

Nanotubos de BCN: estabilidade e propriedades eletrônicas

Jussane Rossato¹, Rogério J. Baierle¹, Walter Orellana²

¹*Departamento de Física/CCNE/UFSM/Santa Maria, RS*
e-mail: jrossato@mail.ufsm.br

²*Universidad de Chile, Santiago, Chile*

1. Introdução

Em 1959, em uma palestra proferida na *American Physical Society* no Instituto de Tecnologia da Califórnia, o físico Richard Feynman, um dos mais renomados cientistas do século XX e ganhador de um prêmio Nobel sugeriu que os átomos poderiam ser organizados, em estruturas com propriedades diferentes daquelas que são encontradas livremente na natureza, desde que as leis da natureza não fossem violadas. Com isso materiais com propriedades inteiramente novas poderiam ser criados. Essa palestra é considerada o marco inicial da nanotecnologia.

Em sua palestra intitulada *There's plenty of room at the bottom*, Feynman mostrou que não há razões físicas que impeçam a fabricação de dispositivos por meio de manipulação dos átomos individuais. Ele propôs ainda que essa manipulação não só era perfeitamente possível, como também inevitavelmente resultaria na fabricação de dispositivos úteis para todos os campos do conhecimento.

O termo nanotecnologia, surgiu apenas em 1974, quando um pesquisador da universidade de Tóquio, Nório Taniguchi, fez a distinção entre engenharia em escala micrométrica e o novo campo da engenharia, em escala submicrométrica, que estava começando a emergir.

Avanços significativos em nanotecnologia iniciaram somente no início da década de 1980, quando instrumentos que permitem a nanomanipulação foram criados. Entre esses instrumentos os mais importantes são, microscópios de varredura por sonda (SPM), de varredura por tunelamento (STM) (1981), de campo próximo (NFM) e de força atômica (AFM) (1986).

Em 1985, foram descobertos por Kroto, Smalley e colaboradores [1], os fulerenos, recebendo por isso o prêmio Nobel de química em 1996. O fulereno é uma molécula de alta simetria e pode ser descrito como uma bola de futebol composto por pentágonos e heptágonos com diâmetro de

poucos nanômetros.

A síntese de estruturas moleculares de carbono na forma de fulerenos, incentivou a busca de outras estruturas fechadas de carbono, de maneira, que em 1991, Sumio Iijima [2], apresentou um novo tipo de estrutura finita de C, a qual chamou de nanotubos de carbono (NTC), devido sua morfologia tubular com dimensões nanométricas. Os nanotubos de carbono são nanoestruturas cilíndricas com diâmetros da ordem de poucos nanômetros e comprimento da ordem de micrômetros.

Os nanotubos de carbono apresentam propriedades especiais devido à combinação de sua dimensionalidade, estrutura e topologia. A combinação básica do retículo do nanotubo são as ligações covalentes C-C, como nas camadas do grafite. Portanto, os nanotubos de carbono são caracterizados por uma hibridização sp^2 . Devido as suas características únicas, os NTC provocaram uma grande euforia nos pesquisadores que trabalham na área de química e física de materiais, o que é possível verificar pelo crescimento exponencial do número de publicações científicas anuais, relacionadas a tais nanoestruturas, desde sua descoberta.

Além dos nanotubos de carbono outros materiais na forma de tubos e compostos por elementos químicos além do C foram propostos teoricamente [3-6] e sintetizados experimentalmente [7-10].

Entre esses materiais encontram-se os nanotubos compostos por átomos de carbono (C), boro (B) e nitrogênio (N), que podem ser obtidos devido a similaridade estrutural entre o grafite e a rede hexagonal de nitreto de boro (BN) e o fato de que ambos os materiais podem formar estruturas tubulares. Estes compostos intermediários aos nanotubos de carbono e de BN são conhecidos na literatura por nanotubos do tipo $B_xC_yN_z$ [3]. Acredita-se que a estabilidade e as propriedades eletrônicas podem variar entre a homogeneidade dos nanotubos de carbono e a heterogeneidade dos nanotubos de nitreto de boro, dependendo de sua estequiometria.

Para a estrutura hexagonal (cristal e outras estruturas) composta por $B_xC_yN_z$, tudo indica que a mais estável seja a BC_2N , portanto neste trabalho vamos estudar as propriedades eletrônicas e a estabilidade de defeitos nativos (defeitos que surgem espontaneamente com o crescimento dos nanotubos), como antisítios e vacâncias em nanotubos de BC_2N .

