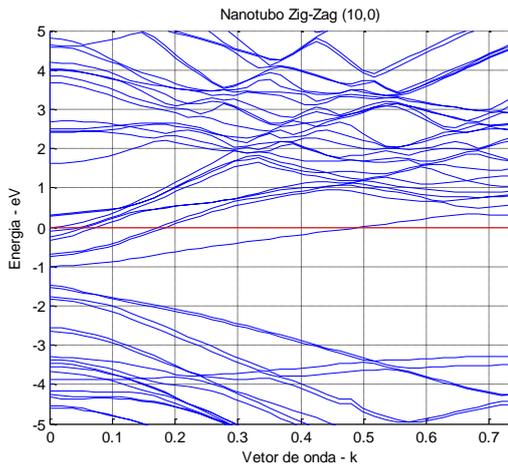
C



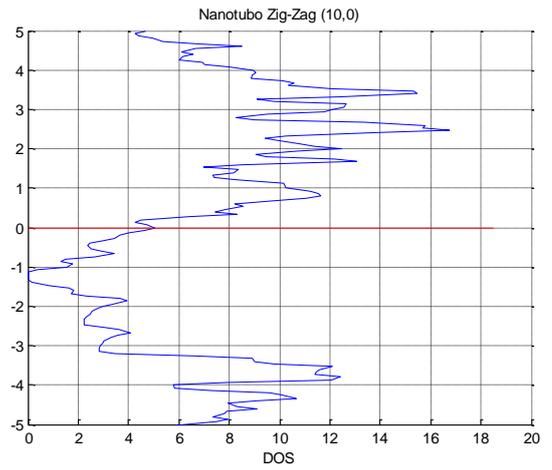
N



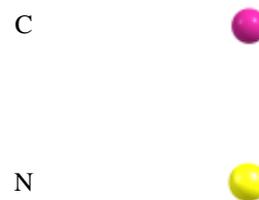
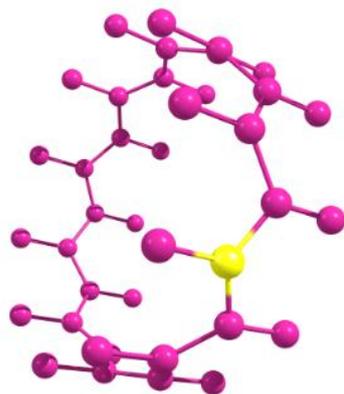
(g)



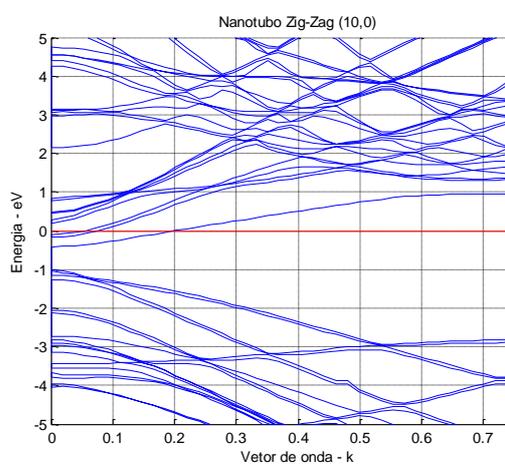
(h)



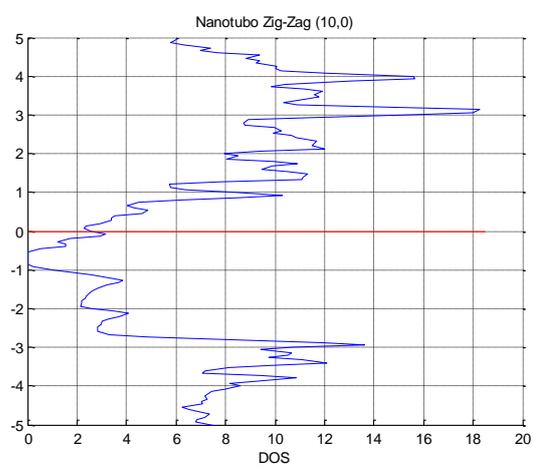
(i)



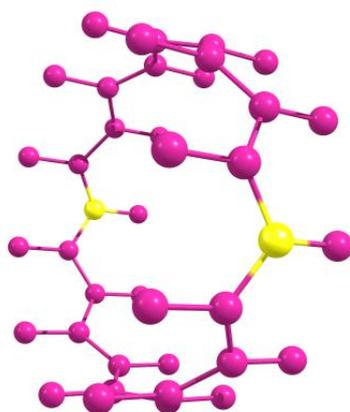
(j)



(k)



(l)



(m)

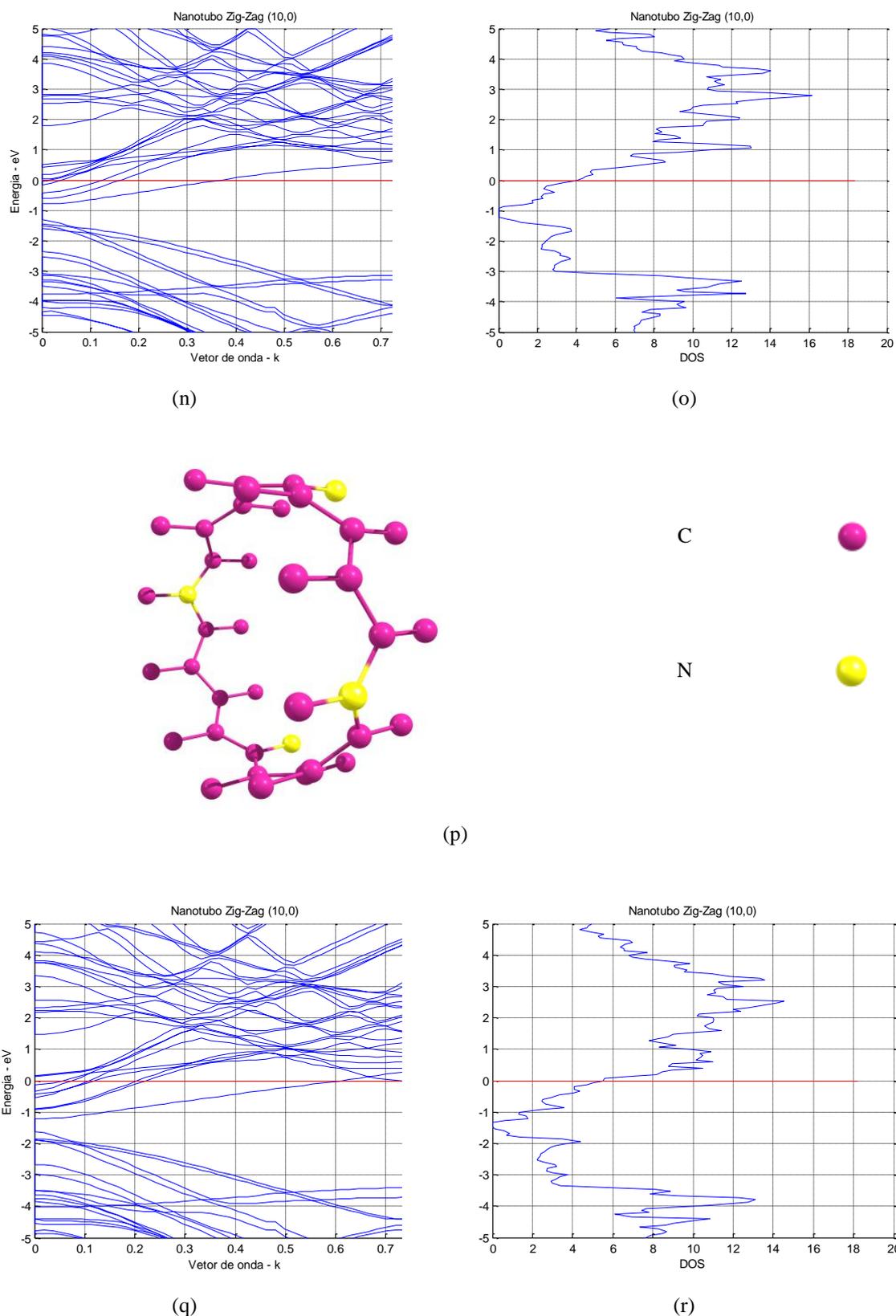
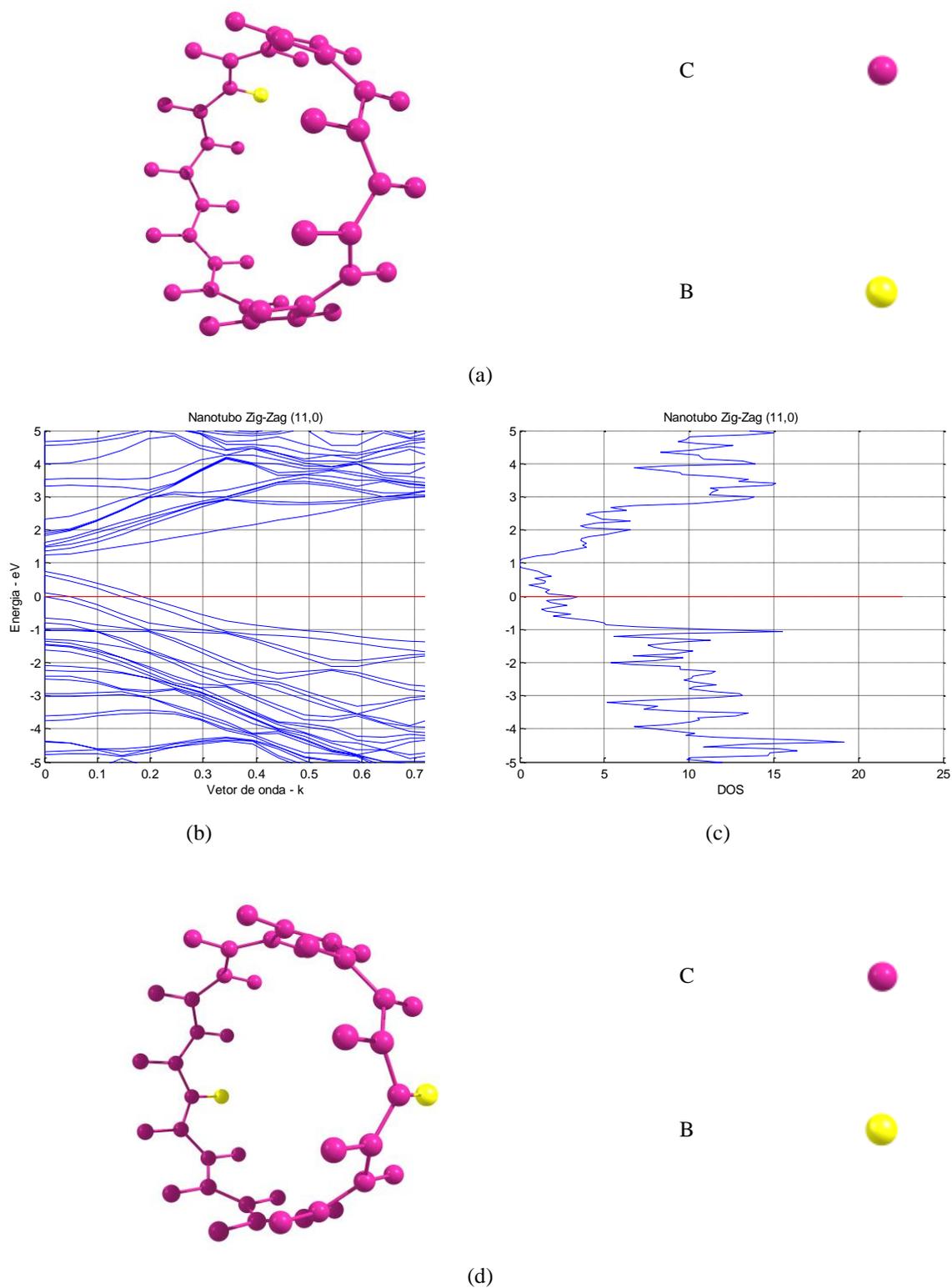
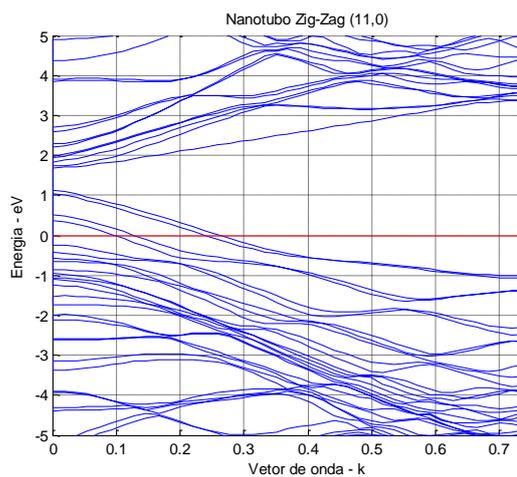


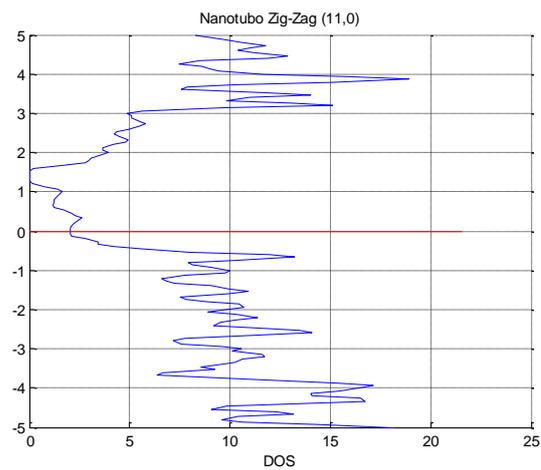
Fig. 6.8 – CNT (10,0). Em (a), (d), (g), (j), (m) e (p) estruturas geométricas; em (b), (e), (h), (k), (n) e (q) as curvas de dispersões e em (c), (f), (i), (l), (o) e (r) as densidades de estados – DOS.

