



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
MESTRADO EM FÍSICA

**Efeitos da desordem e da concentração de BN nas
propriedades de transporte de nanotubos BCN**

Giovando Marques de Sousa

Teresina, PI - 2016

Giovando Marques de Sousa

Efeitos da desordem e da concentração de BN nas propriedades de transporte de nanotubos BCN

Dissertação de mestrado apresentada a Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Dr.Eduardo da Costa Girão

Co-orientador:Dr.Jonathan da Rocha Martins

Teresina, PI

2016

FICHA CATALOGRÁFICA
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial de Ciências da Natureza - CCN

S725e Sousa, Giovando Marques de.
 Efeitos da desordem e da concentração de BN nas
 propriedades de transporte de nanotubos BCN / Giovando
 Marques de Sousa. – Teresina: 2017.
 51 f.: il. color

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Piauí,
Centro de Ciências da Natureza, Pós-graduação em Física,
2017.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo da Costa Girão.

1. Física. 2. Matéria Condensada. 3. Nanotubos BCN. 4.
Método de Monte Carlo. I. Título.

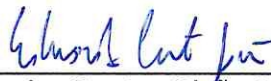
CDD 530.41

Efeitos da desordem e da concentração de BN nas propriedades de transporte de nanotubos BCN

Giovando Marques de Sousa

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Natureza-CCN/UFPI.

Comissão Julgadora:



Prof. Dr. Eduardo Costa Girão/UFPI (Orientador)



Prof. Dr. Jonathan da Rocha Martins/UFPI (Co-orientador)



Prof. Dr. André Alves Lino/UFPI



Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo/UFPB

Aprovada em 29/07/2016

Resumo

Neste trabalho mostraremos os resultados das propriedades eletrônicas de nanotubos BCN (9,0), (10,0) e (6,6). Esses sistemas de BCN foram obtidos por processos de aquecimentos e resfriamentos simulados de forma que os átomos B e N podem segregar em forma de ilhas devido às diversas propabilidades de ocupação dos estados energéticos em função das variações de temperatura do sistema. Desenvolvemos neles os cálculos de estrutura eletrônica, Tight Binding e encontramos os hamiltonianos de hopping que são fundamentais para o cálculo de Transporte Eletrônico nos sistemas BCN, isso nos deu a compreensão de que as quantidades de concentração BN afetam o caráter metálico dos sistemas BCN (9,0), (6,6) e notamos que número crescente de concentrações BN inibe o caráter metálico dos sistemas até torná-los isolantes. E levando em conta a baixa e a alta quantidade de segregação BN nos sistemas (9,0) e (6,6), visualizamos os níveis de desordem posicional B N e vimos que os níveis de desordem em alta quantidade inibe também o caráter metálico dos sistemas considerando a quiralidade dos nanotubos BCN (9,0) e (6,6).

Palavras-chave: Nanotubos BCN, Método de Monte Carlo, Tight Binding, Transporte Eletrônico.

Abstract

This paper shows the results of the electronic properties of BCN nanotubes (9,0) (10,0) and (6,6). These NCB systems were obtained by heating and cooling processes in a way that the B and N atoms may segregate in the form of islands due to the various occupation probability of energy states due to the system temperature variations. It was developed in them the calculations of electronic structure, Tight Binding and It was found the hopping Hamiltonian that are fundamental to the Electronic Transport calculation in the BCN systems, this has given the understanding that the amounts of BN concentration affect the metallic character of the BNC system (9, 0), (6,6) and noticed that increasing numbers of BN concentrations inhibits the metallic nature of systems to make them insulators. And taking into account the low and the high amount of BN segregation in the systems (9,0) and (6,6), it is possible to see the levels of BN positional disorder, and it was perceived that the disorder levels in high amount also inhibits the metallic character of systems considering the chirality of BCN nanotubes (9,0) and (6,6).

Keywords: BCN nanotubes, Monte Carlo method, Tight Binding, Electronic Transport.

Agradecimentos

Ao departamento de Física da universidade Federal do Piauí pela oportunidade e pela qualidade da gestão que o compõe.

À Capes pela oportunidade de desenvolver pesquisa com apoio.

Aos professores do departamento que dentre eles cito o professor e meu co-orientador Dr. Jonathan com seus incentivos, colaborações além de seu apoio e sua postura profissional e acadêmica que servem de modelo. Cito também o professor e meu orientador Dr. Eduardo por confiar e contribuir nesse trabalho. E ao professor Dr. José Pimentel por suas excelentes aulas e colaborações com incentivos e sermões.

Aos meus pais Dionísio e Carmina e minhas irmãs Márcia e Mônica pelo amor, cuidados, incentivo e apoio.

À Natália pelo apoio, companherismo e compreensão.

Aos colegas de turma pelas horas de descontração, apoio onde cito eles, Fransciléia Maria, João Victor, Núbia, Ramiro, Weligton, Geovane, Solano, Maria Isabel, Mariana, Gislailson até o Orlando.

À Paloma, minha filha.

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	x
1 Introdução	1
1.1 Nanotubos de Carbono	2
1.1.1 Grafenos	2
1.1.2 Estrutura e Geometria dos Nanotubos de Carbono	3
1.1.3 Propriedades Eletrônicas dos Nanotubos de Carbono	6
2 Metodologia	7
2.1 Método Monte Carlo	7
2.1.1 Algoritmo de Metrópolis	9
2.1.2 Resfriamento simulado	11
2.2 Cálculos de primeiros princípios	12
2.2.1 A aproximação de Born-Oppenheimer	12
2.3 Método Tight Binding	15
2.3.1 Combinação Linear dos Orbitais Atômicos - Método LCAO no método Tight Binding	16
2.4 Transporte Eletrônico	18
3 Transporte Eletrônico em Nanotubos BCN (9,0), (10,0) e (6,6)	22
3.1 Introdução	22
3.2 Detalhes Técnicos	23
3.3 Resultados obtidos	23
3.3.1 Condutâncias em Nanotubos BCN com diversas concentrações de BN . .	25
3.3.2 Condutâncias nos NTC's (9,0) e (6,6) com níveis de desordem nas ligações atômicas	30

4 Conclusões	36
Referências bibliográficas	37

Lista de Figuras

1.1	Exemplos de nanotubos.	4
1.2	Estrutura cristalina do grafeno. Note que os átomos de carbono são localizados numa rede em formato <i>favos de mel</i> [1].	5
2.1	Nesta figura temos 4649 simulações de pontos x e y para o preenchimento da superfície da elipse $\frac{x^2}{4} + y^2 = 1$. Sendo que 2478 atenderam a condução $\frac{x^2}{4} + y^2 < 1$	8
2.2	Sistema básico para compreensão e estudo em transporte eletrônico.	19
3.1	Terminais de células unitárias e o condutor central do nanotubo (6,6) da amostra e (veja a tabela 3.1).	24
3.2	Amostras dos nanotubos zigzag com dopagens de BN. As figura (I), (II) e (III) retratam os casos b , c e d do nanotubo (9,0). Veja a tabela 3.1.	25
3.3	Condutâncias no estado fundamental de nove amostras de nanotubos (9,0) em <i>ilhas</i> de Boro e Nitrogênio comparadas com a condutância com o nanotubo puro (Pristine).	26
3.4	Amostras dos nanotubos BCN (9,0) dos casos d , e , f , g	27
3.5	Condutâncias no estado fundamental de oito amostras de nanotubos (6,6) em <i>ilhas</i> de Boro e Nitrogênio comparadas com a condutância com o nanotubo puro (Pristine).	28
3.6	Condutâncias no estado fundamental de oito amostras de nanotubos (10,0) em <i>ilhas</i> de Boro e Nitrogênio comparadas com a condutância do nanotubo puro (Pristine).	29
3.7	Fluxo de corrente elétrica nas amostras a e d do nanotubo (6,6) (ver a tabela 3.1.	30
3.8	Condutâncias no estado fundamental de 10 amostras dos NTC's $a(9,0)(a)$ e $f(9,0)(b)$ com desordens nas ligações BN.	32
3.9	Condutâncias no estado fundamental de 10 amostras do NTC's $a(6,6)$ e $f(6,6)$ com desordens nas ligações BN.	34

Lista de Tabelas

3.1	Amostras de NTC's zigzag's e armchair dopados com os respectivos percentuais de Boros e Nitrogênios	24
3.2	Amostras de NTC's (9,0) e (6,6) com número de ligações BN com níveis de desordem analisados	31

Capítulo 1

Introdução

Em 1991 um trabalho de Iijima [1] mostrou um resultado que a maioria dos pesquisadores atuais entendem como a descoberta dos nanotubos de carbono. Basicamente, o nanotubo de carbono é uma espécie de folha de espessura monoatômica formada por átomos de carbono ligados em uma rede hexagonal, enrolado em forma de tubo. Os diâmetros são da ordem de 0,8 nm a 2 nm, para nanotubos de parede simples (SWNT)[1].

Os nanotubos de carbono chamam a atenção por combinar uma série de propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, além de uma baixa densidade, que os tornam um material multifuncional, com propriedades intermediárias ou combinadas de polímeros, metais e fibras de carbono. Propriedades como o raio e quiralidade definem se o nanotubo será metálico ou semicondutor [2, 3, 4, 5, 6, 7]. Tanto nanotubos puros, como dopados (com boro e nitrogênio e outros dopantes) podem ser sintetizados com métodos fora do equilíbrio, como o método CVD [8].

Alterar as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono é interessante e tem importância tanto teórica como experimental. A motivação dos pesquisadores está voltada para possíveis aplicações, que podem vir a ser viáveis com as alterações nas propriedades tanto eletrônica como mecânicas. Essas alterações podem ser via dopagem com vários tipos de átomos, adsorção de átomos ou moléculas, aplicação de um *strain* externo [9, 10, 11]. Especial atenção tem sido dada as estruturas de carbono dopadas com boro (B) e nitrogênio (N), tanto desordenadas como fases distintas de BN e C [12]. Essas estruturas de carbono dopadas com boro e nitrogênio (BCN) tanto na forma de camadas como na forma de nanotubos são fisicamente e quimicamente interessantes. Existem muitas possibilidades de configurações possíveis para essas estruturas. Martins e colaboradores mostraram em trabalho recente que em camadas de BCN a desordem é parâmetro importante para definir as propriedades eletrônicas desse material. Foi mostrado que para o caso $B_xC_xN_x$, o material pode ter um caráter metálico ou semicondutor,

dependendo do nível de desordem posicional dos átomos do material [13].

Uma pergunta natural é quais os efeitos dessas alterações nas propriedades eletrônicas devido a desordem posicional nas propriedades de transporte. Não existem estudos detalhados atualmente sobre o tema na literatura. Estudo recente mostra os resultados do cálculo de transporte através de uma nanofita BN com contatos de grafeno. É mostrado uma dependência do gap com a largura da fita [14]. Trabalho similar, mas feito com nanotubos BN com contatos de nanotubos de carbono, mostram possibilidades de controle da faixa proibida, e que BN implica na abertura de um gap [15]. Pode ser mostrado que a dopagem com boro e nitrogênio altera as propriedades de transporte dependendo se os átomos de boro e nitrogênio estão em pares ou isolados [16]. Este trabalho abre possibilidades para questionamento sobre o problema da desordem nas propriedades eletrônicas de materiais BCN.

Neste trabalho estudamos as propriedades de transporte eletrônico em nanotubos BCN, com concentrações diversas e com diversos níveis de desordem posicional, para nanotubos tanto zigzag como armchair. O capítulo 1, na sua primeira seção faz uma contextualização do trabalho no cenário atual em transporte eletrônico em nanotubos de carbono dopados. As seções seguintes do capítulo tratam de maneira sucinta de aspectos teóricos de nanotubos de carbono, tanto de suas propriedades eletrônicas como mecânicas. O capítulo 2 trata da metodologia utilizada no trabalho. Por fim, o capítulo 3 mostra os resultados obtidos para o cálculo de transporte para diversos nanotubos BCN estudados e no último mostraremos as conclusões e perspectivas deste trabalho.

1.1 Nanotubos de Carbono

Nesta seção, iremos considerar as características geométricas e eletrônicas dos nanotubos de carbono (NTC). Mas primeiro, levaremos em conta algumas características do grafeno para depois considerarmos as propriedades geométricas e eletrônicas dos NTC's.