1.1 Nanotubos de BC_2N

A similaridade estrutural entre o grafite e o BN hexagonal juntamente com o fato de que ambos os materiais podem formar estruturas tubulares motivou a síntese de ligas entre esses dois materiais. Enquanto os nanotubos de carbono apresentam um *gap* de energia pequeno, de aproxi-

madamente 1 eV, ou caráter metálico, os nanotubos de BN são sempre semicondutores com um *gap* de energia da ordem de 5,5 eV e praticamente independente do diâmetro e da quiralidade. Compostos envolvendo C e BN foram teoricamente postulados para terem uma estrutura de bandas intermediária entre esses dois compostos. O primeiro a sintetizar esse tipo de estrutura foi Badzian, utilizando a técnica de deposição química de vapor (*chemical vapor deposition*-CVD), usando como materiais primários BCl_3 , CCl_4 , N_2 e H_2 , obtendo um composto BN-grafite, assumindo que este teria a forma $(\text{BN})_x\text{C}_{1-x}$.

A vantagem prática de utilizar um tubo do tipo $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ se deve à facilidade de controlar as suas propriedades eletrônicas, que dependem apenas da sua composição. Enquanto que no caso dos tubos de grafite e BN é difícil controlar essas mesmas propriedades, pois o tubo de grafite possui um *gap* pequeno e tubo de BN possui um *gap* grande sendo que isso restringe a aplicação na área tecnológica.

A partir destes estudos, vários compostos semelhantes foram sintetizados e vem sendo motivo de estudo. Um dos compostos BCN com maior estabilidade apresentada foi o BC_2N , sintetizado pela técnica de CVD, utilizando como materiais primários o BCl_3 e o CH_3CN . Este composto apresenta um *gap* intermediário ao do grafite e do BN, em torno de 1,6 eV, o que o caracteriza como um semicondutor. Outra vantagem é que ele apresenta geometria anisotrópica, ou seja, por ser um composto ternário o plano hexagonal de BC_2N possui diversas maneiras para formar um tubo quando comparado com os planos de grafite e BN.

Amy Y. Liu e colaboradores [11] sugeriram três tipos de estruturas diferentes para a camada de BC_2N , chamados de estruturas do tipo I, II e III.

No tipo I, cada átomo de C está ligado a um outro átomo de C, a um átomo de B e a um átomo de N, enquanto que cada átomo de B (N) está ligado a dois átomos de C e a um átomo de N (B). No tipo II, cada átomo de C está ligado a outros dois átomos de C, e a um átomo de B ou a um de N. Já cada átomo de B (N) está ligado a dois átomos de N (B) e a um átomo de C. No tipo III cada átomo de C se liga a um outro átomo de C, e a dois átomos de B ou a dois átomos de N, e cada B (N) se liga a dois átomos de C e a um átomo de N (B), como pode ser observado na Figura 1. Nesta figura também é apresentado a ilustração da zona de Brillouin da folha da BC_2N .

Em 1994, Miyamoto e colaboradores [3] mostraram que os nanotubos de BC_2N (2,2) tipo I são metálicos enquanto os nanotubos de BC_2N (2,2) tipo II são semicondutores. De modo análogo aos nanotubos de carbono é esperado que os nanotubos de BC_2N do tipo I possam ser metálicos ou semicondutores, dependendo do diâmetro e da quiralidade.

Por outro lado espera-se que os nanotubos de BC_2N do tipo II sejam semicondutores similares aos nanotubos de BN. Resultados teóricos [3,11] mostram que tanto os planos como os nanotubos de BC_2N do tipo II apresentam uma maior estabilidade que aqueles do tipo I ou III. A origem da estabilidade dos tubos e dos planos tipo II esta associada com a maximização do número de ligações C-C e B-N que são as ligações químicas mais fortes (mais estáveis) entre os átomos de C, B e N.