Da mesma forma, a Figura 6.9 apresenta os cálculos das curvas de dispersões e DOS para o CNT (11,0), mas com o boro sendo o elemento substitucional.

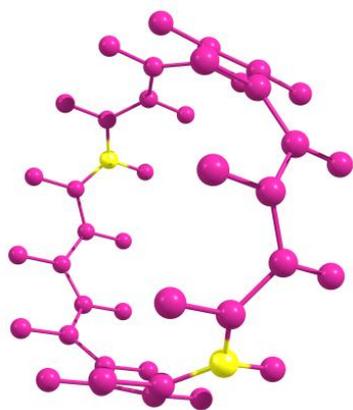




(e)



(f)



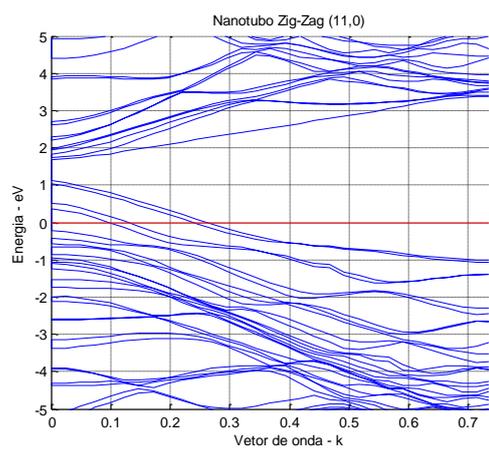
C



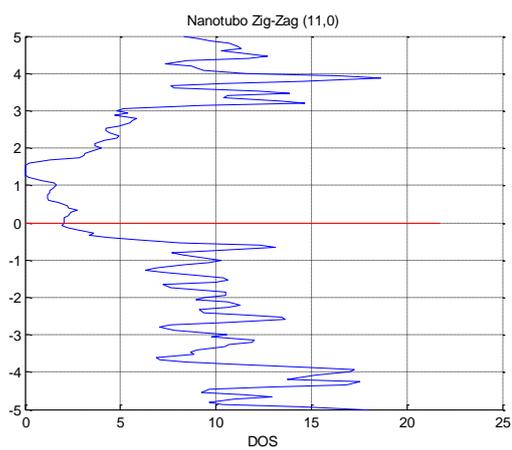
B



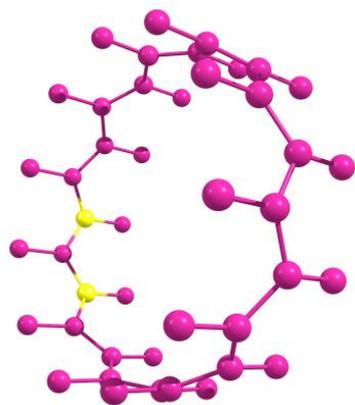
(g)



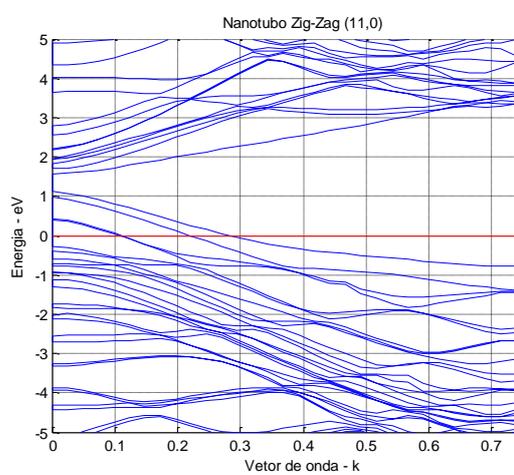
(h)



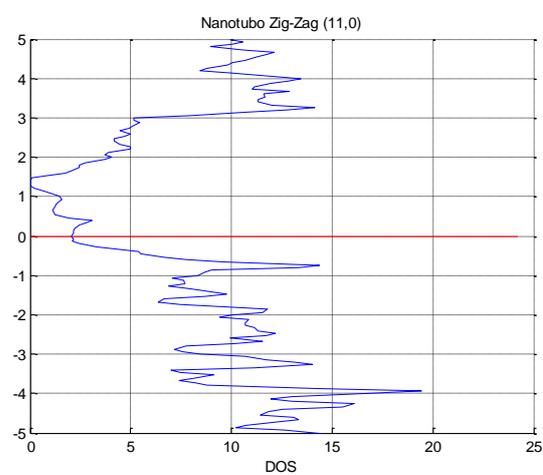
(i)



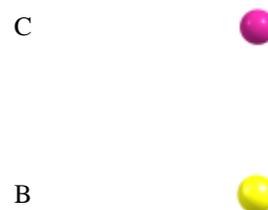
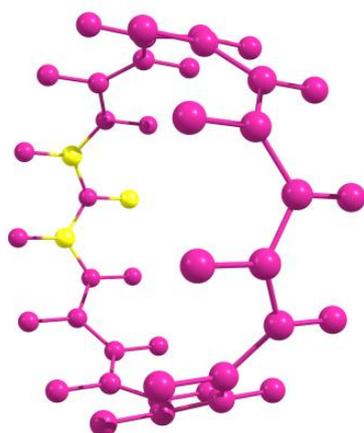
(j)



(k)



(l)



(m)

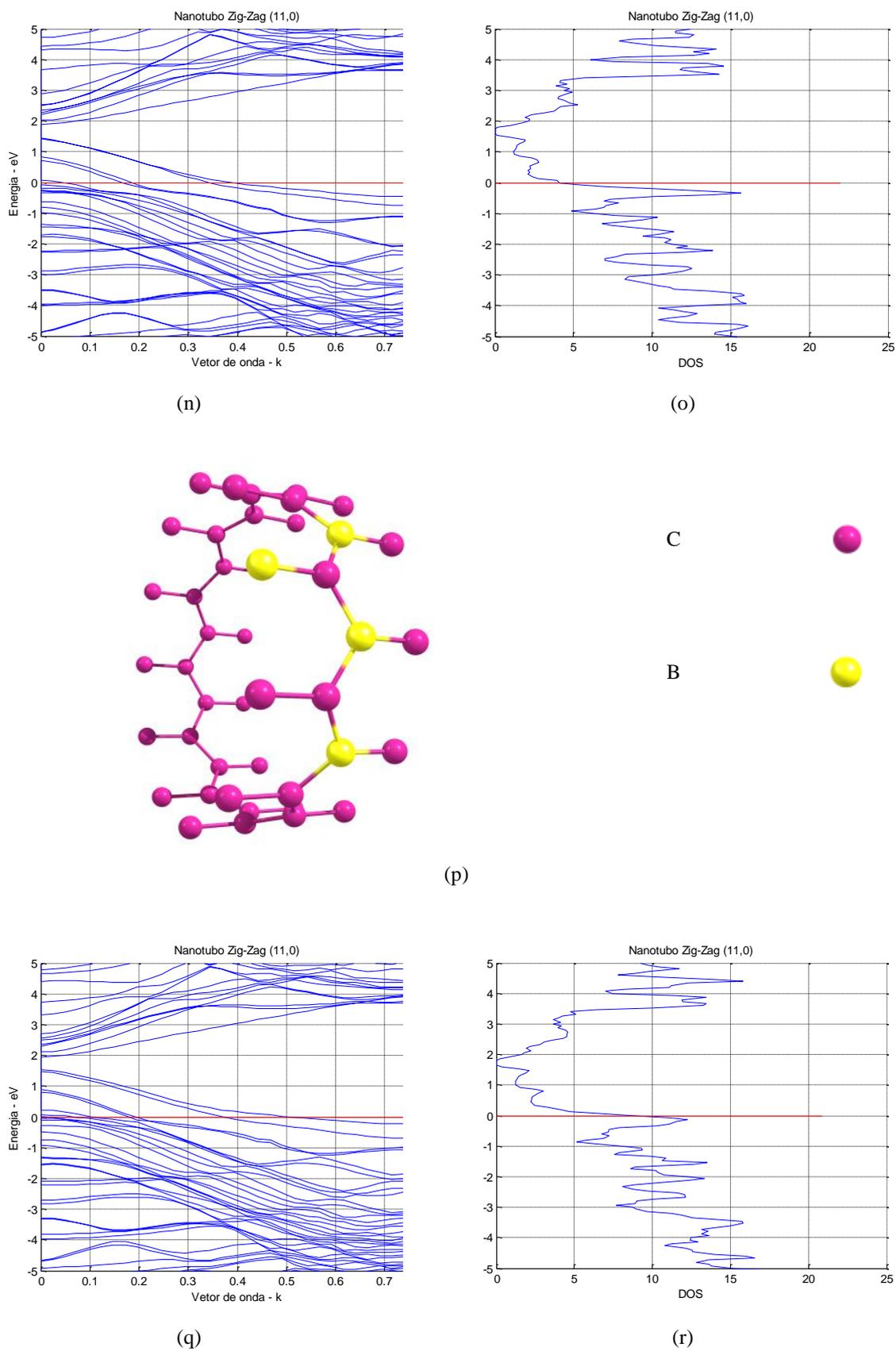


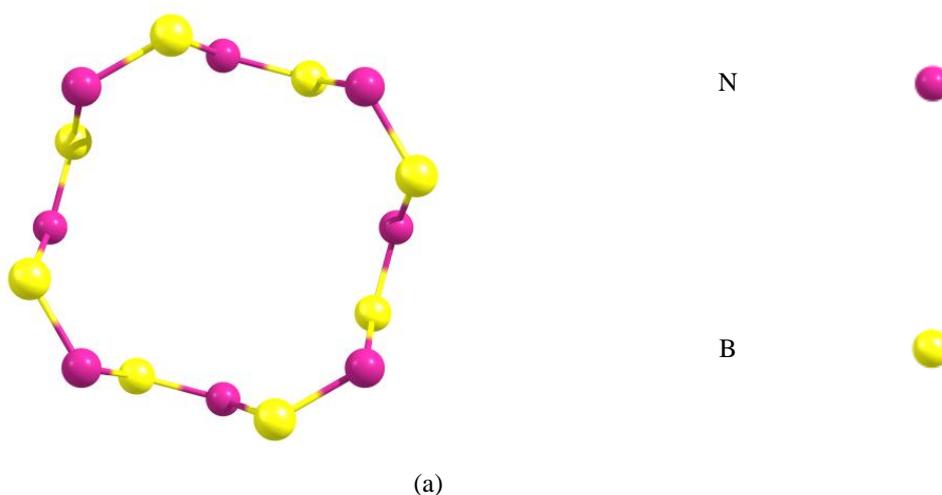
Fig. 6.9 – CNT (11,0). Em (a), (d), (g), (j), (m) e (p) estruturas geométricas; em (b), (e), (h), (k), (n) e (q) as curvas de dispersões e em (c), (f), (i), (l), (o) e (r) as densidades de estados – DOS.

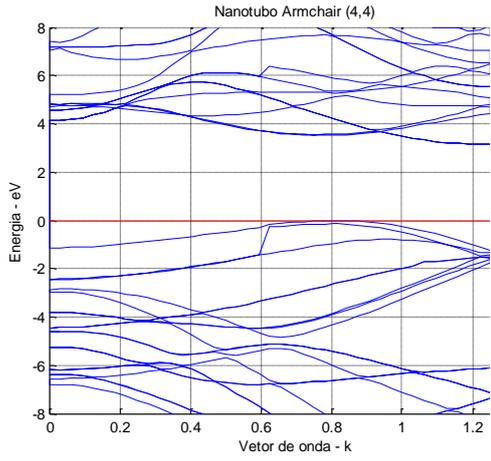
As Figuras 6.8 e 6.9 mostram os resultados dos cálculos para um SWCNT (10,0) e (11,0), para diversas configurações de dopagens. O CNT (10,0) é dopado com o átomo de nitrogênio e o (11,0) com o boro. Ambos os CNT, na sua forma pura, são semicondutores com um *band gap* de aproximadamente 0,6 eV. O nível de *Fermi*, para o CNT sem dopagem, está localizado dentro do *band gap*, o que implica que, no nível de *Fermi* não há estados disponíveis para condução. A dopagem por substituição de átomos de carbono por átomos de nitrogênio ou boro, como pode ser visto pelos cálculos realizados, que esses nanotubos adquirem comportamento metálico, pois o nível de *Fermi* se desloca para dentro da banda de condução, para o caso do nitrogênio ou para a banda de valência, quando o boro for o elemento dopante. Esse deslocamento do nível de *Fermi* aumenta a condutividade do CNT, pois agora, passa a existir estados disponíveis para a condução.