1.1.1 Grafenos

O grafeno é um cristal bidimensional formado por átomos de carbono com localização nos vértices de uma rede hexagonal de espessura do diâmetro de um átomo de carbono. Embora existam discussões sobre esse tipo de material desde 1859 [17], foi há poucos anos atrás que o grafeno despertou interesse científico após Novoselov e Geim [18, 19] conseguirem isolar folhas de grafeno individuais. Novoselov e Geim [18, 19] apresentaram uma maneira relativamente simples para obter folhas de grafeno da estrutura de grafite. Eles usaram fitas adesivas para remover algumas camadas de grafite e depois dispuseram de um substrato para diminuir ainda

mais a quantidade de camadas de grafite até chegar a uma única camada. Previsões teóricas anteriores afirmavam que era impossível a existência de cristais bidimensionais grandes a temperatura finitas, e a existência do grafeno apresenta a possibilidade de a rede cristalina vibrar e se deformar na direção perpendicular ao plano [20, 21]. A estrutura hexagonal pode ser matematicamente construída a partir de uma rede triangular e vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são dados por:

$$\vec{a}_1 = \frac{d_{CC}}{2}(3, \sqrt{3})$$

e

$$\vec{a}_2 = \frac{d_{CC}}{2}(3, -\sqrt{3}),$$

sendo que $d_{CC} \sim 1.42$ é a distância entre os átomos de carbono no grafeno. Percebe-se que a estrutura hexagonal formada pelos átomos de carbono implica que a ligação química entre eles é formada pela hibridização sp^2 dos orbitais s e p . Três elétrons de valência do átomo de carbono fazem parte das três ligações do tipo sp^2 e o elétron restante, que ocupa o orbital p_z , por exemplo, forma ligações chamadas de $\pi - \pi$ que são mais fracas do que as outras. Este é o elétron do orbital perpendicular ao plano do grafeno e o estado energético desse elétron está no entorno do nível de Fermi, por isso esse orbital é responsável pela maior parte das propriedades eletrônicas dos NTCs. E, em função da célula unitária do grafeno possuir dois átomos, a estrutura eletrônica forma duas *subbandas*: uma π e uma π^* , que constituem as bandas de valência e condução do grafeno, respectivamente.

1.1.2 Estrutura e Geometria dos Nanotubos de Carbono

Nanotubos de Carbono (NTCs) são estruturas cilíndricas formadas por folhas de grafeno enroladas em torno do eixo de simetria cilíndrica do nanotubo. Eles foram sintetizados em tamanhos diversos, com diâmetros variando de 0.7 nm a 10 nm [22]. Em 1991, o pesquisador japonês Sumio Iijima observou um tipo de estrutura de carbono que ficou conhecida como *nanotubo de carbono de paredes múltiplas* [1]. Os nanotubos de carbono (NTCs) representam o limite microscópico para as fibras de carbono pois possuem espessura igual ao tamanho de um único átomo de carbono, como vimos para os grafenos. De acordo com a Prof^a. do MIT, Mildred Dresselhaus [23], umas das pesquisadoras mais influentes sobre propriedades físicas do carbono, estruturas de carbono de espessura atômica já haviam sintetizadas desde 1976 por Oberlin e colaboradores [24]. Porém, apesar de Iijima não ter sido o primeiro a sintetizar um NTC, foi através do seu trabalho que os nanotubos ganharam mais visibilidades e interesse para aplicações tecnológicas. Tendo em vista as diversas combinações geométricas que os átomos de

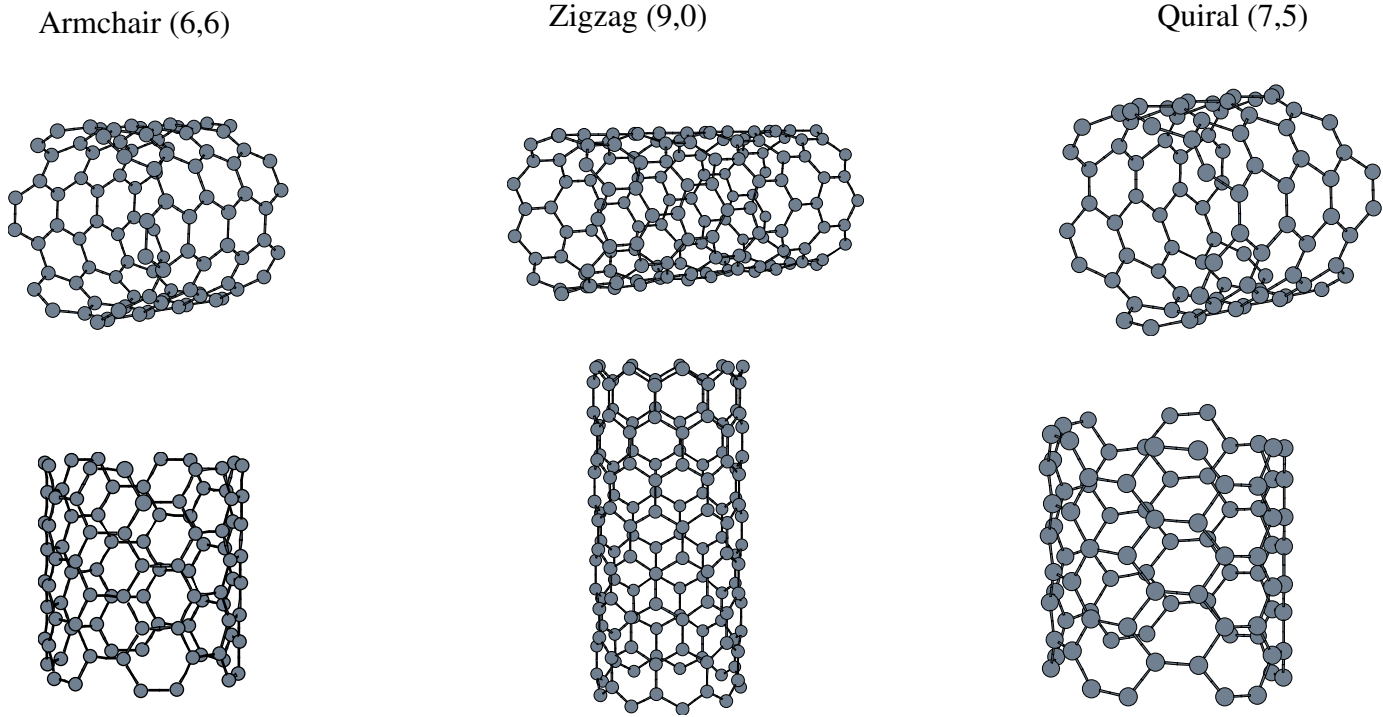


Fig. 1.1: Exemplos de nanotubos.

carbono de um nanotubo podem assumir, as classificações dependem da *quiralidade*, ou seja, a propriedade de simetria relacionada a uma projeção de si mesma num espelho: um objeto é dito *quiral* se não é possível sobrepor sua imagem no espelho sobre si mesmo. Os NTCs podem ser *quirais* ou *aquirais*. Um NTC *aquiral* é do tipo cuja imagem no espelho produz a mesma estrutura original. Estes são os nanotubos *zigzag* $(n, 0)$ e *armchair* (n, n) sendo que para o *armchair* $n = m$. Já nanotubos *aquirais* exibem simetria espiral, sendo eles dos tipos (n, m) e $n \neq m$, esses índices serão definidos mais adiante. A figura 1.1 mostra algumas possibilidades de nanotubos.

Vetor quiral: \vec{C}_h

Suponha uma pedaço de grafeno (estrutura tipo favos de mel). A estrutura de um NTC pode ser especificada por um vetor \vec{C}_h que corresponde a um segmento de reta cuja origem está centrada em um átomo de carbono e sua extremidade se localiza na posição de outro átomo de carbono da estrutura hexagonal planar (segmento OA na figura 1.2)

Podemos ainda definir o vetor quiral assim: $\vec{C}_h = na_1 + ma_2$, (n, m) , $(n, \text{minteiros}, 0 \leq |m| \leq n)$.

As características do vetor \vec{C}_h definem os dois principais tipos de nanotubos de carbono:

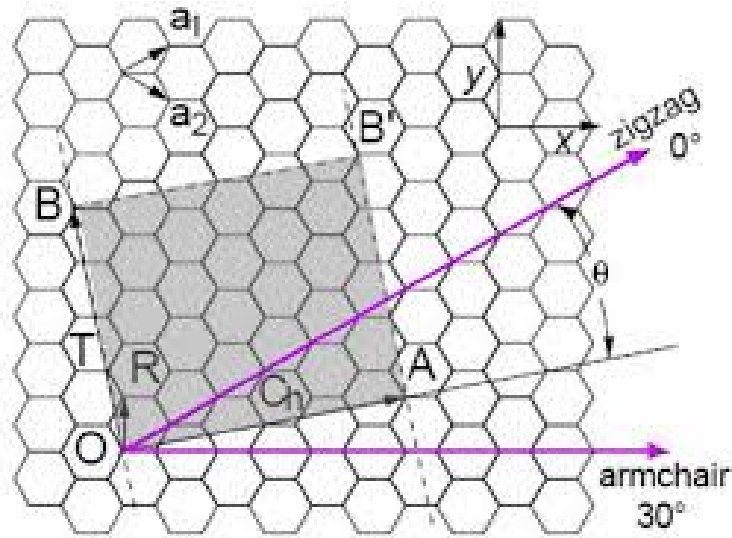


Fig. 1.2: Estrutura cristalina do grafeno. Note que os átomos de carbono são localizados numa rede em formato *favos de mel* [1].

zigzag e armchair. A diferença entre cada tipo reside basicamente nos valores de m e n e na relação que têm entre si.

Esses nanotubos podem assumir ainda condições geométricas com base no ângulo θ da figura 1.2. Este ângulo é chamado de ângulo quiral e ele é definido entre os vetores \vec{C}_h e \vec{a}_1 . Os valores de θ variam de $0 \leq \theta \leq 30^\circ$. Em particular, os nanotubos *zigzag* e *armchair* têm ângulos $\theta = 0$ e $\theta = 30^\circ$, respectivamente.

Além do vetor *quiral* temos o vetor translacional \vec{T} . Com base na figura 1.2, ele é indicado ao longo do segmento OB. O vetor translacional representa o comprimento da célula unitária do nanotubo ao longo da direção do seu eixo e a direção da periodicidade do nanotubo. O vetor \vec{T} é perpendicular ao vetor \vec{C}_h . Por conta da ortogonalidade de \vec{T} e \vec{C}_h , podemos representar o vetor translacional por:

$$\vec{T} = t_1 a_1 + t_2 a_2 \equiv (t_1, t_2)$$

Onde $t_1 = \frac{2m+n}{d_r}$, $t_2 = -\frac{2n+m}{d_r}$, sendo d_r o máximo divisor comum entre $(2m+n)$ e $(2n+m)$.

Outra aplicação com esses vetores é o cálculo do número de átomos por célula unitária. Esse número é dado pela área compreendida pelos pontos OBB'AO (veja a figura 1.2). Então o número de átomos por célula unitária é dado por:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_r}$$

A classificação quanto à simetria hexagonal nos fornece informações para os Nanotubos de Carbono e suas propriedades.

1.1.3 Propriedades Eletrônicas dos Nanotubos de Carbono

Podemos compreender propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono por meio de uma relação simples. Os nanotubos *armchair*, *zigzag* e *quirais* podem apresentar caráter de metal, desde que obedecem à seguinte relação [22]

$$n - m = 3q \quad (1.1)$$

Os valores de q deve ser inteiros e nessas condições temos os nanotubos *armchair*, ($n = m$), são metálicos dado a condição 1.1. Para lidar com esse fato vamos considerar alguns casos.

Veja que o nanotubo *armchair*, (6,6) atende à condição 1.1 e para os casos de nanotubos *zigzag*, $n = 3q$, para algum q inteiro, também são metálicos, por exemplo, o nanotubo *zigzag* (9,0). No entanto o nanotubo *zigzag* (10,0) é semicondutor [22]. Esse casos são todos objetos de estudo desse trabalho.

A *quiralidade* dos nanotubos de carbono, nos ajuda a entender com certa facilidade as propriedades eletrônicas dos mesmos, de forma prática, mas existem estruturas com mesmas características geométricas com alterações eletrônicas com podem assumir propriedades diferentes dos casos dos Nanotubos de Carbono puros. Como exemplo, os Nanotubos para objetos de estudo desse trabalho são do tipo Boro, Carbono e Nitrogênio (BCN). São nanotubos de carbono dopados. Eles têm as mesmas condições geométricas, porém a estrutura eletrônica é diferente.

Outro resultado da equação 1.1 pode ser obtido pelo modelo Tight Binding, em que explica as estruturas de bandas, nesse modelo realizamos um cálculo de estrutura eletrônica para observar o *preenchimento* dos níveis de energia eletrônicos até o nível de Fermi com base no princípio de exclusão de Pauli. A partir dos cálculos encontramos as energias até o nível de Fermi para a estrutura de bandas. Por conta da dependência da estrutura eletrônica com a *quiralidade*, os Nanotubos de Carbono podem ser classificados como *condutores* e *semicondutores*.

No prosseguimento do nosso trabalho mostraremos resultados quanto ao transporte eletrônico nesses Nanotubos dopados com B e N levando em conta também efeitos de desordem na sua composição.