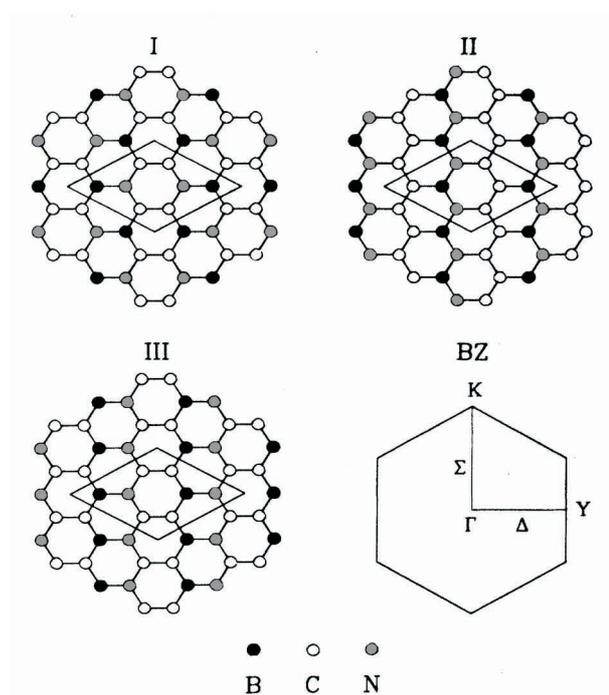


Figura 1. Três modelos estruturais para a camada de BC_2N . Em cada caso a célula unitária mostrada contém 8 átomos. Também é mostrado a zona de Brillouin correspondente a camada de BC_2N [11]

Para investigar as propriedades eletrônicas e energéticas de antisítios e vacâncias em nanotubos de BC_2N do tipo II, usaremos os nanotubos *zigzag* (4,0) com 6.54 Å e *armchair* (3,3) com 8.34 Å de diâmetro, respectivamente. Para o tubo (4,0) usamos condições periódicas de contorno com supercélula de 17.49 Å na direção do eixo do tubo (eixo z) e 15 Å de separação lateral entre os centros dos tubos (eixos x e y) e para o tubo (3,3) a supercélula possui dimensões de 10.09 Å (comprimento do tubo) e separação lateral entre os centros dos tubos de 18 Å (eixos x e y).

A célula unitária convencional dos tubos (4,0) e (3,3) contém 64 e 48 átomos, respectivamente sendo que no método de supercélula usamos duas células unitárias de BC_2N . Consideramos um único defeito por célula unitária o que significa que estamos analisando um nanotubo infinito com densidade linear de defeitos. A densidade de defeitos no tubo (3,3) e no tubo (4,0) são aproximadamente de 0.09 e 0.06 defeitos/Å, respectivamente.

Os cálculos foram baseados na Teoria do Funcional da Densidade (do inglês *Density Functional Theory*-DFT) usando como conjunto de bases orbitais atômicos numéricos localizados. Utilizamos o código computacional SIESTA (*Spanish Initiative for the Electronic Simulations with Thousand of Atoms*), o qual permite um estudo acerca da estabilidade através da comparação da energia total dos antisítios envolvidos e um posterior estudo das propriedades eletrônicas.

Para calcularmos a energia de formação para os antisítios (X_Y , átomo X no sítio do átomo Y) e vacâncias (V_X , ausência do átomo X) foram utilizadas as seguinte equações:

$$E_{\text{form}} [X_Y] = E_t [\text{NT} + X_Y] - E_t [\text{NT}] - \mu_X + \mu_Y, \quad (1)$$

$$E_{\text{form}} [V_X] = E_t [\text{NT} + V_X] - E_t [\text{NT}] + \mu_X. \quad (2)$$

Onde E_{form} é a energia de formação e $E_t[\text{NT} + X_Y]$, $E_t[\text{NT} + V_X]$ são as energias totais do sistema com defeitos. $E_t[\text{NT}]$ é a energia total do nanotubo sem defeito, sendo μ o potencial químico dos átomos envolvidos no defeito. Em nosso trabalho, os potenciais químicos μ_B , μ_C e μ_N são calculados como a energia total por átomo da fase cristalina do boro (α -B), do grafite e da molécula de N_2 . Agora os processos de crescimento dos nanotubos de BC_2N podem ocorrer em condições onde o sistema é rico em boro ou rico em nitrogênio, contudo a condição:

$$\mu_B + \mu_N = \mu_{\text{BN}}, \quad (3)$$

onde μ_{BN} é o potencial químico para o par BN no nitreto de boro hexagonal (h-BN). Neste caso, encontramos duas condições limites de crescimento: (1) rico em boro. Neste caso $\mu_B = \mu_{\alpha\text{-B}}$ e a equação (3) define μ_N . (2) Rico em nitrogênio, neste caso $\mu_N = \mu_{\text{N}_2}$ e a equação (3) define μ_B . Considerando estas condições extremas de crescimento podemos simular o ambiente mais favorável onde vacâncias e antisítios poderão ser formados.