Observa-se também que a forma das curvas de dispersão e DOS não mudam com a ação da dopagem. A mudança das características eletrônicas dos CNT ocorre devido ao deslocamento que o nível de *Fermi* sofre independentem da posição do elemento dopante dentro da célula unitária do CNT.

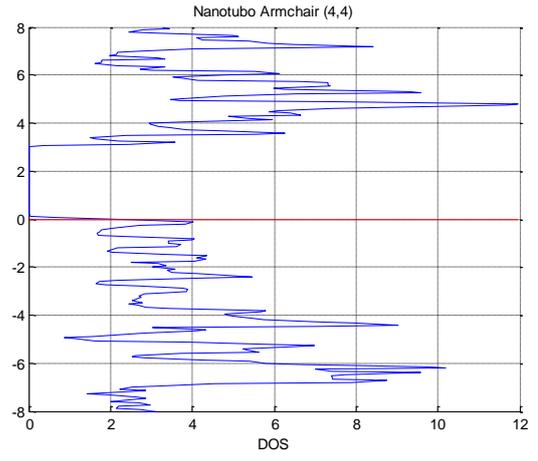
6.4 – Nanotubos de nitreto de boro – SWBNNT

Nesta seção serão estudados os SWBNNT com quiralidade (4,4) e (8,8). A Figura 6.10 apresenta os cálculos das curvas de dispersões e DOS para o SWBNNT (4,4), primeiramente sem dopagem e a seguir com a substituição de átomos de boro por nitrogênio e vice-versa, do carbono substituindo boro e depois o nitrogênio.





(b)



(c)



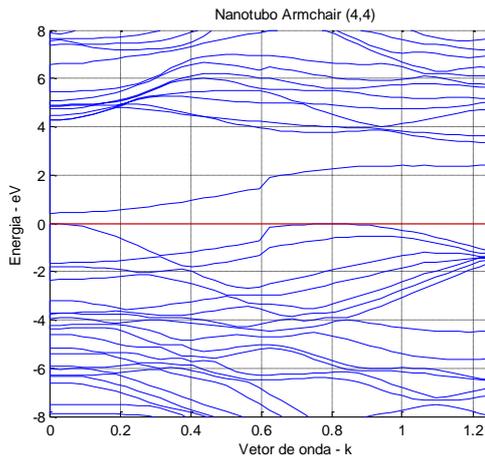
N



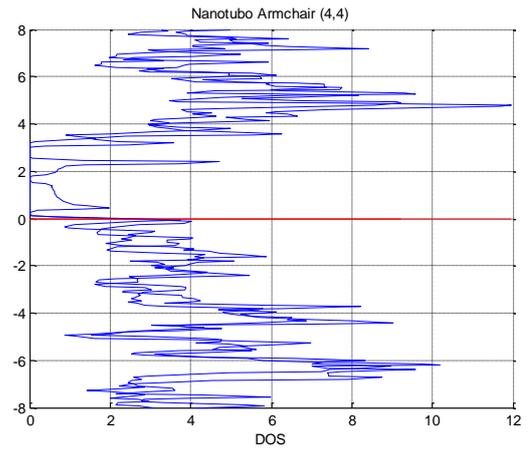
B



(d)



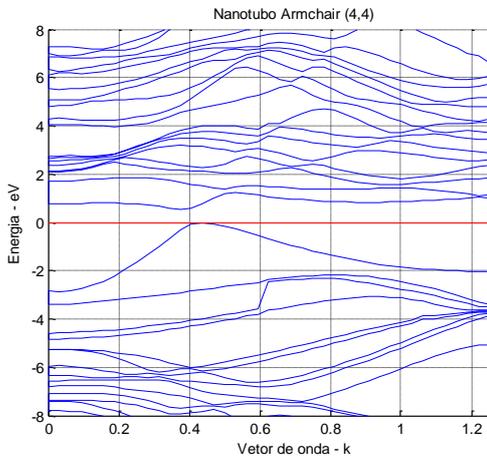
(e)



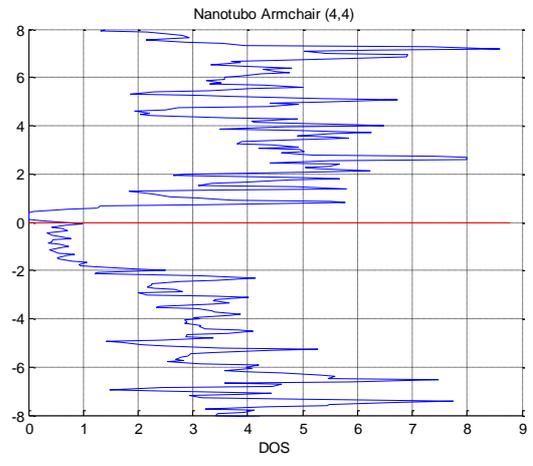
(f)



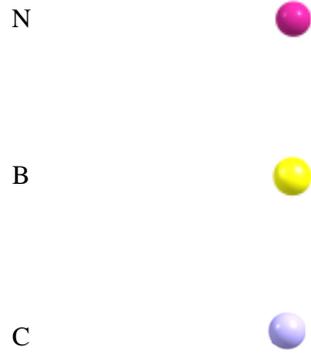
(g)



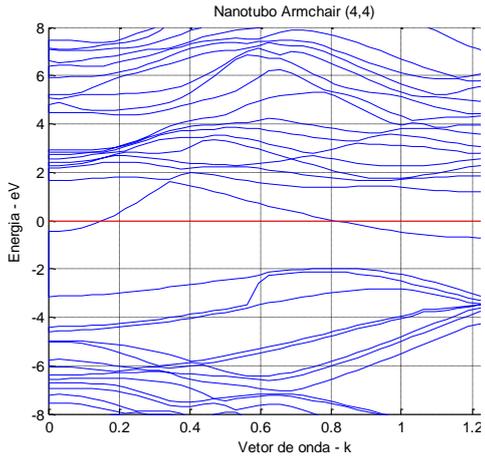
(h)



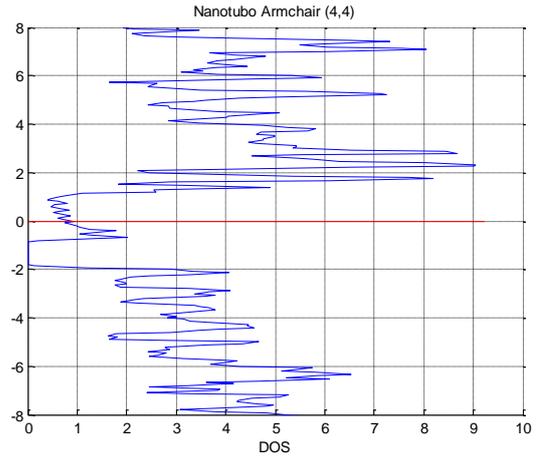
(i)



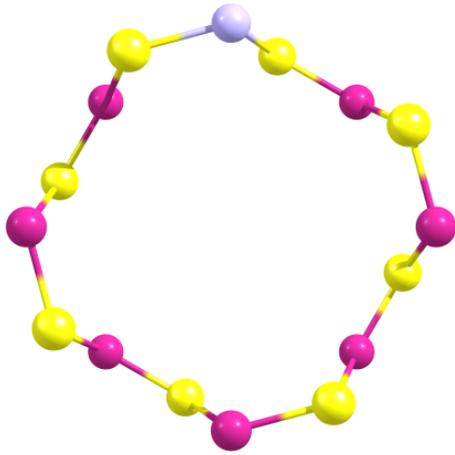
(j)



(k)



(l)



N



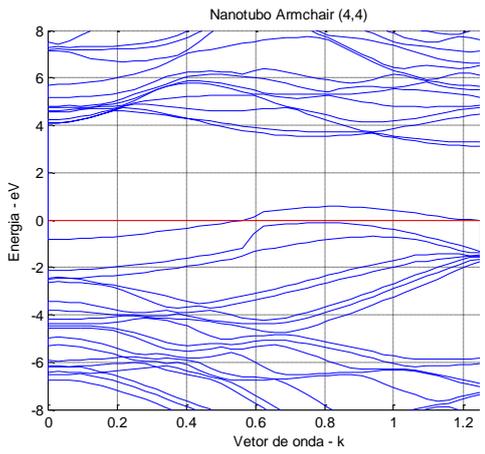
B



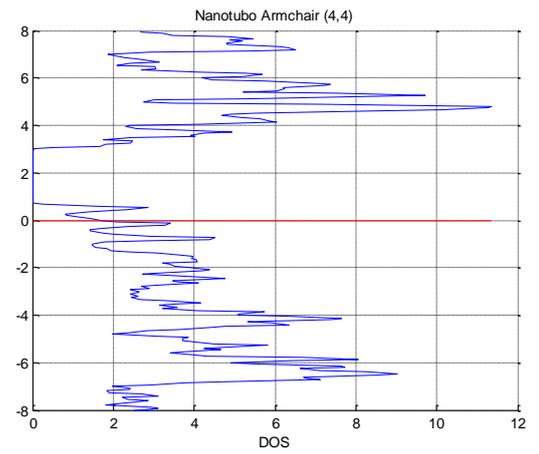
C



(m)



(n)



(o)

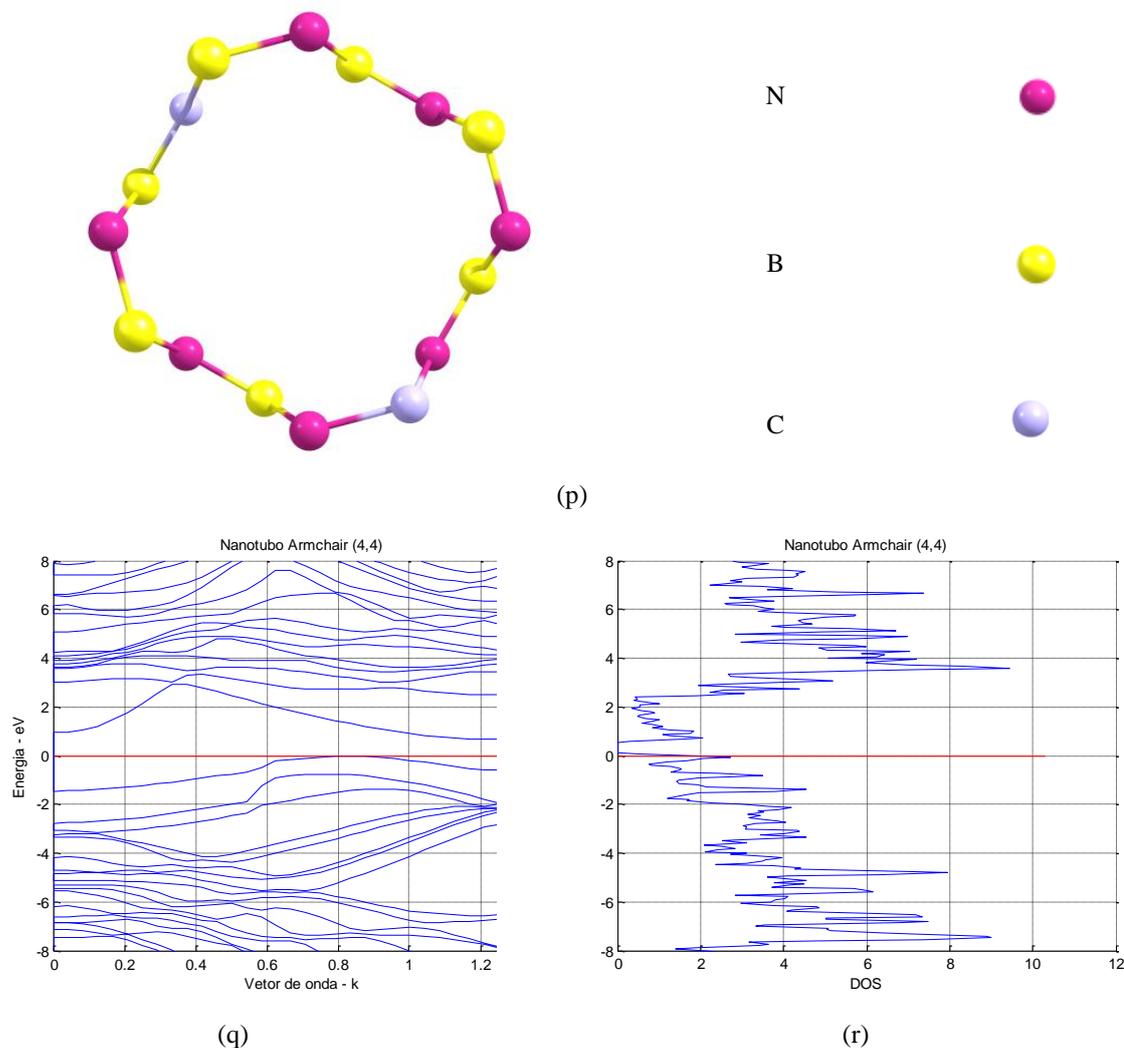


Fig. 6.10 – SWBNNT (4,4). Em (a), (d), (g), (j), (m) e (p) estruturas geométricas; em (b), (e), (h), (k), (n) e (q) as curvas de dispersões e em (c), (f), (i), (l), (o) e (r) as densidades de estados – DOS.