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Método Monte Carlo

Afirma-se Método de Monte Carlo(MMC) qualquer método que prima o uso de cálculos estatísticos para obter resultados por meios de amostragens aleatórias com repetidas simulações. Ele apresenta resultados numéricos favoráveis por conta do número elevado de repetições das simulações com as amostragens aleatórias. Esses resultados são obtidos em cálculos de probabilidades como se registrassem resultados reais em jogos de cassino, por exemplo. Este tipo de método é utilizado em simulações com diversas aplicações em áreas como a física, matemática e biologia. O MMC tem sido utilizado há bastante tempo como forma de obter soluções aproximadas de problemas complexos em que não é viável, ou é mesmo impossível, obter uma solução analítica. O desenvolvimento deste método se deu no final da segunda guerra mundial no estudo da difusão de nêutrons por Von Neuman, Ulan e Metropólis [25, 26]. Agora, consideremos o MMC para tatar de um problema simples. Suponha uma elipse de equação geral $\frac{x^2}{4} + y^2 = 1$ e escolhamos pontos aleatórios x e y tais que $-2 < x < 2$ e $-1 < y < 1$ e substituindo os mesmos para a condição $\frac{x^2}{4} + y^2 < 1$. Neste tratado, simularemos pontos quaisquer que preencheram ou não a elipse de equação geral $\frac{x^2}{4} + y^2 = 1$. Dessa forma teremos M (número total de simulações) e M' (número de simulações dentro da condição). A figura 2.1 ilustra esse processo na prática. Conhecendo os valores de M e M' podemos observar a seguinte relação:

$$\frac{M'}{M} = \frac{A}{8} = \frac{2\pi}{8}$$

Sendo A a área da superfície da elipse dada pela integral dupla $\int_{-1}^1 \int_{-2}^2 (\frac{x^2}{4} + y^2) dx dy$, e 8 é área do retângulo compreendido no intervalo $-2 \leq x \leq 2$ e $-1 \leq y \leq 1$. Note que o MMC foi trabalhado para o calculo de área. O MMC apresenta utilidade para tratar de problemas com

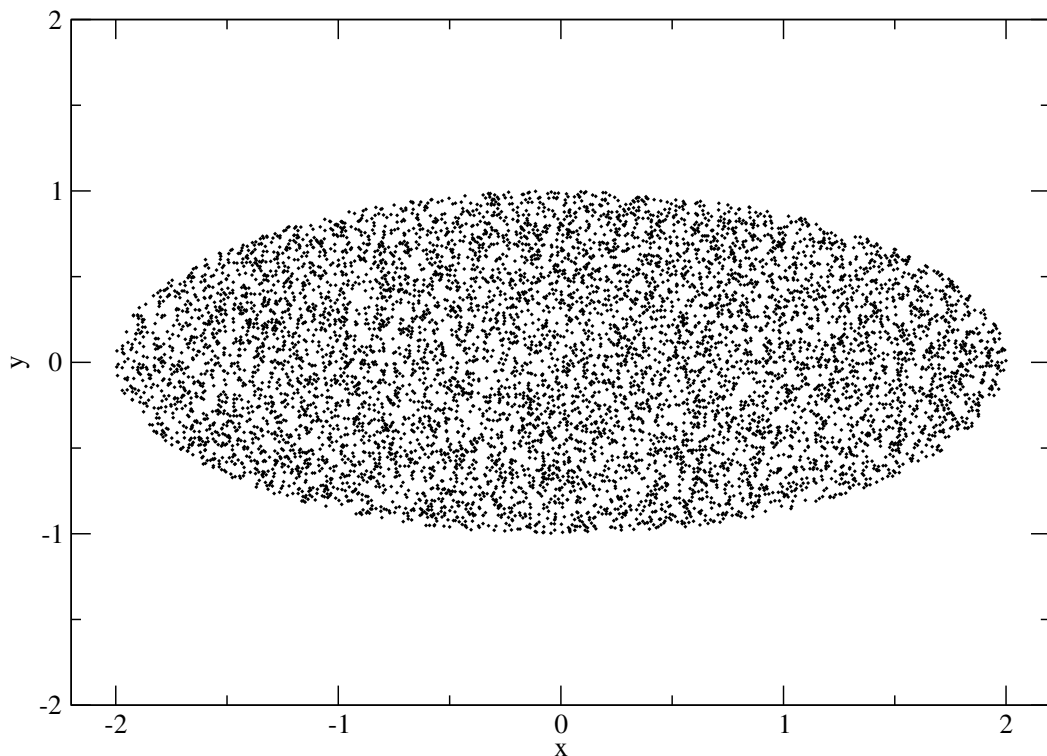


Fig. 2.1: Nesta figura temos 4649 simulações de pontos x e y para o preenchimento da superfície da elipse $\frac{x^2}{4} + y^2 = 1$. Sendo que 2478 atenderam a condução $\frac{x^2}{4} + y^2 < 1$.

probabilidades indeterminadas, mas pode ser adequado para problemas determinísticos. No problema tratado acima, mapeamos um problema determinístico em um problema probabilístico. Veja que o problema determinístico foi substituindo por um problema estocástico equivalente.

Nesse problema levamos em conta um algoritmo simples para um problema determinístico que dispunha de um gerador de números aleatórios no intervalo $[0,1]$ e que quanto maior o número de pontos que obedecem à condição de preenchimento da região da elipse maior é o sucesso do resultado obtido. Então temos uma integral dupla por aproximação de passos intermediários do MMC com variáveis aleatórias.

Nesse trabalho, utilizamos o MMC para resolver um problema que não é determinístico, como será mostrado em capítulos seguintes.

Uma variável importante no MMC é a distribuição de probabilidade utilizada. Neste tra-

balho utilizamos o critério de Metrópolis. Ele será apresentado a seguir com mais detalhes.

2.1.1 Algoritmo de Metrópolis

O Algoritmo de Metrópolis veio melhorar algumas limitações do Monte Carlo tradicional. Para tratar do problema, Nicholas Metrópolis com colaboradores implementaram o algoritmo [25, 26]. Metrópolis propôs um método geral para produzir variáveis aleatórias com uma certa distribuição de probabilidade, mas a implementação do algoritmo pode ser de diversas maneiras e uma das maneiras podemos citar agora. Suponha que nós queremos minimizar uma função $E(N)$ da variável N . Considere um conjunto de pontos no espaço de variáveis \mathbf{N} distribuídas com probabilidade $p(N)$. Na proposta do algoritmo é gerado um conjunto de pontos (N_0, N_1, \dots) . Então na sequência em que os pontos são visitados nos aproximamos da distribuição desejada. Nesse caso temos a regra para encontrar a sequência, por exemplo, seja N_n o ponto inicial da sequência, assim para obter o próximo ponto N_{n+1} devemos usar o ponto a tentativa N_t . O ponto tentativa é escolhido aleatoriamente. Este ponto tentativa é aceito ou rejeitado obedecendo as regras da razão:

$$q = \frac{p(N_t)}{p(N_n)}$$

Se q for maior que um, N_{n+1} é aceito e dizemos que $N_{n+1} = N_t$, mas quando q é menor que um, o novo ponto é aceito com probabilidade q . Esta última consideração pode ser obtida comparando q com um número aleatório κ distribuído de forma uniforme no intervalo $[0, 1]$ e aceita o novo ponto se $\kappa < q$. Se o ponto for rejeitado devemos ter $N_{n+1} = N_n$. Veja que com esse procedimento podemos gerar a sequência inteira, basta refazer com vários pontos do conjunto (N_0, N_1, \dots) e lembrando que qualquer ponto desse conjunto pode ser tomado como inicial, ou seja, o valor inicial é qualquer ponto pertencente ao conjunto sem critério de escolha. Só existirá critério para o número seguinte N_{n+1} dada as condições de q . A proposta de Metrópolis faz uso do fator de Boltzman, $\beta = \frac{1}{kT}$, como função de distribuição, ele define a probabilidade de ocupação de estado a uma dada temperatura T . Logo, temos:

$$q = \frac{p(N_t)}{p(N_n)} = e^{-\beta(E_t - E_n)} \quad (2.1)$$

Então a probabilidade de se ter o ponto N_{n+1} com base na escolha de N_n , seguindo a sequência, é sugerida assim:

$$P(n \rightarrow n+1) = \begin{cases} 1, & \text{se } q > 1 \\ e^{-\beta(E_{n+1}-E_n)}, & \text{se } q < 1 \end{cases} \quad (2.2)$$

Esse algoritmo tem aplicação no *ensemble* canônico na mecânica estatística e é por ele que chegamos à *função de partição* [27]. No entanto, para nosso trabalho, faremos a aplicação desse algoritmo em diferentes níveis de energia de estados intermediários e a probabilidade de um estado ser aceito ou não obedece a relação na equação 2.2.

Como, vimos o Algoritmo de Metrópolis dispõe do fator de Boltzmann $e^{-\beta E}$ como função peso. Agora veremos a implementação do Algoritmo de Metrópolis.

Para implementar o Algoritmo de Metrópolis, consideramos um sistema e calculamos a sua energia. Em seguida o sistema é alterado com influências leves que afetam a energia gerando um novo estado, depois analisamos as mudanças por meio da variação de energia ΔE entre os dois estados, o antes e o depois, sendo que essa alteração consiste na troca da posição de dois átomos escolhidos de maneira aleatória como discutiremos adiante. Então o novo estado será aceito se ΔE for menor que zero ou será aceito com probabilidade $e^{-\beta \Delta E}$ para o caso em que a variação de energia for positiva. O processo segue até que a quantidade de passos sejam suficientes para obtermos uma estabilidade no valor da grandeza física escolhida.

Então adiante temos a sequência de passos que descrevem o algoritmo:

1. Escolhemos um estado inicial para o nosso sistema de um dado conjunto de estados;
2. alteramos a energia do estado escolhido com uma leve perturbação na energia afim de obter outro estado;
3. calculamos a energia do sistema;
4. nessa transição, verificamos a diferença de energia ΔE entre os estados inicial e o perturbado;
5. na hipótese da energia do sistema perturbado tiver valor menor que a energia do sistema inicial, o estado perturbado terá aceitação como novo estado do sistema. No entanto, caso a energia do sistema perturbado tiver valor maior que a energia do sistema inicial, o novo estado terá aceitação com probabilidade $e^{-\beta \Delta E}$. E para o caso do novo estado ser rejeitado, o estado anterior permanece sendo o estado do sistema.

Esta citação enumerada é o procedimento dos cálculos do Algoritmo de Metrópolis que tratamos no início dessa seção.

2.1.2 Resfriamento simulado

Resfriamento é um processo utilizado em metalurgia para alterar as propriedades mecânicas de materiais. Nesse processo, um dado material é submedido a altas temperaturas e em seguida sofre diminuições lentas de temperatura, ao passo que seus átomos busquem estados com mais estabilidade, estados que configurem um melhor arranjo cristalino.

Implementando o algoritmo

Este modelo experimental de resfriamento tem utilidade básica para a processo computacional de otimização com resultados já obtidos recentemente [13]. Com base no modelo já proposto, a implementação do algoritmo com uma simulação de Metrópolis Monte Carlo com alta temperatura, essa temperatura (T) está imbutida no parâmetro (β), tal que $\beta = \frac{1}{kT}$. Para o processo, simulamos uma dada temperatura para o algoritmo Metrópolis Monte Carlo. O algoritmo busca um novo estado [25]. Em seguida, como no modelo experimental do resfriamento simulado, inicia-se o a diminuição da temperatura, novamente o algoritmo Metrópolis Monte Carlo é ativado para a nova temperatura e então encontramos o estado mais estável. A simulação é repetida, até que a diminuição da temperatura apresente um resultado suficiente para que a probabilidade do sistema mudar de um estado para outro seja pequena para alcançar a convergência do sistema. As maneiras de otimizar a temperatura são variadas, mas para nosso estudo escolhemos o método de decrescimento linear, lembrando que esse é um dos mais utilizados. A seguir são citados os passos realizados do algoritmo.

1. Escolhemos um estado inicial para o nosso sistema a uma dada temperatura T_0 ;
2. uma perturbação muda levemente o estado inicial do sistema. O sistema passa para um novo estado, de energia diferente;
3. Realizamos os cálculos da energia do sistema;
4. Então fazemos a análise da diferença de energia ΔE entre os estados inicial e o perturbado;
5. Caso a energia do sistema perturbado tiver medida menor que a energia do sistema inicial, o estado perturbado terá aceitação como novo estado do sistema. Mas se a energia do sistema perturbado for maior que a energia do sistema inicial, o novo estado será aceito com probabilidade $e^{-\beta\Delta E}$. Na consideração de que novo estado seja rejeitado, o estado anterior continua sendo o estado do sistema;

6. Diminuímos a temperatura, nesse caso, com base no método linear. O processo é repetido até se atingir o ponto de convergência para a temperatura mínima e a estabilidade das médias das grandezas estudadas.

2.2 Cálculos de primeiros princípios

Um sólido é formado basicamente por elétrons, prótons e nêutrons. Do ponto de vista da mecânica quântica, o hamiltoniano H desse sistema pode ser descrito assim:

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|},$$

Onde apontamos individualmente os termos:

- $-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2$ é o operador energia cinética eletrônica;
- $-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2$ é o operador energia cinética dos núcleos;
- $\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ é a interação coulombiana repulsiva entre os elétrons;
- $\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$ é a interação entre os núcleos;
- $-\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}$ é a interação de Coulomb atrativa entre os elétrons e os núcleos atômicos.

Para tornar prática nossa descrição, vamos escrever as unidades do hamiltoniano em unidades atômicas, onde valores unitários são definidos para a constante de Planck, a carga elementar, a massa do elétron, para o raio do átomo de hidrogênio e para energia entre dois elétrons separados por um raio do átomo de hidrogênio (os últimos com unidades chamadas de Bohr e Hartree, nessa ordem).

2.2.1 A aproximação de Born-Oppenheimer

Os estados físicos de um sistema em escala atômica são compreendidos pelos postulados da mecânica quântica e obtidos a partir da solução da equação de Schrödinger:

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_i, t)}{\partial t} = \widehat{H}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, t) \Psi(\mathbf{r}_i, t). \quad (2.3)$$

Sendo que o índice i engloba coordenadas eletrônicas e nucleares. O operador \widehat{H} representa o operador hamiltoniano do sistema, levando em conta a substituição de \mathbf{r} e \mathbf{p} pelos respectivos operadores de acordo com as regras de quantização. Supomos o operador \widehat{H} independente do tempo t . Com essa proposta sugerimos a separação de variáveis:

$$\Psi(\mathbf{r}_i, t) = \psi(\mathbf{r}_i) \chi(t). \quad (2.4)$$

Realizando a substituição na equação de Schrödinger dependente do tempo, encontramos a separação da parte espacial da parte temporal, chegando à equação de Schrödinger independente do tempo, com os estados estacionários:

$$\widehat{H}\psi(\mathbf{r}_i) = E\psi(\mathbf{r}_i), \quad (2.5)$$

sendo E os autovalores de energia do sistema e \widehat{H} , o hamiltoniano descrito no início da seção 2.2. De forma agradável, vamos tratar convenientemente o hamiltoniano dessa forma:

- $\widehat{T} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2;$
- $\widehat{T}_N = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2;$
- $\widehat{U} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|};$
- $\widehat{V}_N = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|};$
- $\widehat{V} = - \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}.$

Com a notação definida acima, vamos escrever o nosso hamiltoniano da seguinte forma:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_e + \widehat{T}_N + \widehat{V}_N, \quad (2.6)$$

onde \widehat{H}_e é dado por $\widehat{H}_e = \widehat{T} + \widehat{V} + \widehat{U}$ e o chamamos de hamiltoniano eletrônico. Uma propriedade desse hamiltoniano é que ele e o operador posição nuclear formam um CSCO (conjunto completo

de observáveis comutantes) [28], ou seja, eles podem ser diagonalizados pelo mesmo conjunto de autovetores:

$$[\widehat{H}_e, \mathbf{R}] = 0. \quad (2.7)$$

Nesta descrição, podemos determinar os autovalores do hamiltoniano para um dado \mathbf{R} , ou seja:

$$\widehat{H}_e \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.8)$$

Consideramos $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ o estado eletrônico e $\varepsilon(\mathbf{R})$ a respectiva energia. Como $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ forma uma base de autovetores nessa configuração, podemos expressar o estado geral $\psi(\mathbf{r})$ nessa base de configurações:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum \phi(\mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.9)$$

Desta forma, podemos realizar a substituir do resultado acima na equação de Schrödinger para o nosso sistema:

$$(\widehat{H}_e + \widehat{T}_N + \widehat{V}_N) \sum \phi(\mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E \sum \phi(\mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.10)$$

Consideramos $E_m(\mathbf{R})$ a soma da energia eletrônica e a energia de repulsão nuclear. Como os operadores energia eletrônica e o operador repulsão nuclear operam nos estados $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, é possível interpretar que as medidas das grandezas físicas do sistema podem ser descritas na mesma base pois eles formam um CSCO. Então reescrevemos a equação de Schrödinger:

$$(\widehat{T}_N + E_m(\mathbf{R}) - E) \sum \phi(\mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = 0. \quad (2.11)$$

Com uma passagem simples, podemos reorganizar os termos da equação e operá-los chegando à seguinte equação:

$$\left(- \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_m(\mathbf{R}) \right) \phi(\mathbf{R}) = E \phi(\mathbf{R}) + \sum C(\mathbf{R}, \nabla) \phi(\mathbf{R}), \quad (2.12)$$

onde definimos

$$C = \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \left[\left(\int \varphi^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_A \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \right) \nabla_A + \frac{1}{2} \int \varphi^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_A^2 \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \right] \phi(\mathbf{R}).$$

A equação 2.12 nos mostra que podemos obter uma equação para o movimento dos núcleos que seja independente da equação de Schrödinger eletrônica, basta que os coeficientes C sejam zero. Com base nessas condições, consideramos a aproximação de Born-Oppenheimer:

1. Sendo que os elementos C não diagonais e os termos adiabáticos diagonais são desprezados;
2. E que os autoestados do sistema podem assumir a descrição do seguinte produto $\psi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{R})\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$.

Essas condições trazem como consequência a separação da equação de Schrödinger 2.5 em partes independentes. A parte eletrônica existe sem interagir com a parte nuclear, com o movimento nuclear ocorrendo em um potencial efetivo que tem a energia eletrônica como uma das contribuições

$$E_m(\mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}.$$

Os C' s são termos que acoplam estados eletrônicos e determinam a validade da aproximação Born-Oppenheimer. A aproximação é válida desde que não exista um acoplamento significativo entre os estados eletrônicos [25, 29].

A aproximação Born-Oppenheimer atende à consideração que a massa dos elétrons é muito menor que a do núcleo. Desta forma qualquer mudança nos estados eletrônicos levam o fato que o núcleo está imóvel em relação a essas mudanças. Em grande parte de estudos teóricos a aproximação de Born-Oppenheimer é relevante, mas existem outras extensões do assunto [30, 31].

2.3 Método Tight Binding

O método Tight Binding (*ligação forte*) é um dos métodos úteis para a compreensão das propriedades eletrônicas de materiais sólidos.

Em materiais sólidos consideramos a interação de átomos vizinhos da rede que pode ser compreendida pela superposição das funções de onda dos elétrons que permeiam as camadas eletrônicas mais externas. As funções de onda dos elétrons se mostram bem localizadas em sólidos e no método Tight Binding levamos em conta que a superposição das funções de onda dos átomos vizinhos é pequena e que as energias extras dos elétrons são também pequenas quando comparamos com as energias que correspondem aos átomos isolados [32].

Para compreender melhor o método Tight Binding vamos considerar o hamiltoniano de um elétron no cristal. Isso é o que é normalmente conhecida como aproximação de elétrons independentes.

$$H\Phi = \varepsilon\Phi \quad (2.13)$$

Note que para resolver essa equação, devemos considerar a superposição das funções de onda dos elétrons que estão na célula unitária com as funções de onda dos elétrons dos átomos vizinhos devido o efeito de tunelamento quântico provocado pelo potencial $U(r)$ que atua num elétron na posição r , também periódico. A interação dos átomos vizinhos sugere que o elétron, com autoenergia ε da equação 2.13, obedece à periodicidade da rede e as autofunções que carregam todas as informações quânticas refletem essa periodicidade. E para lidar com as soluções da equação 2.13 vamos considerar o teorema de Bloch.

Seja K o vetor de onda e R o vetor de rede direta. Ao resolvermos a equação 2.13 vamos, utilizar uma base dada por.

$$\Phi(r) = \sum_{r_j}^N e^{i.k.r_j} \phi(r_j) \quad (2.14)$$

$\phi(r_j)$ são funções de base tipo orbital.

2.3.1 Combinação Linear dos Orbitais Atômicos - Método LCAO no método Tight Binding

Na seção anterior consideramos uma base qualquer para as autoenergias da equação 2.13. Porém, para tratar de cálculos de estrutura eletrônica, citaremos o Método LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). Nesse método vamos considerar as funções tipo orbitais atômicos. Considerando os orbitais atômicos, vamos observar o caso de hibridização sp^2 em estruturas a base de carbono como grafenos e nanotubos de carbono. Os orbitais formam as ligações π e σ . Porém as ligações π são importantes para as bandas de valência e condução eletrônica. Nesse contexto, levaremos em conta o método Tight Binding para tratar de cálculos de estrutura eletrônica para compreendermos, por exemplo, as estruturas de bandas desses materiais. Para entender melhor, vamos lidar com uma base de autofunções como a seguir:

$$\Phi_j(k, r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{i.k.R} \phi_j(r - R), \quad (j = 1, \dots, n),$$

veja que $\phi_j(r - R)$ representa o orbital s da célula R numa dada posição $(r - R)$ na rede.

Então nesta base é possível encontrar a equação secular. Consideremos as autofunções em uma célula unitária por $\Psi_j(k, r)$ ($j = 1, \dots, n$), sendo n o número das autofunções de Bloch. Neste caso, podemos expressar $\Psi_j(k, r)$ como combinação linear das autofunções de Bloch:

$$\Psi(k, r)_j = \sum_{j=1}^n C_j(k) \Phi_j(k, r),$$

onde $C_j(k)$ são os coeficientes a serem determinados no espaço recíproco na primeira zona de Brillouin. Para isso vamos considerar o hamiltoniano H e escrevemos os valores esperados de energia em função do espaço recíproco:

$$\begin{aligned} E(k) &= \frac{\sum_{j',j=1}^n C_{ij} C_{ij'}^* \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle}{\sum_{j',j=1}^n C_{ij} C_{ij'}^* \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle} \equiv \\ &\equiv \frac{\sum_{j',j=1}^n H(k)_{j,j'} C_j C_{j'}^*}{\sum_{j',j=1}^n S(k)_{j,j'} C_j C_{j'}^*}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Sendo que das integrais da equação 2.15 encontramos as matrizes de transferência, $H(k)_{j,j'} = \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle$, e overlap, $S(k)_{j,j'} = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle$, assim definidas.

Podemos minimizar a energia do hamiltoniano em função do coeficiente $C_{ij'}$, ou seja, $\frac{\partial E(k)}{\partial C_{ij'}^*} = 0$. Com uma leve passagem de cálculos que pode ser vista em literatura que tratam de estrutura eletrônica[22], chegamos à seguinte equação:

$$\sum_{j'=1}^n H_{j,j'}(k) C_{ij'} = E(k) \sum_{j'=1}^n S_{j,j'=1}(k) C_{ij'} \quad (2.16)$$

Onde encontramos o vetor coluna para os coeficientes C_i :

$$C_i = \begin{pmatrix} C_{i1} \\ \vdots \\ C_{in} \end{pmatrix}$$

Considerando o vetor C_i assim definido, podemos reescrever a equação 2.16 da seguinte forma:

$$(H - E(k)S)C_i = 0 \quad (2.17)$$

Tomando partido que o vetor C_i pode ser um vetor nulo ($C_i = (0)$) e que o inverso da matriz

$(H - E(k)S)$ existe, não podemos ter as funções de onda para os elétrons. Então só podemos resolver a equação 2.17 se o inverso da matriz não existe $(H - E(k)S)$. Desse modo a equação 2.17 é dita equação secular. Com ela determinamos os autovalores de energia $E_i(k)$ ($i = 1, 2, 3..$) do hamiltoniano, ou seja, obtemos a estrutura de bandas.

Nessas circunstâncias, para determinar os autovalores de energia, devemos resolver a equação:

$$\det(H - E(k)S) = 0 \quad (2.18)$$

A relação de dispersão no grafeno, por exemplo, é dada pela solução da equação 2.18 onde levamos em conta a interação dos átomos da célula unitária com os átomos vizinhos. Considerando a simetria translacional e o espaço recíproco, os autovalores de energia serão dadas em função do espaço recíproco na primeira zona de Brillouin.

Em cálculos realizados, como podemos ver em [22], verificamos que as energias de dispersão do grafeno obtidas pela diagonalização do hamiltoniano, $H(k)_{j,j'} = \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle$, são dadas por:

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

Sendo que a energia depende do espaço recíproco k em duas dimensões e t é o parametro de hopping dos dois átomos vizinhos.

Em nossos sistemas de estudos com base no modelo TB, dispomos do Programa *Tbfor* [33]. Este programa realiza cálculos de estrutura eletrônica. Com ele podemos realizar os cálculos de estrutura eletrônica das estruturas estudadas e obter suas estruturas de bandas.

Parâmetros TB

Nos cálculos de TB dos sistemas estudados, utilizamos os parâmetros de hopping $t_1 = -3, 2eV$, $t_2 = 0eV$ e $t_3 = -0, 3eV$ para primeiros, segundos e terceiros vizinhos, respectivamente [34].

2.4 Transporte Eletrônico

Outro cálculo importante no estudo de nanoestruturas é aquele que se refere ao transporte de carga eletrônica através do sistema devido a um fator externo, como uma diferença de potencial.

O sistema básico para o cálculo de transporte eletrônico é apresentado na figura 2.2. Nela

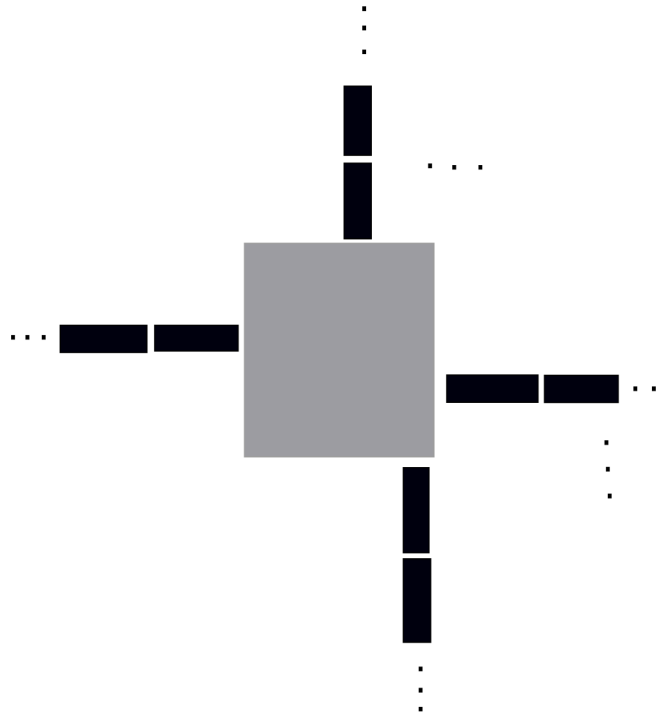


Fig. 2.2: Sistema básico para compreensão e estudo em transporte eletrônico.

temos um condutor central acoplado a um conjunto de terminais semi-infinitos. Esses terminais são periódicos e podemos construí-los a partir de células unitárias. Mas perceba que eles não precisam ser iguais entre si. Nesse trabalho iremos considerar um conjunto de dois terminais apenas.

Em nossos estudos, trabalhamos com nanotubos de carbono os quais foram nossos modelos de condutores e semicondutores. O método para criação do sistema de transporte eletrônico para nanotubos híbridos de B e N está no Método de Monte Carlo (veja a seção 2.1). Os compostos são nanotubos de carbono dopados com boro e nitrogênio e eles representam o condutor central. Já os terminais usados são semi-infinitos e periódicos sendo reproduzidos a partir de células unitárias dos nanotubos estudados no nosso trabalho.

Para sintetizar um modelo simples de sistema de transporte, vamos imaginar um condutor central com dois terminais semi-infinitos e periódicos. A quantidade de interesse aqui é a condutância

A condutância pode ser obtida, teoricamente, pela interação entre o condutor e os terminais. Para tratar o transporte entre os terminais, recorreremos à fórmula de Landauer:

$$C = \frac{2e^2}{h} T_{ij}.$$

Onde T_{ij} é a função de transmissão e C é a condutância [35]. A transmissão é a probabilidade de um elétron ser transmitido entre os terminais. A transmissão pode ser representado em termos da função de Green em função do acoplamento dos condutores aos terminais. Essa relação é dada por [36]:

$$T_{ij} = Tr(\Gamma_i G_C^r \Gamma_j G_C^a)$$

Aqui, $G_C^{r,a}$ são as funções de Green retardada e avançada do condutor, e Γ_{ij} são as funções que descrevem o acoplamento do condutor aos terminais. Para calcular a função de Green do condutor nós devemos iniciar com a seguinte função de Green para o sistema:

$$(\epsilon - H)G = I \quad (2.19)$$

Onde $\epsilon = E + in$ e n um número arbitrário e pequeno. Já I é a matrix identidade. O hamiltoniano pode ser expresso na representação matricial em termos das funções de base do espaço real. A equação 2.19 corresponde à matrix inversa e infinita do condutor acoplado dos terminais. Para tratar esse problema, vamos considerar as matrizes:

$$\begin{bmatrix} G_i & G_{iC} & G_{iCj} \\ G_{Cj} & G_C & G_{Cj} \\ G_{iCj} & G_{iC} & G_{iCj} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (\epsilon - H_i) & h_{iC} & 0 \\ h_{iC}^\dagger & (\epsilon - H_C) & h_{Cj} \\ 0 & h_{Cj}^\dagger & (\epsilon - H_j) \end{bmatrix}^{-1}. \quad (2.20)$$

Vejamos que a matriz $(\epsilon - H_C)$ é a matriz finita representando o condutor e $(\epsilon - H_{i,j})$ representam as matrizes inifitas dos terminais, e h_{Cj} e h_{iC} são as matrizes de acoplamento que são diferentes de zero apenas por pontos adjacentes ao condutor, ou seja, por meio de processos matemáticos simples podemos obter a forma explicita para G_C :

$$G_C = (\epsilon - H_C - \Sigma_i - \Sigma_j)^{-1} \quad (2.21)$$

Onde nós definimos $\Sigma_i = h_{iC}^\dagger g_i h_{iC}$ e $\Sigma_j = h_{jC}^\dagger g_j h_{jC}$ os termos de autoenergias obtidas pelo contato dos terminais, e $g_{i,j} = (e - H_{i,j})^{-1}$ são as funções de Green de superfícies dos terminais. Nesses termos as autoenergias podem ser vistas como hamiltonianos efetivos que surgem a partir do acoplamento dos terminais ao condutor central. As matrizes de acoplamento podem

ser obtidas por [35]:

$$\Gamma_{ij} = i[\Sigma_{i,j}^r - \Sigma_{i,j}^a]$$

O cálculo das autoenergias pode ser feito por métodos numéricos iterativos [36, 37]. Para realizar o cálculo de transporte eletrônico utilizamos o programa *Transfor* [38]. As estruturas de nanotubos BCN estudadas ao longo desse trabalho foram dispostas a tal método. Utilizando essa metodologia, nós obtivemos condutâncias em sistemas com terminais feitos de carbono periódicos semi-infinitos, como sugerido inicialmente, os condutores centrais apresentam estruturas de nanotubos de carbono com dopagem de BN.

Capítulo 3

Transporte Eletrônico em Nanotubos BCN (9,0), (10,0) e (6,6)

3.1 Introdução

Estudos recentes mostram propriedades eletrônicas de grande interesse em nanoestruturas de carbono com impurezas à base de Boro e Nitrogênio ou com defeitos [39], ou como no desenvolvimento de eletrodos ou terminais periódicos semi-infinitos feitos de nanofitas de grafeno [40]. Esses trabalhos buscam cada vez mais o entendimento das propriedades eletrônicas em nanoestrutura de grafeno e materiais correlacionados. Um estudo recente [15] trata da condutância em um condutor central contendo boro e nitrogênio em nanofitas. Mas a aplicação pode se estender também a nanotubos.

Estudos também são feitos para o entendimento da condutância em Nanotubos de Carbono (NTC's) quando alteramos sua estrutura atômica ou quando há acréscimo de impurezas. A referência [41], por exemplo, mostra resultados de *gap* e *condutância* em NTCs armchair (7,7) e zigzag (12,0). Com vacâncias podemos também inserir outros elementos para substituir ligações entre átomos de carbono por Boro e Nitrogênio para formar sistema híbridos. Então, surge o interesse prático de estudar um condutor central dopado acoplado a dois terminais semi-infinitos não dopados afim de se obter resultados para o transporte eletrônico em nanotubos. As propriedades de transporte podem ser influenciadas pela introdução de dopantes como boro e nitrogênio, como feito na referência [14, 42].

Trabalhos recentes têm mostrado que além da concentração dos dopantes, outros fatores são importantes para determinar as propriedades eletrônicas de um dado material, como a desordem posicional dos dopantes inseridos nesse material [13, 43, 44]. Não existe uma quantidade significativa de trabalhos na literatura que investigue o efeito da desordem posicional dos

átomos de boro, carbono e nitrogênio nas propriedades de transporte de nanotubos compostos por esses tipos de dopantes.

Neste capítulo discutiremos os resultados obtidos dos cálculos de transporte eletrônico para nanotubos BCN. Estamos interessados nas propriedades de transporte de nanotubos BCN com fases C e BN distintas, para diversas concentrações de BN. Além disso, estudamos as propriedades de transporte em nanotubos com diversos níveis de desordem posicional, ao passo que outros trabalhos, como os das referências [45, 46, 14] são focados em estruturas com ordenação específica.

3.2 Detalhes Técnicos

Para a obtenção dos modelos de nanotubos aqui estudados, tanto da configuração mais estável da amostra como das configurações intermediárias, com diversos níveis de desordem, utilizamos um algoritmo de Monte Carlo com resfriamento simulado já utilizado na literatura [13] e descrito no capítulo de metodologia desta dissertação. A temperatura inicial do resfriamento simulado é equivalente a 0,9 eV. Os cálculos de estrutura eletrônica e de transporte foram executados utilizando Tight Binding (estrutura eletrônica) e Landauer combinando com as funções de Green. Os parâmetros de Tight Binding (TB) foram considerados até os três primeiros vizinhos segundo a parametrização proposta em [34]. Para os átomos de B e N, mantivemos os mesmos parâmetros de hopping, alterando apenas as energias de sítio para $E_B = 4,33$ eV e $E_N = -1,34$ eV relativos ao caso do carbono ($E_C = 0$ eV) [47].

Consideramos as interações entre os átomos vizinhos para obter o Hamiltoniano na base das autofunções sugeridas (orbitais π) por meio do programa *Tbfor* [33] discutido no capítulo de metodologia desse trabalho. Obtemos os hamiltonianos de cada estrutura estudada para dispor do próximo cálculo, que é o cálculo de transporte eletrônico, o qual é feito pelo programa *Transfor* [38], considerando dois terminais semi-infinitos e um condutor central no cálculo da função de Green.

3.3 Resultados obtidos

Para estudar o transporte eletrônico em nanotubos BCN, propusemos alguns modelos teóricos, cada um com difentes concentrações de BN, como pode ser constatado na tabela 3.1. Utilizamos essas amostras iniciais como entrada para o cálculo de Monte Carlo, afim de obter a configuração mais estável de cada amostra. Nas configurações iniciais, os átomos de BN são distribuídos aleatoriamente na estrutura. Além disso, obtivemos, diversas configurações inter-

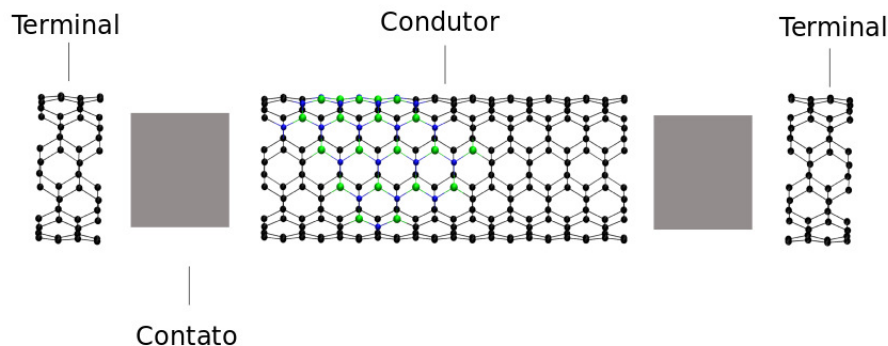


Fig. 3.1: Terminais de células unitárias e o condutor central do nanotubo (6,6) da amostra e (veja a tabela 3.1).

mediárias de cada amostra. Cada uma dessas amostras tem um nível específico de desordem posicional dos átomos. Por uma questão de simplicidade, escolhemos dois nanotubos *zigzag* e um *armchair* como amostras para nossos cálculos. A tabela 3.1 apresenta oito amostras dos NTC's com os respectivos percentuais de dopagens BN. Na mesma nomeamos as amostras dos nanotubos BCN (9,0), (10,0), (6,6) como a , b , c , d , e , f , g , h desde o menor percentual de átomos BN ao maior. Escolhemos esses tipos de nanotubos (9,0) e (6,6) *zigzag* e *armchair*, porque eles são metálicos quando formados por carbono somente, enquanto que o nanotubo (10,0), quando também feito de carbono é, semicondutor.

A figura 3.2 mostra alguns dos nanotubos representados na tabela 3.1, para efeito de visualização dos modelos utilizados. Essas já são estruturas finais resultantes do cálculo de Monte Carlo.

Em primeiro momento discutiremos os resultados para o transporte eletrônico através dos nanotubos BCN com BN segregado do "grafeno", para diversas concentrações de BN (veja a tabela 3.1). Mais adiante, discutiremos o efeito de desordem nas propriedades de transporte, ou seja, analisaremos algumas amostras em diferentes estágios do cálculo de Monte Carlo para investigar o efeito de desordem nas propriedades de transporte.

Tab. 3.1: Amostras de NTC's *zigzag*'s e *armchair* dopados com os respectivos percentuais de Boros e Nitrogênios

NTC's	a	b	c	d	e	f	g	h
(9,0)	0.024	0.048	0.071	0.095	0.120	0.143	0.167	0.190
(10,0)	0.021	0.043	0.064	0.086	0.107	0.128	0.150	0.171
(6,6)	0.036	0.071	0.107	0.143	0.178	0.214	0.250	0.286

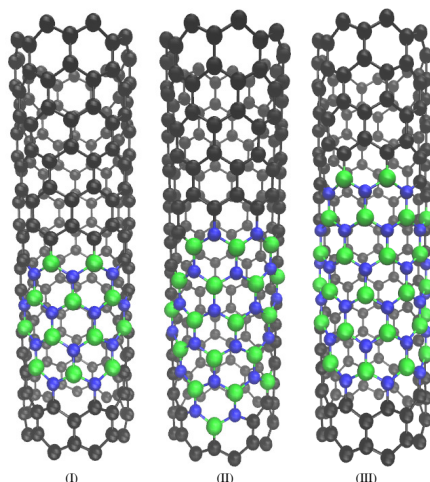


Fig. 3.2: Amostras dos nanotubos zigzag com dopagens de BN. As figura (I), (II) e (III) retratam os casos b , c e d do nanotubo (9,0). Veja a tabela 3.1.

3.3.1 Condutâncias em Nanotubos BCN com diversas concentrações de BN

O estudo do transporte eletrônico já foi aplicado em estruturas de nanotubos de carbono com deformação [36, 37]. Nesses estudos, são propostos terminais semi-infinitos acoplados a um condutor central. Neste trabalho o cálculo de transporte eletrônico é feito em uma configuração semelhante, com o acoplamento de dois terminais semi-infinitos. Porém, neste caso, os terminais são dispostos em duas extremidades com o condutor BCN entre eles ao invés de setor com nanotubo deformado. Então nós construímos terminais formados por células unitárias de cada tipo de nanotubo. Esses terminais são compostos de átomos de carbono. A figura 3.1 exemplifica o modelo de transporte para o nanotubo BCN (6,6). As propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono estão bem descritas na literatura [48]. Os nanotubos *zigzag* podem apresentar características de condutor ou semiconductor por causa da dependência de sua estrutura eletrônica com sua quiralidade. A condição para um nanotubo (n, m) ser metálico é que, $n - m = 3q$, para algum q inteiro. Com essa condição (9,0) é condutor e (10,0) é semiconductor e o nanotubo (6,6) é também condutor.

Já com os nanotubos de BN, devido ao caráter isolante do BN 2D, é mostrado que nanotubos BN tem uma larga faixa proibida [49]. Trabalhos recentes, mostram que nanotubos BCN têm propriedades intermediárias ao nanotubo de carbono e ao nanotubo de BN. Estas propriedades dependem tanto da concentração de cada espécie como da desordem posicional [13, 43, 44]. O que

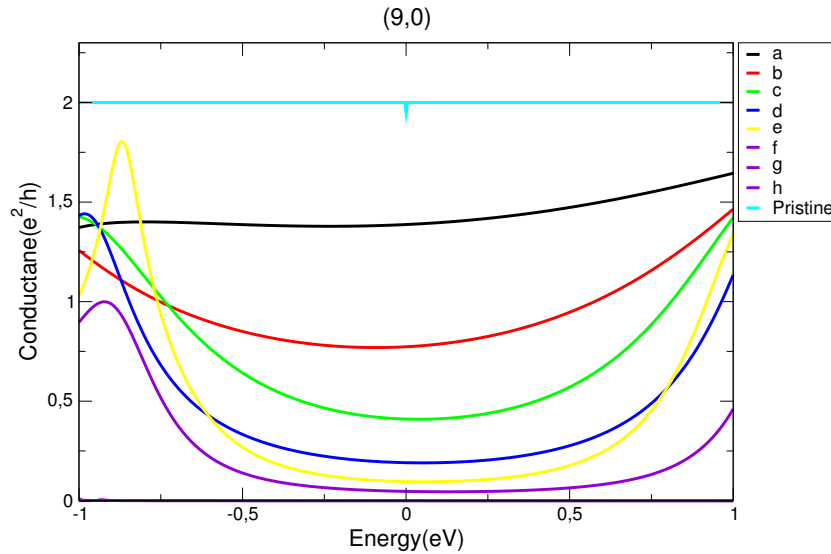


Fig. 3.3: Condutâncias no estado fundamental de nove amostras de nanotubos (9,0) em *ilhas* de Boro e Nitrogênio comparadas com a condutância com o nanotubo puro (Pristine).

podemos esperar das propriedades de transporte para nanotubos compostos de boro, carbono e nitrogênio?

Para responder a essa pergunta, consideramos os modelos mais estáveis obtidos por fases dos cálculos de Monte Carlo adaptados ao resfriamento simulado. Algumas amostras estáveis estão presentes na tabela 3.2. Veja que os modelos são dos nanotubos que representam nanotubos BCN *zigzag* e *armchair*. Eles possuem regiões preenchidas de dopantes B e N, as quais chamaremos de *ilhas*.

Considerando os modelos de nanotubos BCN (9,0),(10,0) e (6,6), realizamos várias fases de cálculos de estrutura eletrônica e de transporte eletrônico por meio dos programas *tbfor* e *transfor* e encontramos as condutâncias no entorno do nível de Fermi. As condutâncias apresentaram variações ao passo que as *ilhas* aumentavam em volta dos nanotubos BCN. Então para ilustrar adequadamente as condutâncias, vamos observar os gráficos das condutâncias em função da energia para cada uma das amostras dos nanotubos BCN (9,0), (10,0) e (6,6). Para iniciar nossa discussão sobre as mudanças das condutâncias, vamos considerar os candidatos de caráter metálicos desses modelos de nanotubos BCN sugeridos até agora. Como dito, os nanotubos metálicos e semicondutores são (9,0), (6,6) e (10,0), onde as medidas das condutâncias estão representadas nos gráficos das figuras 3.3 , 3.5 e 3.6. Note que nos gráficos ilustramos as legendas dos modelos de BCN que vão de [a – h] (tabela 3.1) para as configurações finais da simulação Monte Carlo. Mas antes temos as condutâncias dos nanotubos *Pristine's* em todos os

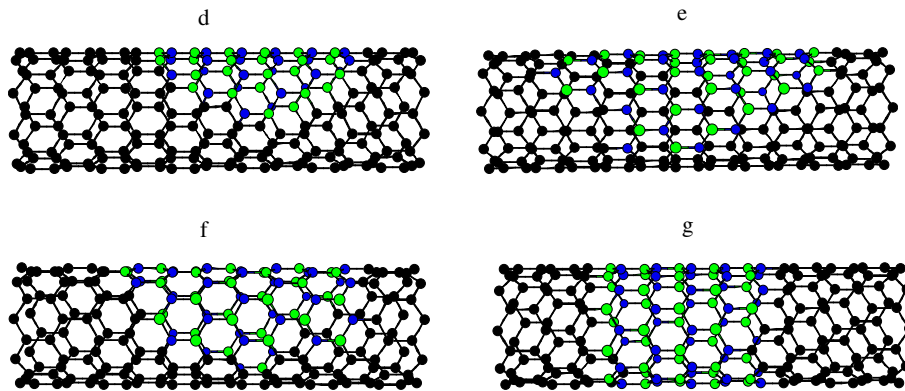


Fig. 3.4: Amostras dos nanotubos BCN (9,0) dos casos d, e, f, g.

casos. O nanotubo *Pristine* é representante de cada caso de nanotubo metálico e semicondutor em seu estado não dopado. É por meio do nanotubo *Pristine* que buscaremos a compreensão das mudanças das condutâncias dos nanotubos BCN de caracteres metálicos e semicondutores.

O gráfico da figura 3.3 apresenta os resultados do cálculo da condutância em função da energia de todos os modelos de nanotubos BCN (9,0) das fases finais do cálculo de Monte Carlo. Veja que o nanotubo *Pristine* apresenta a condutância constante de $2\frac{e^2}{h}$ em torno de nível de Fermi. Mas ao passo que visualizamos as condutâncias de cada modelo obtido, encontramos mudanças. E em cada modelo levamos o aumento das ilhas segregadas de BN (veja a tabela 3.1). Tendo como referencial o nanotubo *Pristine* nas situações analisadas, vemos que a condutância tende a cair, principalmente no intervalo energético de $-0,5eV$ a $0,5eV$.

Então levamos como parâmetro, o número de ligações BN, que formam as ilhas, para argumentar sobre as mudanças nas condutâncias nos nanotubos estudados em torno do nível de Fermi. Podemos observar na figura que as ilhas de BN tendem a envolver o nanotubo nas amostras mais estáveis. Isso vai aumentando o caráter isolante de cada amostra. A condutância tende a diminuir com o aumento da concentração de BN, por exemplo, veja que nanotubo do caso *f* tem cerca de quarenta por cento da condutância do nanotubo *Pristine*.

Na figura 3.5 mostramos os resultados do cálculo da condutância em função da energia para os nanotubos BCN (6,6) da tabela 3.1. Nela mostramos também os resultados para as condutâncias dos nanotubos BCN (6,6) com várias concentrações de BN no formato também de ilhas. Observando novamente a tabela 3.1, os modelos deste caso apresentam um aumento no número de ligações BN para o formato das ilhas com tendência de envolver o nanotubo. Da mesma forma, temos o nanotubo *Pristine* com condutância constante de $2\frac{e^2}{h}$ em torno de nível de Fermi. No gráfico da figura 3.5 os valores das condutâncias diminuem com o aumento do número de ligações BN. Para os casos com maiores concentrações de BN a condutância cai

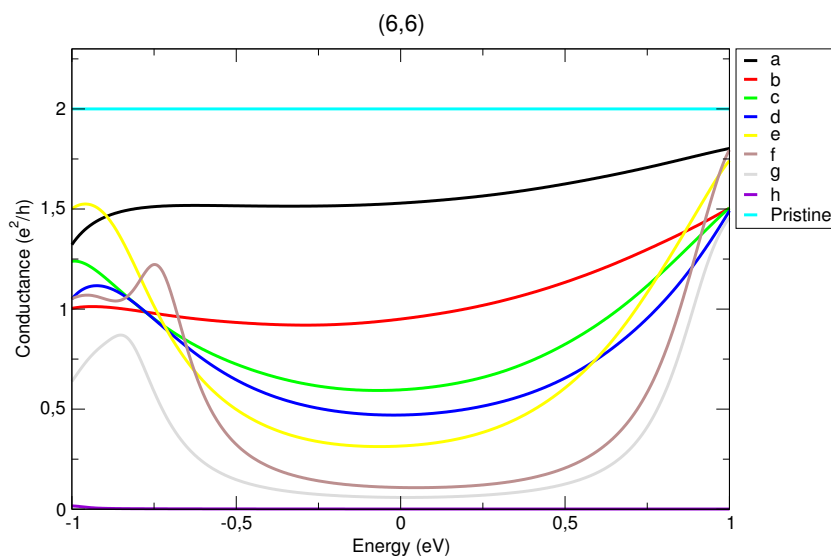


Fig. 3.5: Condutâncias no estado fundamental de oito amostras de nanotubos (6,6) em *ilhas* de Boro e Nitrogênio comparadas com a condutância com o nanotubo puro (*Pristine*).

para valores inferiores a 20 por cento da condutância do nanotubo de carbono puro no nível de Fermi. Isso pode ser constatado na figura 3.5.

As estruturas de *a* até a estrutura *e*, têm uma probabilidade de condução significativa, comparadas ao caso do nanotubo de carbono. Para os casos *f* em diante, a condutância cai mais de 70 por cento quando comparada ao caso da condutância *Pristine*. Qualitativamente, o comportamento das propriedades de transporte dos nanotubos BCN com carbono segregado de BN são similares para os nanotubos (9,0) e (6,6), ou seja, o aumento da concentração de ligações BN, influe no crescimento da ilha de BN, então isso promove a diminuição da condutância no entorno do nível de Fermi.

Executamos cálculos de transporte, também em um nanotubo (10,0) para várias concentrações BN (veja a tabela 3.1). Na figura 3.6, mostramos as condutâncias dos nanotubos BCN (10,0). As amostras desses nanotubos estão submetidas às mesmas condições de ilhas BN.

Ainda na figura 3.6 apresentamos a condutância *Pristine* para o caso do nanotubo (10,0) não dopado. Essa condutância nos esclarece o caráter semiconductor do nanotubo (10,0) não dopado. Por meio dela podemos observar os casos dos nanotubos BCN (10,0). Veja que nas amostras *a*, *b* e *e* o caráter semiconductor não sofre mudanças.

Com o aumento das ligações BN o caráter de isolante nas amostras continua e a condutância da região do gap do nanotubo.

Então, considerando os casos dos nanotubos BCN (6,6), (9,0) e (10,0), vemos que o aumento

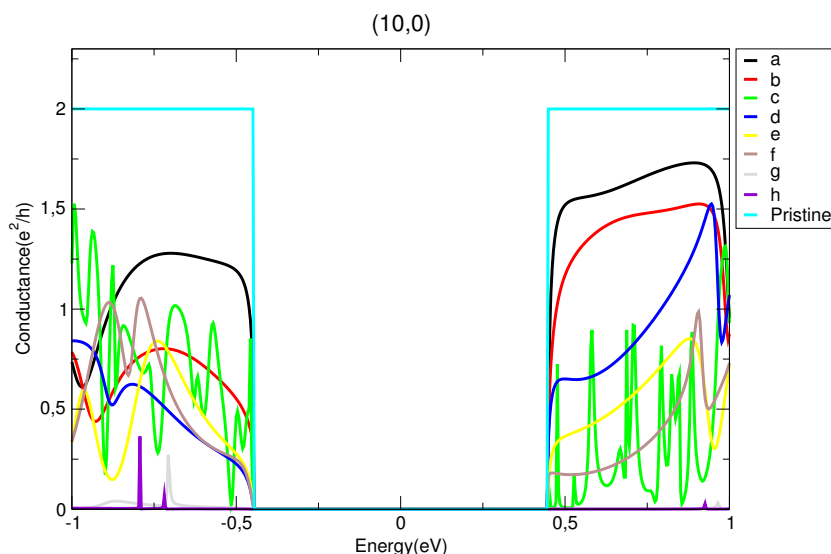


Fig. 3.6: Condutâncias no estado fundamental de oito amostras de nanotubos (10,0) em *ilhas* de Boro e Nitrogênio comparadas com a condutância do nanotubo puro (Pristine).

da ilha de BN leva a uma diminuição na condutância.

Esses resultados nos levaram a considerar que as ligações atômicas entre os átomos de carbono são favoráveis ao transporte eletrônico. Por outro lado, a dificuldade de transporte eletrônico pelos nanotubos estão via as ligações BN.

Uma forma explícita de observar as diferentes influências dos setores "BN" e dos setores "C" desses sistemas é através da corrente local entre os diferentes sítios da estrutura. Os detalhes de como esse cálculo é feito podem ser encontrados na referência [34].

A figura 3.7 mostra a corrente elétrica nas amostras dos NTC's metálicos (6,6) numa visão planificada. Veja que consideramos as amostras *a* e *f* dos NTC's condutores para entender o comportamento da corrente elétrica. Os átomos de cor verde correspondem aos átomos de boro e os átomos de cor azul correspondem aos átomos de nitrogênio e os demais de cor preta são carbonos.

Note que na figura 3.7-(II) temos uma maior ilha de BN e vemos que a corrente elétrica encontra uma barreira nas ligações de BN. Levando essas considerações para as amostras subsequentes dos nanotubos (9,0) e (6,6) da tabela 3.1, principalmente nas amostras de maior percentual, podemos imaginar um fluxo de corrente nulo. E se observamos as características de condutância dos nanotubos (9,0) e (6,6) nas figuras 3.3, 3.5 é fácil notar que a condutância diminui com o aumento no número dos átomos BN segregados.

Na próxima seção discutiremos os resultados dos cálculos de transporte para nanotubos

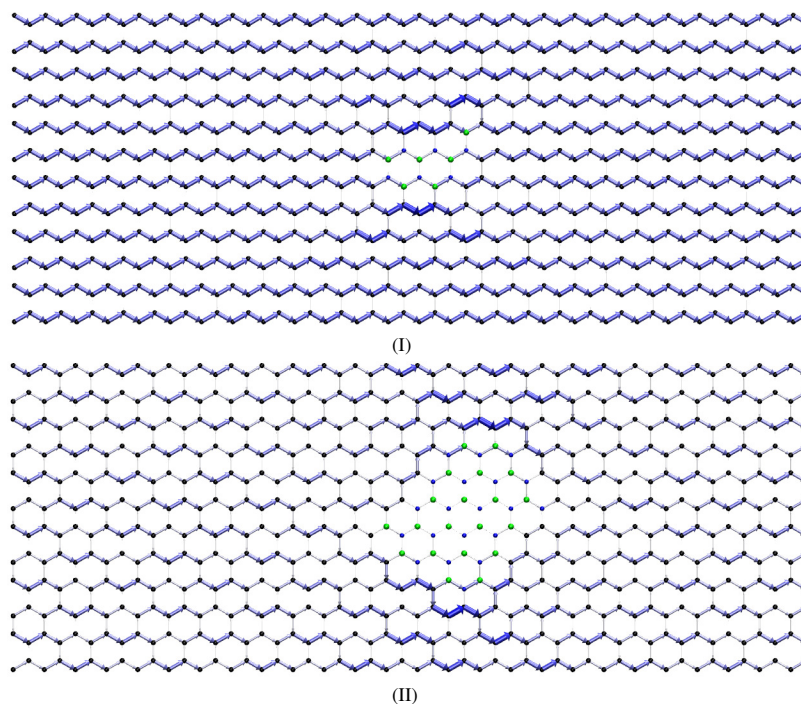


Fig. 3.7: Fluxo de corrente elétrica nas amostras *a* e *d* do nanotubo (6,6) (ver a tabela 3.1.

BCN com vários níveis de desordem posicional.

3.3.2 Condutâncias nos NTC's (9,0) e (6,6) com níveis de desordem nas ligações atômicas

Foi mostrado em estudos anteriores [13] que a desordem posicional é importante para as propriedades eletrônicas de Materiais BCN. Uma questão importante a se considerar aqui é qual o efeito da desordem posicional dos átomos B, C, N nas propriedades de transporte dos nanotubos BCN?

Então criamos amostras através de uma estrutura inicial com desordem posicional dos átomos C, B e N. Entendemos aqui o nível de desordem como sendo o número de ligações diferentes de CC e BN. Caso a estrutura tenha o máximo de possível de ligações CC e BN, a desordem é mínima. Esta estrutura inicial é então otimizada através de um código Monte Carlo com resfriamento simulado. O resultado da otimização é uma estrutura de energia mínima, que para o caso de estruturas BCN com mesma concentração de boro e nitrogênio resulta em um sistema com fases BN e C segregadas [13]. O hamiltoniano utilizado no cálculo é conhecido de trabalhos similares com o mesmo sistema [43].

Os resultados de condutância dos NTC's (9,0) e (6,6) BN segregados nos levou à compreensão de que o tamanho da ilha de BN alterou o caráter de condutor para isolante com o tamanho da ilha. Assim, quanto mais BN, menos condutora é a amostra. Agora levaremos em conta o efeito da distribuição de BN's de forma desordenada. Então, para obter as amostras com segregações aleatórias, consideramos novamente o método de Monte Carlo.

As estruturas com ligações BN desordenadas são obtidas a partir de passos intermediários do cálculo Monte Carlo realizados nos NTC's (9,0),(6,6) já comentados, anteriormente. Cada estrutura tem diferentes níveis de desordem. As estruturas apresentaram várias combinações de ligações entre os átomos carbono, boro, nitrogênio. Até agora, lidamos com o fato de que nanotubos BCN apresentaram diminuição na condutância com o número de BN e a figura 3.7 nos mostra que a corrente elétrica encontra barreira nas ligações BN.

Foram escolhidas dez estruturas de passos intermediários do cálculo de Monte Carlo. A tabela 3.2 mostra as características das ligações BN para as dez amostras para cada nanotubo (6,0) e (9,0) das amostras *a* e *f* que apresentamos na tabela 3.1. Como podemos ver as estruturas do tipo *a* tem poucas ligações BN, o número varia aleatoriamente e o número maior é onze para *a*(9,0) e cinco para *a*(6,6). Já para o as estruturas do tipo *f*, esse número aumenta gradativamente com a diminuição da desordem. Veja que o número maior para o caso *f*(9,0) é 95 e para o caso *f*(6,6) é 92. Outro fato, é que o número maior de ligações BN ocorreram para as amostras *a*(9,0) e *f*(9,0).

Tab. 3.2: Amostras de NTC's (9,0) e (6,6) com número de ligações BN com níveis de desordem analisados

NTC's	Número de Ligações BN			
	<i>a</i> (9,0)	<i>f</i> (9,0)	<i>a</i> (6,6)	<i>f</i> (6,6)
1	5	56	2	26
2	2	62	2	29
3	3	69	1	39
4	4	69	2	50
5	5	81	1	50
6	6	81	3	82
7	7	92	3	82
8	10	93	3	93
9	11	95	5	92
10	13	95	6	92

Utilizando a mesma metodologia da seção anterior para o cálculo das propriedades de transporte, calculamos as condutâncias para as estruturas [1 – 10] para cada nanotubo da tabela 3.2. A figura 3.8-(a), mostra as condutâncias de dez amostras para o caso *a*(9,0) com diferentes

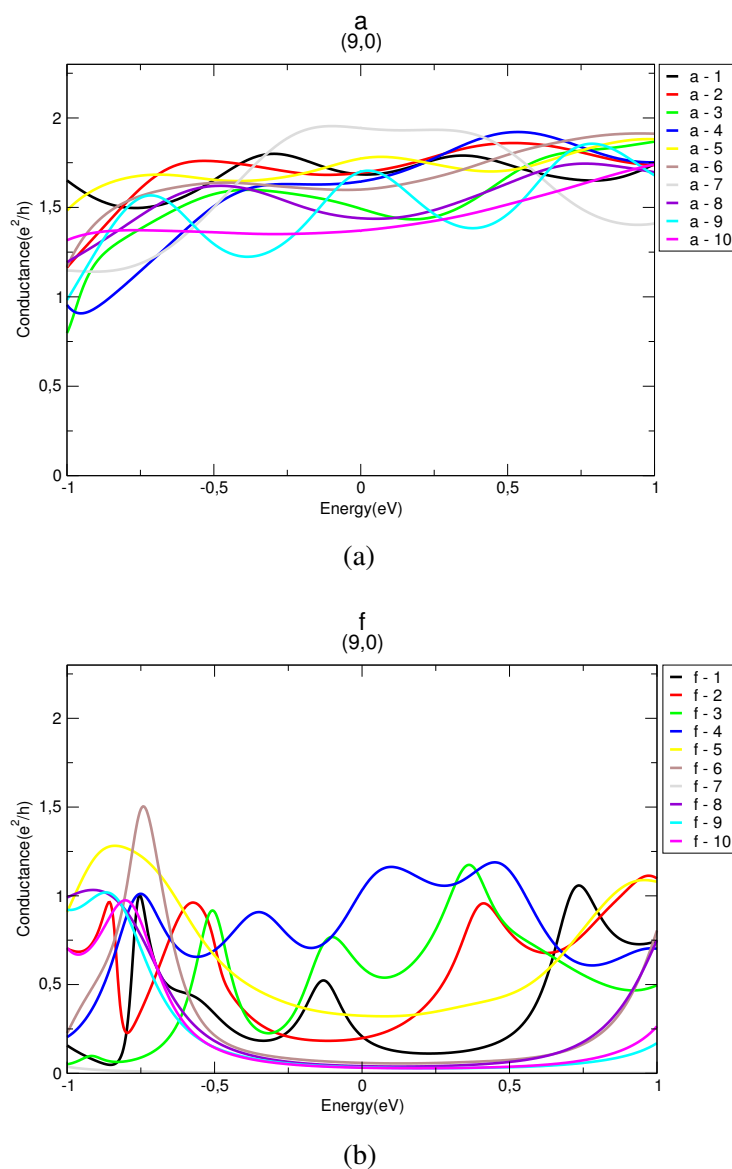


Fig. 3.8: Condutâncias no estado fundamental de 10 amostras dos NTC's a(9,0)(a) e f(9,0)(b) com desordens nas ligações BN.

níveis de desordem posicional. Note novamente a tabela 3.2. Com ela é possível ver o número de ligações BN nas dez amostras. Veja que para o caso a(9,0) as dez amostras apresentaram diferentes quantidades de ligações BN. Temos no mínimo duas ligações BN e no máximo treze ligações BN. Mas as mudanças na condutância não apresentam um padrão monotônico em torno do nível de Fermi como função da desordem. As condutâncias variam em uma janela de cerca de $0,5 \frac{e^2}{h}$ no intervalo de energia $-0,5 eV$ a $0,5 eV$. Porém, a condutância sempre mantém valores maiores que $1,25 \frac{e^2}{h}$ no nível de Fermi. Desta forma, o nanotubo de carbono zigzag dopado com BN conserva seu caráter metálico independentemente do nível de desordem

posicional dos átomos de carbono, boro e nitrogênio presentes na amostra, no caso de baixas concentrações de dopantes.

A figura 3.8-(b) apresenta a condutância de dez amostras com desordem nas ligações BN no caso de maior concentração de dopantes (caso b). Observando as variações na condutância e a tabela 3.2 com o número de ligações BN, observamos que a presença de átomos B e N distribuídos aleatoriamente, influencia nas condutâncias dos nanotubos.

Observando a condutância das amostras $[f - 1, f - 2, f - 3, f - 4]$, para as quais o número de ligações BN varia de 56 a 69 não encontramos um padrão de decaimento para os valores de condutância próximo do nível de Fermi. Porém as amostras $[f - 5, f - 6, f - 7, f - 8, f - 9, f - 10]$ têm valores de condutâncias gradativamente mais próximas de $0\frac{e^2}{h}$ com a diminuição da desordem.

Isso evidencia que a presença de átomos B e N em baixas concentrações pode alterar a transmissão, mas a desordem não é capaz de alterar o caráter metálico do sistema. Já para altas concentrações, o nível de desordem é fator determinante para que o sistema conduza corrente eletrônica ou não.

Agora discutiremos o caso do nanotubo *armchair* (6,6). Na figura 3.9, apresentamos os resultados para o cálculo da condutância para o nanotubo (6,6), com os diferentes níveis de desordem (ver tabela 3.2). Na figura 3.9-(a), correspondendo ao caso *a*, de baixa concentração, notamos novamente que a condutância não apresenta variação monotônica com a desordem. Podemos ver que os dados de condutância apresentam valores ao redor de $1,75\frac{e^2}{h}$ em torno do nível de Fermi, enquanto que a variação da condutância se dá em uma janela mais estreita em comparação com o caso (9,0). Isso indica que a quiralidade pode exercer influência no impacto que a desordem provoca nas propriedades de transporte. A figura 3.9-(b) apresenta as condutâncias com concentrações maiores de átomos de B e N diluídos nos nanotubos (caso *f*). As amostras $[f - 6, f - 7, f - 8, f - 9, f - 10]$ apresentam as condutâncias gradativamente menores com a diminuição da desordem. Note que esses sistemas são aqueles em que o número de ligações BN varia entre 82 e 93.

Vimos anteriormente que o aumento da ilha BN afeta drasticamente no transporte em nanotubos BCN's metálicos. Nesta seção nós consideramos nanotubos BCN (9,0) e (6,6) dos casos *a* e *f*. O efeito de diminuição da condutância por conta da diminuição da desordem nas ligações BN estão nos casos de maior concentração BN.

Até o dado momento estudamos os casos de nanotubos BCN (9,0) e (6,6) com níveis crescente de BN no formato de ilha e vimos que a condutância sofre efeitos de diminuição com o tamanho da ilha, ou seja, vimos que as ilhas pequenas afetam com consequências não tão intensas de perda, no entanto para ilhas maiores de BN a condutância cai para valores bem próximos de $0\frac{e^2}{h}$ no

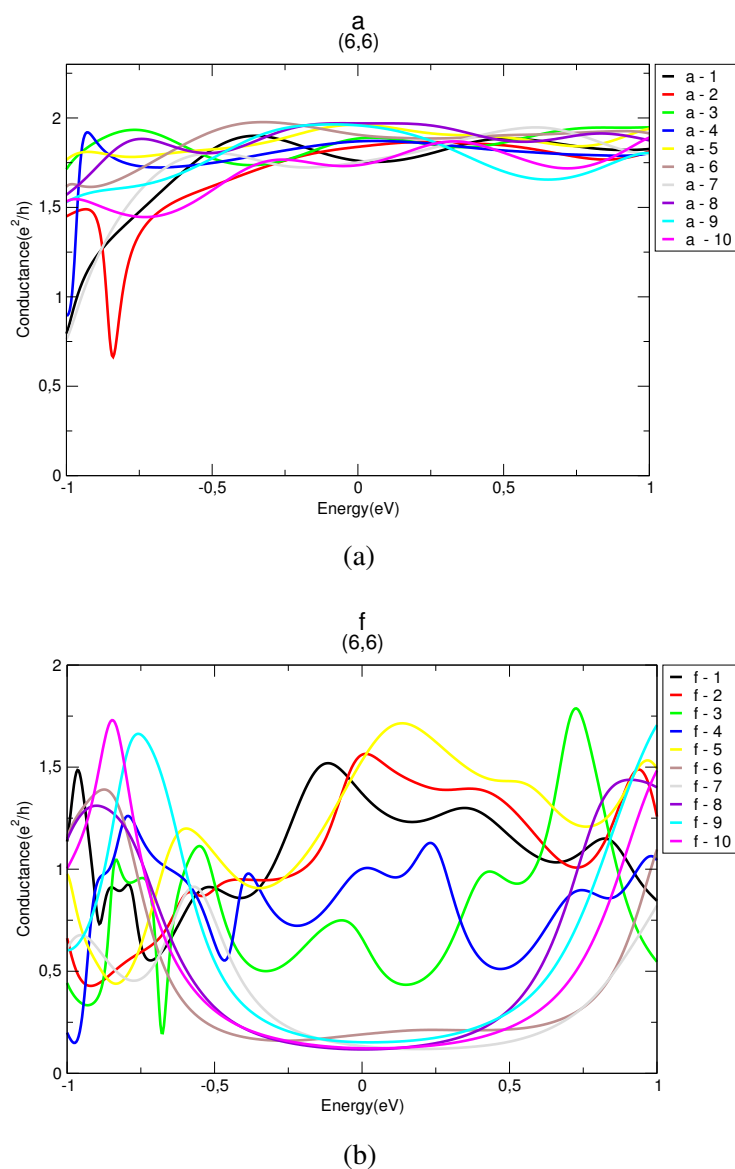


Fig. 3.9: Condutâncias no estado fundamental de 10 amostras do NTC's a(6,6) e f(6,6) com desordens nas ligações BN.

entorno do nível de fermi.

E observando os níveis de desordem posicional dos átomos BN nos casos baixas e altas concentrações de BN, entendemos que a condutância sofre diminuição não tão intensa nos níveis de maior desordem posicional nos casos de baixa concentração de BN e que nos casos de menor desordem com alta concentração BN a diminuição da condutância é mais intensa.

Portanto, a condutância sofre diminuição nos nanotubos BCN (9,0) e (6,6) em altas concentrações e nível baixo de desordem posicioal de BN. Isso nos leva a compreendê-los dentro da caráter de isolantes.

Outra possível abordagem para o estudo do transporte nesses nanotubos, seria localizar várias ilhas de pequenos e grandes grupos de BN distribuídas em todo nanotubo. Esta é uma perspectiva para a continuação deste estudo.

Capítulo 4

Conclusões

Durante o processo de discussão dos resultados verificamos que os átomos BN nos nanotubos BCN (9,0), (6,6) e (10,0) podem assumir forma de ilhas BN por meio de cálculos MMC quando atingem as configurações energéticas mais estáveis.

Vimos também que o aumento das ilhas BN inibi gradativamente o caráter metálico dos nanotubos BCN (9,0) e (6,6).

Ao considerarmos os níveis de desordem posicional dos átomos de boro e nitrogênio nas baixas e altas concentrações nos nanotubos BCN (9,0) e (6,6) vimos que:

1. níveis de desordem em baixas concentrações BN interferem no transporte eletrônico, mas não inibem o caráter metálico;
2. níveis de desordem em altas concentrações BN afetam a condutância chegando a diminuí-la e inibem o caráter metálico dos nanotubos.

Nessas circunstâncias, altas concentrações de BN sujeitas a baixos níveis de desordem posicional tornam os nanotubos BCN (9,0) e (6,6) isolantes.

Referências Bibliográficas

- [1] S. Iijima. *Nature*, 56:354, 1991.
- [2] R.H. Baughman. Putting a new spin on carbon nanotubes. *Materials science*, 20:1310, 2000.
- [3] Wolfgang Bauhofer and Josef Z. Kovacs. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites.
- [4] Tsu-Wei Chou, Limin Gao, Erik T. Thostenson, Zuoguang Zhang, and Joon-Hyung Byun. An assessment of the science and technology of carbon nanotube-based fibers and composites. *Composites Science and Technology*, 70(1):1 – 19, 2010.
- [5] Alwin R. M. Dekker Cees AU Tans, Sander J.Verschueren. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 393(393):49 – 52, May 1998.
- [6] Liming Dai, Dong Wook Chang, Jong-Beom Baek, and Wen Lu. Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage. *Small*, 8(8):1130–1166, 2012.
- [7] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters*, 60(18):2204–2206, 1992.
- [8] Takuya Hayashi Endo, Morinobu and Yoong-Ahm Kim. Large-scale production of carbon nanotubes and their applications. *Pure and Applied Chemistry*, 78(9):1703–1713, 2009.
- [9] A.L. Elias H. Son E.B. Barros S.G. Chou Y.A. Kim H. Muramatsu T. Hayashi J. Kong H. Terrones G. Dresselhaus M. Endo M. Terrones M.S. Dresselhaus F. Villalpando-Paez, A. Zamudio. Synthesis and characterization of long strands of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes. *Shemical Physics Letters*, 424:345–352, 2006.
- [10] Chun Li Wei-Hui Liu Shun-Fu Xu, Guang Yuan and Hidenori Mimura. Modulation of the work function of capped single-walled carbon nanotube by alkali-metal adsorption: A theoretical study. *J. Phys. Chem. C*, 115(18):8928–8933, 2011.

- [11] A. P. M. Barboza, A. P. Gomes, B. S. Archanjo, P. T. Araujo, A. Jorio, A. S. Ferlauto, M. S. C. Mazzoni, H. Chacham, and B. R. A. Neves. Deformation induced semiconductor-metal transition in single wall carbon nanotubes probed by electric force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 100:256804, Jun 2008.
- [12] Chuanhong Jin Deep Jariwala-Dangxin Wu Yongjie Li Anchal Srivastava Z. F. Wang Kevin Storr Luis Balicas Feng Liu Lijie Ci, Li Song and Pulickel M. Ajayan. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains. *Nat Mater*, 9:430–435, May 2010.
- [13] C. Hélio M. R. Jonathan. Disorder and segregation in b-c-n graphene-type layers and nanotubes: Tuning the band gap. *ACSNano*, 5(1):385–393, 2011.
- [14] M. Ashhadi D. Vahedi Fakhrabad. Eletronic transport properties of an armchair boron-nitride nanotube. *Elsevier, Physica E(44)*:2105–2109, 2012.
- [15] M.R. Roknabadi; N. Shahtahmasbi M. Modarresi. Transport properties of an armchair boron-nitride nanoribbon embedded between two graphene electrodes. *Elsevier, Physica E(43)*:1751–1754, 2011.
- [16] Hafid Khalfoun, Patrick Hermet, Luc Henrard, and Sylvain Latil. B and n codoping effect on electronic transport in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 81:193411, May 2010.
- [17] B. C. Brodie. *Phil. Trans. R. Soc. London*, pages 149–249, 1859.
- [18] S. V. Morozov; D. Jiang Y. Zhang S. V. Dubonos; I. V. Grigoieva K. S. Novoselev, A. K. Geim and A. A. Firsov. *Science*, pages 306–666, 2004.
- [19] F. Schedin; T. J. Booth V. V. Khotkevich S. V. Morozov K. S. Novoselev, D. Jiang and A. K. Geim. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, pages 102–10451, 2005.
- [20] P. Chaikin and T. C. Lubensky. Introduction to condensed matter physics. *Cambridge University Press, Cambridge*, 1995.
- [21] A. Fasolino; J. H. Los and M. I. Katsnelson. *Nature Mater*, 6:858, 2007.
- [22] R.Saito, G.Dresselhaus e M. S. Dresselaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press,London, 2005.
- [23] P. S. Weiss e M. Dresselhaus. A conservation with prof. mildred dresselhaus: A carrer in carbon namomaterials. *ACSNano*, 3:2434, 2009.
- [24] M. Endo e T. Koyama; J. Cryst. A. Oberlin. *Growth*, 32:335, 2002.

- [25] M. R. Jonathan. Efeitos da desordem e segregação nas propriedades eletrônicas de camadas de $B_xC_yN_z$, 2007.
- [26] S. Ulam N. Metropolis. The monte carlo method. *Journal of the American Statistical Association*, 44(247):335–341, 1949.
- [27] Sílvio R. A. Salinas. *Introdução à Física Estatística*. Editora da Universidade de São Paulo, 2005.
- [28] L. E. Ballentine. *Quantum Mechanics: A Modern Development*. World Scientific, 1998.
- [29] J. D. M. Vianna; A. Fazzio, S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos-Simulação Computacional*. Livraria da Física, 2004.
- [30] C. P. Gonçalves; J. R. Mohallem. Ab initio isotope simulated dynamics in the adiabatic approximation. *Chem. Phys. Lett.*, 320:118, 2000.
- [31] C. P. Gonçalves; J. R. Mohallem. Point group symmetries of the molecular orbitals of hd^+ beyond the born-oppenheimer approximation. *Chem. Phys. Lett.*, 367:533, 2003.
- [32] Ivan S. Oliveira, Vitor L. B.de Jesus. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Editora Livraria da Física, 2.ed. edition, 2011.
- [33] L. Liangbo F. S. G. Antônio; M. Vincent G. C. Eduardo, S. C. Eduardo. Structural and electronic properties of graphitic nanowiggles. *Phys. Rev. B*, 85(235431):1–15, 2012.
- [34] D. Gunlycke and C. T. White. Tight-binding energy dispersions of armchair-edge graphene nanostrips. *Phys. Rev. B*, 77:115116, Mar 2008.
- [35] S.Datta. *Quantum Transport: Atom to Transistor*. Cambridge University Press, 2005.
- [36] N. B. Marco. Eletronic transport in extended systems: Application to carbon nanotubes. *Physical Review B*, 60(11):7828–7833, 1999.
- [37] J. Bernholc N. B. Marco. Mechanical deformations and coherent transport in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 60(24):338–341, 1999.
- [38] M. Vincent G. C. Eduardo. Patchwork algorithm for the parallel computation of tge green’s function in open systems. *J Comput Electron*, (12):123–133, 2013.
- [39] A Bournel V Hung Nguyen, F Mazzamuto and P Dollfus. Resonant tunnelling diodes based on graphene/h-bn heterostructure. *IOPscience*, (45):325104, 2012.

- [40] C. Yuan; X.Q. Den Z.Q. Fan; G.P. Tang; B. Liang J.Li; Z.H. Zhang, M. Qiu. High-performance current rectification in a molecular device with doped graphene electrodes. *Elsevier, Carbon* 80(44):575–582, 2014.
- [41] L. Jean-Pierre Z. Hui, H. Huifang. Chirality effects in atomic vacancy-limited transport in metallic carbon nanotubes. *ACS Nano.*, 04:292–296, 2010.
- [42] Hafid Khalfoun, Patrick Hermet, Luc Henrard, and Sylvain Latil. B and n codoping effect on electronic transport in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 81:193411, May 2010.
- [43] Mário S. C. Mazzoni, R. W. Nunes, Sérgio Azevedo, and H. Chacham. Electronic structure and energetics of $b_x c_y n_z$ layered structures. *Phys. Rev. B*, 73:073108, 2006.
- [44] Jean-Christophe Charlier, Xavier Blase, and Stephan Roche. Electronic and transport properties of nanotubes. *Rev. Mod. Phys.*, 79:677–732, May 2007.
- [45] P. Zhao, D.S. Liu, Y. Zhang, Y. Su, H.Y. Liu, S.J. Li, and G. Chen. Electronic transport properties of zigzag carbon- and boron-nitride-nanotube heterostructures. *Solid State Communications*, 152(12):1061 – 1066, 2012.
- [46] A C M Carvalho, C G Bezerra, J A Lawlor, and M S Ferreira. Density of states of helically symmetric boron carbon nitride nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(1):015303, 2014.
- [47] Sylvain Latil, Stephan Roche, Didier Mayou, and Jean-Christophe Charlier. Mesoscopic transport in chemically doped carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 92:256805, Jun 2004.
- [48] L. Langer, V. Bayot, E. Grivei, J.-P. Issi, J. P. Heremans, C. H. Olk, L. Stockman, C. Van Haesendonck, and Y. Bruynseraede. Quantum transport in a multiwalled carbon nanotube. *Phys. Rev. Lett.*, 76:479–482, Jan 1996.
- [49] M. Ashhadi D. Vahedi Fakhrabad. Electronic transport properties of an armchair boron-nitride nanotube. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44(10):2105 – 2109, 2012.