2. Nanotubos de BC_2N sem defeitos

Antes de analisarmos vacâncias e antisítios nos nanotubos de BC_2N queremos dar ênfase primeiramente ao caso dos nanotubos sem defeitos. Para discutirmos algumas propriedades importantes escolhemos os tubos

zigzag (4,0) e o *armchair* (3,3). Com relação a estabilidade dos nanotubos de BC_2N frente as fases estáveis do C (grafite) e do BN (cristal hexagonal), a estabilidade dos nanotubos de BC_2N pode ser avaliada pelo cálculo da entalpia de formação, através da equação abaixo:

$$\Delta H_f = E_t [BC_2N] - \mu_{BN} - 2\mu_C. \quad (4)$$

Nossos resultados mostram que os nanotubos *zigzag* (4,0) e *armchair* (3,3) são estruturas metaestáveis em comparação com a formação de h-BN (BN hexagonal) e grafite, sendo a entalpia de formação positiva de 1.85 e 1.55 eV, respectivamente.

Cálculos teóricos [3,11], apresentam que os nanotubos de BC_2N do tipo II são estruturas mais estáveis que os nanotubos do tipo I e III, em total acordo com os resultados teóricos para planos e nanotubos de BC_2N . Resultados para planos e nanotubos de BC_2N apresentam que existem basicamente três tubos que podem ser obtidos da estequiometria de BC_2N , fazendo diferentes ligações entre os átomos, estes foram chamados de tipo I, II e III. A Figura 2 ilustra estes três diferentes tipos para o caso do tubo (4,0).

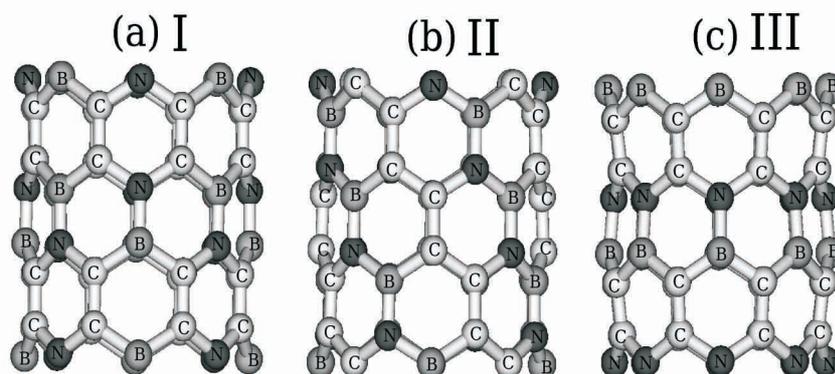


Figura 2. Geometria do nanotubo de BC_2N (4,0) considerando as três estruturas mais estáveis. (a) Tipo I, (b) Tipo II e (c) Tipo III

Nossos cálculos mostram que a energia de coesão por unidade de BC_2N é -26.82 eV para o nanotubo do tipo I, -27.84 eV para o nanotubo do tipo II e -26.86 eV para o nanotubo do tipo III, ou seja, podemos observar que o nanotubo do tipo II possui uma energia de coesão de aproximadamente 1 eV mais baixa que os nanotubos dos tipos I e III enquanto que estes possuem energias de coesão similares. Estes resultados podem ser explicados devido ao fato que os nanotubos de BC_2N do tipo II maximizam o

número de ligações C-C e B-N, de acordo com o que já foi observado nas referências [3,11].

Com relação a preferência por uma das quiralidades, fizemos comparações entre os nanotubos *zigzag* e *armchair* com diâmetros similares. Para o caso do nanotubo *zigzag* (5,0) com diâmetro de 8.10 Å a energia de coesão é de -7.03 eV/átomo (ou -28.12 eV/unidade de BC_2N) enquanto que para o nanotubo *armchair* (3,3) com diâmetro de 8.34 Å a energia de coesão é de -7.04 eV/átomo (ou -28.14 eV/unidade de BC_2N). Como podemos observar existe uma pequena diferença de energia entre os tubos e isto pode estar relacionado com a curvatura similar que estes apresentam. A energia de coesão também foi calculada para uma camada de BC_2N (plano-layer) e encontramos -7.14 eV/átomo (-28.56 eV/unidade de BC_2N), isto indica que para um nanotubo com aproximadamente 8 Å de diâmetro a energia associada com a passagem da forma planar para a forma tubular, também conhecida na literatura como energia de *strain* pode ser estimada em 0.1 eV.

Uma vez estudado a estabilidade dos nanotubos, daremos ênfase, agora, as propriedades eletrônicas, sendo assim, apresentaremos na Figura 3 as estruturas de banda dos nanotubos *zigzag* (4,0) e *armchair* (3,3) do tipo II.

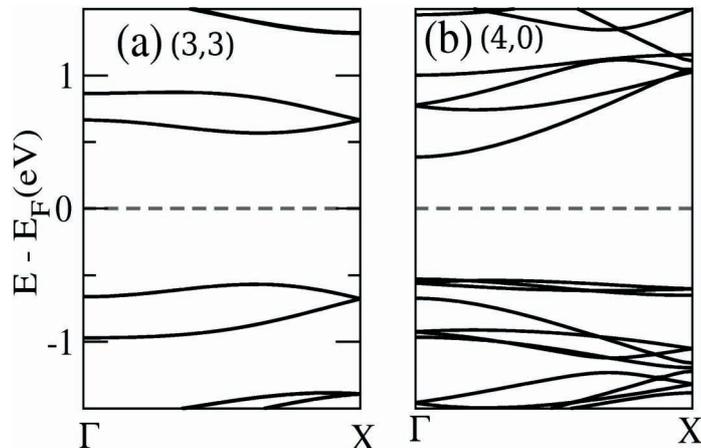


Figura 3. Estruturas de banda dos nanotubos de BC_2N do tipo II. (a) Nanotubo *armchair* (3,3) e (b) nanotubo *zigzag* (4,0). A linha tracejada indica o nível de Fermi

Como pode ser visto na Figura 3 o nanotubo *zigzag* (4,0) tem um *gap* direto de 0.92 eV ao longo do ponto Γ , enquanto o nanotubo *armchair* (3,3) tem um *gap* direto de 1.14 eV em um ponto em torno de 0.6 ao longo

da direção ΓX . Fazendo a análise da densidade de carga no topo da banda de valência podemos observar que há maior concentração de carga sobre os átomos de CI (ligado a um B e a dois C), enquanto a densidade de carga para o fundo da banda de condução esta principalmente localizada sobre os átomos de CII (ligado a um N e a dois C). Isto acontece tanto para os nanotubos *zigzag* (4,0) como para os *armchair* (3,3). Estes resultados concordam com os resultados obtidos por Pan e colaboradores [12,13].

Uma vez, tendo feito o estudo das propriedades para os nanotubos de BC_2N sem defeitos, passaremos a estudar a estabilidade e as propriedades eletrônicas de antisítios e vacâncias em nanotubos de BC_2N do tipo II.

3. Antisítios em nanotubos de BC_2N

Antisítios são provavelmente os defeitos mais comuns em nanotubos ternários devido ao fato desses tubos serem crescidos longe do equilíbrio termodinâmico. Estudamos a estabilidade e as propriedades eletrônicas dos oito possíveis antisítios em nanotubos de BC_2N , ilustrados na Figura 4.

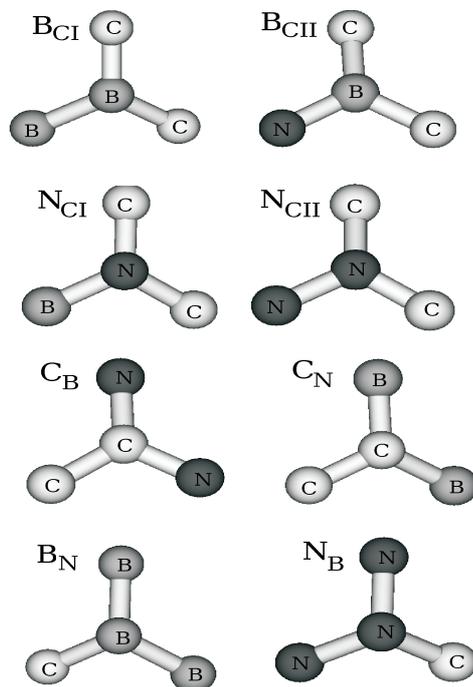


Figura 4. Ilustração da formação de novas ligações quando antisítios estão presentes

(i) Boro no sítio do carbono (B_{CI} e B_{CII}). Neste caso, existem duas configurações diferentes: antisítio B_{CI} , o átomo de CI que inicialmente estava ligado a dois átomos de carbono e a um átomo de boro, agora possui o átomo de B em seu sítio, logo a nova configuração passa a ser, boro ligado a dois átomos de carbono e a um átomo de boro, formando duas ligações C-B e uma ligação B-B; antisítio B_{CII} , o átomo de CII que estava inicialmente ligado a dois átomos de carbono e a um átomo de nitrogênio, agora possui o átomo de B em seu sítio, que está ligado a dois átomos de carbono e a um átomo de nitrogênio, formando duas ligações C-B e uma ligação B-N.

(ii) Nitrogênio no sítio do carbono (N_{CI} e N_{CII}). Também temos duas configurações distintas para serem estudadas neste caso. Quando o átomo de N ocupa o sítio do CI (N_{CI}), temos a formação de duas ligações C-N e uma ligação B-N. Para o N no sítio do CII (N_{CII}), ocorre a formação de duas ligações C-N e uma N-N.

(iii) Carbono nos sítios do boro e do nitrogênio (C_B e C_N). O átomo de B que inicialmente estava ligado a dois átomos de nitrogênio e a um átomo de carbono, agora possui o átomo de C em seu sítio (C_B) e fará ligações com dois átomos de nitrogênio e um átomo de carbono, formando duas ligações C-N e uma ligação C-C. O átomo de N que inicialmente estava ligado a dois átomos de boro e a um átomo de carbono, agora possui o átomo de C em seu sítio (C_N) que fará ligações com dois átomos de boro e um átomo de carbono, formando duas ligações C-B e uma ligação C-C.

(iv) Boro no sítio do nitrogênio (B_N) e nitrogênio no sítio do boro (N_B). Quando o átomo de B ocupa o sítio do átomo de nitrogênio, temos a formação de duas ligações B-B e uma C-B. Já para o caso do N no sítio do átomo de boro, temos a formação de duas ligações N-N e uma C-N.

3.1 Estabilidade

Para investigarmos a estabilidade dos antisítios, calculamos a energia de formação, de acordo com o procedimento descrito na seção (1.1). Considerando as condições de crescimento rico em B ou rico em N, assim podemos simular os ambientes mais favoráveis onde os antisítios poderão ser formados. Os resultados para as energias de formação dos antisítios sob condições de crescimento rico em B ou rico em N estão na tabela 1.

Com a análise das energias de formação para os antisítios nos nanotubos de BC_2N percebemos que, B_C e N_C apresentam energias de formação mais baixas tanto no nanotubo (3,3) como no nanotubo (4,0), particularmente B_{CII} (rico-B) e N_{CI} (rico-N) apresentam valores negativos, mostrando alta estabilidade dos defeitos. A energia de formação mais baixa

observada para B_{CII} e N_{CI} em ambos os tubos deve estar associada a formação de novas ligações B-N. Enquanto que para o caso dos antisítios B_{CI} e N_{CII} , que possuem alta energia de formação, as novas ligações formadas são B-B e N-N. A energia de formação negativa para B_{CII} e N_{CI} indica que uma estequiometria diferente de BC_2N , para os nanotubos de BCN pode ocorrer ($B_xC_yN_z$, com x , y e z não necessariamente $x=1$, $y=2$ e $z=1$), como recentemente foi sugerido por cálculos *ab-initio* de Azevedo e colaboradores [14,15].

Tabela 1. Energias de formação para os antisítios nos nanotubos de BC_2N zigzag (4,0) e armchair (3,3) sob condições de crescimento rico em B ou rico em N

Antisítios	E_{form} (eV)			
	(4,0)		(3,3)	
	Rico em B	Rico em N	Rico em B	Rico em N
B_{CI}	1.10	4.33	1.28	4.51
B_{CII}	-0.23	3.00	-0.31	2.92
N_{CI}	2.73	-0.50	3.06	-0.17
N_{CII}	4.24	1.01	4.46	1.23
C_{B}	2.95	-0.28	3.24	0.01
C_{N}	-0.07	3.16	-0.08	3.14
B_{N}	1.52	7.99	2.12	8.58
N_{B}	7.81	1.35	7.97	1.50

3.1.1 Propriedades Eletrônicas

Agora iremos analisar a parte eletrônica dos antisítios nos nanotubos de BC_2N . Os antisítios mais favoráveis energeticamente nos tubos (3,3) e (4,0) são B_{CII} e N_{CI} , os quais originam níveis de energia nas proximidades do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução sugerindo a presença de defeitos rasos com características aceitadores e doadores, respectivamente. A dispersão nesses níveis ao longo de ΓX , esta associado a alta concentração de defeitos nos nanotubos. O nível mais alto ocupado, próximo ao topo da banda de valência, para B_{CII} no tubo (3,3) apresenta uma dispersão em torno de 0.1 eV, enquanto que para o N_{CI} no tubo (4,0) o nível próximo ao fundo da banda de condução tem uma

dispersão em torno de 0.5 eV. Assim, em nanotubos com menor concentração de defeitos a dispersão deverá diminuir dando estados de defeitos com menor dispersão. Para checar isto, calculamos N_{CI} no tubo (4,0) dobrando o tamanho da supercélula ao longo do eixo do tubo, por exemplo, consideramos a concentração de aproximadamente 0.03 defeitos/Å. Nossos resultados mostram que a dispersão do nível mais alto ocupado diminui para 0.1 eV, demonstrando assim a delocalização do nível de defeito, ou seja, mostrando que estes níveis são defeitos rasos.

Notamos também que os antisítios B_{CII} , C_N e N_{CI} , C_B nos tubos *armchair* e *zigzag* apresentam as mesmas propriedades eletrônicas, caracterizando-se por defeitos com características aceitadoras e doadoras, como mostra a Figura 5.

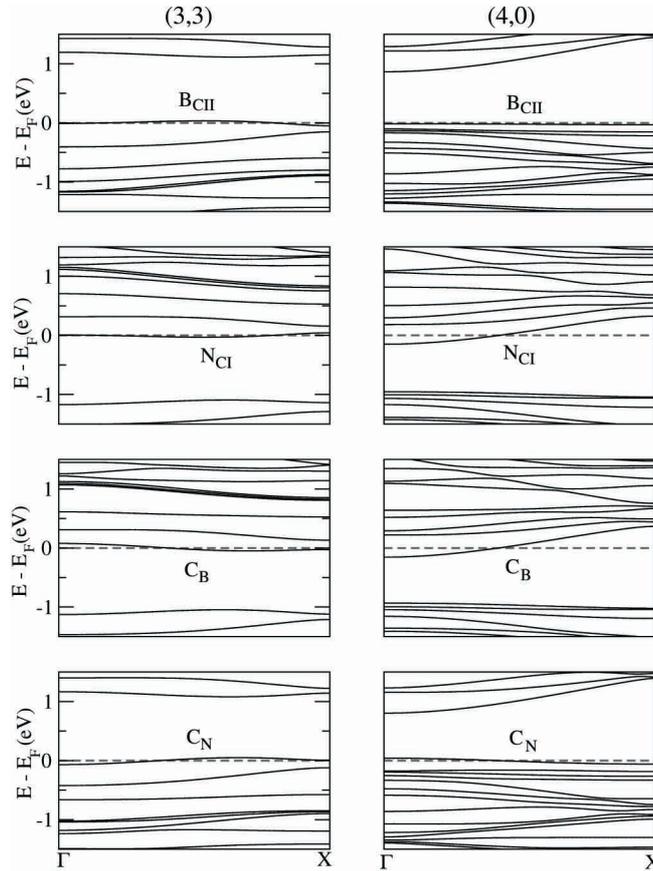


Figura 5. Estruturas de banda para os antisítios B_{CII} , N_{CI} , C_B e C_N nos nanotubos *zigzag* e *armchair*

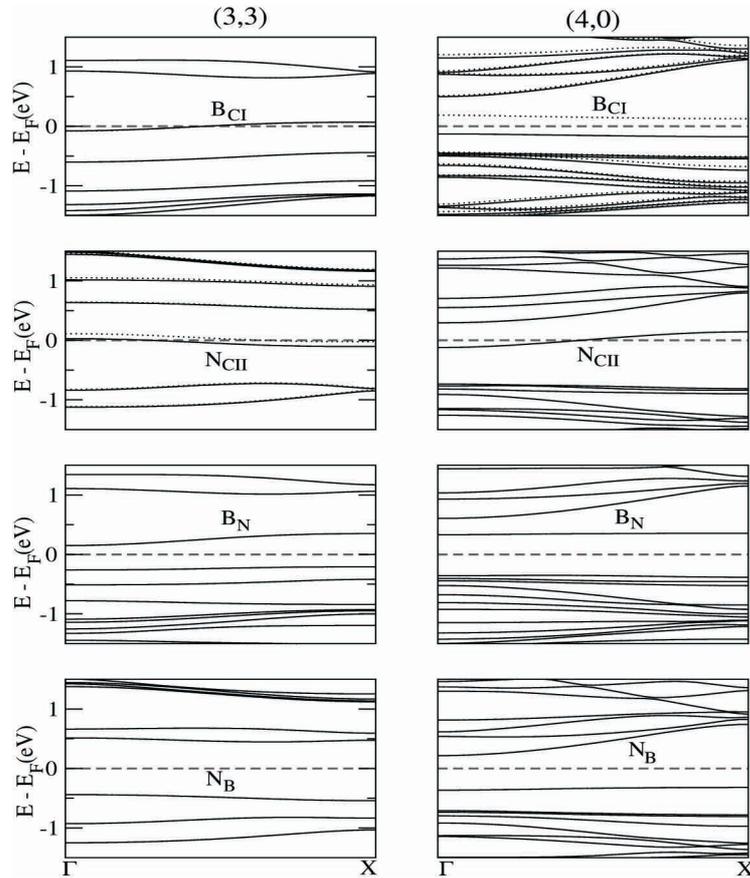


Figura 6. Estruturas de banda para os antisítios B_{CI} , N_{CII} , B_N e N_B

Os outros antisítios (B_{CI} , N_{CII} , B_N e N_B) dão origem a níveis de defeitos profundos presentes no *gap* como pode ser observado na Figura 6. Note que as linhas pontilhadas indicam que a estrutura de banda é para níveis de energia com spin *down* enquanto que as linhas contínuas indicam que a estrutura de banda é para os níveis de energia com spin *up*.

De acordo com esses resultados apresentaremos a seguinte sugestão para a presença de níveis rasos:

(i) a diferença na valência entre o átomo no sítio do defeito e o átomo originalmente presente neste sítio, (no caso sem defeito) deve ser um.

(ii) no caso dos antisítios que dão origem a defeitos rasos temos que ligações do tipo C-C e B-N, adicionais serão criadas. Nestes antisítios, diferentemente que nos nanotubos BC_2N do tipo II sem defeitos, encon-

tramos átomos de C ligados a apenas um átomo de C e a dois átomos de B (C_N) ou a dois N (C_B). Temos também um átomo de B (N) ligado a apenas um átomo de N (B) e a dois átomos de C, que são os antisítios B_{CI} e N_{CI} . Lembrando que em nanotubos de BC_2N do tipo II sem defeitos sempre temos um átomo de C ligado a dois átomos de C e a um B ou a um N e cada B(N) ligado a apenas a um átomo de C e a dois N(B). Estas duas condições também deverão ser uma exigência para se obter antisítios mais estáveis.

Os antisítios B_N e N_B foram os que apresentaram mais alta energia de formação, indicando que estes são os menos prováveis de serem encontrados. A estrutura de bandas para os antisítios B_N e N_B nos nanotubos *zigzag* e *armchair*, apresentada na Figura 6, mostra uma menor dispersão nos níveis de defeitos, indicando estados de defeitos altamente localizados o que é uma característica de defeitos profundos. Esses antisítios não mudam o caráter semicondutor dos nanotubos, similar ao que é observado no antisítio B_{CI} no nanotubo (4,0). Este diferente comportamento eletrônico pode ser entendido pela formação de ligações B-B e N-N entre os antisítios e seus vizinhos mais próximos, para os antisítios B_N e N_B . De fato, resultados teóricos de antisítios em nanotubos de BN [16,17], mostram que B_N (N_B) apresentam energias de formação mais altas originando níveis profundos no *gap*, enquanto a densidade de carga associada a esses níveis está principalmente localizada nas ligações B-B e N-N, ou seja, os antisítios B_N e N_B em nanotubos de BN apresentam comportamento similares aos encontrados para os nanotubos de BC_2N .

É importante notar que os níveis profundos são também encontrados para os antisítios B_{CI} e N_{CI} tanto para os nanotubos *zigzag* como *armchair* onde ligações B-B e N-N são formadas, sendo esta a tendência para o aparecimento de níveis profundos na banda, quando antisítios estiverem presentes.

Estes resultados apresentados para antisítios em BC_2N mostram que estes nanotubos podem apresentar propriedades superiores àquelas apresentadas por nanotubos de carbono, ou seja, níveis rasos são essenciais na construção de dispositivos eletrônicos (transistores) de dimensões nanométricas que podem ser obtidos em BC_2N e até o presente momento não temos o conhecimento destes em nanotubos de carbono.

3.1.2 Vacâncias em nanotubos de BC_2N

Vacâncias em nanotubos são outros defeitos que podem ser formados durante o processo de síntese ou podem ser artificialmente induzidos por irradiação. Quando vacâncias são induzidas em nanotubos, defei-

tos complexos do tipo wigner [18] podem ser criados. Estes defeitos podem ser muito importantes em feixes (*bundles*) de nanotubos, por aumentarem a interação entre eles. Recentemente, propriedades estruturais e eletrônicas de vacâncias em nanotubos de carbono [19,20] e em nanotubos de BN [16,17] foram investigadas por cálculos *ab initio* e os resultados mostram que as propriedades dos nanotubos são modificadas na presença de vacâncias.

Quando um átomo é removido da estrutura do nanotubo, três átomos ficam, com uma ligação pendente, levando o sistema todo a conter três *dangling bonds* (DB) em torno da vacância não otimizada. Quando o sistema é totalmente otimizado as estruturas locais reconstróem-se de tal maneira que duas das três DB recombinam-se formando um pentágono e restando um átomo com uma ligação pendente. