



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADÊMICA DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E  
ESTRUTURAIS DE NANOTUBOS MISTOS DE CARBONO E h-BN**

Guilherme Angelo Moreira Bernardo

Campina Grande, Paraíba, Brasil  
Fevereiro, 2022

Guilherme Angelo Moreira Bernardo

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E  
ESTRUTURAIS DE NANOTUBOS MISTOS DE CARBONO E h-BN**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Unidade Acadêmica de Física, do Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito complementar para obtenção do título de Mestre em Física, sob orientação do Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão e Coorientação da Profa. Dra. Mirleide Dantas Lopes.

Orientador: Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão  
Coorientadora: Profa. Dra. Mirleide Dantas Lopes

Campina Grande, Paraíba, Brasil  
Fevereiro, 2022

B523e

Bernardo, Guilherme Angelo Moreira.

Estudo teórico das propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos mistos de carbono e h-BN / . - Campina Grande, 2022.

62 f. : il. Color

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2022.

"Orientação: Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão, Profa. Dra Mirleide Dantas Lopes".

Referências.

1. Física da Matéria Condensada. 2. Nanotubos Mistos. 3. Carbono. 4. h-BN. 5. Estrutura Eletrônica. 6. Estabilidade Estrutural. 7. Nanomateriais. 8. Código SIESTA. I. Frazão, Nilton Ferreira. II. Lopes, Mirleide Dantas. III. Título.

CDU 538.9(043)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
POS-GRADUACAO EM FISICA  
Rua Aprígio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900

### FOLHA DE ASSINATURA PARA TESES E DISSERTAÇÕES

**GUILHERME ANGELO MOREIRA BERNARDO**

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DE NANOTUBOS  
MISTOS DE CARBONO E h-BN**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 16/02/2022

Nilton Ferreira Frazão  
Presidente da Comissão e Orientador

Mirleide Dantas Lopes  
Coorientador

Rodrigo José da Silva Lima  
Examinador Interno

Thiago Brito Gonçalves Guerra  
Examinador Externo



Documento assinado eletronicamente por **Thiago Brito Gonçalves Guerra, Usuário Externo**, em 16/02/2022, às 17:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



24/02/2022 18:07

SEI/UFCG - 2090158 - PRPG-Folha de Assinatura para Teses e Dissertações



Documento assinado eletronicamente por **MIRLEIDE DANTAS LOPES, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 16/02/2022, às 22:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **RODRIGO JOSE DA SILVA LIMA, FISICO**, em 18/02/2022, às 09:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **NILTON FERREIRA FRAZAO, PROFESSOR 3 GRAU**, em 24/02/2022, às 17:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **2090158** e o código CRC **E71B4114**.

---

Referência: Processo nº 23096.003244/2022-41

SEI nº 2090158

*A minha família, meus amigos e professores.*

**Dedico**

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido paciência e discernimento para concluir mais essa etapa na minha vida acadêmica.

Agradeço a minha família, minha base, por todo apoio até aqui. Especialmente agradeço a minha mãe Cícera Maria, meu pai Francisco de Assis e a minha irmã Daniella Maria.

Agradeço à Profa. Dra. Mirleide Dantas Lopes e ao Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão, pelas orientações valiosas e o estímulo para a conclusão deste trabalho.

Agradeço aos meus amigos pelas palavras de incentivo e motivação em todos os momentos. Especialmente agradeço à Alâne Cavalcante, Allan Fernandes, Allan Muniz, Aline Cavalcante, Aline Marques, Álison Pereira, Ana Karla, Ana Cristina, Brígida Alves, Carlos Daniel, Diego Giraldo, Diego Cássio, George Dias, Geralda Maciel, Glauco Mayke, Graziela Ribeiro, Guilherme Amisterdan, Izalfran Amaro, Janilda Rodrigues, Jefferson Santana, Jucilane Alves, João Paulo Morais, João Paulo Barbosa, Lukas Cavalcante, Lucas Jardel, Magna Abrantes, Márcia Gomes, Maria Estela, Paulo Kleber, Sheyla Oliveira, Silvaneide Pereira e Yolanda Dias.

A todos que fazem parte da Escola Cidadã Integral Francisco Augusto Campos (Nazarezi-  
nho – PB, 10<sup>a</sup>GRE – Sousa), em nome do trio gestor: Mariza Roberto, Samara Andreino e  
Cátia Larissi, meu muito obrigado pelo apoio.

Em nome do Prof. Dr. Sérgio Azevedo, meu agradecimento especial a todos do Grupo de  
Estrutura Eletrônica (UFPB/CCEN/DFIS) e do Grupo de Simulação Computacional e Modelagem  
de Nanomateriais – LAB MOL (UFCG/CES/*Campus* de Cuité), por todo apoio técnico e  
logístico para a realização desta pesquisa.

Agradeço a todos os professores, colegas de pós-graduação e funcionários da Unidade  
Acadêmica de Física e da UFCG pela convivência e aprendizado durante a minha permanência  
no mestrado.

Por fim, agradeço aos meus professores e colegas de graduação do Centro de Formação de  
Professores (UFCG/CFP/*Campus* de Cajazeiras), em especial aos do Curso de Licenciatura em  
Física: Prof. Dr. Anderson Alves, Prof. Dr. Diego Marcelli, Prof. Dr. Douglas Fregolente,  
Prof. Dr. Gustavo de Alencar, Prof. Dr. Heydson Henrique e Prof. Dr. João Maria, por todo  
incentivo e motivação.

Muito obrigado!

*“O nitrogênio em nosso DNA, o cálcio em nossos dentes, o ferro em nosso sangue, o carbono em nossas tortas de maçã... Foram feitos no interior de estrelas em colapso, agora mortas há muito tempo. Nós somos poeira das estrelas.”(Carl Sagan)*

## Resumo

O estudo dos nanomateriais, tanto no âmbito teórico quanto experimental, tem se mostrado cada vez mais recorrente na literatura, devido principalmente à grande gama de aplicações e aos avanços das técnicas de análise e síntese destes materiais. Neste trabalho, investigamos, por meio de cálculos de primeiros princípios, as propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos mistos de paredes duplas de carbono e nitreto de boro hexagonal (h-BN), do tipo *zigzag* e *armchair*, com a adição de impurezas de carbono, boro e nitrogênio. Além disso, avaliamos como a aplicação de diferentes valores de campo elétrico, perpendicular e paralelo ao eixo de simetria dos nanotubos, modificaram a estrutura eletrônica do material. Tal análise foi realizada por meio do Código SIESTA, uma ferramenta computacional, que utiliza a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) como parâmetro para sua execução. Inicialmente, foram configurados quatro nanotubos mistos de paredes duplas, com diferentes arranjos coaxiais de carbono e h-BN, que definimos como nanotubos de base. A partir destes nanotubos, outros dezesseis foram confeccionados, no entanto, a estes foram adicionadas as impurezas. Desta forma, obtivemos oito nanoestruturas com impurezas do tipo P e oito do tipo N. A partir dos cálculos realizados no SIESTA foi possível a sistematização dos resultados referentes à energia de formação por átomo, a estrutura eletrônica de bandas, a densidade de estados e a polarização de spin de cada nanotubo. Nestes nanomateriais, observamos que a energia de formação por átomo aponta um padrão de estabilidade similar em todos os nanotubos, todavia, nanoestruturas mistas com tubos de carbono externos apresentaram maior estabilidade que quando arranjadas com nanotubos de h-BN fora. Quanto à polarização de spin, percebemos que os nanotubos de base não apresentaram diferença entre as cargas *up* e *down*, já os nanotubos com impurezas exibiram polarização de spin não nula, principalmente nas impurezas do tipo P, provocando magnetização nestes materiais. Observamos ainda que os diferentes valores de campo elétrico aplicados perpendicularmente ao eixo de simetria dos tubos contribuíram para o controle do *gap*, já campos aplicados paralelamente não modificaram a estrutura eletrônica de bandas dos nanotubos. Avaliamos ainda que a adição de átomos estranhos à rede intrínseca provocou o surgimento de estados eletrônicos na região do nível de Fermi, tanto na banda de valência, quanto na banda de condução, a depender da impureza introduzida na rede e que estas, quando associadas à aplicação do campo elétrico externo, potencializaram o surgimento de estados próximos ao nível de Fermi. Em suma, nossos dados mostram concordância com a literatura e evidenciam as propriedades insólitas destes nanomateriais.

**Palavras-chave:** Nanotubos Mistos. Carbono. h-BN. Estrutura eletrônica. Estabilidade estrutural.

## Abstract

The study of nanomaterials, both theoretically and experimentally, has been increasingly recurrent in the literature, mainly due to the wide range of applications and advances in techniques for analyzing and synthesizing these materials. In this work, we investigate, by means of first-principles calculations, the electronic and structural properties of mixed double-walled carbon and hexagonal boron nitride (h-BN) nanotubes, of the zigzag and armchair type, with the addition of carbon, boron and nitrogen impurities. Furthermore, we evaluated how the application of different values of electric field, perpendicular and parallel to the symmetry axis of the nanotubes, modified the electronic structure of the material. Such analysis was performed using the SIESTA Code, a computational tool, which uses the Density Functional Theory (DFT) as a parameter for its execution. Initially, four mixed double-walled nanotubes were configured, with different coaxial carbon and h-BN arrangements, which we defined as base nanotubes. From these nanotubes, another sixteen were made, however, impurities were added to these. In this way, we obtained eight nanostructures with P-type and eight N-type impurities. From the calculations performed in SIESTA, it was possible to systematize the results referring to the formation energy per atom, the electronic structure of bands, the density of states and the spin polarization of each nanotube. In these nanomaterials, we observed that the energy of formation per atom points to a similar stability pattern in all nanotubes, however, mixed nanostructures with external carbon tubes showed greater stability than when arranged with h-BN nanotubes outside. As for spin polarization, we noticed that the base nanotubes showed no difference between the up and down charges, whereas the nanotubes with impurities exhibited non-zero spin polarization, mainly in P-type impurities, causing magnetization in these materials. We also observed that the different values of electric field applied perpendicularly to the symmetry axis of the tubes contributed to the control of the gap, since fields applied in parallel did not modify the electronic structure of the nanotubes bands. We also evaluated that the addition of foreign atoms to the intrinsic lattice caused the emergence of electronic states in the Fermi level region, both in the valence band and in the conduction band, depending on the impurity introduced into the lattice and that these, when associated with the application of the external electric field, potentiated the emergence of states close to the Fermi level. In short, our data show agreement with the literature and show the unusual properties of these nanomaterials.

**Keywords:** Mixed Nanotubes. Carbon. h-BN. Electronic structure. Structural stability.

## Lista de ilustrações

Figura 1	– Esquema de obtenção de nanomateriais de carbono a partir do grafeno, também chamado de “mãe das formas gráficas”. Da esquerda para direita observamos a formação do fulereno, do nanotubo e do grafite. Fonte: Geim e Novoselov (2007, p. 184). (4) . . . . .	20
Figura 2	– Exemplos de alguns nanomateriais de nitreto de boro hexagonal. Da esquerda para a direita temos à nanofolha, o nanotubo e o fulereno de h-BN. Fonte: Pakdel et al. (2007, p. 257).(18)	21
Figura 3	– Modelo teórico para obtenção dos nanotubos a partir dos fulerenos. Em a) estrutura do tipo <i>armchair</i> , b) estrutura do tipo <i>zigzag</i> , c) estrutura do tipo <i>chiral</i> . Fonte: Dresselhaus e Avouris (2001, p. 5). (28) . . . . .	21
Figura 4	– À esquerda temos a esquematização da obtenção de um nanotubo a partir de uma nanocamada descrita pelo vetor <i>chiral</i> . À direita temos os três tipos de nanotubos possíveis, em a) nanotubo <i>armchair</i> , em b) nanotubo <i>zigzag</i> e em c) nanotubo <i>chiral</i> . Fonte: Herbst et al. (2004, p. 986) e Terrones (2003, p. 424). (30) (31) . . . . .	22
Figura 5	– Nanotubos <i>armchair</i> , <i>zigzag</i> e <i>chiral</i> com a helicidade destacada. Fonte: Boumia et al. (2014, p.187) (32). . . . .	23
Figura 6	– Caracterização do comportamento eletrônico dos nanotubos de carbono a partir da <i>chiralidade</i> dadas pelos coeficientes <i>n</i> e <i>m</i> do vetor <i>chiral</i> . Fonte: Dresselhaus & Avouris. (2001, p. 4). (28) . . . . .	24
Figura 7	– Nanotubos Paredes Duplas (NPD). a) NPD <i>zigzag</i> de carbono, b) NPD <i>armchair</i> de carbono, c) NPD <i>zigzag</i> de h-BN e em c) NPD <i>armchair</i> de h-BN. Fonte: Próprio autor, 2021.	25
Figura 8	– Nanotubos mistos de carbono e h-BN com múltiplas camadas. A direita temos a imagem de microscopia eletrônica do nanomaterial e a esquerda temos um modelo simulado da estrutura. Fonte: Suenaga et al. (1997, p. 654). (10) . . . . .	25
Figura 9	– Esquematização do ciclo autoconsistente utilizado na DFT. . . . .	30
Figura 10	– Direções de aplicação do campo elétrico investigadas. Na figura, à esquerda temos o nanotubo BNCZ e à direita temos o nanotubo BNCA. Em azul, rosa e cinza temos a representação dos átomos de nitrogênio, boro e carbono, respectivamente. Fonte: Próprio autor, 2021. . . . .	33
Figura 11	– Nanotubos Mistos de Paredes Duplas (NMPD) investigados. a) BNCA; b) BNCZ; c) CBNA; d) CBNZ. Em azul, rosa e cinza temos a representação dos átomos de nitrogênio, boro e carbono respectivamente. Fonte: Próprio autor, 2021. . . . .	34
Figura 12	– Nanotubos Mistos de Paredes Duplas do tipo <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> com impurezas de carbono, nitrogênio e boro investigados. a) BCNCA; b) BNCCA; c) BNCBA; d) BNCNA; e) BCNCZ; f) BNCCZ; g) BNCBZ; h) BNCNZ; i) CBCNA; j) CBNCA; k) CBBNA; l) CNBNA; m) CBCNZ; n) CBNCZ; o) CBBNZ; p) CNBNZ. Em azul, rosa e cinza temos a representação dos átomos de nitrogênio, boro e carbono respectivamente. Autoria própria. Fonte: Próprio autor, 2021. . . . .	35

Figura 13 – Cálculo da Estrutura Eletrônica de Bandas e da Densidade de Estados dos NMPD. Da esquerda para direita nanotubos BNCA, BNCZ, CBNA e CBNZ. A linha tracejada em vermelho indica o nível de Fermi. As curvas verdes, pretas e vermelhas são as contribuições dos átomos de carbono, nitrogênio e boro, respectivamente, para a densidade de estados. Fonte: Próprio autor, 2021. . . . .	40
Figura 14 – Cálculo da Estrutura eletrônica de Bandas e da Densidade de Estados dos NMPD com impurezas de carbono, boro e nitrogênio formados a partir dos nanotubos de base BNCA e BNCZ. As linhas tracejadas em vermelho indicam o nível de Fermi. As curvas verdes, pretas e vermelhas são as contribuições dos átomos de carbono, nitrogênio e boro, respectivamente, para a densidade de estados. Fonte: Próprio autor, 2021. . . . .	41
Figura 15 – Cálculo da Estrutura eletrônica de Bandas e da Densidade de Estados dos NMPD com impurezas de carbono, boro e nitrogênio formados a partir dos nanotubos de base CBNA e CBNZ. As linhas tracejadas em vermelho indicam o nível de Fermi. As curvas verdes, pretas e vermelhas são as contribuições dos átomos de carbono, nitrogênio e boro, respectivamente, para a densidade de estados. Fonte: Próprio autor, 2021. . . . .	42
Figura 16 – Gráficos da polarização de spin para os nanotubos de base BNCA e BNCZ e seus derivados com impurezas: BCNCA, BNCCA, BNCBA, BNCNA; BCNCZ, BNCCZ, BNCBZ, BNCNZ. A linha tracejada em preto indica o nível de Fermi dos nanotubos. Fonte: Próprio autor, 2021. . . . .	44
Figura 17 – Gráficos da polarização de spin para os nanotubos de base CBNA e CBNZ e seus derivados com impurezas: CBCNA, CBNCA, CBBNA, CNBNA; CBCNZ, CBNCZ, CBBNZ, CNBNZ. A linha tracejada em preto indica o nível de Fermi dos nanotubos. Fonte: Próprio autor, 2021. . . . .	45
Figura 18 – Cálculo da Estrutura Eletrônica de Bandas dos nanotubos BNCA e BNCZ, com a aplicação do campo elétrico de 0,10 V/Å; 0,30 V/Å e 0,50 V/Å, na direção perpendicular e paralela ao eixo de simetria, em azul e verde, respectivamente. Fonte: Próprio autor, 2021. . . . .	47
Figura 19 – Cálculo da Estrutura Eletrônica de Bandas dos nanotubos CBNA e CBNZ, com a aplicação do campo elétrico de 0,10 V/Å; 0,30 V/Å e 0,50 V/Å, na direção perpendicular e paralela ao eixo de simetria, em azul e verde, respectivamente. Fonte: Próprio autor, 2021. . . . .	48
Figura 20 – Cálculo da Estrutura Eletrônica de Bandas dos nanotubos com impurezas derivados do BNCA, com a aplicação do campo elétrico de 0,10 V/Å; 0,30 V/Å e 0,50 V/Å, na direção perpendicular e paralela ao eixo de simetria, em azul e verde, respectivamente. Fonte: Próprio autor, 2021. . . . .	50
Figura 21 – Cálculo da Estrutura Eletrônica de Bandas dos nanotubos com impurezas derivados do BNCZ, com a aplicação do campo elétrico de 0,10 V/Å; 0,30 V/Å e 0,50 V/Å, na direção perpendicular e paralela ao eixo de simetria, em azul e verde, respectivamente. Fonte: Próprio autor, 2021. . . . .	51



Figura 22 – Cálculo da Estrutura Eletrônica de Bandas dos nanotubos com impurezas derivados do CBNA, com a aplicação do campo elétrico de 0,10 V/Å; 0,30 V/Å e 0,50 V/Å, na direção perpendicular e paralela ao eixo de simetria, em azul e verde, respectivamente. Fonte: Próprio autor, 2021. . . . .	52
Figura 23 – Cálculo da Estrutura Eletrônica de Bandas dos nanotubos com impurezas derivados do CBNZ, com a aplicação do campo elétrico de 0,10 V/Å; 0,30 V/Å e 0,50 V/Å, na direção perpendicular e paralela ao eixo de simetria, em azul e verde, respectivamente. Fonte: Próprio autor, 2021. . . . .	53

## Lista de tabelas

- Tabela 1 – Da esquerda para direita: nomenclatura dos nanotubos de base; diâmetro dos nanotubos em Å; nomenclatura dos nanotubos com impurezas; número de átomos dos nanotubos; notação a partir do vetor *chiral*.  $D_I$  e  $D_E$  são o diâmetro do tubo interno e do externo respectivamente. Fonte: Próprio autor, 2021. . . . . 37
- Tabela 2 – Energia de formação por átomo dos NMPD de base e dos NMPD com impurezas. C, B e N são, nesta ordem, o número de átomos de carbono, boro e nitrogênio;  $E_{form}$  é a energia de formação, em elétrons-volt por átomo de cada estrutura. Fonte: Próprio autor, 2021. . . . 38

## Lista de abreviaturas e siglas

h-BN	Nitreto de Boro Hexagonal
NCPM	Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas
NMPD	Nanotubo Misto de Paredes Duplas
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
LDA	Local Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
SIESTA	Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms
BNCA	Nanotubo Misto de Paredes Duplas de h-BN externo e carbono interno do tipo <i>armchair</i>
BNCZ	Nanotubo Misto de Paredes Duplas de h-BN externo e carbono interno do tipo <i>zigzag</i>
CBNA	Nanotubo Misto de Paredes Duplas de carbono externo e h-BN interno do tipo <i>armchair</i>
CBNZ	Nanotubo Misto de Paredes Duplas de carbono externo e h-BN interno do tipo <i>zigzag</i>
BCNCA	Nanotubo Misto de Paredes Duplas de h-BN externo e carbono interno, com impureza substitucional de boro por carbono, do tipo <i>armchair</i>
BNCCA	Nanotubo Misto de Paredes Duplas de h-BN externo e carbono interno, com impureza substitucional de nitrogênio por carbono, do tipo <i>armchair</i>
BNCBA	Nanotubo Misto de Paredes Duplas de h-BN externo e carbono interno, com impureza substitucional de carbono por boro, do tipo <i>armchair</i>
BNCNA	Nanotubo Misto de Paredes Duplas de h-BN externo e carbono interno, com impureza substitucional de carbono por nitrogênio, do tipo <i>armchair</i>
BCNCZ	Nanotubo Misto de Paredes Duplas de h-BN externo e carbono interno, com impureza substitucional de boro por carbono, do tipo <i>zigzag</i>
BNCCZ	Nanotubo Misto de Paredes Duplas de h-BN externo e carbono interno, com impureza substitucional de nitrogênio por carbono, do tipo <i>zigzag</i>

BNCBZ	Nanotubo Misto de Paredes Duplas de h-BN externo e carbono interno, com impureza substitucional de carbono por boro, do tipo <i>zigzag</i>
BNCNZ	Nanotubo Misto de Paredes Duplas de h-BN externo e carbono interno, com impureza substitucional de carbono por nitrogênio, do tipo <i>zigzag</i>
CBCNA	Nanotubo Misto de Paredes Duplas de carbono externo e h-BN interno, com impureza substitucional de boro por carbono, do tipo <i>armchair</i>
CBNCA	Nanotubo Misto de Paredes Duplas de carbono externo e h-BN interno, com impureza substitucional de nitrogênio por carbono, do tipo <i>armchair</i>
CBBNA	Nanotubo Misto de Paredes Duplas de carbono externo e h-BN interno, com impureza substitucional de carbono por boro, do tipo <i>armchair</i>
CNBNA	Nanotubo Misto de Paredes Duplas de carbono externo e h-BN interno, com impureza substitucional de carbono por nitrogênio, do tipo <i>armchair</i>
CBCNZ	Nanotubo Misto de Paredes Duplas de carbono externo e h-BN interno, com impureza substitucional de boro por carbono, do tipo <i>zigzag</i>
CBNCZ	Nanotubo Misto de Paredes Duplas de carbono externo e h-BN interno, com impureza substitucional de nitrogênio por carbono, do tipo <i>zigzag</i>
CBBNZ	Nanotubo Misto de Paredes Duplas de carbono externo e h-BN interno, com impureza substitucional de carbono por boro, do tipo <i>zigzag</i>
CBNBZ	Nanotubo Misto de Paredes Duplas de carbono externo e h-BN interno, com impureza substitucional de carbono por nitrogênio, do tipo <i>zigzag</i>
PDOS	Densidade Projetada de Estados

# Sumário

1	INTRODUÇÃO . . . . .	18
2	NANOTUBOS DE CARBONO E H-BN . . . . .	20
3	METODOLOGIA . . . . .	27
3.1	Métodos de aproximação para muitos corpos . . . . .	27
3.2	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	29
3.3	Método computacional . . . . .	31
3.4	Detalhamento dos cálculos . . . . .	32
3.5	Nanomateriais investigados . . . . .	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .	37
4.1	Efeitos de impurezas em nanotubos mistos de carbono e h-BN	37
4.1.1	Estrutura eletrônica e densidade de estados . . . . .	39
4.1.2	Polarização de Spin . . . . .	44
4.2	Efeitos do campo elétrico em nanotubos mistos de carbono e h-BN . . . . .	46
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS . . . . .	55
	REFERÊNCIAS . . . . .	57

# 1 Introdução

Recentemente temos observado inúmeras investigações teóricas e experimentais sobre os nanomateriais (1, 2, 3). Isso ocorre ao passo em que conseguimos compreender as propriedades eletrônicas, mecânicas, estruturais, assim como, os métodos de sintetização e análise destas estruturas.

Dentre os nanomateriais mais investigados atualmente, destacamos os compostos de carbono e nitreto de boro hexagonal (h-BN). A monocamada de h-BN apresenta a mesma rede bidimensional do grafeno e ambas servem de modelo teórico para obtenção de seus alótropos (4, 5, 6, 7). As nanoestruturas formadas a partir destas monocamadas apresentam geometrias similares, mas propriedades físicas distintas, o que facilita a descrição de modelos teóricos, além disso viabiliza o desenvolvimento de novas perspectivas de investigação, como em estruturas mistas de carbono e h-BN (6, 8, 9, 10, 11, 12).

Os nanotubos de carbono foram observados pela primeira vez em 1991, sendo sintetizados utilizando o processo de pirólise de grafite em plasma, sob atmosfera controlada de hélio (13). As primeiras imagens mostraram Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NCPM), que consistiam em cilindros concêntricos com espaçamento entre camadas da ordem de 3,4 Å e comprimento de dezenas de nanômetros (14). Após a descoberta experimental dos NCPM, os Nanotubos de Carbono de Parede Simples foram igualmente obtidos (15, 16). Já os nanomateriais de h-BN podem ser sintetizados por deposição química a vapor, em um ambiente com uma combinação de óxido de boro e nitrogênio em suspensão, aliados a altas temperaturas (5, 6, 7).

Em estudos experimentais recentes com nanotubos de h-BN e carbono, encontramos novas perspectivas de modelagem e configurações de rede. Estes trabalhos trazem a sintetização de nanotubos mistos, nos quais nanotubos de h-BN foram sintetizadas dentro de nanotubos de carbono, assim como nanotubos de carbono foram produzidos dentro de nanotubos de h-BN (10, 8, 11).

A partir da reflexão sobre esses processos experimentais podemos vislumbrar a possibilidade de encontrarmos impurezas de carbono, boro ou nitrogênio no corpo dessas estruturas (17). Assim, para que possamos estabelecer uma caracterização mais aprofundada desses nanomateriais, necessitamos avaliar como essas impurezas podem modificar a estrutura eletrônica e estabilidade estrutural desses nanotubos. Além disso, compreender como controlar a região de *gap* para o caso de nanomateriais semicondutores e isolantes, como por exemplo, por meio da aplicação de campo elétrico externo, é um ponto importante quando avaliamos a aplicabilidade de nanomateriais em dispositivos eletrônicos (14).

Por apresentarem propriedades insólitas, nanotubos de carbono e h-BN são amplamente investigados para o desenvolvimento de nanocircuitos. Os nanotubos de h-BN, por exemplo, são conhecidamente isolantes de *gap* largo, da ordem de 5 eV (18), já os nanotubos de carbono apresentam tanto caráter semicondutor quanto metálico, a depender da chiralidade (19, 20). No

entanto, na literatura ainda não é muito recorrente análises profundas sobre estruturas mistas de carbono e h-BN, mas estas já se mostram fortes candidatas a serem utilizadas em nanocircuitos, como por exemplo, em novos transistores (1). Além do mais, a associação de nanotubos de carbono e h-BN apresenta excelentes propriedades antioxidantes (2), térmicas e mecânicas (3), ampliando ainda mais as possibilidades de aplicação destes nanomateriais em dispositivos eletrônicos.

Nesta perspectiva, propomo-nos a avaliar, a partir de cálculos de primeiros princípios, a estabilidade estrutural, a estrutura eletrônica de bandas, a densidade de estados e a polarização de *spin* de nanotubos mistos de paredes duplas (NMPD), formados por carbono e h-BN, com duas *chiralidades*: *zigzag* e *armchair*. Ademais, investigamos como a adição de impurezas de carbono, boro e nitrogênio e a aplicação de diferentes valores de campo elétrico externo, paralelo e perpendicular ao eixo de simetria dos nanotubos, interferiram na estrutura eletrônica dos materiais. Tais investigações objetivam contribuir com a literatura da área, afim de subsidiar o desenvolvimento de novas tecnologias e colaborar com pesquisas futuras.

Dada estas observações, no segundo capítulo deste trabalho faremos uma revisão do estado da arte sobre os nanotubos de carbono e h-BN. Destacando principalmente os desdobramentos no âmbito teórico e experimental que nos levaram a escrita desta dissertação.

No terceiro capítulo apresentaremos os caminhos metodológicos da pesquisa, evidenciando os postulados fundamentais da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), implementada a partir do Código SIESTA, e como ela e os métodos de aproximação para muitos corpos contribuíram para o estudo. Também discutiremos o método computacional utilizado e faremos a caracterização dos nanomateriais investigados.

No quarto capítulo, faremos a discussão dos resultados da investigação em dois momentos. No primeiro, serão apresentados os dados sobre a estabilidade estrutural, estrutura eletrônica de bandas, densidade de estados e polarização de *spin* dos NMPD utilizados como base e as respectivas adições de impurezas de carbono, boro e nitrogênio. No segundo momento, analisaremos os resultados referentes a aplicação dos diferentes valores de campo elétrico nos nanotubos, com e sem a presença de impurezas, evidenciando o efeito destes na região do nível de Fermi das estruturas eletrônicas de banda.

No quinto capítulo, faremos as considerações finais sobre os resultados mais relevantes apresentados na pesquisa, apontando as eventuais dificuldades para a realização desta investigação, além de indicar as perspectivas futuras para novos estudos nesta área.

## 2 Nanotubos de carbono e h-BN

Os nanomateriais investigados nesta pesquisa são formados a partir de carbono e h-BN. O carbono está entre os elementos químicos mais abundantes na natureza, sua distribuição eletrônica ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ) o torna tetravalente e favorece sua associação com outras espécies atômicas. A partir dele podemos obter inúmeros alótropos, como por exemplo, a grafite, o diamante, os fulerenos, o grafeno, os nanotubos e os nanocones (21, 13, 22, 9).

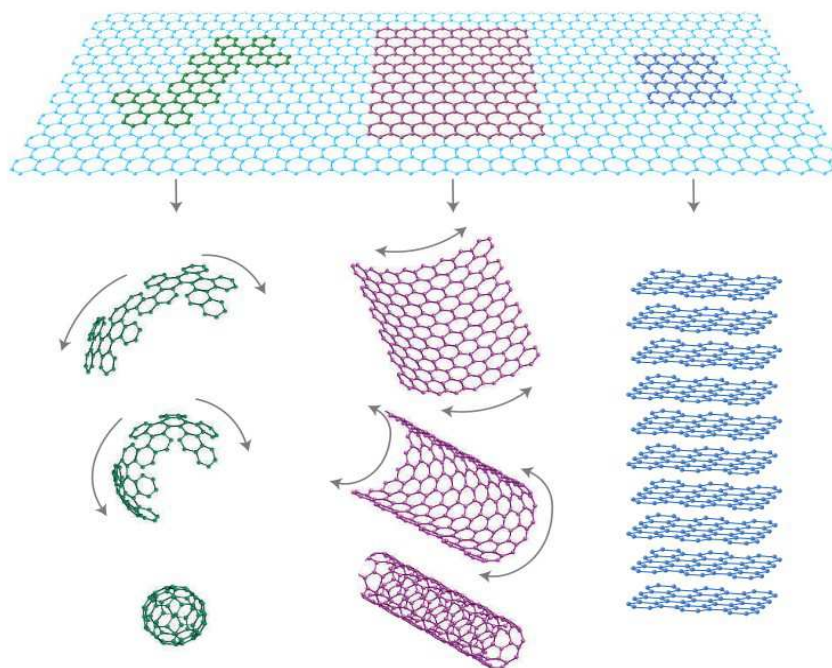


Figura 1 – Esquema de obtenção de nanomateriais de carbono a partir do grafeno, também chamado de “mãe das formas gráficas”. Da esquerda para direita observamos a formação do fulereno, do nanotubo e do grafite. Fonte: Geim e Novoselov (2007, p. 184). (4)

O grafeno, por exemplo, é uma rede bidimensional hexagonal formada exclusivamente por átomos de carbono, mas que apresenta estabilidade em condições ambientes (9). Este fato em particular contrariou alguns postulados que cogitavam sobre a instabilidade termodinâmica no isolamento ou produção de estruturas cristalinas bidimensionais, as quais não poderiam existir (4, 23, 24). Pela descoberta do grafeno Andre Geim e Konstantin Novoselov receberam o prêmio Nobel de Física de 2010.

A sintetização do grafeno pode ser obtida a partir de vários processos, dentre os quais está a clivagem mecânica do grafite, que basicamente é constituído por inúmeras camadas de grafeno, interligadas através de interações de Van der Waals, forças intermoleculares relativamente fracas (25). O grafeno apresenta propriedades mecânicas, térmicas, químicas e eletrônicas peculiares (26). Suas ligações, com comprimento da ordem de  $1,42 \text{ \AA}$ , apresentam hibridização do tipo  $sp^2$ , ligações fortes que conferem estabilidade e rigidez a este material.



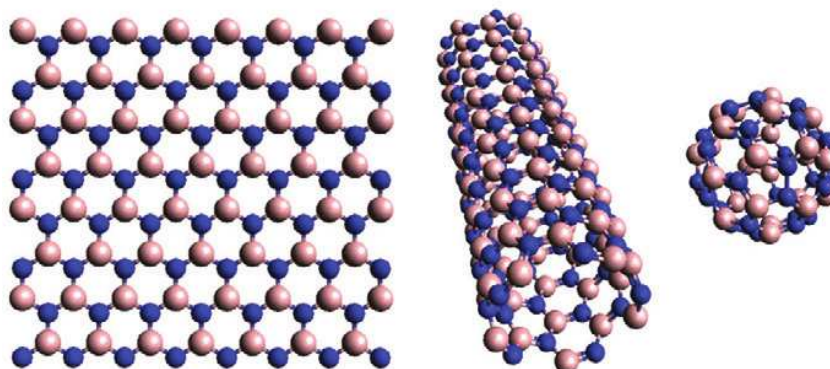


Figura 2 – Exemplos de alguns nanomateriais de nitreto de boro hexagonal. Da esquerda para a direita temos à nanofolha, o nanotubo e o fulereno de h-BN. Fonte: Pakdel et al. (2007, p. 257).(18)

O mesmo processo teórico para obtenção de alótropos de carbono pode ser atribuído ao h-BN. Como sua estrutura é análoga a do grafeno, a partir da nanofolha, podemos obter nanotubos, nanocones e fulerenos de h-BN, como exemplificado na Figura 2 (27, 5, 6, 7, 18). Vale destacar que a semelhança entre grafeno e h-BN ainda pode ser visualizada quando nos atentamos ao comprimento da ligação entre os átomos boro e nitrogênio, da ordem de  $1,44 \text{ \AA}$ , muito próxima aos de carbono no grafeno.

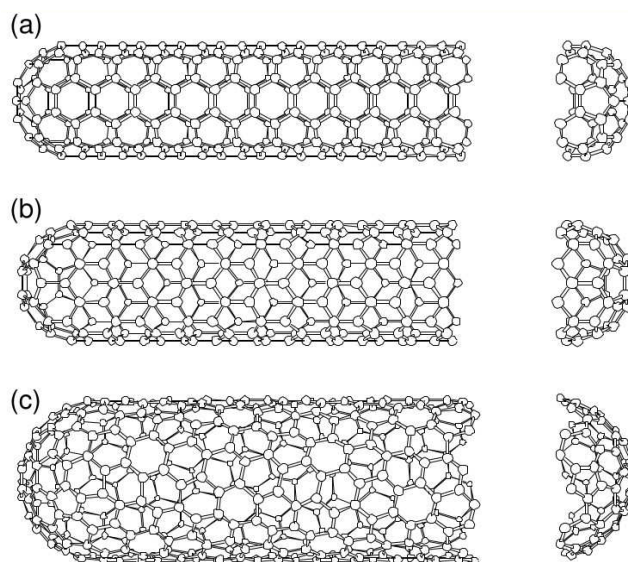


Figura 3 – Modelo teórico para obtenção dos nanotubos a partir dos fulerenos. Em a) estrutura do tipo *armchair*, b) estrutura do tipo *zigzag*, c) estrutura do tipo *chiral*. Fonte: Dresselhaus e Avouris (2001, p. 5). (28)

Os nanotubos, objeto central desta pesquisa, podem ser compreendidos como uma nanocamada enrolada em torno de um eixo central, ou mesmo, como um fulereno alongado, como esquematizado na Figura 3 (28). Estas estruturas podem ser classificadas em três arranjos cristalinos diferentes, a depender de como o enrolamento da nanocamada é realizado e do padrão estabelecido na borda do tubo, esta diferenciação é chamada de *chiralidade* ou *helicidade*.

O procedimento teórico para a obtenção dos nanotubos a partir do plano pode ser demonstrado por meio de um vetor, denominando vetor *chiral*  $\vec{C}_h$ , que sinaliza os pontos de união entre dois sítios cristalográficos, a partir dos vetores de rede da nanocamada  $\hat{a}_1$  e  $\hat{a}_2$ , como esquematizado na Figura 4, de tal modo que, quando houver a junção destes pontos o módulo deste vetor passa a ser à circunferência do tubo (20). Dessa forma, o vetor *chiral* pode ser escrito como,

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

caracterização muito comum na literatura, que nos permite estabelecer uma diferenciação entre os nanotubos (29).

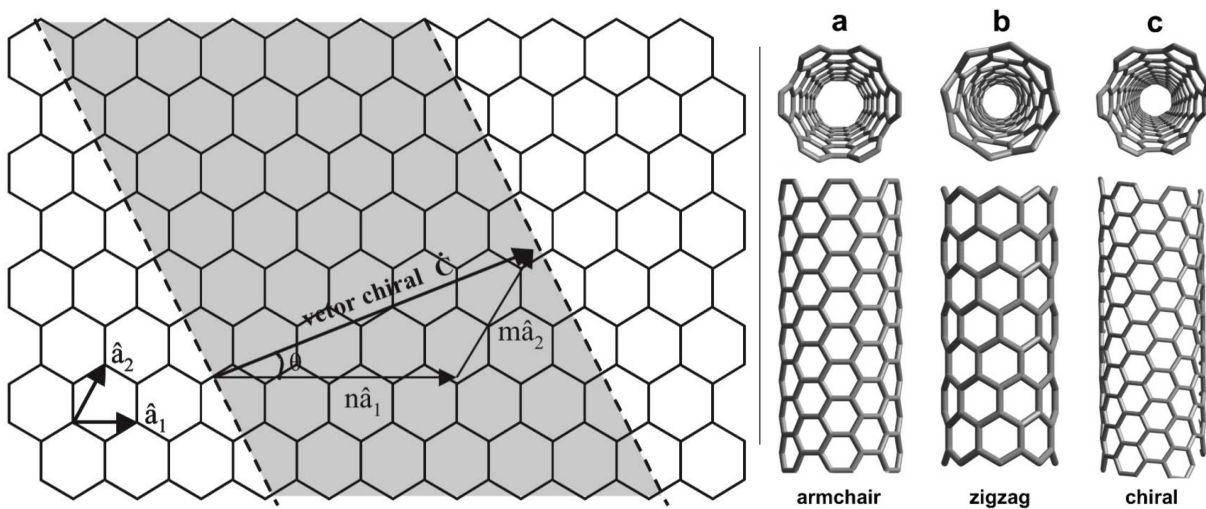


Figura 4 – À esquerda temos a esquematização da obtenção de um nanotubo a partir de uma nanocamada descrita pelo vetor *chiral*. À direita temos os três tipos de nanotubos possíveis, em a) nanotubo *armchair*, em b) nanotubo *zigzag* e em c) nanotubo *chiral*. Fonte: Herbst et al. (2004, p. 986) e Terrones (2003, p. 424). (30) (31)

Os índices  $n$  e  $m$ , chamados de coeficientes ou índices de Hamada et al. (1992)(29), formam um par  $(n, m)$  e são sempre números inteiros. Cada configuração do par  $(n, m)$  especifica um tipo de enrolamento da folha de grafeno ou h-BN, e assim, um tipo de nanotubo. Para o caso em que  $n \neq 0$  e  $m = 0$   $(n, 0)$  dizemos que o nanotubo é do tipo *zigzag*, uma alusão ao padrão apresentado na borda da circunferência do tubo. Para o caso em que  $n = m \neq 0$   $(n, n)$ , dizemos que esta combinação gera um tubo do tipo *armchair*, por apresentar aparência com braços de uma poltrona, ao longo da circunferência do nanotubo. Por fim, quando  $n \neq m \neq 0$   $(n, m)$ , denominamos tal estrutura como sendo *chiral* (20) (29). A variação destes parâmetros, que estão associados ao diâmetro do tubo, pode proporcionar mudanças significativas no comportamento eletrônico do nanomaterial (19).

Esses padrões estão ligados diretamente às coordenadas na nanocamada, que para o caso do grafeno e h-BN seguem o mesmo padrão, distinguindo-se pela natureza dos átomos e comprimento da ligação. Destacando então alguns parâmetros da rede, podemos observar que o

comprimento do vetor unitário é dado por,  $a = \sqrt{3}a_{(C-C)ou(B-N)}$ , em que  $a_{(C-C)ou(B-N)}$  é o comprimento da ligação entre os átomos, que para o caso do grafeno é da ordem de  $a = 2,5\text{Å}$  (28). Já para os vetores unitários de base  $\hat{a}_1$  e  $\hat{a}_2$  da rede hexagonal teremos que suas coordenadas são dadas por,

$$\hat{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) a; \hat{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) a \quad (2.2)$$

e para os vetores da rede recíproca, aqui denominados de  $\hat{r}_1$  e  $\hat{r}_2$ , teremos,

$$\hat{r}_1 = \left( \frac{\sqrt{1}}{\sqrt{3}}, 1 \right) \frac{2\pi}{a}; \hat{r}_2 = \left( \frac{\sqrt{1}}{\sqrt{3}}, -1 \right) \frac{2\pi}{a} \quad (2.3)$$

todos esses vetores são escritos em relação aos eixos cartesianos  $(x, y)$ , dada a geometria bidimensional da rede (28).

Como o módulo do vetor *chiral* nos dá o comprimento da borda do nanotubo e a mesma tem simetria circular, podemos estimar o diâmetro do tubo  $D_t$ , visto que  $D_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi}$ , assim teremos,

$$D_t = \frac{a\sqrt{m^2 + n^2 + mn}}{\pi} \quad (2.4)$$

esta medida é muito importante em alguns tipos de análise, devido principalmente a mudanças que surgem no comportamento eletrônico dos nanotubos a partir da variação desse critério (14).

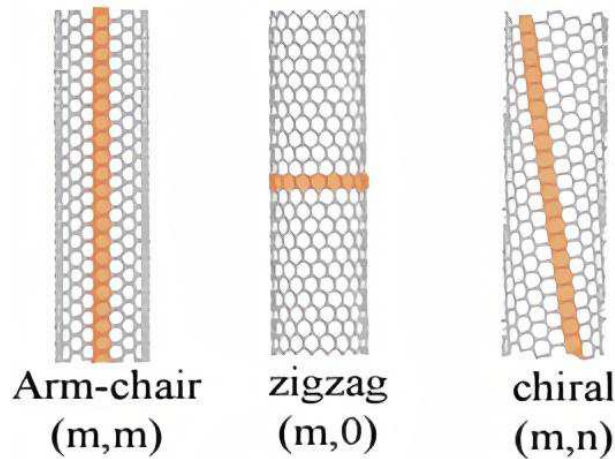


Figura 5 – Nanotubos *armchair*, *zigzag* e *chiral* com a helicidade destacada. Fonte: Boumia et al. (2014, p.187) (32).

Outro parâmetro importante na caracterização dos nanotubos é o ângulo *chiral*  $\theta$ . Esse ângulo pode ser observado na esquematização da Figura 4, determinando a inclinação entre o vetor de rede  $\hat{a}_1$  e o vetor *chiral*  $\vec{C}_h$ . É a partir deste parâmetro que estabelecemos a inclinação necessária para observarmos as diferentes helicidades nos nanotubos, como mostrada na Figura

5. Este ângulo pode ser obtido a partir da definição geométrica de produto interno entre os vetores  $\hat{a}_1$  e  $\vec{C}_h$  e escrito em termos dos coeficientes  $m$  e  $n$ , assim teremos que,

$$\cos\theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \hat{a}_1}{|\vec{C}_h| \cdot |\hat{a}_1|} \quad (2.5)$$

$$\theta = \arccos\left(\frac{2n + m}{2\sqrt{m^2 + n^2 + mn}}\right) \quad (2.6)$$

o ângulo *chiral*  $\theta$  é compreendido entre  $0^\circ$  e  $30^\circ$ , de modo que para  $\theta = 0^\circ$  teremos um nanotubo do tipo *zigzag*, para  $\theta = 30^\circ$  observamos os nanotubos do tipo *armchair* e os ângulos intermediários caracterizam os nanotubos *chirais* (28).

Outra peculiaridade dos nanotubos se refere à posição das ligações de carbono com relação ao seu eixo central. Os nanotubos do tipo *armchair* apresentam ligações perpendiculares ao eixo central do tubo. Já os nanotubos *zigzag*, exibem ligações paralelas como relação ao mesmo eixo. No caso *chiral*, encontramos um padrão de inclinação intermediário, como podem ser observados nas Figuras 4 e 5.

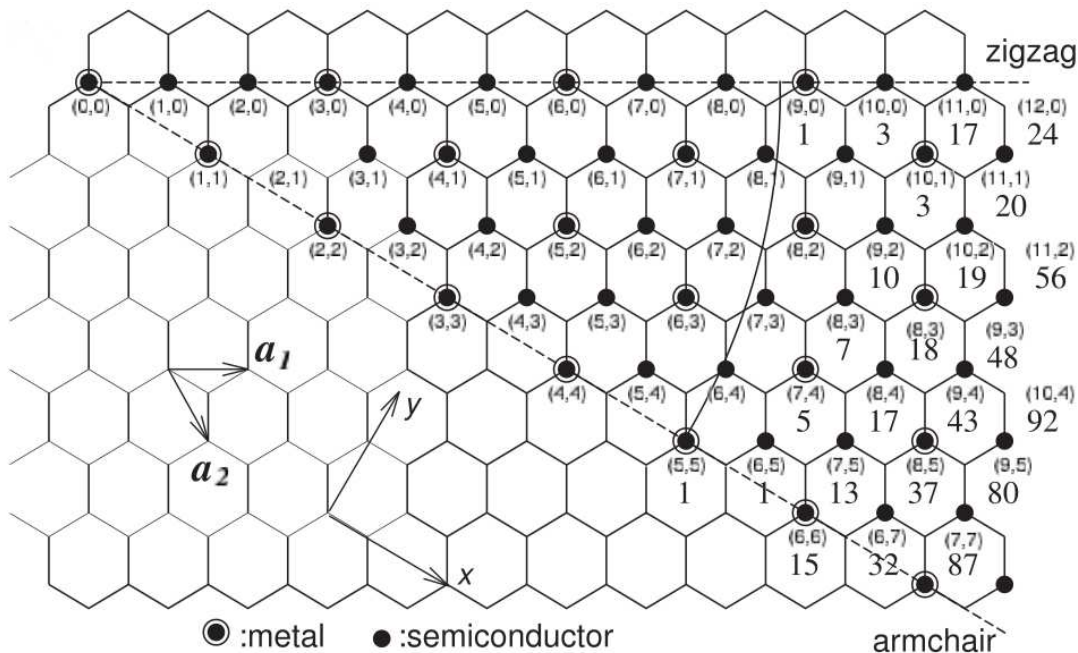


Figura 6 – Caracterização do comportamento eletrônico dos nanotubos de carbono a partir da *chiralidade* dadas pelos coeficientes  $n$  e  $m$  do vetor *chiral*. Fonte: Dresselhaus & Avouris. (2001, p. 4). (28)

Na classificação feita por Dresselhaus e Avouris (28), Figura 6, podemos visualizar como a variação dos coeficientes  $n$  e  $m$  nos direcionam na observação do comportamento eletrônico dos nanotubos. Em destaque, podemos perceber o padrão existente nas *chiralidades* *zigzag* e *armchair*, nas quais as propriedades metálicas e semicondutoras são bem definidas, principalmente no caso dos nanotubos de carbono *armchair* que são todos metálicos. Como a nanofolha de h-BN tem a mesma geometria da de carbono, a classificação da *chiralidade* segundo os índices de Hamada (29) dos nanotubos de h-BN segue o mesmo princípio.



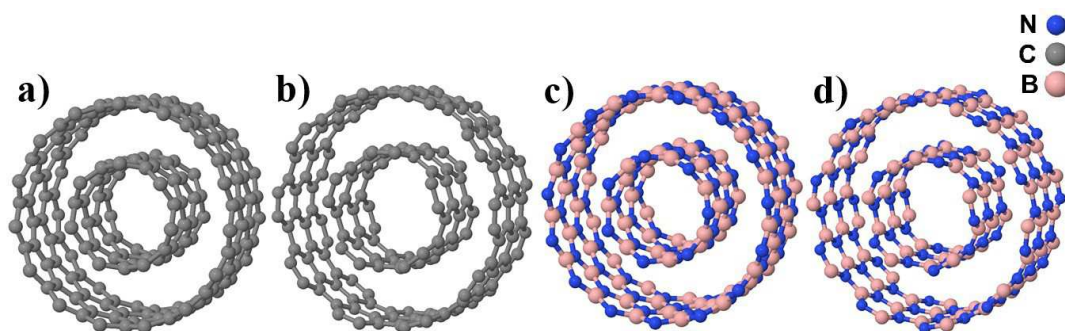


Figura 7 – Nanotubos Paredes Duplas (NPD). a) NPD *zigzag* de carbono, b) NPD *armchair* de carbono, c) NPD *zigzag* de h-BN e em d) NPD *armchair* de h-BN. Fonte: Próprio autor, 2021.

Além dos nanotubos de paredes simples temos os nanotubos de paredes duplas, exemplificados na Figura 7. Essas nanoestruturas têm a classificação para os índices de Hamada (29) adaptados para atender a exigências experimentais, que enfocam a distância entre camadas da ordem de 3,4 Å. Assim, uma configuração possível para esses nanotubos é a proposta por Freitas (33) que, considerando o arranjo coaxial, sugere a notação  $(n, 0)@(n + 8, 0)$  para os tubos *zigzag*, enquanto que para os do tipo *armchair* temos  $(n, n)@(n + 5, n + 5)$ , configuração que se alinha aos dados experimentais (34, 35, 36).

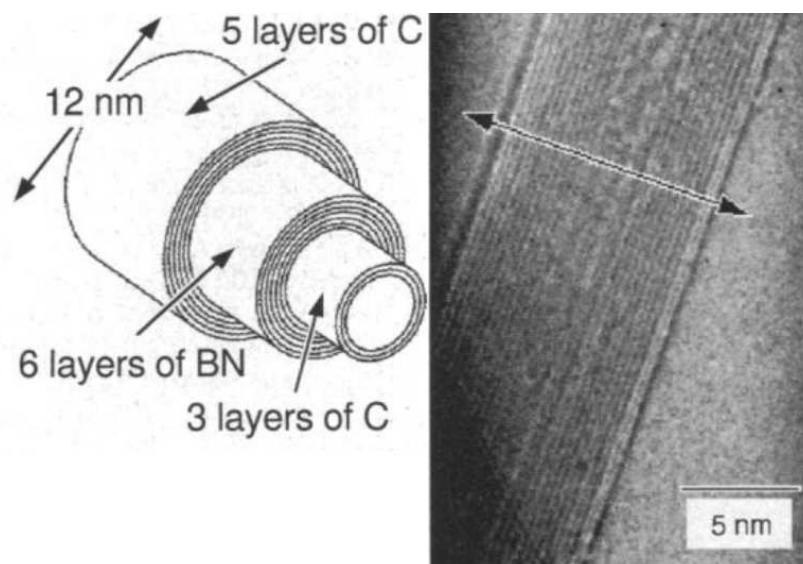


Figura 8 – Nanotubos mistos de carbono e h-BN com múltiplas camadas. A direita temos a imagem de microscopia eletrônica do nanomaterial e a esquerda temos um modelo simulado da estrutura. Fonte: Suenaga et al. (1997, p. 654). (10)

De modo geral, os nanotubos de paredes simples são os mais estudados na literatura em detrimento aos de paredes múltiplas, principalmente com relação a trabalhos que levam em consideração influências externas, como a aplicação de campo elétrico (14). Além disso, nos estudos teóricos com simulação computacional, com o aumento no número de camadas e consequentemente o número de átomos da estrutura, existe o acréscimo no custo computacional.

Por outro lado, os nanotubos de paredes múltiplas são produzidos experimentalmente com mais facilidade e com menor custo que os nanotubos de paredes simples (30).

Além dos nanotubos de mesma espécie, carbono ou h-BN, outras estruturas já foram sintetizadas, a exemplo dos nanotubos mistos, nos quais nanoestruturas tubulares de h-BN foram sintetizadas dentro de nanotubos de carbono, assim como nanotubos de carbono foram produzidos dentro de nanotubos de h-BN (8, 11). As primeiras evidências experimentais de nanomateriais desta natureza são de 1997 com o trabalho de Suenaga (10), nele podemos observar nanotubos de h-BN e carbono com múltiplas camadas, como evidenciado na Figura 8.

Recentemente, nanotubos mistos de paredes duplas, uma de carbono e outra de h-BN, também foram sintetizados, em duas configurações, carbono fora e h-BN dentro e vice-versa (8, 11). Tais análises mostraram que a associação de ambas as estruturas é perfeitamente possível e apresentam padrão de qualidade considerável. Essas estruturas nos inspiraram a desenvolver esta pesquisa, ao refletirmos sobre a configuração de outras *chiralidades* e os possíveis defeitos e/ou dopagens que poderiam surgir durante a síntese destes materiais e suas implicações na estabilidade estrutural e propriedades eletrônicas.

### 3 Metodologia

Nesta seção apresentaremos os caminhos metodológicos que subsidiaram a pesquisa. Como estamos trabalhando com nanomateriais, temos que observar inicialmente que tratam-se de um conjunto de vários corpos interagentes. Para analisar o comportamento desses conglomerados atômicos, necessitamos de métodos de aproximação que nos deem respostas fiáveis, além de compreender que, em âmbito teórico, não seria possível obter soluções de forma analítica. Dada a quantidade de átomos, necessitamos então de instrumentos computacionais para realizar os cálculos e tratar os resultados.

#### 3.1 Métodos de aproximação para muitos corpos

Quando nos remetemos ao estudo dos nanomateriais, devemos refletir inicialmente sobre a própria construção do conhecimento relativo aos átomos, desde as interpretações dos filósofos pré-socráticos gregos Leucipo e Demócrito que relatavam sobre a matéria ser constituída por partículas, passando pela construção dos modelos atômicos até a mecânica quântica que temos atualmente, um longo caminho de rupturas foi se estabelecendo (37, 38).

Uma das grandes problemáticas da mecânica quântica, depois da explicação sobre a radiação de corpo negro dada por Max Plank em 1900, foi a proposta de uma interpretação ondulatória para o comportamento atômico, feita por Erwin Schrödinger. A mecânica ondulatória tem como base a função de onda para descrever o estado da partícula partindo de uma proposição probabilística (39). Desta forma, a equação de Schrödinger independente do tempo na presença de um potencial é dada por,

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi, \quad (3.1)$$

ou ainda, em termos do operador Hamiltoniano teremos simplesmente,

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (3.2)$$

Essa equação está para mecânica quântica do mesmo modo que às leis de Newton estão para mecânica clássica, a partir dela podemos estimar os estados de energia dos átomos e compreender como acontece a distribuição do espectro em níveis discretos de energia. Um resultado clássico dado pela equação de Schrödinger é a resolução do átomo de hidrogênio, composto por um próton e um elétron, trata-se de um sistema simples, mas que concorda fortemente os resultados experimentais e teóricos. No entanto, ao trabalharmos com sistemas mais elaborados, como por exemplo, se partirmos para o átomo de hélio, teremos que levar em consideração as interações colombianas entre os elétrons, o que dificulta a resolução do problema.

Quando nos deparamos com sistemas de muitos corpos, em que o número de interações dentro do próprio átomo e com a vizinhança aumenta, temos um custo analítico muito alto. Para tais, o Hamiltoniano do sistema, da equação 3.2, é escrito como,

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{eN} + V_{ee}, \quad (3.3)$$

no qual  $T_N$  e  $T_e$  são as energias cinéticas dos núcleos e dos elétrons respectivamente;  $V_{NN}$ ,  $V_{eN}$  e  $V_{ee}$  são nesta ordem as interações núcleo-núcleo, elétron-núcleo e elétron-elétron (40). Nestes casos, necessitamos de métodos de aproximação, que se apropriam das ideias de Schrödinger, para determinar os estados energéticos da matéria.

Dentre os métodos de aproximação, destacamos os proposto por Max Born e Robert Oppenheimer e por Douglas Hartree, posteriormente melhorado por Vladimir Fock que passa a ser chamado de método Hartree-Fock (41, 42).

A aproximação de Born-Oppenheimer baseia-se na ideia de que o núcleo atômico, muito mais massivo que os elétrons, tem energia cinética desprezível (41). Quando fazemos essa simplificação reduzimos o número de variáveis no operador Hamiltoniano que passa a considerar apenas as variáveis dos elétrons, desta forma será possível escrever um operador que desacopla os movimentos do núcleo e dos elétrons,

$$H = T_e + V_{eN} + V_{ee}, \quad (3.4)$$

esse novo operador é denominado de Hamiltoniano eletrônico e nos ajuda a descrever o movimento dos elétrons em sistemas complexos, em que consideramos os núcleos pontuais fixos.

Apesar de parecer simples, a equação 3.4 é bastante complexa em termos operacionais, uma vez que, para estruturas cristalinas, o número de interações eletrônicas é muito alto. Nestes problemas, ainda é necessário utilizar métodos de aproximação que simplifiquem a resolução dos sistemas, como é o caso do método de Hartree-Fock.

Para Douglas Hartree a ideia central estaria ligada a análise independente dos elétrons, ou seja, não há interação entre eles. Todavia, devemos levar em consideração os fenômenos de correlação, os elétrons interagem mutuamente e seus movimentos são afetados por seus pares.

Na tentativa de contribuir com a interpretação dada por Hartree e melhorar o processo variacional, atendendo inclusive ao princípio de exclusão de Pauli e de antisimetria da função de onda, Vladimir Fock colaborou na obtenção de um potencial que descrevesse as interações eletrônicas por meio de uma aproximação de campo médio para interações elétron-elétron (42, 40, 43). Assim, o método de Hartree-Fock estaria interessado em determinar uma função de onda que transformasse um problema de vários corpos em vários problemas de um único corpo, ou seja, precisaríamos de três variáveis espaciais para cada elétron e o spin como variável intrínseca. De toda forma, o custo computacional para lidar com os cálculos seria muito alto, o que inviabilizava a análise de estruturas cristalinas complexas.



## 3.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory - DFT*) surge como uma solução aos problemas enfrentados pelos métodos de aproximação descritos anteriormente. Esta teoria foi proposta em um artigo publicado em 1964 por Walter Kohn e seu aluno Pierre Hohenberg (44). A DFT consiste em uma reformulação da mecânica quântica usual, enquanto esta baseia-se em funções de onda, propostas por Schrödinger, aquela faz uso da densidade eletrônica como parâmetro na observação dos fenômenos que envolvem a previsão das propriedades dos átomos, moléculas e estruturas cristalinas (44).

A DFT baseia-se em dois teoremas fundamentais. O primeiro traz a seguinte assertiva “o potencial sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade  $\rho(\vec{r})$ ”; já o segundo afirma que “A energia do estado fundamental é mínima para a densidade exata  $\rho(\vec{r})$ ”(46). A partir destes dois teoremas, podemos observar que para a implementação desta teoria é importante identificar, inicialmente, a densidade exata do sistema.

A proposição prática para a DFT veio em 1965, em um artigo publicado por Kohn e Lu Sham (45). Juntos, estes dois artigos formam a base da teoria. Com os adventos tecnológicos e a utilização dos estudos de Kohn-Sham, a resolução de problemas complexos pôde ser facilitada, significando um novo ciclo nos métodos utilizados no estudo das propriedades da matéria. Pelos estudos com a DFT, Kohn foi agraciado com o prêmio Nobel de Química em 1998.

A principal vantagem em se usar a DFT em termos práticos está relacionada ao custo computacional e a grande concordância de seus resultados com os dados experimentais. Por considerar como parâmetro central a densidade eletrônica, conseguimos reduzir o número de variáveis do sistema para apenas três (40). A partir disso, os autores conseguiram estimar que a energia do sistema pode ser escrita em termos de um funcional da densidade (44).

A ideia principal quanto à aplicação prática da teoria baseia-se em considerar o sistema como um gás de elétrons, através de métodos de aproximação, que utilizam de sistemas não homogêneos de elétrons não interagentes (45). A partir dessa aproximação pode-se estimar um potencial que direcione a densidade eletrônica teórica do sistema para valores cada vez mais aproximados da densidade real. O potencial em questão é denominado de Kohn-Shan e pode ser substituído na equação de Schrödinger, de modo que,

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i + V_{KS}(\vec{r})\psi_i = E_i\psi_i \quad (3.5)$$

o potencial efetivo de Kohn-Shan, como também é denominado, pode ser escrito como,

$$V_{KS}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (3.6)$$

a partir desta equação podemos perceber três termos principais, o primeiro está relacionado a um potencial externo, associado às interações entre os elétrons e os núcleos atômicos; o segundo termo, na integral, está associado à interação entre os elétrons e é denominado de potencial de

Hartree, esse potencial, por sua vez, carrega o termo referente à densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$  que pode ser expressa como,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.7)$$

temos então uma relação de dependência entre o potencial de Kohn-Shan e a densidade eletrônica, assim, podemos entender a solução dessa dependência a partir de cálculos autoconsistentes, esquematizado no ciclo da Figura 9.

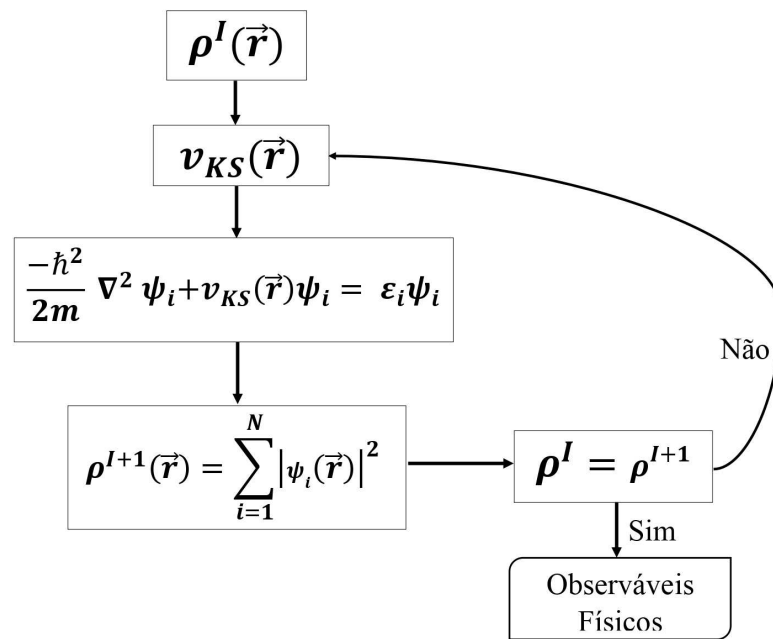


Figura 9 – Esquematização do ciclo autoconsistente utilizado na DFT.

A partir do esquema ilustrado na Figura 9 podemos compreender melhor como acontece o cálculo autoconsistente. Primeiro é assumido um valor para a densidade eletrônica inicial do sistema, a partir de então podemos obter um potencial efetivo, potencial de Kohn-Shan, para então encontrarmos a nova densidade eletrônica a partir da equação 3.5 e um novo potencial. Esse ciclo é repetido novamente, caso a densidade inicial e a nova sejam diferentes, até que exista uma concordância entre as densidades, para isso, é utilizado um critério de convergência previamente estabelecido (45, 40).

O último termo do potencial de Kohn-Shan está relacionado aos parâmetros de troca e correlação. Para determinar esse funcional existem várias aproximações, dentre as quais podemos destacar a Aproximação para a Densidade Local (*LDA - Local Density Approximation*) e a Aproximação de Gradiente Generalizado (*GGA - Generalized Gradient Approximation*).

Na LDA, a partir do modelo do gás de elétrons podemos fazer aproximações para a densidade local, assim, os valores de energia de troca e correlação dos sistemas são as mesmas em

cada ponto, como a de um gás de elétrons com densidade uniforme (46, 40). Assim, a energia de troca e correlação na LDA pode ser escrita como,

$$E_{xc}^{LDA} = \int \epsilon_{xc}^{LDA} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.8)$$

a partir desta integral podemos calcular a energia de troca e correlação do sistema homogêneo para o gás de elétrons interagentes.

Se considerarmos uma aproximação mais precisa para sistemas reais, em que os valores da densidade de cargas não são homogêneos, a LDA não é suficiente para estabelecer um resultado seguro para grandes variações de densidade eletrônica (46, 40). Assim, uma maneira de otimizar esses resultados, considerando sistemas não homogêneos, é utilizando a GGA, desta forma o funcional que considera o gradiente da densidade de cargas  $\nabla\rho(\vec{r})$  pode ser escrito como,

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.9)$$

essa é uma das interpretações possíveis para a aproximação GGA. Por ser mais preciso que a LDA, a determinação do potencial  $E_{xc}^{GGA}$  é tema de inúmeros trabalhos na literatura, dentre os quais destacamos os estudos de Perdew-Burke-Erzenhof (47).

Apesar do grande leque de explicações que a LDA e a GGA alcançam, em se tratando de estruturas cristalinas que apresentam paredes, como é o caso dos nanotubos e monocamadas, vale ressaltar a importância da análise das interações de van der Waals. Nesse tipo de estrutura, diferente da análise simples das ligações iônicas, covalentes, metálicas e ligações de hidrogênio, necessitamos avaliar a interação entre as camadas, são essas interações, por exemplo, que explicam porque é fácil escrever com o grafite em detrimento da grande resistência das camadas de grafeno isoladas. Assim como os métodos anteriores, a DFT aliada ao funcional de van der Waals baseia seus resultados na densidade eletrônica, isso garante um alcance ainda maior para as interpretações sobre as propriedades dos nanomateriais via DFT (48, 40).

### 3.3 Método computacional

Os cálculos de primeiros princípios empregados nesta pesquisa foram realizados com auxílio do Código SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), um excelente instrumento teórico que tem sido amplamente utilizado para analisar sistemas complexos na escala nanométrica (49, 50). Este software utiliza a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) como parâmetro base para sua execução (44, 45)

O Código SIESTA utiliza informações da estrutura cristalina dos nanomateriais que se deseja estudar, como por exemplo, quais e quantas espécies atômicas a compõem, bem como as coordenadas espaciais de cada átomo na rede (51). A partir destas informações o programa fornece dados sobre a energia da estrutura, densidade de estados, momento de dipolo elétrico, estrutura eletrônica de bandas, além de outros parâmetros que se deseja observar. Como já

mencionado, neste trabalho investigamos quatro parâmetros: a estabilidade estrutural, a estrutura eletrônica de bandas, a densidade de estados e a polarização de spin de nanotubos mistos de paredes duplas (NMPD), formados por carbono e h-BN, com duas chiralidades: *zigzag* e *armchair*, com e sem a adição de impurezas de carbono, boro e nitrogênio.

Em nossas análises, utilizamos pseudopotenciais de norma conservadora na forma fatorizada e um conjunto de bases tipo duplo- $\zeta$  de alcance finito, ajudando-nos na redução do custo computacional (52, 53). Além disso, nos cálculos realizados com o SIESTA, a partir da DFT, parametrizamos a matriz densidade de tal modo que a diferença entre as densidades de entrada e saída, no ciclo autoconsistente, tinha tolerância máxima de  $10^{-4}$ . Esta parametrização nos garante a convergência do cálculo da energia total do sistema, critério essencial na determinação de um padrão de estabilidade estrutural (54, 55).

### 3.4 Detalhamento dos cálculos

O cálculo da energia de formação dos nanotubos investigados foi realizado por meio da equação (56),

$$E_f = E_{tot} - n_C \mu_C - n_B \mu_B - n_N \mu_N \quad (3.10)$$

na qual,  $E_{tot}$  é a energia total do sistema,  $n_C$ ,  $n_B$  e  $n_N$  são, nesta ordem, o número de átomos de carbono, boro e nitrogênio existentes nas estruturas investigadas; já os termos referentes a  $\mu_C$ ,  $\mu_B$ ,  $\mu_N$  são, respectivamente, os potenciais químicos destes elementos(58). A energia de formação por átomo indica qual o valor de energia é necessário para que o átomo se estabilize na estrutura cristalina do material. Assim, quanto menor for esse resultado, mais estável a estrutura pode ser considerada, ou seja, mais energia externa deve ser aplicada sobre o sistema para que haja, por exemplo, o rompimento da rede (57).

Para obter os valores dos potenciais químicos  $\mu_C$ ,  $\mu_B$  e  $\mu_N$  realizamos cálculos de convergência no SIESTA com nanotubos simples de carbono e h-BN. Para o carbono obtivemos que o potencial químico para o par CC no nanotubo é de  $\mu_{CC}^{Tubo} = -310,72eV$ , logo  $\mu_C = -155,36eV$ . Já para os potenciais  $\mu_B$  e  $\mu_N$ , determinamos inicialmente o potencial  $\mu_N$  a partir da molécula de  $N_2$ , a qual obtivemos  $\mu_N = -271,39eV$ . Para determinar o potencial  $\mu_B$  a partir do nanotubo de h-BN devemos observar inicialmente a seguinte relação termodinâmica,

$$\mu_{BN}^{Tubo} = \mu_B + \mu_N \quad (3.11)$$

na qual,  $\mu_{BN}$  é o potencial químico da ligação BN no tubo infinito de h-BN e é igual a  $\mu_{BN} = -351,50eV$ , dessa forma foi possível obter que o potencial químico para o boro é de  $\mu_B = -80,11eV$  (57).

As estrutura eletrônica de bandas, densidade de estados e a polarização de spin de cada nanotubo investigado também foi calculada pelo Código SIESTA, partindo do modelo do elétron

quase livre e das reflexões de onda de Bragg (51). Este parâmetro nos permite tanto inferir sobre a condutividade elétrica dos materiais, posto que, os gráficos provenientes das bandas nos informam a concentração de estados antes e depois do nível de Fermi, sendo possível aferir as possíveis regiões de gap em materiais isolantes e semicondutores, como também, a presença de estados adicionais próximos à banda de valência ou da banda de condução, originários da adição de átomos estranhos à rede cristalina.

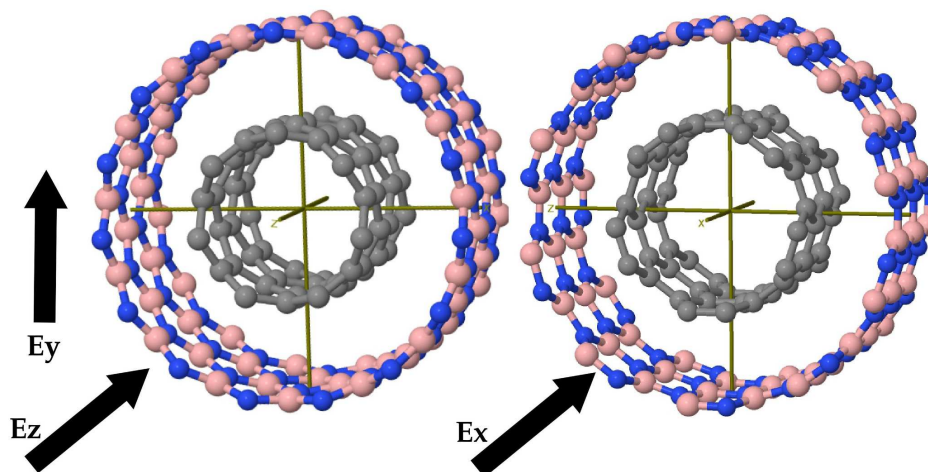


Figura 10 – Direções de aplicação do campo elétrico investigadas. Na figura, à esquerda temos o nanotubo BNCZ e à direita temos o nanotubo BNCA. Em azul, rosa e cinza temos a representação dos átomos de nitrogênio, boro e carbono, respectivamente. Fonte: Próprio autor, 2021.

Além da análise da estabilidade estrutural, via energia de formação por átomo, investigamos a aplicação do campo elétrico em todas as nanoestruturas estudadas (14). Nesses nanotubos aplicamos três valores de campo elétrico:  $0,10 \text{ V/\AA}$ ;  $0,30 \text{ V/\AA}$  e  $0,50 \text{ V/\AA}$  (14). A aplicação do campo elétrico ocorreu em duas direções diferentes, como esquematizada na Figura 10, perpendicular e paralelo ao eixo de simetria dos tubos, que no caso dos nanotubos do tipo *zigzag* o eixo de simetria é o eixo Z, Figura10 esquerda, e para os nanotubos do tipo *armchair* temos o eixo X como simetria, Figura10 direita. Após este procedimento, foram feitas as análises gráficas da estrutura eletrônica de banda e avaliadas as interações do campo elétrico em cada estrutura.

### 3.5 Nanomateriais investigados

Nanoestruturas formadas por carbono e h-BN estão sendo amplamente estudadas na literatura, como por exemplo,  $BC_2N$ ,  $B_xC_yN_z$ ,  $BC_3$  e estruturas dopadas (60, 61, 17, 59). Nesta pesquisa nos debruçamos sobre o estudo dos nanotubos mistos de paredes duplas, com diferentes dopagens de carbono, boro e nitrogênio.

Para compreendermos o processo de dopagem precisamos distinguir os nanomateriais em intrínseco e extrínseco. Nanomateriais intrínseco são estruturas cristalinas em sua forma pura,

com átomos próprios daquela rede. Nanomateriais extrínsecos apresentam em sua estrutura cristalina átomos estranhos àquela rede, impurezas. Portanto, o processo de dopagem é a substituição de elementos de um material intrínseco tornando-os extrínsecos (63, 51).

A partir da adição de impurezas podemos formar materiais do tipo P ou do tipo N. Um nanomaterial com dopagem tipo P ocorre pela substituição de um átomo da rede cristalina do material por um átomo com menos elétrons de valência, apresentando um elétron a menos na estrutura do material, esse procedimento ocasiona o que chamamos de lacunas ou buracos, impurezas aceitadoras, que podem ser percebidas pelo surgimento de níveis de energia próximos à banda de valência. Nos materiais do tipo N existe a substituição de um átomo da rede intrínseca por um átomo com maior número de elétrons de valência, apresentando um elétron livre na estrutura do material, ou seja, impurezas doadoras, que podem ser percebidas pelo surgimento de níveis de energia próximos à banda de condução (51, 63).

Para os nanotubos mistos de paredes duplas estudados nesta pesquisa, a classificação para os índices de Hamada (29) seguiu a notação proposta por Freitas (33), considerando o arranjo coaxial, que sugere a notação  $(n, 0)@(n+8, 0)$  para os tubos *zigzag*, enquanto que para os do tipo *armchair* temos  $(n, n)@(n+5, n+5)$ , configuração que se alinha a dados experimentais (34, 35, 36).

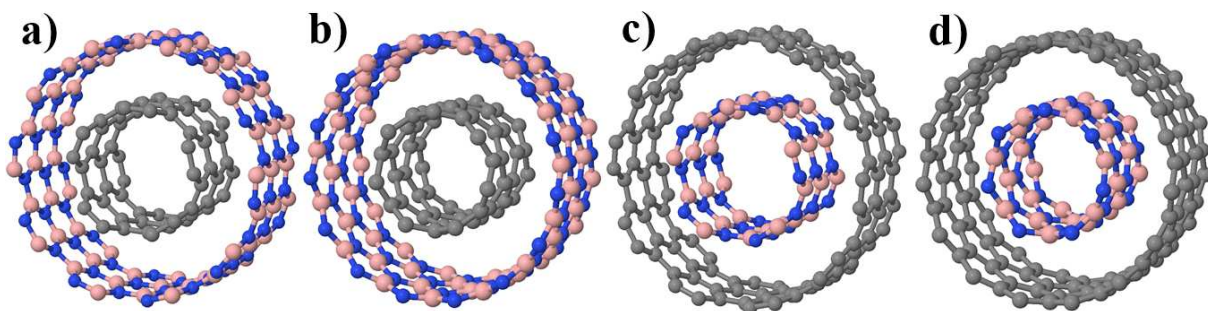


Figura 11 – Nanotubos Mistos de Paredes Duplas (NMPD) investigados. a) BNCA; b) BNCZ; c) CBNA; d) CBNZ. Em azul, rosa e cinza temos a representação dos átomos de nitrogênio, boro e carbono respectivamente. Fonte: Próprio autor, 2021.

Para o estudo com as impurezas, utilizamos como base quatro NMPD Figura 11, dois do tipo *zigzag* e dois do tipo *armchair*. Os dois NMPD *zigzag* foram arranjados de modo que, um deles apresentava um tubo de h-BN fora e um de carbono dentro, aqui denominado de BNCZ, e um tubo de carbono fora e um de h-BN dentro, o qual chamamos de CBNZ. O mesmo ocorreu para os dois nanotubos mistos do tipo *armchair*, que para o caso do h-BN fora e carbono dentro foi intitulado de BNCA, e para a ocorrência de carbono fora e h-BN dentro demos o nome de CBNA.

As impurezas foram inseridas de modo que um átomo de boro e um de nitrogênio fosse substituído por um átomo de carbono nos nanotubos de h-BN interno e externo (Figura 12). Do mesmo modo, um átomo de boro e um átomo de nitrogênio foram inseridos, separadamente,



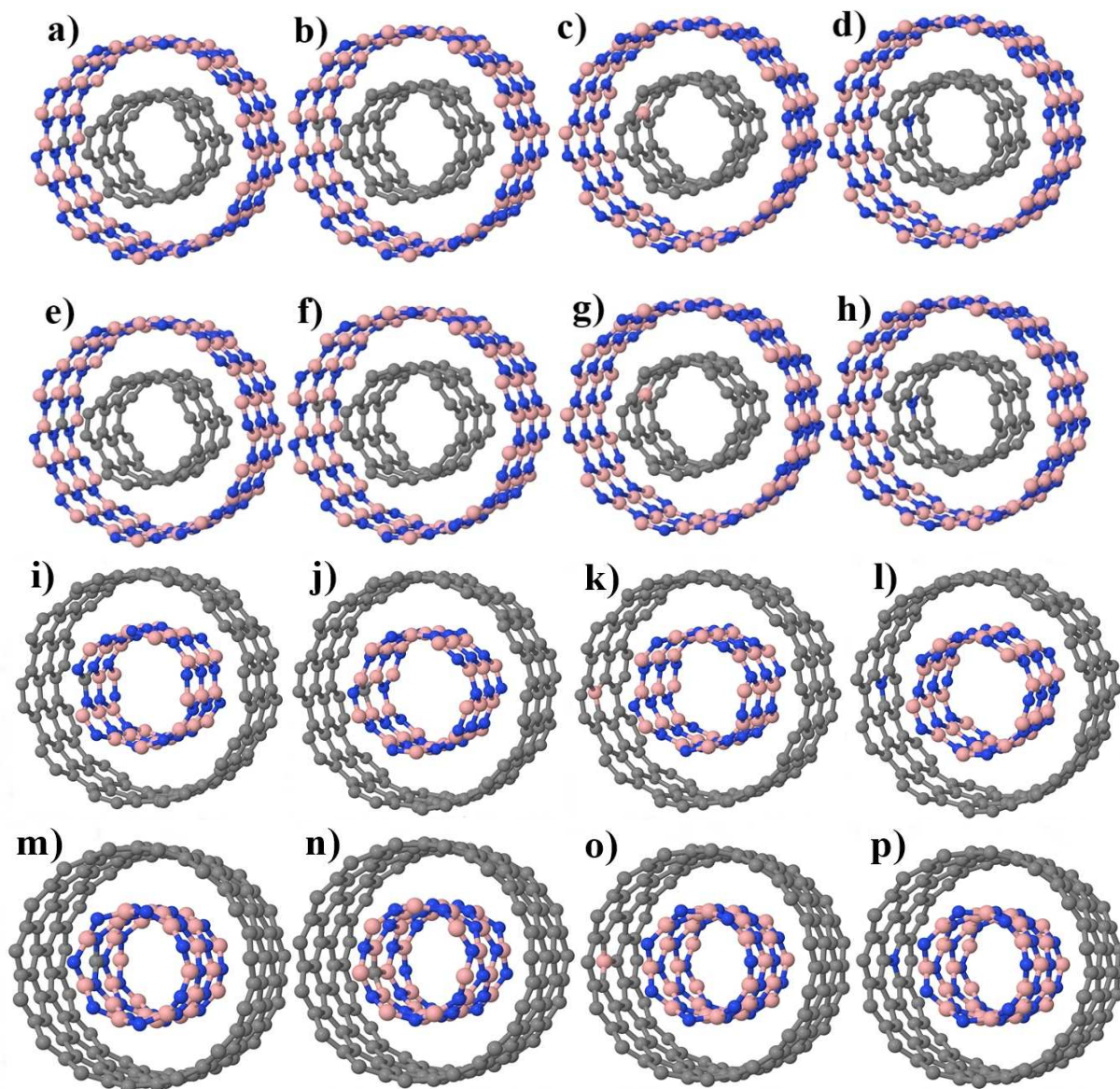


Figura 12 – Nanotubos Mistos de Paredes Duplas do tipo *armchair* e *zigzag* com impurezas de carbono, nitrogênio e boro investigados. a) BCNCA; b) BNCCA; c) BNCBA; d) BNCNA; e) BCNCZ; f) BNCCZ; g) BNCBZ; h) BNCNZ; i) CBCNA; j) CBNCA; k) CBBNA; l) CNBNA; m) CBCNZ; n) CBNCZ; o) CBBNZ; p) CNBNZ. Em azul, rosa e cinza temos a representação dos átomos de nitrogênio, boro e carbono respectivamente. Autoria própria. Fonte: Próprio autor, 2021.

nos nanotubos de carbono internos e externos. Este procedimento ocorreu em ambas as *chiralidades*, assim obtivemos dezesseis nanotubos com impurezas, Figura 12.

A partir do NMPD BNCA obtivemos quatro nanotubos com diferentes substituições de carbono, boro e nitrogênio. São estes BCNCA (carbono no lugar de boro no tubo externo)

(Figura 12a), BNCCA (carbono no lugar de nitrogênio no tubo externo) (Figura 12b), BNCBA (boro no lugar de carbono no tubo interno) (Figura 12c) e BNCNA (nitrogênio no lugar de carbono no tubo interno) (Figura 12d). O mesmo aconteceu para o NMPD BNCZ de modo que obtivemos BCNCZ (carbono no lugar de boro no tubo externo) (Figura 12e), BNCCZ (carbono no lugar de nitrogênio no tubo externo) (Figura 12f), BNCBZ (boro no lugar de carbono no tubo interno) (Figura 12g) e BNCNZ (nitrogênio no lugar de carbono no tubo interno) (Figura 12h).

No caso do NMPD CBNA temos os nanotubos CBCNA (carbono no lugar do boro no tubo interno) (Figura 12i), CBNCA (carbono no lugar de nitrogênio no tubo interno) (Figura 12j), CBBNA (boro no lugar de carbono no tubo externo) (Figura 12k) e CNBNA (nitrogênio no lugar de carbono no tubo externo) (Figura 12l). Para o NMPD CBNZ foram convergidos os nanotubos CBCNZ (carbono no lugar de boro no tubo interno) (Figura 12m), CBNCZ (carbono no lugar de nitrogênio no tubo interno) (Figura 12n), CBBNZ (boro no lugar de carbono no tubo externo) (Figura 12o) e CNBNZ (nitrogênio no lugar de carbono no tubo externo) (Figura 12p).

Em síntese, ao término da convergência das estruturas no Código SIESTA, obtivemos quatro nanotubos com átomos de carbono no lugar de átomos de boro e vice-versa, assim como quatro nanotubos com átomos de carbono substituídos por átomos de nitrogênio e vice-versa, o que resulta em oito nanoestruturas do tipo P e oito do tipo N.



## 4 Resultados e discussões

Neste capítulo faremos a discussão dos resultados da pesquisa, para tanto, dividiremos essa seção em dois momentos. No primeiro, além da estabilidade estrutural, traremos os resultados sobre a influência das impurezas de carbono, boro e nitrogênio na estrutura eletrônica dos nanotubos mistos, evidenciando ainda os cálculos de polarização de spin para os nanotubos com e sem a presença de impurezas. No segundo momento, faremos a discussão sobre os efeitos da aplicação do campo elétrico, paralelo e perpendicular ao eixo de simetria, nos NMPD com e sem a adição de impurezas.

### 4.1 Efeitos de impurezas em nanotubos mistos de carbono e h-BN

Após a confecção e convergência dos tubos no código SIESTA foi possível sistematizar algumas características das nanoestruturas investigadas, que são apresentadas na Tabela 1. Estes parâmetros serviram de referência para a análise realizada.

Tabela 1 – Da esquerda para direita: nomenclatura dos nanotubos de base; diâmetro dos nanotubos em Å; nomenclatura dos nanotubos com impurezas; número de átomos dos nanotubos; notação a partir do vetor *chiral*.  $D_I$  e  $D_E$  são o diâmetro do tubo interno e do externo respectivamente. Fonte: Próprio autor, 2021.

NMPD de base	Diâmetro (Å)	NMPD com Impurezas	Número de Átomos	Notação
BNCA	$D_I = 6, 8$ $D_E = 13, 7$	BCNCA	180	(4,4)@(9,9)
		BNCCA		
		BNCBA		
		BNCNA		
BNCZ	$D_I = 5, 7$ $D_E = 12, 1$	BCNCZ	176	(6,0)@(14,0)
		BNCCZ		
		BNCBZ		
		BNCNZ		
CBNA	$D_I = 7, 1$ $D_E = 13, 9$	CBCNA	180	(4,4)@(9,9)
		CBNCA		
		CBBNA		
		CNBNA		
CBNZ	$D_I = 5, 9$ $D_E = 12, 2$	CBCNZ	176	(6,0)@(14,0)
		CBNCZ		
		CBBNZ		
		CBNBZ		

Nesta pesquisa, os dados referentes aos nanotubos de base BNCA, BNCZ, CBNA e CBNZ foram utilizados como referência para análise das estruturas com impurezas. Na tabela 2 estão

compiladas suas respectivas energias de formação por átomo, obtidas por meio do Código SIESTA e tratadas a partir da equação 3.10.

Tabela 2 – Energia de formação por átomo dos NMPD de base e dos NMPD com impurezas. C, B e N são, nesta ordem, o número de átomos de carbono, boro e nitrogênio;  $E_{form}$  é a energia de formação, em elétrons-volt por átomo de cada estrutura. Fonte: Próprio autor, 2021.

Nanotubo	Espécies Atômicas			$E_{form}$ (eV/atom)
	C	B	N	
BNCA	60	60	60	0,07
BNCZ	56	60	60	0,06
CBNA	120	30	30	0,01
CBNZ	120	28	28	0,04
BCNCA	61	59	60	0,08
BNCCA	61	60	59	0,09
BNCBA	59	61	60	0,08
BNCNA	59	60	61	0,08
BCNCZ	57	59	60	0,06
BNCCZ	57	60	59	0,09
BNCBZ	55	61	60	0,08
BNCNZ	55	60	61	0,06
CBCNA	121	29	30	0,02
CBNCA	121	30	29	0,04
CBBNA	119	31	30	0,03
CNBNA	119	30	31	0,02
CBCNZ	121	27	28	0,04
CBNCZ	121	28	27	0,06
CBBNZ	119	29	28	0,06
CBNBZ	119	28	29	0,04

Com relação à energia de formação para os NMPD, Tabela 2, percebemos que estas estruturas apresentam valores próximos, o que implica dizer que a estabilidade delas são equivalentes. No entanto, observamos que os nanotubos de h-BN externos, BNCZ e BNCA, são ligeiramente menos estáveis que os encapsulamentos coaxiais com carbono externo e h-BN interno. Assim, avaliamos que independente da *chiralidade*, do diâmetro e consequentemente o número de átomos, nanoestruturas tubulares do tipo CBNZ e CBNA apresentaram maior estabilidade que BNCZ e BNCA. Tal resultado se alinha aos dados expressos na literatura e mostram-se relevantes quanto à observação da estabilidade estrutural via energia de formação por átomo (8, 11).

Para os NMPD com impurezas, obtivemos, a partir do mesmo processo, os valores referentes à energia de formação por átomo (Tabela 2). De modo geral, as energias de formação por átomo para estes nanotubos foram similares. No entanto, destacamos que os nanotubos que apresentavam carbono *armchair* externos, são ligeiramente mais estáveis que os demais, concordando com o que vem sendo abordado na literatura quanto a estabilidade deste tipo de nanotubo em comparação as demais *chiralidades* (62).

Percebemos que todas as estruturas com impureza, tanto *zigzag* quanto *armchair*, não sofreram grande diferenciação na energia de formação devido à adição de impurezas de carbono, boro ou nitrogênio, independente se apresentavam nanotubo de carbono ou h-BN interno ou externo. No entanto, em uma análise mais minuciosa, as estruturas com impureza mostraram-se menos estáveis que a estrutura de base, isso implica dizer que o átomo extrínseco perturba a rede, de tal modo que a estrutura de menor energia e, portanto, a mais estável tende a ser sempre à estrutura periódica original.

Em se tratando dos nanotubos mistos com substituição de nitrogênio por carbono (BNCCA, BNCCZ, CBNCA e CBNCZ), impurezas tipo P, destacamos que apresentaram uma estabilidade ligeiramente menor que os demais NMPD com impurezas. De modo contrário, a substituição de carbono por nitrogênio torna as estruturas levemente mais estáveis, impurezas tipo N. Assim, a presença de impurezas doadoras, nas quais existe a adição de um elétron na rede, que passam a ser portadores majoritários e as lacunas minoritários, possibilitou um acréscimo, mesmo que pequeno, na estabilidade dos NMPD (17).

Outro fato interessante a ser destacado é que dentre todas as estruturas investigadas, as mais instáveis são as que apresentam nanotubo de h-BN externo com dopagem do tipo P (BNCCA e BNCCZ), conforme mostrado na Tabela 2, independente da *chiralidade*. Isso evidencia que, nesse tipo de nanotubo, os buracos introduzidos conferem maior instabilidade à rede que os elétrons (65).

#### 4.1.1 Estrutura eletrônica e densidade de estados

Ao observarmos a estrutura eletrônica de bandas e a densidade de estados dos nanotubos sem a aplicação de campo elétrico, como mostrado na Figura 13, percebemos que os nanotubos mistos com h-BN fora e carbono dentro apresentaram assinaturas eletrônicas análogas. Independente do arranjo coaxial, da *chiralidade* ou do número de átomos, nesta configuração BNCZ e BNCA apresentam comportamento metálico, observado pelo *gap* nulo entre bandas de valência e condução no nível de Fermi (8). Ademais, pela densidade projetada de estados (PDOS) percebemos que os átomos que mais colaboram para a presença de estados eletrônicos na região do nível de Fermi, em BNCZ e BNCA, são os átomos de carbono, em contrapartida os átomos de nitrogênio e boro mostram assinatura eletrônica mais expressiva na banda de condução e de valência, respectivamente. Desta forma, evidenciamos que a presença do nanotubo de carbono foi preponderante na caracterização desses nanotubos como metálicos.

Na configuração CBNZ, observamos um pequeno *gap* de energia, da ordem de 0, 6eV, dada pela aproximação dos estados de condução e valência ao nível de Fermi, fato que infere um comportamento semicondutor a este nanotubo. Já para o CBNA o comportamento eletrônico observado sugere padrão característico de um material condutor, por não apresentar região de *gap* entre as bandas (11). Uma análise interessante para esses dois nanotubos é que a característica isolante dos nanotubos de h-BN internos é atenuada pela presença dos nanotubos de carbono externos, além disso, esses tubos tendem a seguir o comportamento eletrônico do tubo

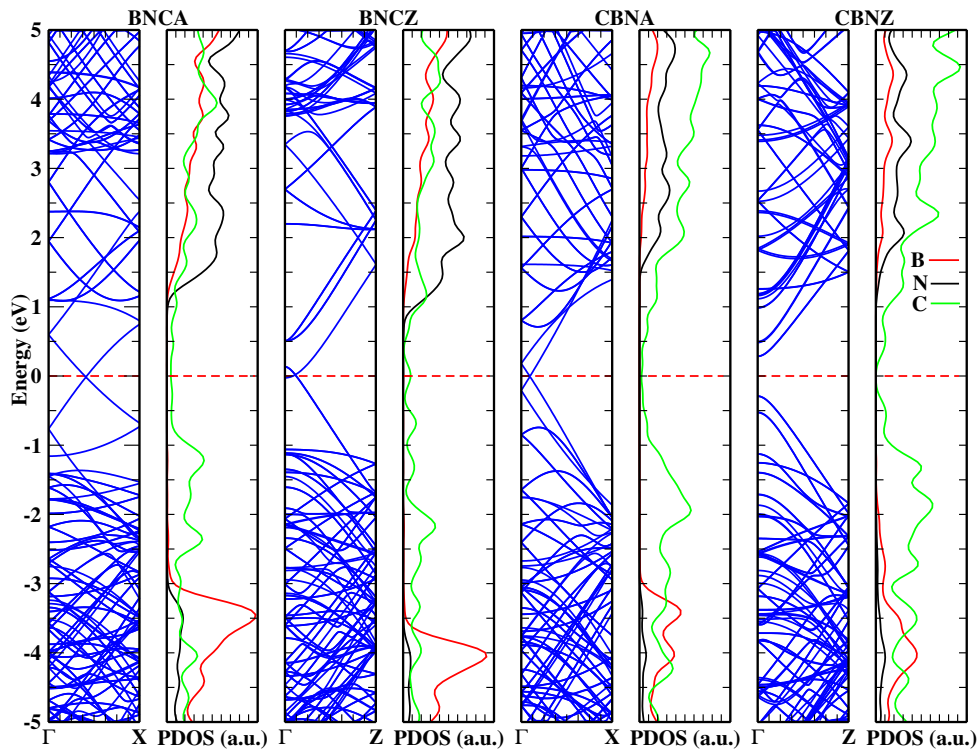


Figura 13 – Cálculo da Estrutura Eletrônica de Bandas e da Densidade de Estados dos NMPD. Da esquerda para direita nanotubos BNCA, BNCZ, CBNA e CBNZ. A linha tracejada em vermelho indica o nível de Fermi. As curvas verdes, pretas e vermelhas são as contribuições dos átomos de carbono, nitrogênio e boro, respectivamente, para a densidade de estados. Fonte: Próprio autor, 2021.

de carbono externo, sendo o de carbono *zigzag* (14,0) semicondutor e os nanotubos *armchair* de carbono todos com características metálicas (28).

A partir da estrutura eletrônica de bandas da Figura 14 podemos perceber uma variação na configuração eletrônica dos nanotubos quando comparamos a estrutura de base e os nanotubos com impurezas. Como havíamos esperado, surgem os estados no nível de Fermi devido à substituição atômica. Os nanotubos, BCNCA e BNCNA apresentaram um aumento na concentração de estados na banda de condução, assim como BNCCA e BNCBA exibiram adição de estados na banda de valência (63).

Ainda na Figura 14, temos a estrutura eletrônica de bandas para os nanotubos com impurezas de carbono, boro e nitrogênio configurados a partir do nanotubo de base BNCZ. Percebemos um padrão muito similar ao observado para o nanotubo de base BNCZ, condutor. Os nanotubos BNCNZ e BCNCZ apresentaram variação na concentração de estados próximos a banda de condução, evidenciando a presença de impureza do tipo N. Os nanotubos BNCCZ e BNCBZ também apresentaram aumento na concentração de estados próximos à banda de valência, o que caracteriza a impureza tipo P presente na estrutura (63).

Em termos gerais, quando analisamos as densidades projetadas de estados (PDOS) dos nanotubos BNCA e BNCZ, com e sem a presença de impurezas, continuamos percebendo que as influências eletrônicas mais evidentes na região do nível de Fermi são as dos átomos de carbono,

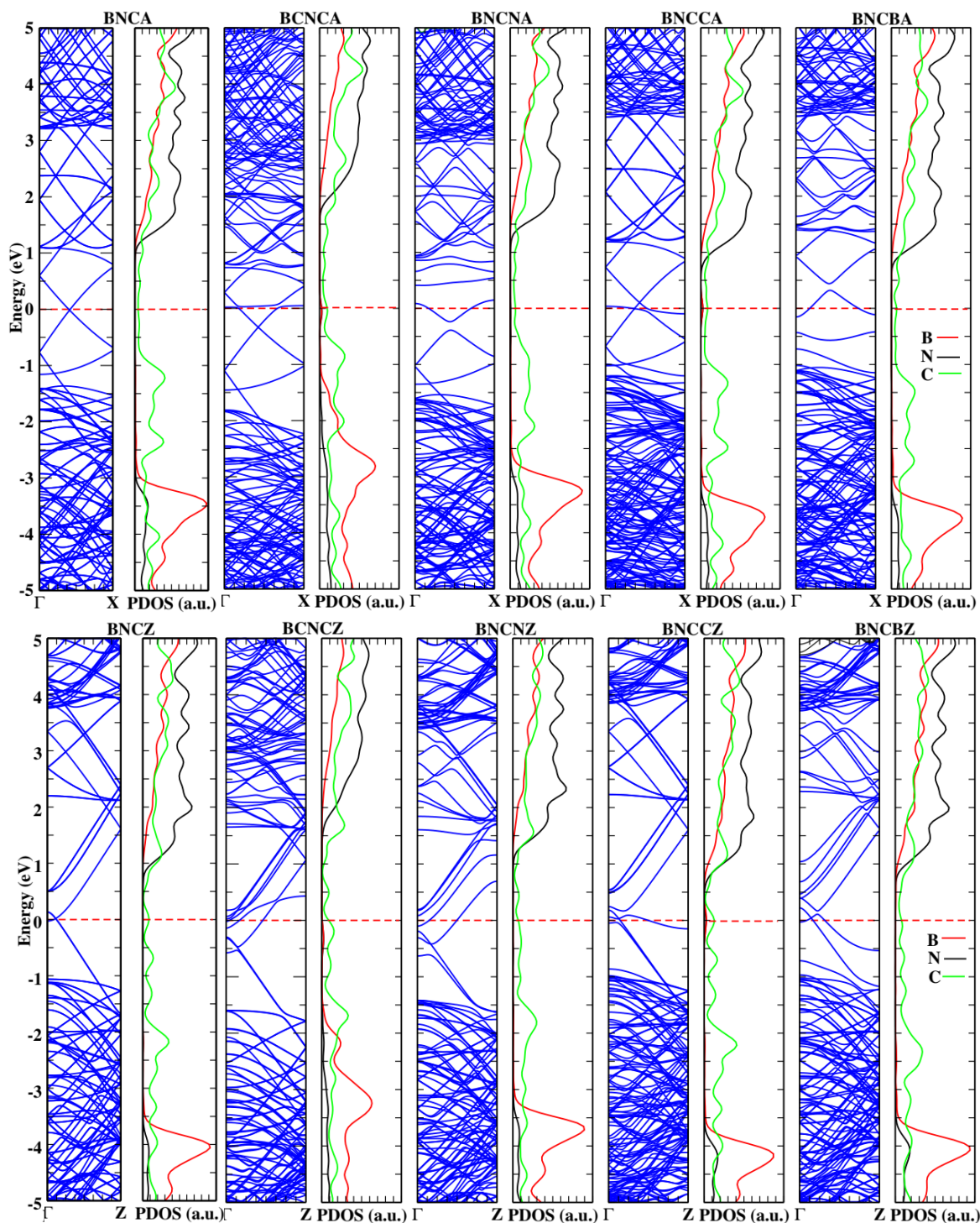


Figura 14 – Cálculo da Estrutura eletrônica de Bandas e da Densidade de Estados dos NMPD com impurezas de carbono, boro e nitrogênio formados a partir dos nanotubos de base BNCA e BNCZ. As linhas tracejadas em vermelho indicam o nível de Fermi. As curvas verdes, pretas e vermelhas são as contribuições dos átomos de carbono, nitrogênio e boro, respectivamente, para a densidade de estados. Fonte: Próprio autor, 2021.

enquanto que boro e nitrogênio se destacam nas bandas de valência e condução, nesta ordem. Este dado em particular, além de concordar com a literatura (17, 63), mostra que as impurezas substitucionais, apesar de modificar sensivelmente a concentração de estados eletrônicos, não

ocasionaram mudanças mais expressivas na estrutura eletrônica.

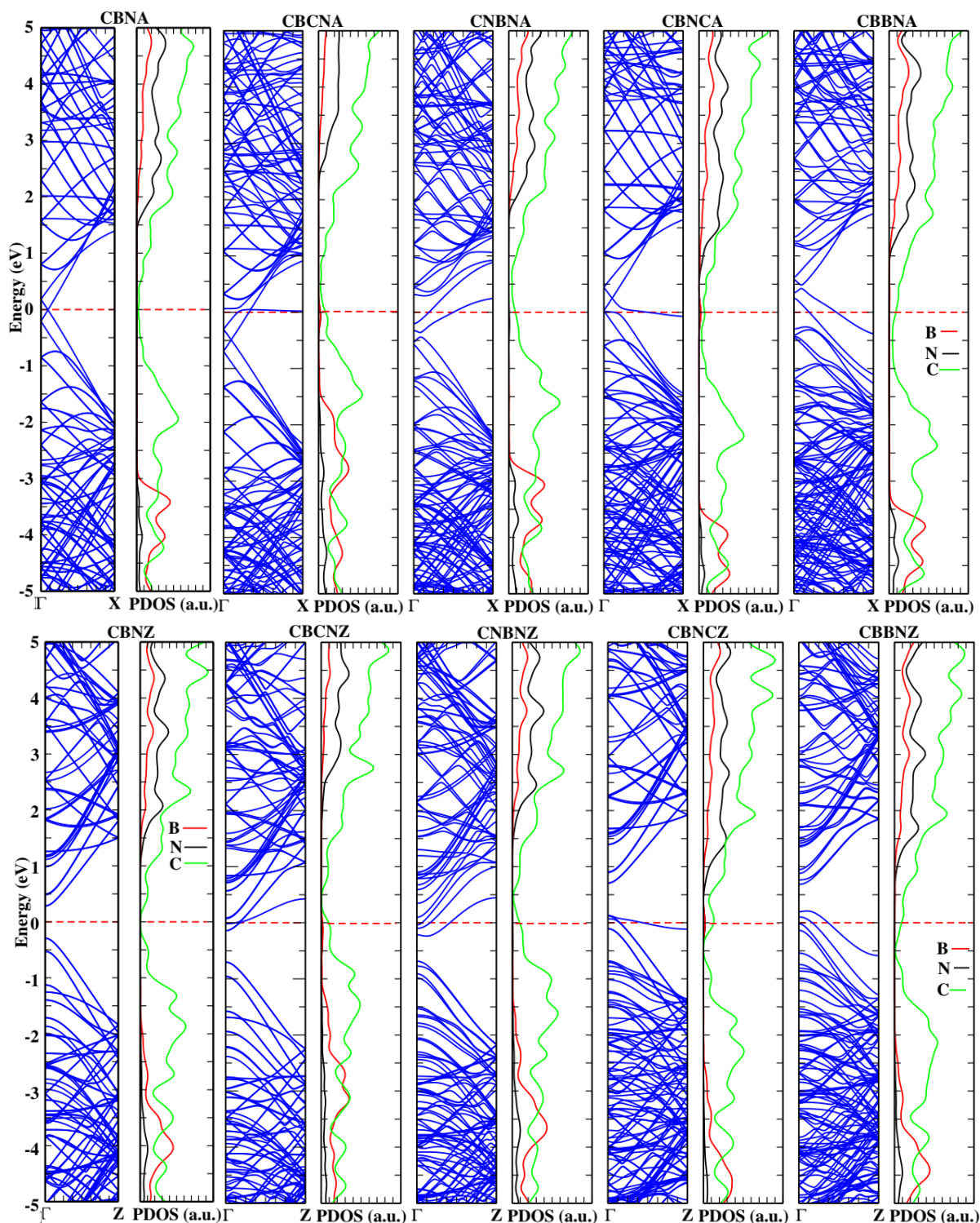


Figura 15 – Cálculo da Estrutura eletrônica de Bandas e da Densidade de Estados dos NMPD com impurezas de carbono, boro e nitrogênio formados a partir dos nanotubos de base CBNA e CBNZ. As linhas tracejadas em vermelho indicam o nível de Fermi. As curvas verdes, pretas e vermelhas são as contribuições dos átomos de carbono, nitrogênio e boro, respectivamente, para a densidade de estados. Fonte: Próprio autor, 2021.



Na estrutura eletrônica de bandas para os nanotubos com impurezas derivados do NMPD CBNA (Figura 15), percebemos que também surgiram estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi. Estes estados tem aumento significativo próximo à banda de condução nos nanotubos CBCNA e CNBNA, devido à presença de impurezas tipo N, provocados pela substituição de um átomo de boro por um de carbono, assim como, pela substituição de um átomo de carbono por um átomo de nitrogênio, respectivamente.

Para os nanotubos CBNCA e CBBNA, observamos um padrão comum à presença de impurezas tipo P, o aparecimento de estados próximos à banda de valência (63). Todavia, os nanotubos derivados do CBNA não apresentaram modificações quanto às propriedades eletrônicas, permanecendo condutores.

A partir da comparação da estrutura eletrônica de bandas da Figura 15 dos nanotubos com impurezas, com a estrutura eletrônica de bandas do respectivo nanotubo de base, foi possível perceber que todos os nanotubos confirmaram nossa hipótese, levantada com base na literatura, ou seja, ocorreu o aumento na concentração de estados nas camadas de valência nos nanotubos CBNCZ e CBBNZ, assim como o surgimento de estados eletrônicos próximos a bandas de condução dos nanotubos CBCNZ e CNBNZ (51, 63). Contudo, a propriedade eletrônica, semicondutora do CBNZ, sofreu alterações após a adição de impurezas, passando a um comportamento metálico evidenciado nas estruturas eletrônicas de banda da Figura 15. Esse resultado em particular revela como o controle da região de *gap* pode ser realizado a partir da adição de impurezas no material.

Especialmente para o nanotubo CBNZ, que após a adição de impurezas passa de um comportamento semicondutor para metálico, devido ao surgimento de estados que cruzam o nível de Fermi, conforme mostrado na Figura 15. Na literatura a adição de átomos de carbono em redes de h-BN já possui evidências de que contribuem para a redução da região de *gap* (17, 58), todavia, neste caso de nanotubo misto de carbono externo e h-BN interno do tipo *zigzag*, todas as impurezas investigadas mostraram-se possíveis de modificar o comportamento eletrônico do nanomaterial.

Quanto à PDOS dos nanotubos CBNZ e CBNA, com e sem impurezas, percebemos a influência do átomo de carbono tanto na banda de valência e de condução, como também na região do nível de Fermi, isso se justifica pelo número maior de átomos de carbono presentes nos nanotubos, em comparação aos de boro e nitrogênio. O mesmo efeito pode ser associado as densidades projetadas de estados dos nanotubos BNCA e BNCZ, com e sem impurezas, nos quais a presença do boro e do nitrogênio foram mais perceptíveis nas bandas de valência e condução, respectivamente. Porém, em todos os nanotubos investigados, o elemento preponderante na condutividade eletrônica foi o carbono, devido principalmente a sua contribuição eletrônica associada ao orbital  $p_z$ , perpendicular a rede, favorecendo a condutividade (17, 40).

### 4.1.2 Polarização de Spin

Outro parâmetro investigado nesta pesquisa foi a polarização de spin, que consiste basicamente em analisar o desequilíbrio entre a quantidade de cargas de spin *up* e *down* presentes nos nanotubos. A diferença entre as quantidades de cargas de spin são evidenciadas nos gráficos em vermelho das Figuras 16 e 17.

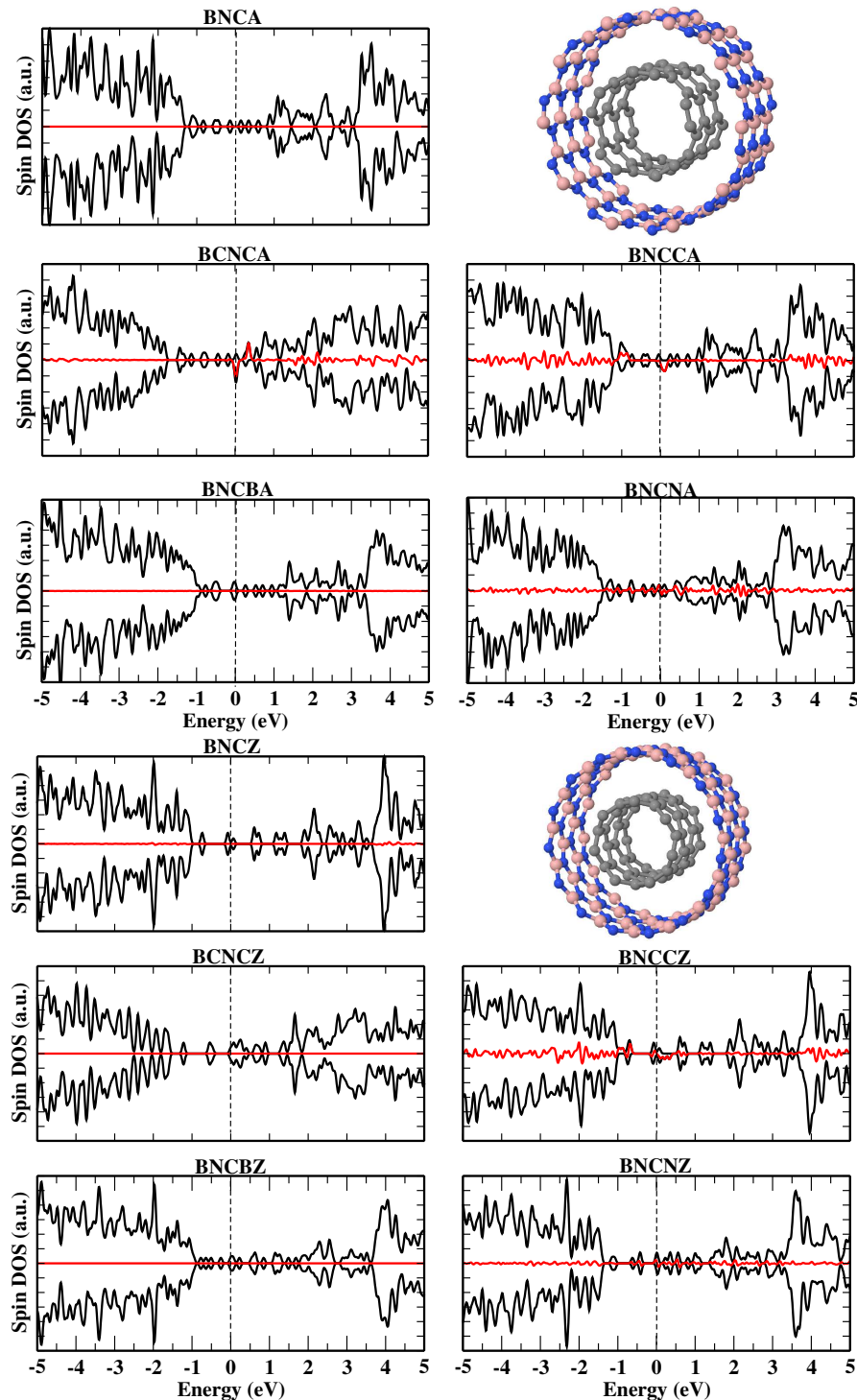


Figura 16 – Gráficos da polarização de spin para os nanotubos de base BNCA e BNCZ e seus derivados com impurezas: BCNCA, BNCCA, BNCBA, BNCNA; BCNCZ, BNCCZ, BNCBZ, BNCNZ. A linha tracejada em preto indica o nível de Fermi dos nanotubos. Fonte: Próprio autor, 2021.



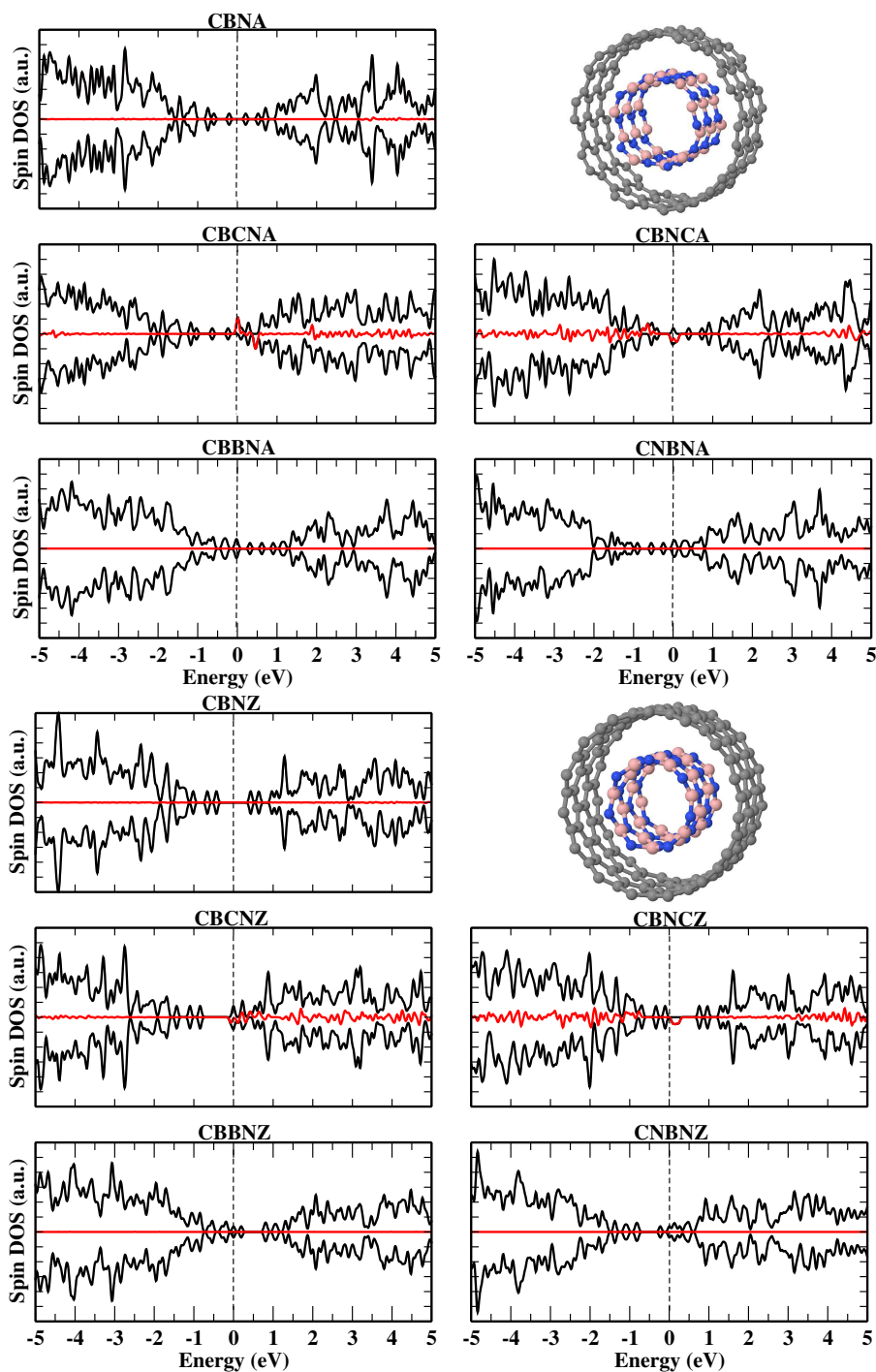


Figura 17 – Gráficos da polarização de spin para os nanotubos de base CBNA e CBNZ e seus derivados com impurezas: CBCNA, CBNCA, CBBNA, CNBNA; CBCNZ, CBNCZ, CBBNZ, CNBNZ. A linha tracejada em preto indica o nível de Fermi dos nanotubos. Fonte: Próprio autor, 2021.

Nos gráficos da polarização de spin para todas as estruturas de base (BNCA, BNCZ, CBNA e CBNZ) foi possível perceber que a assimetria entre as cargas de spin *up* e *down* é nula, nestes casos os elétrons presentes na estrutura dos nanotubos minimizaram a energia do sistema até provocar esse efeito, desta forma, podemos inferir que a estabilidade desses nanomateriais é mais uma vez afirmada.

Quanto aos gráficos da polarização de spin para os nanotubos com impurezas derivados de

BNCA e BNCZ, mostradas na Figura 16, observamos que as impurezas substitucionais de nitrogênio por carbono em BNCCA e BNCCZ e de carbono por nitrogênio em BNCNA e BNCNZ apresentaram polarização de spin não nula, sendo mais expressiva no primeiro caso em que observamos uma magnetização igual a  $1\mu_B$ . Nesses nanotubos, a inserção de impurezas tanto aceitadoras, buracos, quanto doadoras, elétrons, provocaram assimetria nas concentrações de spin *up* e *down*. Além disso, destacamos que ao substituímos um átomo de carbono por um de nitrogênio estamos inserindo um elétron na rede, impureza do tipo N, o que proporciona a assimetria observada, no caso contrário, a disparidade agora é referente à impureza do tipo P, na qual um elétron a menos favoreceu a polarização observada (17, 40). Vale salientar que nanoestruturas que apresentam polarização de spin não nula são objetos de interesse na investigações em spintrônica (64).

No caso do nanotubo BCNCA, com impureza de carbono substituindo um átomo de boro, ainda na Figura 16, percebemos também uma polarização não nula, da ordem  $0,3\mu_B$ . Neste caso, quando realizamos a referida substituição passamos a ter um átomo de carbono ligado a três átomos de nitrogênio, como o primeiro realiza quatro ligações e o segundo apenas três, teremos um elétron a mais na rede, impureza do tipo N, que provoca a assimetria. Interessante observar que no caso em quem temos a mesma substituição mas em um nanotubo misto *zigzag*, como é o caso do BCNCZ, o mesmo fenômeno não é observado, induzindo que a *chiralidade* da rede, neste caso, pode influenciar na polarização de spin (65).

Para as polarizações de spin dos nanotubos com impurezas derivados de CBNA e CBNZ, apresentadas na Figura 17, observamos um padrão mais estabelecido do que nos nanotubos com h-BN externo e carbono interno. Nestes gráficos, foi possível perceber que as impurezas substitucionais de boro e nitrogênio por carbono, tanto para os nanotubos *armchair* CBCNA e CBNCA, quanto *zigzag* CBCNZ e CBNCZ, apresentaram polarização de spin não nula. A assimetria em destaque deve-se basicamente pela presença do átomo de carbono na rede do nanotubo de h-BN, independente se este caracteriza uma impureza aceitadora ou doadora, assim, a substituição do carbono, em ambos os casos, induz magnetização no sistema com impureza (65). No entanto, a polarização de spin é mais expressiva nas impurezas do tipo P.

## 4.2 Efeitos do campo elétrico em nanotubos mistos de carbono e h-BN

Nesta seção iremos apresentar os resultados referentes à aplicação do campo elétrico em todos os vinte nanotubos investigados, com e sem a presença das impurezas. Como já mencionado, nós consideramos a aplicação em duas direções diferentes, paralelo e perpendicular ao eixo de simetria dos nanotubos, como esquematizado na Figura 10. Nosso intuito principal com essa análise é observar a influência do campo elétrico externo na estrutura eletrônica de bandas desses nanomateriais, especialmente na região do nível de Fermi, avaliando possíveis mudanças no comportamento eletrônico.

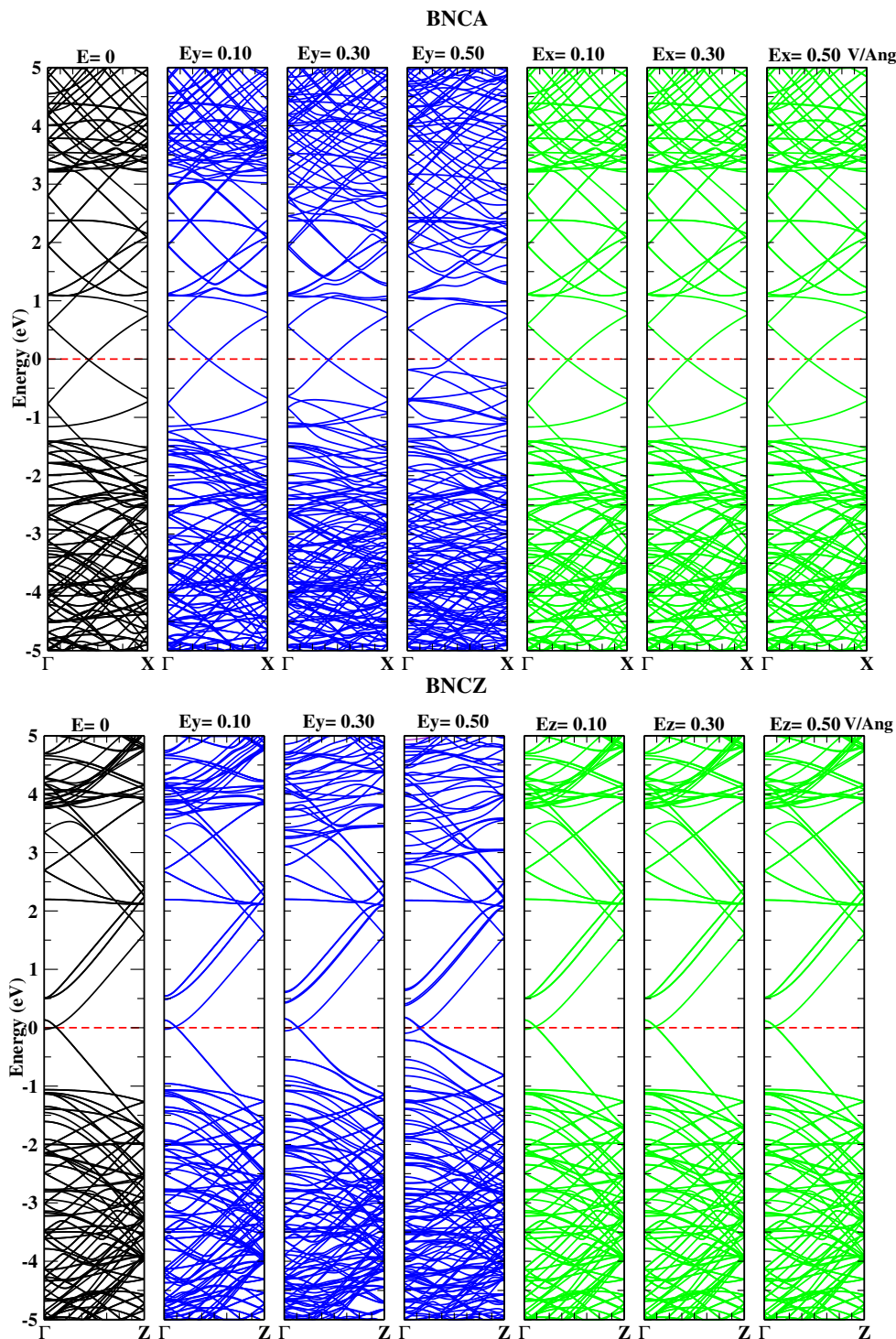


Figura 18 – Cálculo da Estrutura Eletrônica de Bandas dos nanotubos BNCA e BNCZ, com a aplicação do campo elétrico de 0,10 V/Å; 0,30 V/Å e 0,50 V/Å, na direção perpendicular e paralela ao eixo de simetria, em azul e verde, respectivamente. Fonte: Próprio autor, 2021.

Para a estrutura eletrônica de bandas do nanotubo BNCA, Figura 18, observamos que a medida em que aumentávamos gradualmente o campo elétrico perpendicular ao eixo de simetria, gráficos em azul, foram surgindo novos estados eletrônicos tanto na banda de condução quanto na banda de valência. Além disso, para o caso dos mesmos valores de campo elétrico apli-

cados paralelamente ao eixo de simetria, gráficos em verde, não houve alterações na estrutura eletrônica de bandas do material. Isso nos leva a inferir que a interação do campo elétrico com o momento de dipolo elétrico do material acontece mais fortemente na direção perpendicular ao eixo de simetria do tubo, uma vez que esses nanotubos são infinitos.

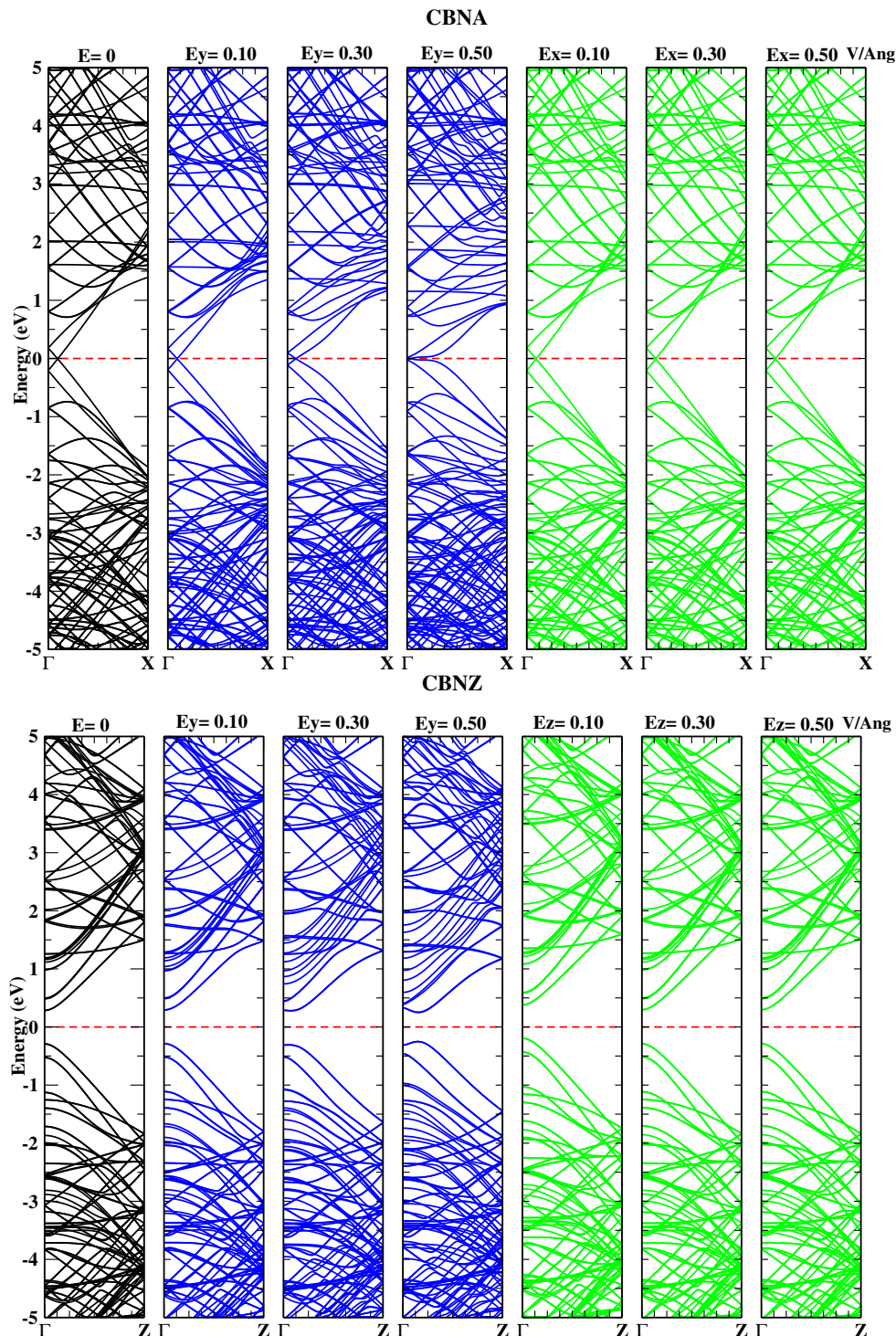


Figura 19 – Cálculo da Estrutura Eletrônica de Bandas dos nanotubos CBNA e CBNZ, com a aplicação do campo elétrico de 0,10 V/Å; 0,30 V/Å e 0,50 V/Å, na direção perpendicular e paralela ao eixo de simetria, em azul e verde, respectivamente. Fonte: Próprio autor, 2021.

Quando observamos a estrutura eletrônica de bandas do BNCZ, Figura 18, observamos um comportamento muito parecido do caso *armchair*, quando aumentamos os valores do campo elétrico. Desta forma, podemos destacar que, independente da *chiralidade*, nanotubos mistos de h-BN externo e carbono interno vão apresentar interações entre momento de dipolo elétrico e campo elétrico similares, mesmo apresentando número de átomos e diâmetro externos e internos diferentes. Outro ponto a ser destacado é que mesmo os nanotubos de h-BN sendo isolantes, independente da *chiralidade*, do diâmetro do tubo, número de átomos e paredes (66), quando associados de forma mista a nanotubos de carbono, seu comportamento eletrônico é alterado.

No caso da estrutura eletrônica de bandas do CBNA, Figura 19, foi possível perceber novamente que a interação com o campo elétrico acontece quando este é aplicado de modo perpendicular ao eixo de simetria do tubo, isto fica mais evidente quando observamos o gráfico do campo elétrico  $0 \text{ V/Å}$  e  $0,50 \text{ V/Å}$  nas proximidades do nível de Fermi, ao mostrar um achatamento nos cones de Dirac, característico dos nanotubos de carbono *armchair* (67). Vale destacar ainda que nanotubos de carbono com *chiralidade armchair* são sempre metálicos (28) e a presença do nanotubo de h-BN interno não modificou a assinatura eletrônica do tubo misto.

Para a estrutura eletrônica do nanotubo CBNZ, Figura 19, observamos uma diminuição na *gap* de energia quando aumentamos os valores do campo elétrico, de  $0,6 \text{ eV}$ , gráfico em preto sem a presença de campo elétrico, para  $0,4 \text{ eV}$ , quando aplicamos um campo elétrico perpendicular ao eixo de simetria de  $0,50 \text{ V/Å}$ . No entanto, não percebemos alteração na estrutura eletrônica quando aplicamos o campo elétrico na direção paralela ao eixo de simetria do tubo, gráficos em verde na Figura 19. Outro dado importante a ser ressaltado é que, segundo Dresselhaus e Avouris (2001) (28), nanotubos de carbono zigzag com coeficientes (14,0) são semicondutores, como evidenciado em nossas análises, e assim como no caso CBNA em que o nanotubo de h-BN não alterava a assinatura eletrônica do tubo externo, aqui percebemos o mesmo comportamento.

Nesta perspectiva, para os nanotubos mistos de paredes duplas CBNZ e CBNA a característica isolante dos nanotubos de h-BN é atenuada pela presença dos nanotubos de carbono, além disso, esses tendem a seguir o comportamento eletrônico do tubo de carbono externo.

Quanto ao nanotubo CBNZ, especificamente, podemos vislumbrar, pela estrutura eletrônica de banda da Figura 19, que existe uma tendência promissora de que pelo aumento da intensidade do campo elétrico externo, perpendicular ao eixo de simetria, consigamos reduzir a banda de *gap* de tal modo que este nanotubo passe a ser metálico. Nesse sentido, o CBNZ é um forte candidato, dentre os nanotubos investigados, para ser utilizado no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos (14, 33). Esta afirmação incorre, ao passo em que, o controle do *gap* desse tipo de nanomaterial é um dos fatores preponderantes para essa aplicação.

A seguir, serão apresentados os gráficos para a estrutura eletrônica de bandas dos nanotubos com impurezas, submetidos aos mesmos valores de aplicação do campo elétrico externo dos nanotubos de base. Eles foram agrupados de modo que os dois primeiros gráficos de cada conjunto correspondem às impurezas tipo N e os dois últimos às impurezas do tipo P.



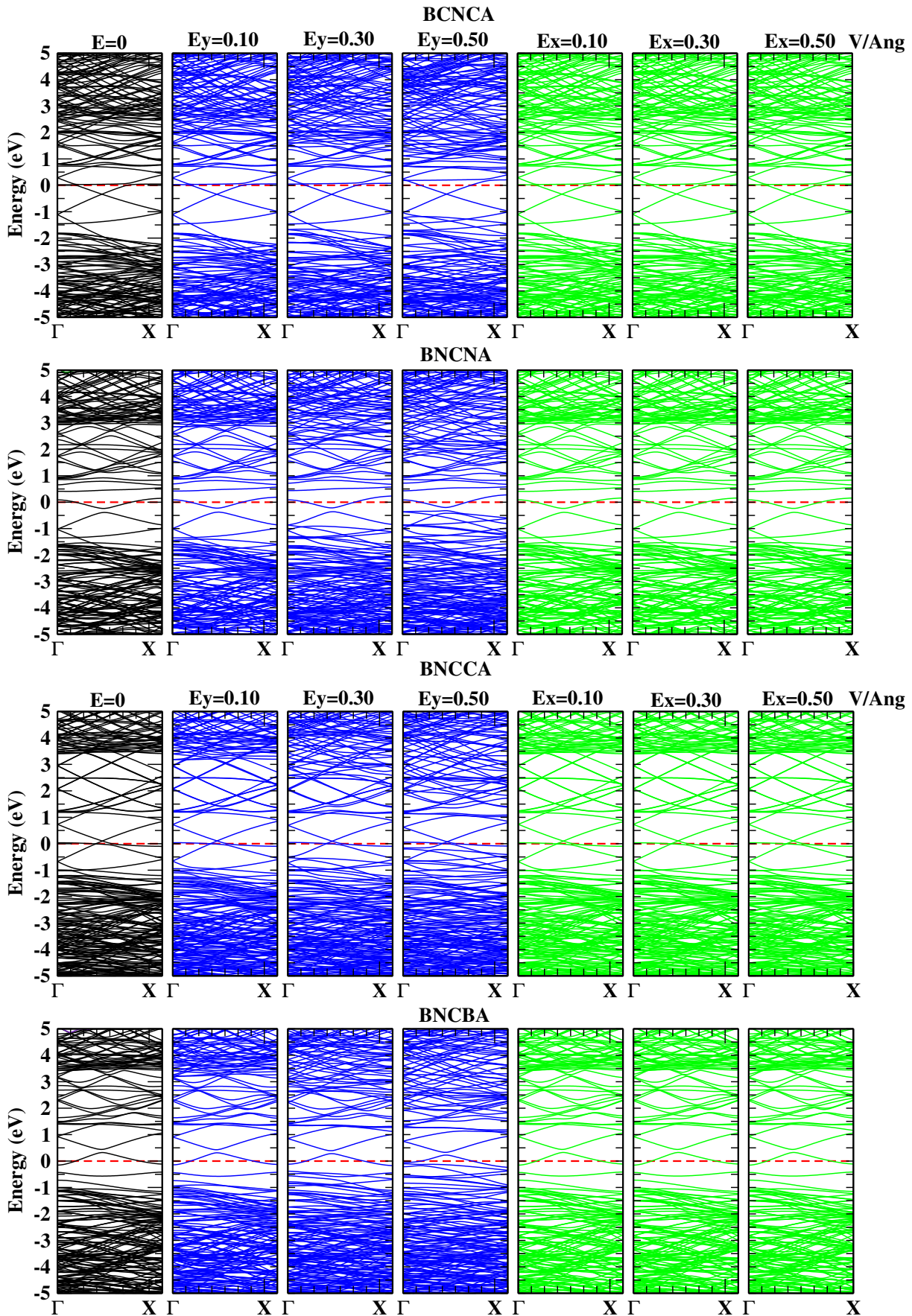


Figura 20 – Cálculo da Estrutura Eletrônica de Bandas dos nanotubos com impurezas derivados do BNCA, com a aplicação do campo elétrico de 0,10 V/Å; 0,30 V/Å e 0,50 V/Å, na direção perpendicular e paralela ao eixo de simetria, em azul e verde, respectivamente. Fonte: Próprio autor, 2021.

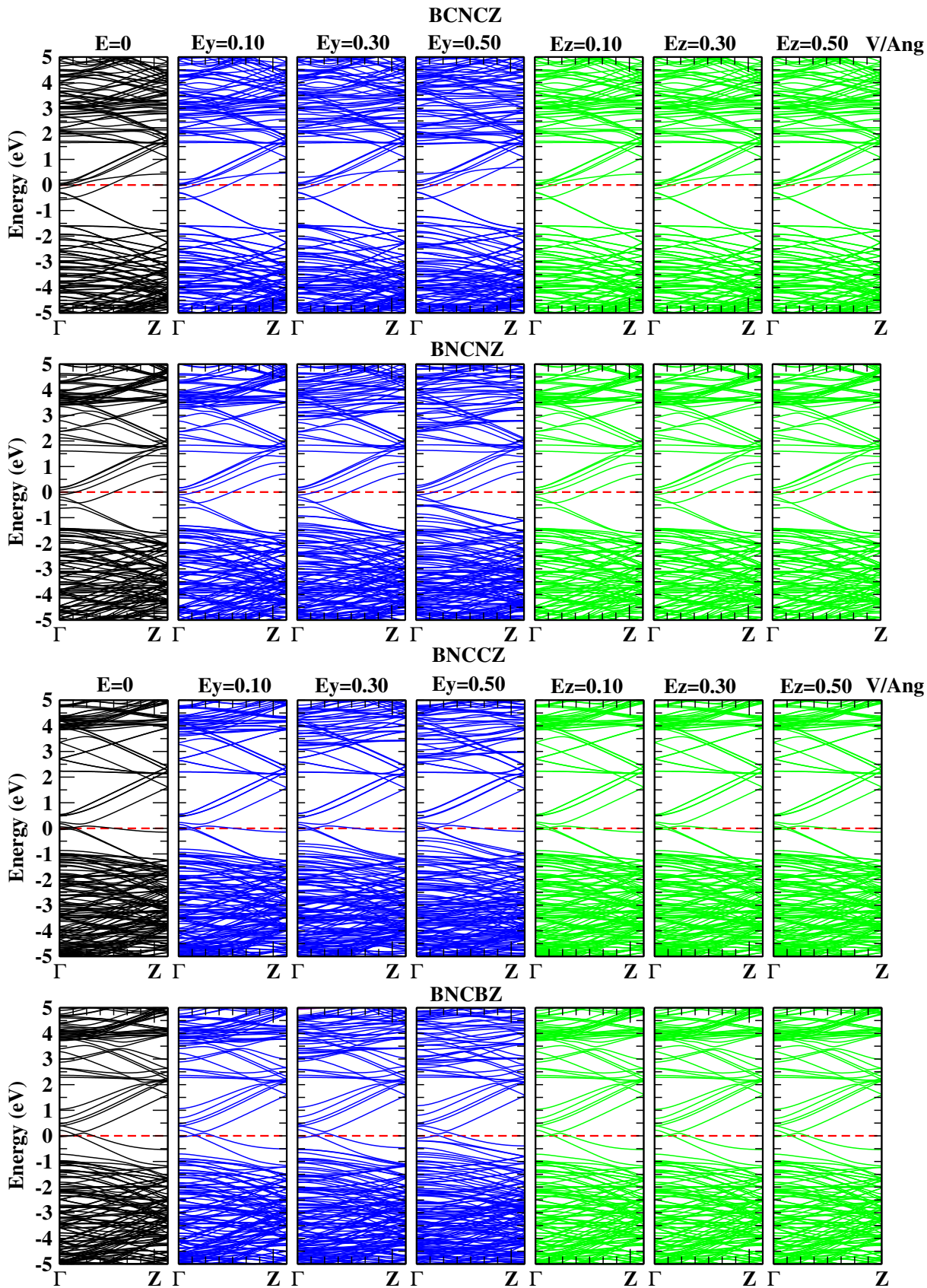


Figura 21 – Cálculo da Estrutura Eletrônica de Bandas dos nanotubos com impurezas derivados do BNCZ, com a aplicação do campo elétrico de 0,10 V/Å; 0,30 V/Å e 0,50 V/Å, na direção perpendicular e paralela ao eixo de simetria, em azul e verde, respectivamente. Fonte: Próprio autor, 2021.



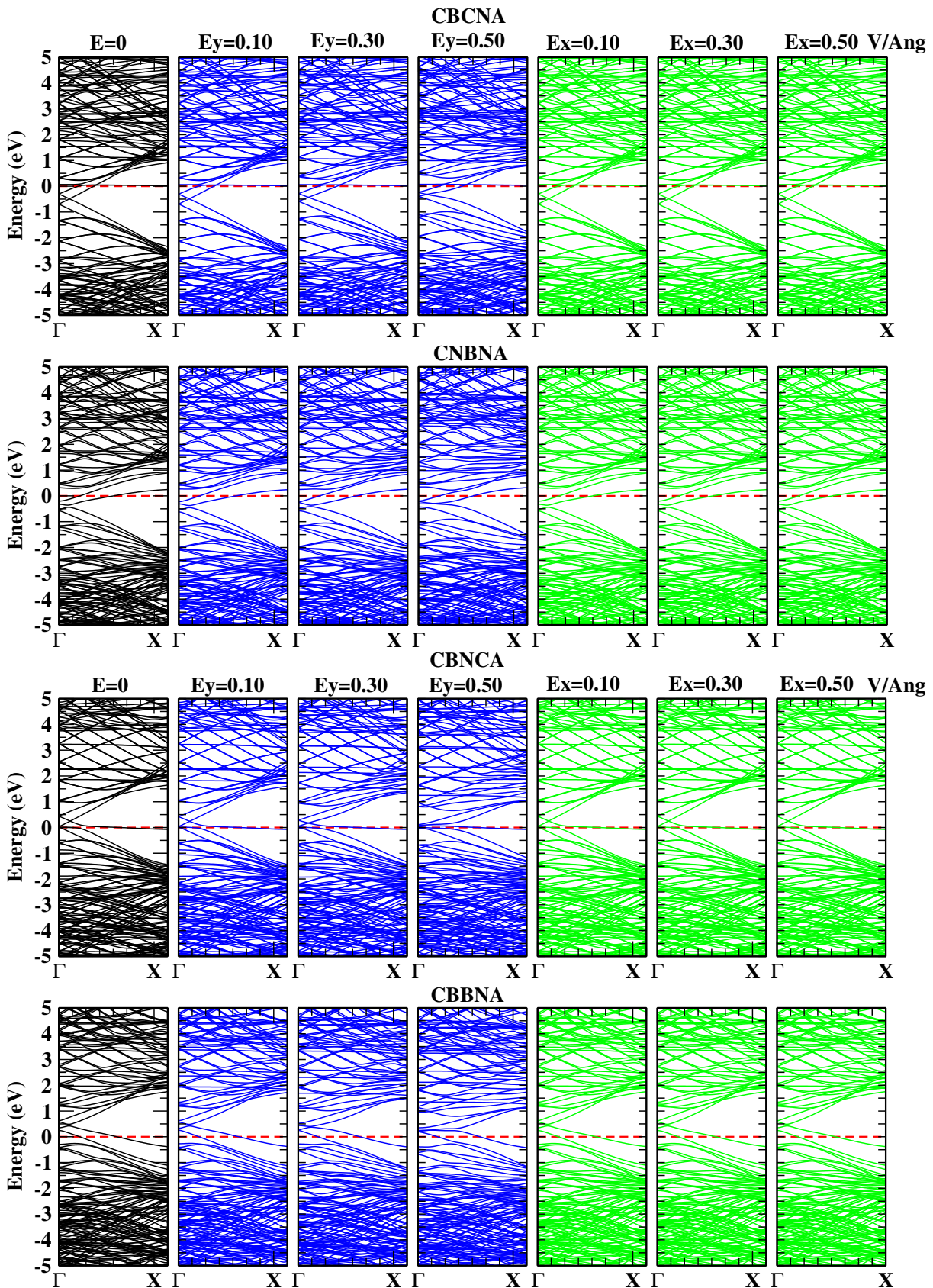


Figura 22 – Cálculo da Estrutura Eletrônica de Bandas dos nanotubos com impurezas derivados do CBNA, com a aplicação do campo elétrico de 0,10 V/Å; 0,30 V/Å e 0,50 V/Å, na direção perpendicular e paralela ao eixo de simetria, em azul e verde, respectivamente. Fonte: Próprio autor, 2021.



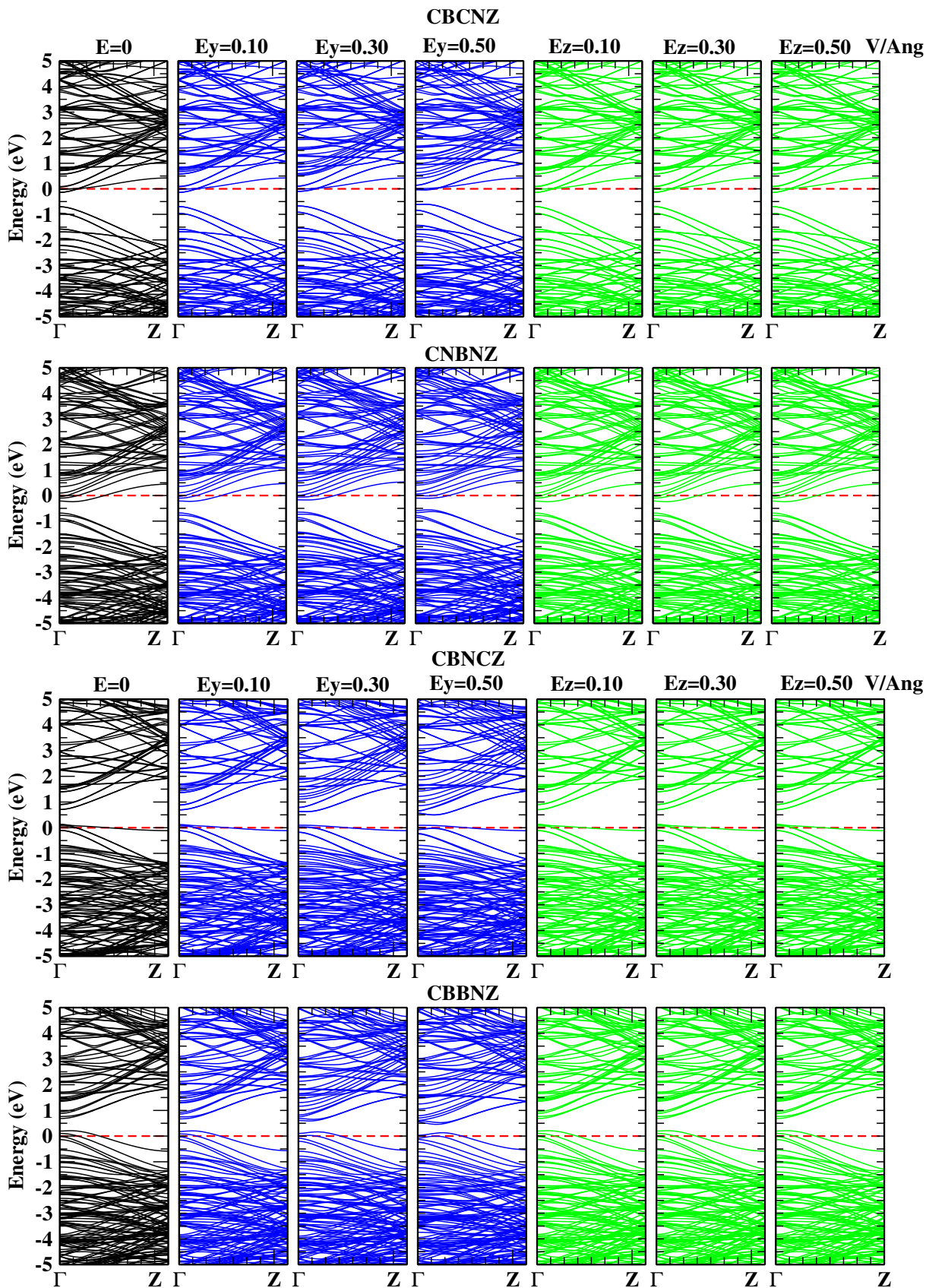


Figura 23 – Cálculo da Estrutura Eletrônica de Bandas dos nanotubos com impurezas derivados do CBNZ, com a aplicação do campo elétrico de 0,10 V/Å; 0,30 V/Å e 0,50 V/Å, na direção perpendicular e paralela ao eixo de simetria, em azul e verde, respectivamente. Fonte: Próprio autor, 2021.

No que se refere aos gráficos da estrutura eletrônica de bandas dos nanotubos com impurezas submetidos ao campo elétrico externo, Figuras (20, 21, 22 e 23), percebemos um padrão de interação semelhante ao observado nos nanotubos de base. No entanto, o que temos em destaque nestes nanotubos é que, além da influência externa do campo elétrico, adicionamos as impurezas aceitadoras e doadoras, que por si só já acrescentaram estados na estrutura eletrônica.

Para os nanotubos com impurezas derivados de BNCA e BNCZ, Figuras (20 e 21), observamos, além dos estados já existentes devido a presença das impurezas, novos estados eletrônicos acrescidos tanto na banda de valência quanto na banda de condução. Além disso, avaliamos que a medida em que aumentávamos o valor do campo elétrico externo, perpendicular ao eixo de simetria, existiu o deslocamento de algumas linhas do espectro na região do nível de Fermi, compreendendo que existiu uma interação mais efetiva entre o campo elétrico e os estados acrescidos pelas impurezas, principalmente quando observamos as dopagens tipo N (elétrons).

Vale destacar ainda, que o desdobramento das linhas espectrais apresentados nas estruturas eletrônicas de bandas dos nanomateriais investigados, quando submetido a um campo elétrico externo, é resultado do efeito Stark, que é semelhante ao efeito Zeeman para o campo magnético (46). Este efeito, além de contribuir para o aumento na concentração de estados na região de *gap* do material, favorece as explicações necessárias para justificar a passagem de um material de um estado semicondutor para metálico durante o período em que se aplica o campo elétrico externo (46, 51).

No caso dos nanotubos com impurezas derivados de CBNA e CBNZ submetidos ao campo elétrico externo, esquematizados nas Figuras (22 e 23), foi possível perceber que a *chiralidade zigzag* aponta maior preferência quanto à influência do campo elétrico externo, tanto para as impurezas aceitadoras, buracos, quanto para as impurezas doadoras, elétrons. Já havíamos destacado a pertinência do nanotubo CBNZ quando submetido ao campo elétrico externo, aqui ela é mais uma vez ressaltada. Consideramos ainda que os nanotubos que apresentaram polarização de spin não nula (CBCNA, CBNCA, CBCNZ e CBNCZ) foram sensivelmente mais afetados pelo campo elétrico, perpendicular, externo.

Mais uma vez, nos casos em que temos os nanotubos com impurezas, a influência do campo elétrico aplicado paralelamente ao eixo de simetria não foi observada. Para mais, destacamos que a adição de impurezas substitucionais de boro, carbono e nitrogênio, aliadas à aplicação do campo elétrico externo perpendicular, contribui significativamente para o acréscimo no número de estados eletrônicos nas bandas de energia dos materiais. Todavia, ressaltamos que nossos dados mostram um prognóstico das propriedades dos nanotubos investigados e que, a aplicação de outros valores para o campo elétrico externo, podem trazer conclusões ainda mais promissoras.

## 5 Considerações finais

Os resultados mostram que os nanomateriais estudados apresentam proximidade em suas energias de formação por átomo, conferindo a estes um padrão de estabilidade similar. Podemos destacar ainda que a estabilidade dos NMPD é ligeiramente aumentada quando o encapsulamento coaxial é realizado com nanotubos de carbono fora. Desta forma, destacamos que independente da *chiralidade* e do diâmetro do tubo interno ou externo, nanotubos mistos do tipo CBNZ e CBNA apresentaram maior estabilidade que BNCZ e BNCA. No entanto, foi possível inferir que os nanotubos com impureza, derivados dos NMPD de base, apresentaram energia de formação maior, indicando uma diminuição na estabilidade estrutural provocada por átomos estranhos à rede intrínseca.

No que se refere a condutividade elétrica dos NMPD de base, no arranjo cristalino em que os nanotubos de h-BN estão fora e os de carbono estão dentro, verificamos que BNCA e BNCZ apresentam-se como metálicos. Para a configuração coaxial com nanotubos de carbono fora e h-BN interno, a estrutura eletrônica de banda segue o padrão apresentado nos nanotubos de paredes simples de carbono de mesma *chiralidade*. Assim, os nanotubos mistos do tipo CBNA e CBNZ seguem o padrão eletrônico dos nanotubos de paredes simples de carbono externos.

Foi possível observar o aparecimento de estados próximos à banda de condução, referentes às impurezas tipo N, assim como estados próximos a banda de valência, relativos às impurezas tipo P. Este dado nos mostra que a adição de buracos ou elétrons na estrutura cristalina do material faz surgir estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi, reduzindo a região de gap entre as bandas nos semicondutores.

Contudo, observamos que as propriedades eletrônicas de três dos nanotubos de base não sofreram grandes modificações quando submetidos à presença de impurezas. Deste modo, nanotubos com impurezas de carbono, boro e nitrogênio derivados de BNCA, BNCZ, CBNA continuam condutores. A exceção foi observada nos nanotubos derivados de CBNZ, que antes apresentava-se como semicondutor e, após a adição de impurezas tanto aceitadoras quanto doadoras, passou a exibir um comportamento metálico, evidenciado pelo cruzamento de estados eletrônicos na região do nível de Fermi.

Quanto à investigação sobre a polarização de spin, avaliamos inicialmente que todos os nanotubos de base possuíam simetria total entre os as cargas de spin *up* e *down*. Para os nanotubos com impurezas, no entanto, observamos dois cenários, o primeiro é referente aos nanotubos com impurezas derivados de BNCA e BNCZ, nos quais observamos polarização de spin não nula nos casos em que substituímos os átomos de carbono por nitrogênio e vice-versa. Além desses, percebemos que a substituição de boro por carbono em BNCA, nanotubo BCNCA, apresentou assimetria nos spin *up* e *down*, em contrapartida, o nanotubo BCNCZ, com a mesma substituição, mas com *chiralidade* diferente, não apresentou polarização de spin. Para os nanotubos com impurezas derivados de CBNA e CBNZ observamos que a polarização de spin é mais expressiva

nas impurezas do tipo P, caracterizada principalmente pela presença do átomo de carbono na rede dos nanotubos de h-BN.

Para a análise sobre a aplicação do campo elétrico externo, constatamos que, basicamente, a aplicação realizada na direção paralela ao eixo de simetria não alterou a estrutura eletrônica de bandas dos NMPD de base investigados. No entanto, quando observamos os gráficos para a direção perpendicular percebemos alterações significativas na distribuição de estados nas bandas de valência e de condução, principalmente nas proximidades do nível de Fermi. Em destaque, evidenciamos o nanotubo CBNZ que apresentou uma redução significativa na região de *gap* ao passo em que aumentávamos o valor do campo elétrico. Assim, vislumbramos que esse nanomaterial em particular apresenta considerável potencial para aplicação em nanocircuitos.

No que tange à aplicação do campo elétrico nos nanotubos com impurezas, consideramos que eles apresentaram um comportamento análogo aos nanotubos de base. Todavia, levamos em consideração ainda que, além da aplicação do campo elétrico em si, tínhamos a adição de impurezas no material, as quais em conjunto agregaram o surgimento de ainda mais estados eletrônicos nas proximidades do nível de Fermi, principalmente quando observamos as dopagens tipo N (elétrons), impurezas doadoras.

Nesta perspectiva, podemos conjecturar como trabalhos futuros, a aplicação de valores mais elevados para o campo elétrico externo, perpendicular, principalmente fazendo uma análise mais apurada no nanotubo CBNZ. Ademais, consideramos pertinente a investigação das propriedades ópticas destes nanotubos, assim como, a introdução de defeitos tipo vacância na estrutura cristalina, tanto nos nanotubos externos quanto internos, avaliando assim o comportamento eletrônico e estrutural emergente, assim como fenômenos de transporte eletrônico. Para tanto, os dados apresentados nesta pesquisa se alinham aos dados constantes na literatura e evidenciam ainda mais as propriedades insólitas destes nanomateriais.

## Referências

- 1 HUANG, J. W.; PAN, C.; TRAN, S.; CHENG, B.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; LAU, C. N.; BOCKRATH, M. Superior Current Carrying Capacity of Boron Nitride Encapsulated Carbon Nanotubes with Zero-Dimensional Contacts. **Nano Letters**. v. 15, p. 6836–6840, 2015.
- 2 LI, Y.; YANG, M.; XU, B.; SUN, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Y.; MENG, F. Synthesis, structure and antioxidant performance of boron nitride (hexagonal) layers coating on carbon nanotubes (multi-walled). **Applied Surface Science**. v. 450, p. 284–291, 2018.
- 3 HE, T.; LI, T.; HUANG, Z.; TANG, Z.; GUAN, X. Mechanical and thermal properties of the coaxial carbon nanotube@boron nitride nanotube composite. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**. v. 107, p. 182-186, 2019.
- 4 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The Rise of Graphene. **Nature Materials**. v. 6, p.183-191, 2007.
- 5 HAN, W.; BANDO, Y.; KURASHINA, K.; SATO, T. Synthesis of boron nitride nanotubes from carbon nanotubes by a substitution reaction. **Applied Physics Letters**. v. 73, p. 3085-3087, 1998.
- 6 RUBIO, A.; CORKILL, J. L.; COHEN, M. L. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. **Physical Review B**. v. 49, p. 5081-5084, 1994.
- 7 TENNE, R.; ZETTL, A. K. Nanotubes from Inorganic Materials. *In*: DRESSELHAUS, M. S; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. **Carbon nanotubes: synthesisPhysical Review Bs**, structure, properties and applications. Topics in Applied Physics. Berlin: Springe, v. 80, 2001. p. 81-112.
- 8 ARENAL, R.; LOPEZ-BEZANILLA, A. In Situ Formation of Carbon Nanotubes Encapsulated within Boron Nitride Nanotubes via Electron Irradiation. **ACS Nano**. v. 8, p. 8419-8425, 2014.
- 9 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**. v.306, p. 666-669, 2004.
- 10 SUENAGA, K; COLLIEX, C.; DEMONCY, N.; LOISEAU, A.; PASCARD, H.; WILLAIME, F. Synthesis of Nanoparticles and Nanotubes with Well-Separated Layers of Boron Nitride and Carbon. **Science**. v. 278, p 653-655, 1997.

- 11 NAKANISHI, R.; KITaura, R.; WARNER, J. H.; YAMAMOTO, Y.; ARAI, S.; MIYATA, Y.; SHINOHARA, H. Thin single-wall BN-nanotubes formed inside carbon nanotubes. **Scientific Reports**. v.3, p. 1-6, 2013.
- 12 WENG-SICH, Z.; CHERREY, K.; CHOPRA, N. G.; BLASE, X.; MIYAMOTO, Y.; RUBIO, A.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G.; ZETT, A. Synthesis of  $B_x C_y N_z$  nanotubules. **Physical Review B**. v. 51, p. 11229-11231, 1995.
- 13 IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**. v. 354, p. 56-58, 1991.
- 14 FREITAS, A.; AZEVEDO, S.; KASCHNY, J. R. Effects of a transverse electric field on the electronic properties of single- and multi-wall BN nanotubes. **Solid State Communications**. v. 153, p. 40-45, 2013.
- 15 IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**. v. 363, p. 603-605, 1993.
- 16 BETHUNE, D. S.; KIANG, C. H.; VRIES, M. S.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VAZQUEZ, J.; BEYERS. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer wall. **Nature**. v. 363, p. 605-607, 1993.
- 17 GONÇALVES, R. D.; AZEVEDO, S.; MORAES, F.; MACHADO, M. Energetic Stability of Boron Nitride Nanostructures Doped With One Carbon Atom. **International Journal of Quantum Chemistry**. v. 110, p. 1778-1783, 2010.
- 18 PAKDEL, A.; ZHI, C.; BANDO, Y.; GOLBERG, D. Low-dimensional boron nitride nanomaterials. **Materials Today**. v. 15, p. 256-265, 2012.
- 19 WILDÖER, J. W. G.; VENEMA, L. C.; RINZLER, A. G.; SMALLEY, R. E.; DEKKER, C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. **Nature**. v. 391, p. 59-62, 1998.
- 20 DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Carbon fibers based on  $C_{60}$  and their symmetry. **Physical Review B**. v. 45, p. 6234-6242, 1992.
- 21 KROTO, H.W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. Buckminsterfullerene. **Nature**, London, v. 318, p. 162-163, 1985.
- 22 IJIMA, S.; ICHIHASHI, T.; ANDO, Y. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. **Nature**, v. 356, p. 776-778, 1992.
- 23 LANDAU, L. D. Zur Theorie der Phasenumwandlungen II. **Phys. Z. Sowjetunion**. v. 11, p. 26, 1937.
- 24 PEIERLS, R. E. Quelques propriétés typiques des corps solides. **Annales I. H. Poincaré**, v.5, p. 177-222, 1935.

- 25 KLEIN, A.; TIEFENBACHER, S.; EYERT, V.; PETTENKOFER, C.; JAEGERMANN, W. Electronic band structure of single-crystal and single-layer WS<sub>2</sub>: Influence of interlayer van der Waals interactions. **Physical Review B**. v. 64, p. 1-14, 2001.
- 26 CANO-MARQUEZ, A. G.; SCHMIDT, W. G.; RIBEIRO-SOARES, J.; CANÇADO, L. G.; RODRIGUES, W. N.; SANTOS, A. P.; FURTADO, C. A.; AUTRETO, P. A. S.; PAUPITZ, R.; GALVÃO, D. S.; JORIO, A. Enhanced Mechanical Stability of Gold Nanotips through Carbon Nanocone Encapsulation. **Scientific Reports**. v.5, p. 1-5, 2015.
- 27 CHOPRA, N. G.; LUYKEN, R. J.; CHERREY, K.; CRESPI, V. H.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G.; ZETTL, A.. Boron Nitride Nanotubes. **Science**. v. 269, p. 9666-9667, 1995.
- 28 DRESSELHAUS, M. S; AVOURIS, P. Introduction to Carbon Materials Research. *In*: DRESSELHAUS, M. S; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. **Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications**. Topics in Applied Physics. Berlin: Springer, v. 80, 2001. p. 1-9.
- 29 HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIRIAMA, A. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. **Physical Review Letters**. v. 68, p. 1579-1581, 1992.
- 30 HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**. v. 27, p. 986-992, 2004.
- 31 TERRONES, M. Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. **Annu. Rev. Mater.Res.** v. 33, p. 419–501, 2003.
- 32 BOUMIA, L.; ZIDOUR, M.; BENZAI, A.; TOUNSI, A.A Timoshenko beam model for vibration analysis of chiral single-walled carbon nanotubes.**Physica E**. v. 359, p. 186 - 191, 2014.
- 33 FREITAS, A.; MACHADO, M. Electric field effect on the electronic properties of double-walled carbon-doped boron-nitride nanotubes. **Applied Physics A**. v. 114, p. 1039–1048, 2014.
- 34 FUENTES, G. G.; BOROWIAK-PALEN, E.; PICHLER, T.; LIU, X.; GRAFF, A.; BEHR, G.; KALENCZUK, R. J.; KNUPFER, M.; FINK, J. Electronic structure of multiwall boron nitride nanotubes. **Physical Review B**. v. 67, p. 1-5, 2003.
- 35 GOLBERG, D.; MITOME, M.; BANDO, Y.; TANG, C. C.; ZHI, C. Y. Multi-walled boron nitride nanotubes composed of diverse cross-section and helix type shells. **Applied Physics A**. v. 88, p. 347–352, 2007a.
- 36 \_\_\_\_\_; BANDO, Y.; TANG, C.; ZHI, C. Boron Nitride Nanotubes. **Advanced Materials**. v. 19, p. 2413–2432, 2007b.

- 37 VALADARES, E. C.; CHAVES, A.; ALVES, E. G. **Aplicações da física quântica: do transistor à nanotecnologia**. São Paulo: Livraria da Física, 2005. 78p.
- 38 JOACHIM, C.; PLÉVERT, L. **Nanociências: a revolução invisível**. – Rio de Janeiro: Jorge Zahar Ed. 2009. 163p.
- 39 GRIFFITHS, D. J. **Mecânica Quântica**. -2. ed. São Paulo - SP: Pearson Prentice Hall, 2011. p. 347.
- 40 LOPES, M. D. **Estudo teórico de impurezas em nanoestruturas**. Tese (Doutorado em Física), Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa - PB, 2015. 71f.
- 41 BORN, M.; HUANG, K. **Dynamical Theory of Crystal Lattices**. Clarendon Press: Oxford, 1954.
- 42 FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**. v. 61, p. 126-148, 1930.
- 43 GUERRA, T. B. G. **Estudo teórico de linhas de defeitos em nanoestruturas**. Tese (Doutorado em Física), Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa - PB, 2017. 88f.
- 44 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**. v. 136, p. 864-871, 1964.
- 45 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**. v. 140, p. 1133-1138, 1965.
- 46 PEDREIRA, D. O. **Efeito do campo elétrico em nanocones formados por AlN e BN um estudo por primeiros princípios**. Dissertação (Mestrado em Física), Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN. 2011. 92p.
- 47 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**. v. 77, 3865, 1996.
- 48 DION, M.; RYDBERG, H.; SCHRÖDER, E.; LANGRETH, D. C.; LUNDQVIST, B. I. Van der Waals Density Functional for General Geometries. **Physical Review Letters**. v. 92, 246401, 2004.
- 49 SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J. D.; GARCIA, A.; JUNQUERA, J.; ORDEJON, P.; SANCHEZ-PORTAL, D. The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**. v.14, p. 2745-2779, 2002.



- 50 GARCIA, A.; PAPIOR, N.; AKHTAR, A.; ARTACHO, E.; BLUM, V.; BASOLI, E.; BRANDIMARTE, P.; BRANDBYGE, M.; CERDÁ, J. I.; CORSETTI, F.; CUADRADO, R.; DIKAN, V.; FERRER, J.; GALE, J.; GARCÍA-FERNÁNDEZ, P.; GARCÍA-SUÁREZ, V.M.; GARCÍA, S.; HUHS, G.; ILLERA, S.; KORYTÁR, R.; KOVAL, P.; LEBEDEVA, I.; LIN, L.; LÓPEZ-TARIFA, P.; MAYO, S. G.; MOHR, S.; ORDEJÓN, P.; POSTINIKOV, A.; POUILLON, Y.; PRUNEDA, M.; ROBLES, R.; SANCHEZ-PORTAL, D.; SOLER, J. M.; ULLAH, R.; YU, V. W.; JUNQUERA, J. Siesta: Recent developments and applications. **The Journal of Chemical Physics**. v.152, p. 1-31, 2020.
- 51 KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2013. 578p.
- 52 TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**. v. 43, p.1993-2006, 1991.
- 53 KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. **Physical Review Letters**. v. 48, p. 1425-1428, 1982.
- 54 SANCHEZ-PORTAL, D.; ORDEJON, P.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M. Density-Functional Method for Very Large Systems with LCAO Basis Sets. **International Journal of Quantum Chemistry**. v. 65, p. 453-461, 1997.
- 55 FREITAS, A.; AZEVEDO, S.; KASCHNY, J. R. Effects of adsorption on the properties of double wall BN and  $(BN)_x C_y$  nanotubes. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 233, p. 352-362, 2016.
- 56 AZEVEDO, S. Energetic stability of B-C-N monolayer. **Physics Letters A**. v. 351, p. 109-112, 2006.
- 57 \_\_\_\_\_; KASCHNY, J. R.; CASTILHO, C. M. C.; MOTA, F. B. A theoretical investigation of defects in a boron nitride monolayer. **Nanotechnology**. v. 18, p. 1-4, 2007.
- 58 MAZZONI, M. S. C.; NUNES, R. W.; AZEVEDO, S.; CHACHAM, H. Electronic structure and energetics of  $B_x C_y N_z$  layered structures. **Physical Review B**. v. 73, p. 1-4, 2006.
- 59 GUEDES, J. P.; MOTA, F. B.; AZEVEDO, S.; CASTILHO, C. M. C. Structure, energetic stability and tunable electronic properties of  $B_x C_y N_z$  armchair nanotubes: a theoretical study on the influence of diameter and local carbon concentration. **The European Physical Journal B**. v. 88, p. 1-10, 2015.
- 60 MIYAMOTO, Y.; RUBIO, A.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Chiral tubules of hexagonal BC<sub>2</sub>N. **Physical Review B**. v. 50, p. 4976-4979, 1994a.
- 61 \_\_\_\_\_; RUBIO, A.; LOUIE, S. G.; COHEN, M. L. Electronic properties of tubule forms of hexagonal BC<sub>3</sub>. **Physical Review B**. v. 50, p. 18360-18366, 1994b.

- 62 YAKOBSON, B. I.; AVOURIS, P. Mechanical Properties of Carbon Nanotubes. *In: DRESSELHAUS, M. S; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. Carbon nanotubes: synthesis Physical Review Bs, structure, properties and applications. Topics in Applied Physics. Berlin: Springe, v. 80, 2001. p. 287-327.*
- 63 REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. – 4<sup>a</sup>. ed. – São Paulo: Editora Livraria da Física, 2015. 440p.
- 64 OHNO, Y.; YOUNG, D. K.; BESCHOTEN, B.; MATSUKURA, F.; OHNO, H.; AWSCHALOM, D. D. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. **Nature**. v. 402, p. 790 - 792, 1999.
- 65 GONÇALVES, R. D. **Estudo de Impurezas de Carbono em Nanoestruturas de BN**. Tese (Doutorado em Física), Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa - PB, 2008. 90f.
- 66 TERRONES, M.; ROMO-HERRERA, J. M.; CRUZ-SILVA, E.; LÓPEZ-URÍAS, F.; MUÑOZ-SANDOVAL, E.; VELÁZQUEZ-SALAZAR, J. J.; TERRONES, H.; BANDO, Y.; GOLBERG, D. Pure and doped boron nitride nanotubes. **Materials Today**. v. 10, p. 30-38, 2007.
- 67 CASTRO NETO, A. H.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**. v. 81, p. 109-162, 2009.