Na Tabela 6.5 são apresentados os dados do SWBNNT (4,4).

Tabela 6.5 – Parâmetros da célula unitária do SWBNNT (4,4).	
Nº de hexágonos	8
Diâmetro (<i>nm</i>)	5,5353
Módulo vetor C_h - circunferência (<i>nm</i>)	17,3898
Módulo vetor de translação T	2,5100
Nº átomos de carbono por célula unitária	16

A Figura 6.11 apresenta os mesmos cálculos da Figura 6.10 para as curvas de dispersões e DOS para o SWBNNT (8,8).



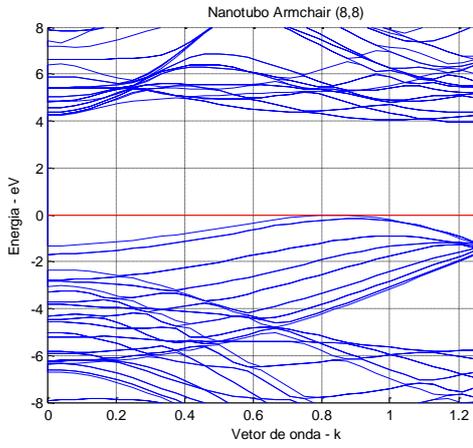
N



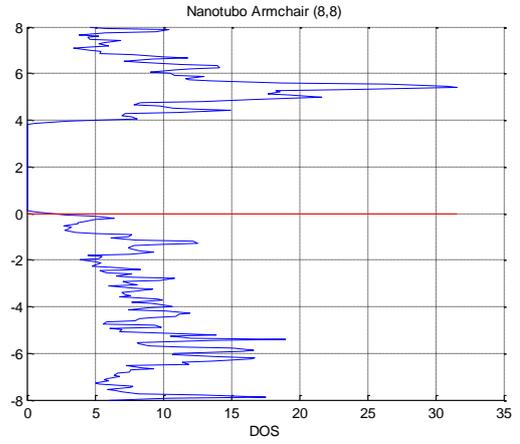
B



(a)



(b)



(c)



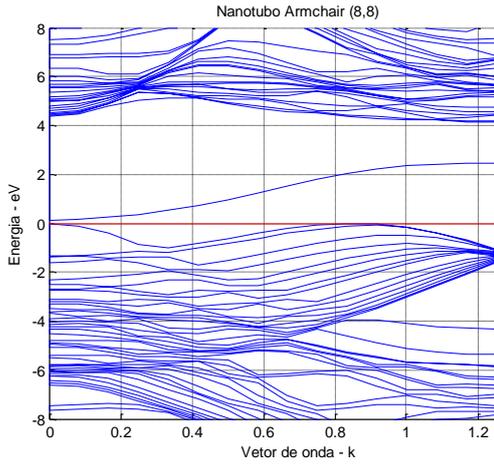
N



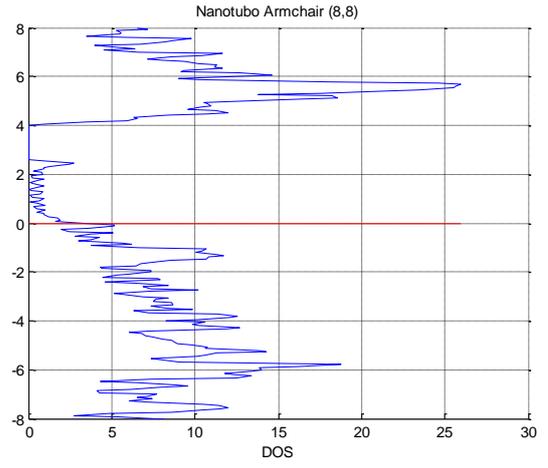
B



(d)



(e)



(f)



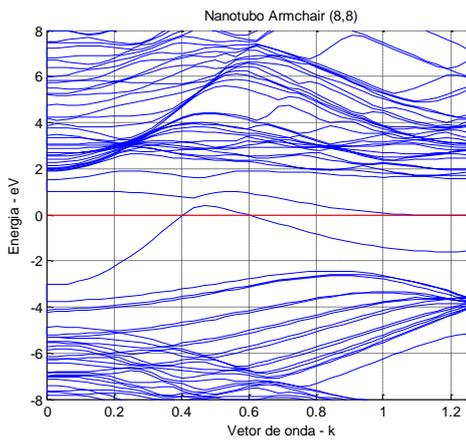
N



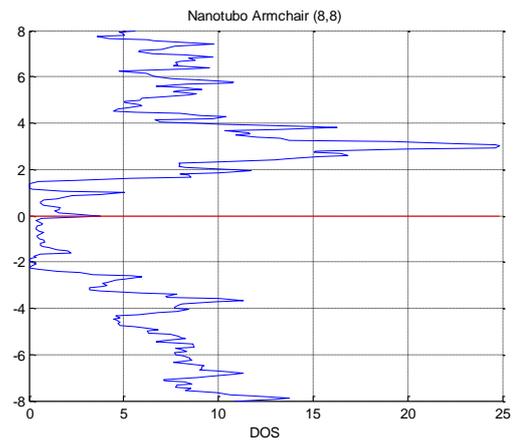
B



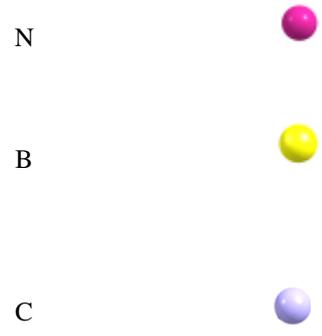
(g)



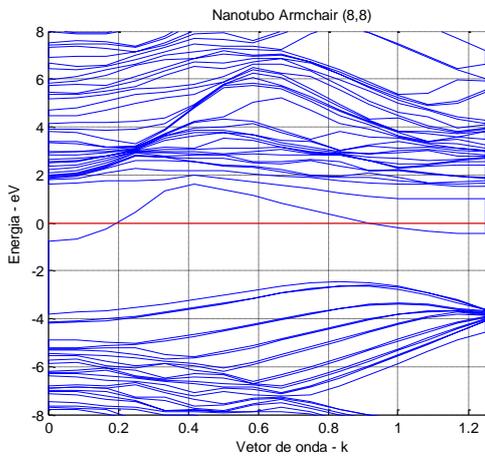
(h)



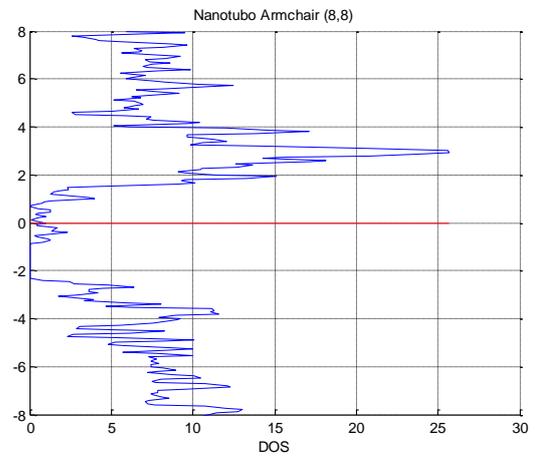
(i)



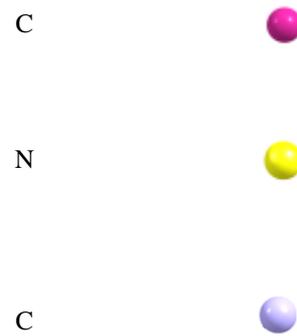
(j)



(k)



(l)



(m)

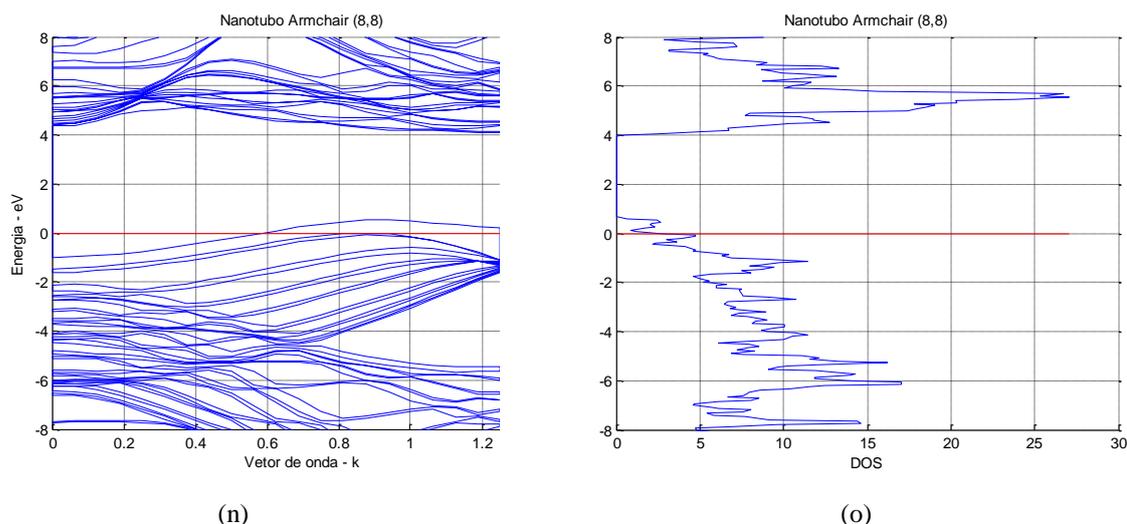


Fig. 6.11 – SWBNNT (8,8). Em (a), (d), (g), (j) e (m) estruturas geométricas; em (b), (e), (h), (k) e (n) as curvas de dispersões e em (c), (f), (i), (l) e (o) as densidades de estados – DOS.

Na Tabela 6.6 são apresentados os dados do SWBNNT (8,8).

Tabela 6.6 – Parâmetros da célula unitária do SWBNNT (8,8).	
Nº de hexágonos	16
Diâmetro (nm)	11,0707
Módulo vetor C_h - circunferência (nm)	34,7796
Módulo vetor de translação T	2,5100
Nº átomos de carbono por célula unitária	32

As Figuras 6.10 e 6.11 mostram os resultados dos cálculos para um SWBNNT (4,4) e (8,8), para diversas configurações de dopagens. Os nanotubos de nitreto de boro possuem características semicondutoras, que independem da sua quiralidade. Quando o nanotubo é dopado, diferente dos CNT, as curvas de dispersões e de DOS sofrem alterações profundas, passando a características metálicas, semicondutoras tipo p ou tipo n , conforme pode ser observado nas respectivas Figuras. De uma maneira geral, quando o boro substitui o nitrogênio, no nível de *Fermi* passa a existir estados disponíveis para condução e nanotubo adquire características metálicas com o deslocamento do nível de *Fermi* para dentro da banda de valência. Quando o nitrogênio é colocado no lugar do boro, o nanotubo comporta-se como um semicondutor tipo p com um *band gap* de aproximadamente $0,5 eV$. Se o carbono assume a posição de um átomo de boro, o nanotubo passa a ser metálico, com o deslocamento do nível de *Fermi* para dentro da banda de condução. Já quando o nitrogênio é substituído pelo carbono, o SWBNNT também tem características metálicas, só que agora, o deslocamento do

nível de *Fermi* é para dentro da banda de valência. Aqui também, a posição do elemento dopante dentro da célula unitária do nanotubo não influencia as características dos mesmos.

CAPÍTULO 7

RESULTADOS OBTIDOS II

O nanotubo de nitreto de boro sem nenhum tipo de dopagem possui uma banda proibida direta da ordem de 5 eV, que independe da quiralidade, do diâmetro ou mesmo do número de paredes que o nanotubo é formado [36], o que é uma vantagem bastante significativa do ponto de vista de potenciais aplicações na nano eletrônica e opto eletrônica, quando comparado com os nanotubos de carbono. Entretanto, essa larga banda proibida restringe severamente o campo de aplicação dos SWBNNT. Felizmente, essa banda proibida pode ser modificada através de um processo de dopagem adequado. Dessa forma, encontrar métodos de ajuste da banda proibida dos SWBNNT é muito importante do ponto de vista tecnológico. Foi mostrado em [37], que a banda proibida dos SWBNNT pode ser diminuída através da introdução de defeitos intrínsecos, impurezas, onde alguns átomos de boro são substituídos por átomos de nitrogênio e vice-versa. Tais defeitos são formados nos processos tecnológicos de síntese dos nanotubos [38]. Devido a presença desses defeitos intrínsecos, sub-bandas de defeitos $D^\pi(B, N)$ são formadas e a banda proibida do SWBNNT ideal é reduzida.

Neste Capítulo foca-se em um estudo sistemático da banda proibida e da densidade de estados, usando o método LACW para resolver a equação de *Schrödinger*, em torno do nível de Fermi para nanotubos de nitreto de boro armchair (5,5), que são dopados com impurezas intrínsecas. Essas impurezas são formadas por dois átomos de boro que substituem dois átomos de nitrogênio em uma supercélula formada por três células unitárias. Isso corresponde a uma concentração de impurezas de 3,3%. Calculamos 29 diferentes configurações de nanotubos com diferentes posições de impurezas intrínsecas no nanotubo. A banda proibida e a densidade de estados em torno do nível de Fermi mostra uma forte dependência com a posição relativa dos átomos de impurezas. Duas sub-bandas de defeito chamadas de $D^\pi(B)$ aparecem dentro da banda proibida dos nanotubos puros. Esses nanotubos dopados possuem comportamento de um semicondutor tipo *p* com banda proibida com valores de energia entre 1,3 – 1,9 eV. Ao final do Capítulo, fazemos uma análise comparativa da estabilidade relativa de três estruturas, que acreditamos seja representativa de todas as configurações estudadas aqui.

7.1 – Modelo de simulação

Em nossa análise numérica, nós consideramos o SWBNNT armchair (5,5). A Figura 7.1a e 7.1b mostra as vistas frontal e lateral do SWBNNT. A supercélula escolhida para os cálculos contém três células unitárias. Na Figura 7.2, a supercélula representa o SWBNNT desenrolado com 30 átomos de boro e 30 átomos de nitrogênio mostrado em vermelho e amarelo, respectivamente. Os átomos de boro estão numerados de B1 até B30 e os átomos de nitrogênio de N1 até N30.

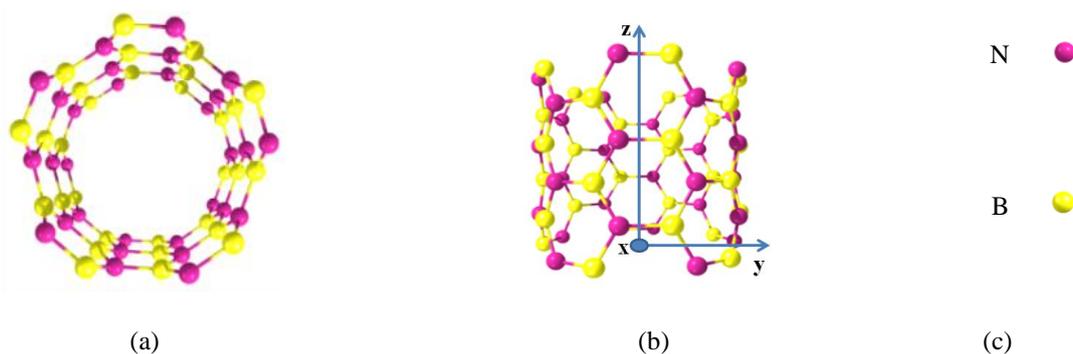


Fig. 7.1. (a) Vista frontal (b) vista lateral e (c) legenda.

Em primeiro lugar, nós colocamos um átomo de boro em substituição a um átomo de nitrogênio em um ponto arbitrário, por exemplo, no ponto N1. A posição desse átomo servirá como uma referência para todas as demais configurações. Em segundo lugar, a posição do segundo átomo de boro pode ser posta à direita ou à esquerda do ponto N1 ao longo da circunferência do nanotubo, i.e., nos pontos N7, N13, N19 ou N25. Em terceiro lugar, esse átomo de boro pode ser posto nos pontos N2 ou N3, i.e., ele pode ser movido ao longo do eixo do nanotubo. Por último, o segundo átomo pode ser deslocado simultaneamente ao longo da circunferência e ao longo do eixo do tubo, por exemplo, para os pontos N4, N10, N5, N11 etc. Na Tabela 7.1 damos uma descrição das 29 configurações simuladas a qual compreende todas as possíveis posições mútua dos dois átomos de boro na supercélula.

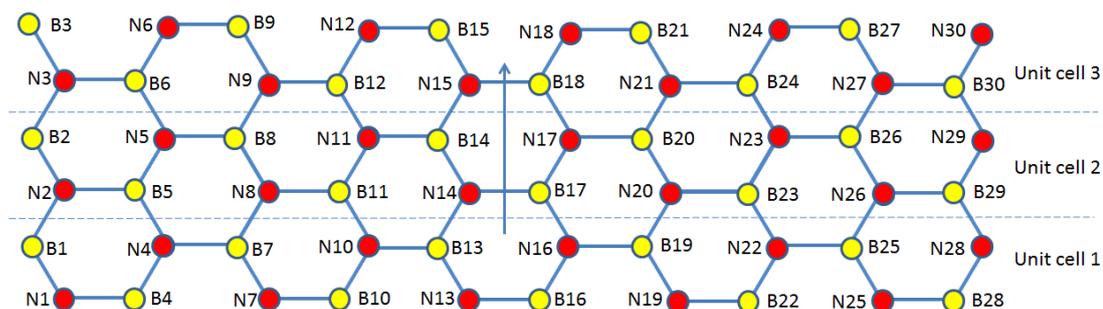


Fig. 7.2. Supercélula desenrolada (5,5) com três células unitárias. A seta no meio mostra o eixo do nanotubo.

Tabela 7.1 – Parâmetros da célula unitária do SWBNNT (8,8).

Configurações	Posições dos átomos de boro	Energia da banda proibida Δ , eV	Separação de energia Δ_1 entre as duas $D^\pi(B)$ no ponto Γ , eV
Config 1	N1 e N7	1.43, direta	1.08
Config 2	N1 e N25		
Config 3	N1 e N13	1.78, indireta	0.22
Config 4	N1 e N19		
Config 5	N1 e N4		
Config 6	N1 e N28	1.42, indireta	1.43
Config 25	N1 e N6		
Config 26	N1 e N30		
Config 7	N1 e N10		
Config 8	N1 e N22	1.84, indireta	0.31
Config 27	N1 e N12		
Config 28	N1 e N24		
Config 9	N1 e N16	1.90, indireta	0.12
Config 29	N1 e N18		
Config 10	N1 e N2	1.70, indireta	0.94
Config 20	N1 e N3		
Config 11	N1 e N8		
Config 12	N1 e N26	1.81, indireta	0.08
Config 21	N1 e N9		
Config 22	N1 e N27		
Config 13	N1 e N14		
Config 14	N1 e N20	1.92, indireta	0.07
Config 23	N1 e N15		
Config 24	N1 e N21		
Config 15	N1 e N5	1.33, direta	1.30
Config 16	N1 e N29		
Config 17	N1 e N11		
Config 18	N1 e N23	1.93, indireta	0.07
Config 19	N1 e N17		

7.2 – Resultados e discussão

De início, vamos fazer algumas observações gerais relativas às mudanças na simetria dos nanotubos produzidos devido aos defeitos. Em primeiro lugar, da Figura 7.2 pode-se ver que os defeitos introduzidos destroem a simetria rotacional do nanotubo. Como resultado, a degenerescência das bandas é removida e a DOS são alargadas como mencionado em [37]. Além disso, alguns defeitos, como por exemplo o da config 5, remove os planos de simetria o qual estão perpendiculares ao eixo do tubo. Nesse caso, pode-se considerar a quiralidade do tubo a qual aparece devido aos defeitos. Uma discussão detalhada das propriedades dos nanotubo devido à quebra de simetria é encontrada em [39].

Observamos dos resultados que algumas configurações convergem para características similares. Na Tabela 7.1, foram agrupadas as configurações que possuem as mesmas características eletrônicas. Por exemplo, as configs 1 e 2 possuem as mesmas estruturas eletrônicas e DOS porque essas duas configurações, a menos de uma rotação, são de fato, o mesmo nanotubo como pode ser visto na Figura 7.2. O mesmo também é verdadeiro para as configs 3 e 4, configs 5, 6, 25 e 26, configs 7, 8, 27 e 28, configs 9, 13, 14, 23, 24 e 29, configs 10 e 20, configs 11, 12, 21 e 22, configs 15 e 16 e configs 17, 18 e 19. Todas as estruturas simuladas correspondem a semicondutores tipo p . A linha vermelha nas figuras abaixo representa o nível de Fermi.

Os resultados das simulações são analisadas do ponto de vista da banda proibida Δ , da separação entre as duas sub-bandas de defeitos $D^\pi(B)$, dada por Δ_1 , no ponto Γ e da DOS. Analisando a Tabela 7.1, fica claro que a dopagem parcial com impurezas intrínsecas afeta de forma bastante significativa às estruturas de bandas de energia e DOS dos SWBNNT com o aparecimento de duas sub-bandas de defeitos $D^\pi(B)$. Como um exemplo, a Figura 7.3 mostra a estrutura de banda de energia e DOS para as configs 1 e 2. A separação entre as duas sub-bandas de defeitos no ponto Γ é de $1,08 \text{ eV}$. A mais baixa dessas duas sub-bandas de defeito $D^\pi(B)$ pode ser considerada como a parte inferior da banda de condução a qual não está completamente preenchida. A banda de valência está completamente preenchida. Assim, se tem neste caso, um semiconductor tipo p , com uma banda proibida direta igual a $1,43 \text{ eV}$.

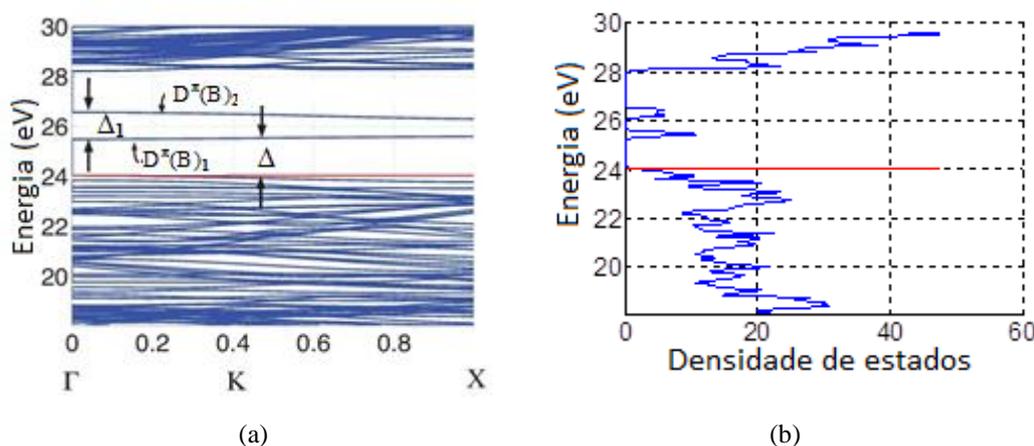


Fig. 7.3. Configs 1 e 2. (a) Estrutura de banda de energia e (b) DOS.

Os resultados para as simulações para as configs 3 e 4 são dadas na Figura 7.4. Esses nanotubos tem um banda proibida indireta de $1,80 \text{ eV}$ e a separação entre as duas sub-bandas de defeitos $D^\pi(B)$ é agora $0,22 \text{ eV}$ no ponto Γ . Comparando as Figuras 7.3 e 7.4, pode-se ver que o aumento da distância radial entre os dois átomos de dopagem diminui a separação entre

as duas correspondentes sub-bandas de defeitos $D^\pi(B)$ e um aumento da separação entre o nível de Fermi e a sub-banda mais baixa da banda de condução.

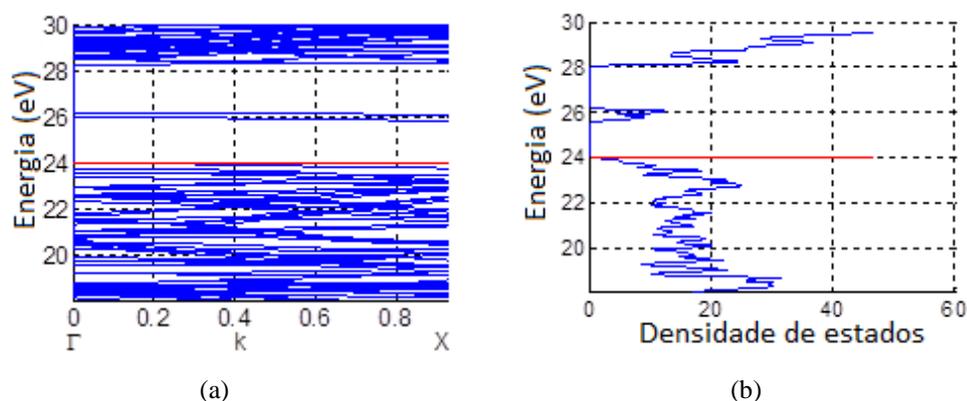


Fig. 7.4. Configs 3 e 4. (a) Estrutura de banda de energia e (b) DOS.

A Figura 7.5 mostra a estrutura de banda e DOS para as configs 5, 6, 25 e 26. Essas configurações descrevem um semiconductor tipo p com uma banda proibida indireta de $1,42\text{ eV}$ e a separação entre as duas sub-bandas de defeitos $D^\pi(B)$ é agora de $1,43\text{ eV}$ no ponto Γ . De maneira semelhante, a Figura 7.6 mostra a estrutura de banda e DOS para as configs 7, 8, 27 e 28. Essas configurações possuem uma banda proibida indireta de $1,42\text{ eV}$ e a separação entre as duas sub-bandas de defeito $D^\pi(B)$ é $0,31\text{ eV}$ no ponto Γ .

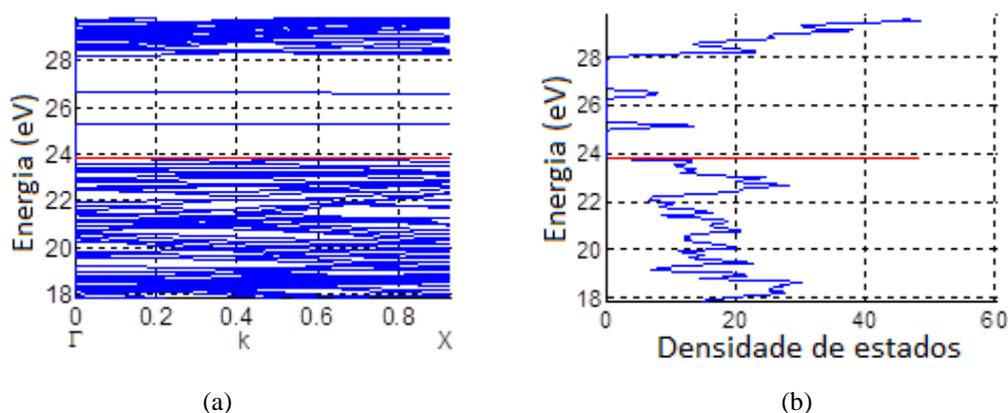


Fig. 7.5. Configs 5, 6, 25 e 26. (a) Estrutura de banda de energia e (b) DOS.

Comparando as Figuras 7.5 e 7.6, observamos que a estrutura de banda de energia e DOS tem uma forte sensibilidade em relação ao deslocamento radial dos átomos de impurezas intrínsecas, mas quase nenhuma dependência com respeito ao deslocamento desses átomos de impurezas ao longo do eixo do SWBNNT. A partir das simulações realizadas, percebemos que quando os átomos de impurezas são colocados perto um do outro, ocorre uma forte interação entre eles, e como resultado, uma pequena separação entre a sub-banda mais alta do topo da banda de valência e a sub-banda mais baixa da parte inferior da banda de condução, que neste caso é a banda proibida e, uma grande separação entre as duas sub-bandas de defeitos $D^\pi(B)$

em comparação com aquelas configurações onde os átomos de impurezas são colocados mais afastados um do outro. Quando a distância entre esses átomos ao longo da circunferência do nanotubo é aumentada, esse afastamento diminui a interação entre esses dois átomos e conseqüentemente, observa-se um efeito contrário na estrutura de banda de energia do SWBNNT em estudo, i.e., um aumento e diminuição ocorre nos parâmetros Δ e Δ_1 , respectivamente.

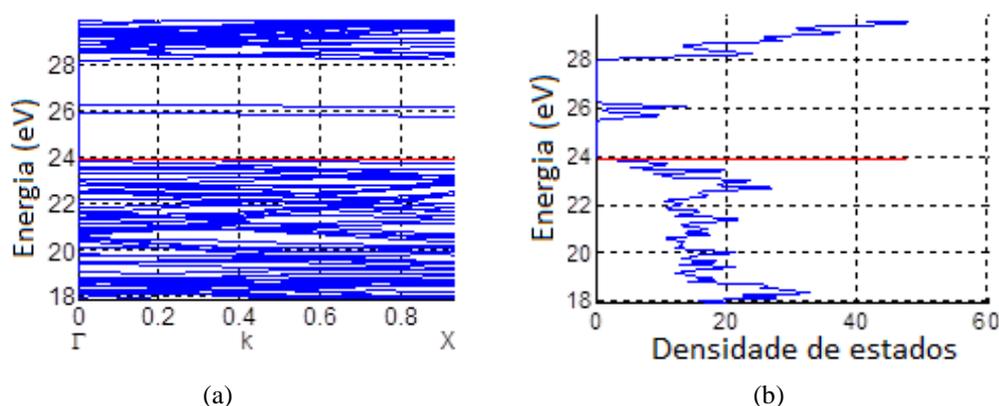


Fig. 7.6. Configs 7, 8, 27 e 28. (a) Estrutura de banda de energia e (b) DOS.

Finalmente, a investigação do efeito da separação entre os átomos de impurezas na direção axial do nanotubo, deve-se levar em consideração as condições de periodicidade impostas sobre a supercélula. O tamanho da supercélula em estudo é de três células unitárias, não sendo grande o suficiente para evitar a interação entre os átomos de diferentes supercélulas. Assim, há uma forte interação entre os átomos dopantes de substituição e devido a esse fato, aumentando ou diminuindo a distância entre esses átomos, não altera a estrutura de banda de energia e DOS do SWBNNT, como pode ser visto na Tabela 7.1. Esse problema é abordado na referência [40].

Como dito no início deste Capítulo, fizemos uma análise quantitativa [41] sobre a estabilidade relativa baseada na energia total e valores de banda proibida de três estruturas. As estruturas analisadas são: SWBNNT puro, config 1 e config 4. Os resultados estão resumidos na Tabela 7.2. De acordo com essa Tabela, pode-se ver que o nanotubo puro tem de todos, a mais baixa energia e conseqüentemente, é o mais estável de todos. A config 1 é menos estável do que o SWBNNT puro e mais estável do que o da config 4. Esses resultados concordam com a referência [36], o qual estabelece que quanto maior a banda proibida, mais estável essa estrutura é.

CONCLUSÃO

As curvas de dispersão obtidas pelo método LCAO com a aproximação de primeiros vizinhos apresenta as simetrias da primeira zona de *Brillouin* e de elétron-buraco. Para as curvas de dispersões obtidas pelo método LACW, apresenta apenas a simetria em relação ao centro da primeira zona de *Brillouin*, mas para pequenas energias, tipicamente menores que 1 eV, no ponto onde a banda de condução se toca com a banda de valência, a simetria elétron-buraco é mantida, para o método LACW.

A substituição de um átomo de carbono por um de nitrogênio ou boro na célula unitária perturba a estrutura de DOS e da banda de energia, pois o nível de *Fermi* se altera, mudando as características eletrônicas dos SWCNT. O nível de *Fermi* pode se deslocar tanto para dentro da banda de valência, como da banda de condução, dependendo do elemento substitucional, que no caso em estudo é o nitrogênio ou boro.

Nos nanotubos de carbono com características metálicas, o deslocamento do nível de *Fermi* melhora a condutividade eletrônica, pois a quantidade de estados disponíveis para condução aumenta.

A dopagem por substituição para os CNT semicondutores altera o seu comportamento, que passa de características semicondutoras para metálicas. Como pode ser visto pelos cálculos realizados neste trabalho os nanotubos adquirem comportamento metálico, pois o nível de *Fermi* se desloca para dentro da banda de condução, para o caso do nitrogênio ou para a banda de valência, quando o boro for o elemento dopante e independem da posição do elemento dopante dentro da célula unitária.

A forma das curvas de dispersão e DOS não mudam com a ação da dopagem. A mudança das características eletrônicas dos CNT ocorre devido ao deslocamento que o nível de *Fermi* sofre.

Os SWBNNT possuem características semicondutoras, que independem da sua quiralidade. Quando o nanotubo é dopado, diferente dos CNT, as curvas de dispersões e de DOS sofrem alterações profundas, pois além do nível de *Fermi* mudar, as curvas de dispersões e DOS também se alteram, passando a apresentar características metálicas, semicondutoras tipo *p* ou tipo *n*, conforme pode ser observado nos exemplos estudados. Em resumo, quando o boro substitui o nitrogênio, o nanotubo adquire características metálicas com o deslocamento do nível de *Fermi* para dentro da banda de valência. Quando o nitrogênio é colocado no lugar do boro, o nanotubo comporta-se como um semicondutor tipo *p* com uma banda proibida de aproximadamente 0,5 eV. Se o carbono assume a posição de um átomo de

boro, o nanotubo passa a ser metálico, com o deslocamento do nível de *Fermi* para dentro da banda de condução. Já quando o nitrogênio é substituído pelo carbono, o SWBNNT também tem características metálicas, só que agora, o deslocamento do nível de *Fermi* é para dentro da banda de valência.

Nossos cálculos mostram que, para uma supercélula formada por três células unitárias e para dois átomos de substituição de boro, o SWBNNT demonstra comportamento de um semiconductor tipo *p*. Duas sub-bandas de defeitos $D^\pi(B)$ aparecem dentro da banda proibida originalmente apresentada pelo SWBNNT puro. A largura da banda proibida Δ e a separação entre as duas sub-bandas de defeito Δ_1 do SWBNNT depende fortemente da posição relativa radial dos dois átomos de impurezas.

Uma análise quantitativa sobre a estabilidade relativa baseada sobre a energia total e a banda proibida mostra que o SWBNNT puro é mais estável em comparação com os SWBNNT dopados.

Os nanotubos de carbono bem como os de nitreto de boro mostram-se excelentes escolhas no projeto de dispositivos nano métricos, apesar da dificuldade ainda existente no controle do crescimento ou síntese dos mesmos.

O método LACW mostrou-se uma ferramenta de cálculo para banda de energia e DOS, para os nanotubos, bastante útil, pois os resultados são bastante precisos quando comparados a outros métodos. A grande vantagem deste método, é que o tempo de simulação é relativamente baixo e não precisa de equipamentos especiais, como por exemplo, computadores com configurações especiais, tais como supercomputadores com processamento paralelo de vídeo.

SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Para o futuro, estudos referentes à simulação de nanodiodos e nanotransistores, usando os nanotubos com as características de banda proibida e DOS calculado pelo método LACW. A título de ilustração, repetimos a Figura 4.11.

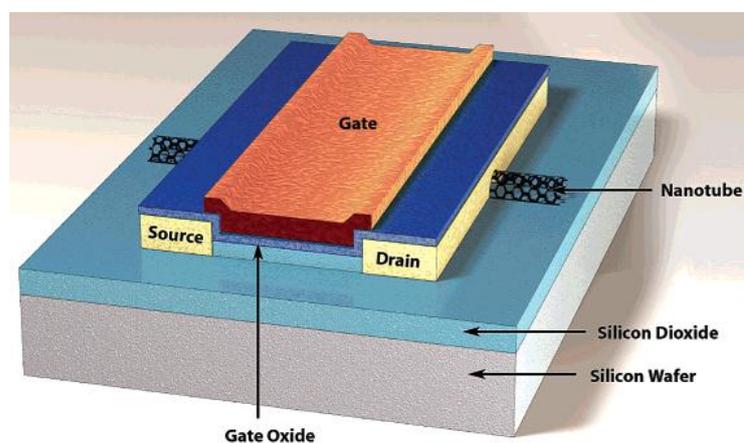


Fig. 4.11 – Representação esquemática de um FET com CNT com porta superior [18].

Continuar estudos estrutura de banda de energia e DOS para os SWBNNT com a substituição:

- ✓ de dois átomos de boro por dois átomos de nitrogênio; e
- ✓ simultânea de um átomo de boro por um átomo de nitrogênio e vice-versa.

APÊNDICE A

MÉTODO *TIGHT-BINDING*

Neste apêndice, apresentamos o desenvolvimento do método *tight-binding* para a obtenção das curvas de dispersão dos nanotubos de carbonos. Este método é amplamente utilizado, pois seus resultados são expressos através de expressões analíticas relativamente simples, que permitem a predição de características eletrônicas, bastante precisas, a exemplo das curvas de dispersão dos nanotubos de carbono. Este método foi amplamente utilizado na obtenção dos resultados do capítulo 3.

Uma descrição mais detalhada desse método é encontrada em [42], [43] e [44].

A essência desse método é considerar que os elétrons mais próximos de seus respectivos núcleos atômicos estão fortemente ligados a eles e que as funções de onda desses elétrons podem ser descritas como uma combinação linear dos orbitais atômicos, com níveis discretos de energia. Em uma estrutura cristalina, os átomos estão arranados em uma estrutura geométrica bem definida, o que leva a uma interação dos orbitais comuns dos elétrons que orbitam cada átomo. Essa interação cria um *alargamento* nos níveis de energia, que ficam praticamente contínuos, criando, assim, as chamadas bandas de energia, como também, os *gaps* de energia.

As curvas de dispersão dos CNT são obtidas a partir das curvas de dispersão do grafeno. Então devemos aplicar o método à célula unitária do grafeno. Dessa forma, devemos procurar funções de onda que representem o sistema composto pela célula unitária do grafeno, usando para isto, o teorema de Bloch,

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\phi(\vec{r}). \quad (\text{A.1})$$

Para o grafeno, a função de onda seria uma combinação linear de duas funções de onda que representariam os dois átomos da célula unitária, conforme Figura 2.1. Essa função de onda seria então

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = C_A\Phi_A(\vec{k}, \vec{r}) + C_B\Phi_B(\vec{k}, \vec{r}). \quad (\text{A.2})$$

Na expressão (A.2), $\Phi_A(\vec{k}, \vec{r})$ e $\Phi_B(\vec{k}, \vec{r})$ representam as funções dos orbitais atômicos ou funções de onda de todos os átomos do tipo A e B , respectivamente e \vec{k} é o vetor de onda que localiza o ponto no espaço recíproco e \vec{r} é o vetor que localiza o mesmo ponto no espaço real. Em geral, as constantes C_A e C_B são funções de \vec{k} e não dependem de \vec{r} . As funções dos orbitais atômicos são conhecidas e dadas por

$$\Phi_A(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{Aj}} \phi(\vec{r} - \vec{R}_{Aj}) \quad (\text{A.3})$$

e

$$\Phi_B(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{Bj}} \phi(\vec{r} - \vec{R}_{Bj}). \quad (\text{A.4})$$

As equações (A.3) e (A.4) satisfazem o teorema de *Bloch*, pois

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{r} + \vec{R}_{Al}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{Aj}} \phi(\vec{r} + \vec{R}_{Al} - \vec{R}_{Aj}) \\ \Phi(\vec{r} + \vec{R}_{Al}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{Aj}} \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{Al}} \cdot e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{Al}} \phi(\vec{r} - (\vec{R}_{Aj} - \vec{R}_{Al})) \\ \Phi(\vec{r} + \vec{R}_{Al}) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{Al}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{Aj} - \vec{R}_{Al})} \phi(\vec{r} - (\vec{R}_{Aj} - \vec{R}_{Al})) \\ \Phi(\vec{r} + \vec{R}_{Al}) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{Al}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{Aj}} \phi(\vec{r} - \vec{R}_{Aj}) \\ \Phi(\vec{r} + \vec{R}_{Al}) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{Al}} \phi(\vec{r}). \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

A equação (A.5) mostra que realmente (A.3) e (A.4) satisfazem ao teorema de *Bloch*. Em (A.3) e (A.4) as somas são dadas sobre as N células unitárias da rede, sendo os átomos A e B , de cada célula unitária, localizados, respectivamente, pelos vetores \vec{R}_{Aj} e \vec{R}_{Bj} . As funções ϕ são ortonormais e altamente localizadas, de forma que decaíam rapidamente à zero, quando afastadas do ponto central \vec{R}_j . Funções com tais características são conhecidas como funções de *Wannier*.

As funções de *Bloch* devem satisfazer condições de contorno periódicas, pois partindo de (A.1), temos que

$$\Phi(\vec{r}) = \Phi(\vec{r} + \vec{S}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{S}}\Phi(\vec{r}) \Rightarrow e^{i\vec{k}\cdot\vec{S}} = 1. \quad (\text{A.6})$$

Dessa forma, impondo-se as condições de contorno periódicas à k , este só pode assumir determinados valores. O grafeno é uma estrutura de *Bravais* bidimensional. Isto implica que o vetor da rede recíproca \vec{k} e o vetor da rede direta \vec{R} são bidimensionais e assumem a forma $\vec{k} = k_x\hat{i} + k_y\hat{j}$ e $\vec{R} = a\hat{i} + a\hat{j}$, respectivamente, em que os vetores \hat{i} e \hat{j} são unitários. Impondo as condições descritas por (A.6), temos que

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = e^{i(ak_x + ak_y)} = \cos(ak_x + ak_y) + i\text{sen}(ak_x + ak_y) = 1. \quad (\text{A.7})$$

A equação (A.7) só é satisfeita quando

$$\begin{aligned} k_x &= n\frac{2\pi}{a}, \\ k_y &= n\frac{2\pi}{a}, \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

e $n = 0, 1, 2, \dots, N_0 - 1$.

As curvas de dispersão de energia do grafeno são encontradas resolvendo a equação de *Schrödinger* $\hat{H}\Psi = E\Psi$. Nesta equação \hat{H} é o operador de *Hamilton* e a função de onda Ψ é dada pela equação (A.2). Assim sendo, a equação de *Schrödinger* assume a forma

$$\hat{H}(C_A\Phi_A + C_B\Phi_B) = E(C_A\Phi_A + C_B\Phi_B). \quad (\text{A.9})$$

Na equação (A.9) os índices \vec{k} e \vec{r} foram retirados da notação, por questão de simplicidade. Desenvolvendo os parênteses de (A.9) e multiplicando, separadamente por Φ_A^* e Φ_B^* , resulta no sistema de duas equações. São elas:

$$C_A \Phi_A^* H \Phi_A + C_B \Phi_A^* H \Phi_B = E(k) C_A \Phi_A^* \Phi_A + E(k) C_B \Phi_A^* \Phi_B, \quad (\text{A.10})$$

$$C_A \Phi_B^* H \Phi_A + C_B \Phi_B^* H \Phi_B = E(k) C_A \Phi_B^* \Phi_A + E(k) C_B \Phi_B^* \Phi_B.$$

As equações (A.10) podem ser integradas em todo o espaço, produzindo as integrais que permitem encontrar os elementos da matriz do operador H_{ij} e da superposição das funções de onda S_{ij} . Então temos que:

$$C_A H_{AA} + C_B H_{AB} = E(k) C_A S_{AA} + E(k) C_B S_{AB}, \quad (\text{A.11})$$

$$C_A H_{BA} + C_B H_{BB} = E(k) C_A S_{BA} + E(k) C_B S_{BB}.$$

Em (A.11), H_{ij} e S_{ij} são dados por:

$$H_{ij} = \int_{\Lambda} \Phi_i^* H \Phi_j d\vec{r} \quad (\text{A.12})$$

$$S_{ij} = \int_{\Lambda} \Phi_i^* \Phi_j d\vec{r}$$

Obtêm-se C_A e C_B a partir de (A.11). Resolvendo (A.11) para C_A e C_B , temos

$$C_A [H_{AA} - E(k) S_{AA}] = C_B [E(k) S_{AB} - H_{AB}], \quad (\text{A.13})$$

$$C_A [H_{BA} - E(k) S_{BA}] = C_B [E(k) S_{BB} - H_{BB}].$$

Para o grafeno, os átomos A e B são do mesmo elemento. Isso implica que $H_{AA} = H_{BB}$ e $S_{AA} = S_{BB}$. Além disso, $H_{BA} = H_{AB}^*$ e $S_{BA} = S_{AB}^*$, pois o operador \hat{H} é *hermitiano*. Dessa forma, (A.14) assume a forma abaixo:

$$C_A[H_{AA} - E(k)S_{AA}] = C_B[E(k)S_{AB} - H_{AB}], \quad (\text{A.14})$$

$$C_A[H_{AB}^* - E(k)S_{AB}^*] = C_B[E(k)S_{AA} - H_{AA}].$$

Resolvendo o sistema de equações (A.14) para $E(k)$, temos que:

$$E(k)^\pm = -\frac{E_0(k) + \sqrt{E_0(k)^2 - 4(S_{AA}^2 - |S_{AB}|^2)(H_{AA}^2 - |H_{AB}|^2)}}{2(S_{AA}^2 - |S_{AB}|^2)}. \quad (\text{A.15})$$

Na equação (A.15), $E_0(k)$ é dado por:

$$E_0(k)^\pm = 2H_{AA}S_{AA} - S_{AB}H_{AB}^* - H_{AB}S_{AB}^*. \quad (\text{A.16})$$

Considerando a interação apenas entre os primeiros vizinhos, o átomo do tipo A possui três átomos vizinhos do tipo B . Dessa forma, o orbital p_z do átomo A e de seus três vizinhos se superpõem levando a um valor diferente de zero e se anulando para os átomos mais distantes. O termo H_{AA} é dado por:

$$H_{AA} = \left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)^2 \sum_i \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_{Ai}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{Aj}} \int_{\Lambda} \Phi^*(\vec{r} - \vec{R}_{Ai}) H \Phi(\vec{r} - \vec{R}_{Aj}) d\vec{r}, \quad (\text{A.17})$$

que com a aproximação dos primeiros vizinhos, H_{AA} simplifica para:

$$H_{AA} = E_{2p}, \quad (\text{A.18})$$

pois $E_{2p}\delta_{ij} = \int_{\Lambda} \Phi^*(\vec{r} - \vec{R}_{Ai}) H \Phi(\vec{r} - \vec{R}_{Aj}) d\vec{r}$. Da mesma forma, as matrizes de superposição também podem ser simplificadas, pois as funções de *Wannier* são ortonormais. Dessa forma

$$S_{AA} = \left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)^2 \sum_i \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_{Ai}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{Aj}} \int_{\Lambda} \Phi^*(\vec{r} - \vec{R}_{Aj}) \Phi(\vec{r} - \vec{R}_{Aj}) d\vec{r} = 1. \quad (\text{A.19})$$

Introduzindo as simplificações nas equações (A.15) e (A.16), elas reduzem-se para

$$E(k)^\pm = - \frac{E_0(k) + \sqrt{E_0(k)^2 - 4(1 - |S_{AB}|^2)(E_{2p}^2 - |H_{AB}|^2)}}{2(1 - |S_{AB}|^2)} \quad (\text{A.20})$$

e

$$E_0(k)^\pm = 2E_{2p} - S_{AB}H_{AB}^* - H_{AB}S_{AB}^* . \quad (\text{A.21})$$

Tomamos, agora, características dos cálculos *ab initio* para a dispersão do grafeno. Tais cálculos mostram que para pequenos valores de energia, próximos ao nível de Fermi, E_F , as bandas de condução, π^* , e de valência, π , possuem curvas de dispersão com comportamento linear e de mesma simetria, uma sendo a imagem espelhada da outra. Essa propriedade de simetria é conhecida como simetria elétron-buraco. Devido a essa simetria, elétrons e buracos nesta região possuem características bem semelhantes no equilíbrio, tais como, a DOS, velocidade de grupo e densidade de portadores [10]. Impõe também, essa mesma simetria à equação (A.20). Impondo essa condição de simetria à equação (A.20), essa simetria só ocorre quando $S_{AB} = 0$. Além disso, as curvas de dispersão são tomadas em relação a uma referência, que na maioria das vezes é E_F e como é uma referência, escolhe-se o valor zero. Na equação (A.20) $E_F = E_{2p} = 0$. Dessa forma, $E_0(k)^\pm = 0$ e (A.20) se reduz à:

$$E(k)^\pm = \pm \sqrt{H_{AB}(\vec{k})H_{AB}^*(\vec{k})} \quad (\text{A.22})$$

em que $H_{AB}(\vec{k})$ é calculado através da equação (A.12) e da Figura A.1. Desenvolvendo (A.12),

$$H_{AB} = \int_{\Lambda} \Phi_A^* H \Phi_B d\vec{r} \quad (\text{A.23})$$

$$H_{AB} = \left(\frac{1}{N}\right) \sum_j^N \sum_s^N e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{Aj} - \vec{R}_{Bs})} \int_{\Lambda} \Phi_A^*(\vec{r} - \vec{R}_{Aj}) H \Phi_B(\vec{r} - \vec{R}_{Bs}) d\vec{r}$$

em que $\gamma = \int_{\Lambda} \Phi_A^*(\vec{r} - \vec{R}_{Aj}) H \Phi_B(\vec{r} - \vec{R}_{Bs}) d\vec{r}$.

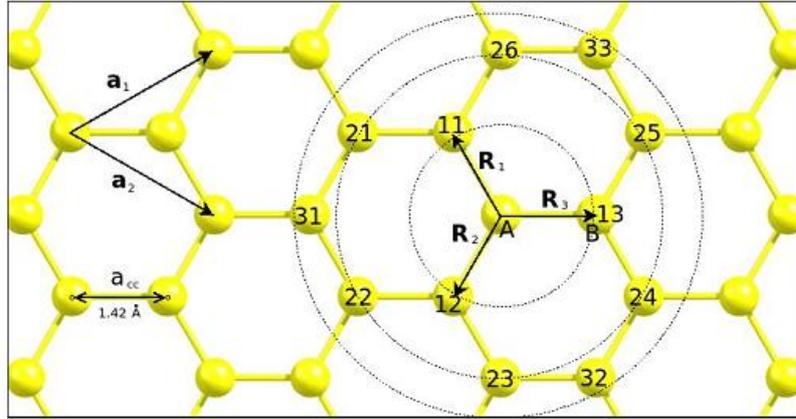


Fig. A.1 – Primeiros vizinhos de A, em uma célula unitária do grafeno.

O resultado da integral dá o valor da superposição entre o átomo A e seus primeiros vizinhos. Em princípio, o resultado depende de qual vizinho se está analisando. Contudo, essa superposição possui uma dependência radial, o que implica que os resultados são os mesmos para cada vizinho próximo, haja vista que eles estão dispostos radialmente simétricos. Devido a isso, essa integral pode ser substituída por uma constante chamada de constante de superposição e que na prática, o valor dessa constante é ajustado por métodos mais precisos. Seu valor fica em torno de $2,75 \text{ eV}$. A soma em s representa a soma sobre os primeiro vizinhos. O vetor que representa a distância entre os átomos vizinhos da célula unitária B_s e A_j é $\vec{R}_m = \vec{R}_{Aj} - \vec{R}_{Bs}$. Desse modo

$$H_{AB} = \gamma \left(\frac{1}{N} \right) \sum_j^N \sum_m^3 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} = \gamma \left(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_2} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_3} \right). \quad (\text{A.24})$$

Multiplicando (A.24) pelo seu complexo conjugado, utilizando a formula de *Euler* e após algum algebrismo obtêm-se

$$H_{AB} H_{AB}^* = \gamma^2 \left(3 + 2 \cos[\vec{k} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)] + 2 \cos[k \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_3)] + 2 \cos[\vec{k} \cdot (\vec{R}_2 - \vec{R}_3)] \right). \quad (\text{A.25})$$

Os valores de \vec{R}_i são obtidos com a ajuda da Figura A.1 e são dados por:

$$\vec{R}_1 = \frac{a}{\sqrt{3}}\hat{i}, \quad \vec{R}_2 = -\frac{a}{2\sqrt{3}}\hat{i} + \frac{a}{2}\hat{j} \quad e \quad \vec{R}_3 = -\frac{a}{2\sqrt{3}}\hat{i} - \frac{a}{2}\hat{j}, \quad (\text{A.26})$$

em que $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a$ e $|\vec{R}_1| = |\vec{R}_2| = |\vec{R}_3| = a_{c-c} = 1,42 A^0$. Substituindo os valores da equação (A.26) na equação (A.25) e esta na equação (A.22), obtemos a curva de dispersão para o grafeno, a seguir:

$$E(k)^\pm = \pm\gamma \sqrt{1 + 4 \cos\left(k_x \frac{a\sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(k_y \frac{a}{2}\right) + 4\cos^2\left(k_y \frac{a}{2}\right)}, \quad (\text{A.27})$$

em que o sinal + e - representam as curvas de dispersão dentro da banda de condução e de valência, respectivamente.

A equação (A.27) é particularmente importante, pois a partir dela podem-se fazer previsões do comportamento de diversas propriedades físicas do grafeno e dos CNT, sem a necessidade de cálculos complexos, a exemplos dos métodos *ab initio*.

TRABALHOS PUBLICADOS

NASCIMENTO, C. M. D.; DMITRIEV, V.; GOMES, F. A. P. O uso do método das ondas cilíndricas aumentadas (LACW) para o cálculo de estrutura eletrônica de Nanotubos de Carbono. **XII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica**, Brasília, 2010.

GOMES, F. A. P.; DMITRIEV, V. Dispositivos Nanoeletrônicos e Fotônicos baseados em Nanotubos de Carbono. **SIGE XIII**, São José dos Campos, 2011.

GOMES, F. A. P. Influence of Introduced Defects on Electronic Properties of Carbon Nanotubes. **XI Encontro da SBPMat**, Florianópolis, Setembro 2012.

GOMES, F. A. P.; DMITRIEV, V.; NASCIMENTO, C. M. D. Analysis of Electronic Structure of Boron Nitride Nanotubes with Different Positions of Intrinsic Impurities. **Journal of Microwaves Optoelectronics and Electromagnetic Applications**, Vol. 13, N^o. 2, pp. 214-222, December 2014.

DMITRIEV, V.; GOMES, F. A. P.; NASCIMENTO, C. M. D. Nanoelectronic Devices Based on Carbon Nanotube. **Journal of Aerospace Technology and Management – JATM**, 2014. Trabalho aceito e ainda não publicado.

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. d. C. Valadares, A. Chaves e E. G. Alves, *Aplicações da Física Quântica: do Transistor à Nanotecnologia*, 1ª ed., São Paulo: Livraria da Física, 2005.
- [2] A. Rubio, J. L. Corkill e M. L. Cohen, "Theory of graphitic boron nitride nanotubes," *Physical Review B*, vol. 49, pp. 5081-5084, February 1994.
- [3] P. N. D'yachkov, *Carbon Nanotubes: Structure, Properties and Applications*, Moscow: Binom, 2006.
- [4] R. Saito, M. Dresselhaus e G. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, London: Imperial College Press, 2003.
- [5] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, p. 56, 1991.
- [6] C. Kittel, *Introduction to Solid state physics*, 7ª ed., New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [7] L. Menghua, X. Liquiang, Y. Lishan, B. Zhongchao e Q. Yitai, "Growth of cubic and hexagonal BN particles by using BBr₃, NH₄Br and metallic Na as reactants," *Diamond & Related Materials*, vol. 18, pp. 1421-1425, 2009.
- [8] H.-S. P. Wong e D. Akinwande, *Carbon Nanotubes and Graphene Device Physics*, Cambridge University, 2011.
- [9] S. Ilani e P. L. McEuen, "Electron Transport in Carbon Nanotubes," *Annual Review of Condensed Matter Physics.*, vol. 1, pp. 1-25, August 2010.
- [10] A. Javey e J. Kong, *Carbon nanotube electronics*, Springer, 2009.
- [11] D. L. John, L. C. Castro e D. L. Pulfrey, "Quantum capacitance in nanoscale devie modeling," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, 2004.
- [12] L. wei, D. J. Frank, L. Chang e H. -S. P. Wong, "Noniterative Compact Modeling for Intrinsic Carbon-Nanotube FETs: Quantum Capacitance and Transport Ballistic," *IEE Transactions on Electrons Devices*, vol. 58, August 2011.
- [13] M. N. O. Shadiku, *Elementos de Eletromagnetismo*, 3ª ed., Bookman, 2004.
- [14] Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents e C. Dekker, "Carbon nanotube intramolecular junctions," *Nature*, vol. 402, pp. 273-276, November 1999.
- [15] H. M. Manohara, E. W. Wong, E. W. Schlecht, B. D. Hunt e P. H. Siegel, "Carbon nanotube Schottky diodes using Ti-Schottky and Pt-Ohmic contacts for high frequency applications," *Nano Letters*, vol. 7, pp. 1469-1474, 2005.

- [16] L. Huang, E. F. Chor, Y. Wu e Z. Guo, "Fabrication of single-walled carbon nanotube Schottky diode with gold contacts modified by asymmetric thiolate molecules," *Carbon*, vol. 48, pp. 1298-1304, 2010.
- [17] M. H. Yang, K. B. K. Teo, W. I. Milne e D. G. Hasko, "Carbon nanotube Schottky diode and directionally dependent field-effect transistor using asymmetrical contacts," *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 253116, December 2005.
- [18] P. G. Collins, M. S. Arnold e P. Avouris, "Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown," *Science*, vol. 292, pp. 706-709, 2001.
- [19] P. Avouris, "Molecular electronics with carbon nanotubes," *Accounts of Chemical Research*, vol. 35, pp. 1026-1034, July 2002.
- [20] S. Adel e K. C. Smith, *Microeletrônica*, 5ª ed., São Paulo: Prentice Hall, 2007.
- [21] R. Martel, V. Derycke, C. Lavoie, J. Appenzeller, K. K. Chan, J. Tersoff e P. Avouris, "Ambipolar electrical transport in semiconducting single-wall carbon nanotube," *Physical Review Letters*, vol. 87, pp. 256805-1-4, December 2001.
- [22] S. Aikawa, R. Xiang, E. Einarsson, S. Chiashi, J. Shiomi, E. Nishiawa e S. Maruyama, "Facile Fabrication of All-SWNT Field-Effect Transistors," *Nano Res*, vol. 4, pp. 580-588, 2011.
- [23] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus e P. Avouris, *Carbon Nanotubes*, Berlin: Springer, 2001.
- [24] Z. Zhang, X. Liang, S. Wang, K. Yao, Y. Hu, Y. Zhu, Q. Chen, W. Zhou, Y. Li, Y. Yao, J. Zhang e L.-M. Peng, "Doping-Free Fabrication of Carbon Nanotube Based Ballistic CMOS Devices and Circuits," *Nano Letters*, vol. 7, pp. 3603-3607, 2007.
- [25] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren e C. Dekker, "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube," *Nature*, vol. 393, May 1998.
- [26] Y. Zhou, A. Gaur, S.-H. Hur, C. Kocabas, M. A. Meitl, M. Shim e J. A. Rogers, "p-Channel, n-Channel Thin Film Transistors and p-n Diodes Based on Single Wall Carbon Nanotube Networks," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 2031-2035, August 2004.
- [27] A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche e J.-P. Salvetat, *Understanding Carbon Nanotubes from Basics to Applications - Lectures Notes Phys. 677*, Berlin Heidelberg: Springer, 2006.
- [28] P. N. D'yachkov, "Augmented Waves for Nanomaterials," *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 1, pp. 191-212, 2004.
- [29] S. Datta, *Quantum Transport: Atom to Transistor*, Cambridge University Press, 2005.
- [30] Y. V. Nazarov e Y. M. Blanter, *Quantum Transport. Introduction to Nanoscience*, Cambridge University Press, 2009.

- [31] P. N. D'yachkov e D. V. Kirin, "Linearized Augmented-Cylindrical-Wave Method and its Applications to Band Structure of Nanotubes".
- [32] P. N. D'yachkov e D. j. Kirin, "Linearized Augmented-Cylindrical-Wave Method and its Applications to Band Structure of Nanotubes".
- [33] M. R. Spiegel, *Análise de Fourier*, São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1977.
- [34] G. N. Watson, *A Treatise on the Theory of Bessel Functions*, 2ª ed., Cambridge at the University Press, 1944.
- [35] A. V. Nikulkina e P. N. D'yachkov, "Electronic Structure of Nitrogen, Boron and Oxygen Doped Nanotubes," *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, pp. 481-487, 2004.
- [36] X. Blaze, A. Rubio, S. G. Louie e M. L. Cohen, "Stability and Band Gap constancy on Boron Nitride Nanotubes," *Europhys. Lett.*, vol. 28, pp. 335-340, 1994.
- [37] A. Y. Golovacheva e P. N. D'yachkov, "Effect of Intrinsic Defects on the Electronic Structure of BN Nanotubes," *JETP Letters*, vol. 82, pp. 737-741, 2005.
- [38] P. Piquini, R. J. Baierle, T. M. Schmidt e A. Fazzio, "Formation Energy of Native Defects in BN Nanotubes: ab initio Study," *Nanotechnology*, vol. 16, pp. 827-831, 2005.
- [39] E. B. Barros, A. Jorib, G. G. Samsonidze, R. B. Capaz, A. G. S. Filho, J. M. Filho, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, "Review on the Symmetry-Related Properties of Carbon Nanotubes," *Phys. Rep.*, vol. 431, pp. 261-302, 2006.
- [40] B. Huang, "Electronic Properties of Boron and Nitrogen Doped Graphene Nanoribbons and its Application for Graphene Electronics," *Phys. Letters A.*, vol. 375, pp. 845-848, 2011.
- [41] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón e D. Sánchez-Portal, "The SIESTA Method for ab-Initio Order-N Materials Simulation," *J. Phys.: Condens. Matt.*, vol. 14, pp. 2745-2779, 2002.
- [42] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Belmont: Brooks/Cole, 1976.
- [43] I. S. Oliveira e V. L. B. d. Jesus, *Introdução à Física do Estado Sólido*, 2ª ed., São Paulo: Livraria da Física, 2011.
- [44] J. D. M. Viana, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional*, São Paulo: Livraria da Física, 2004.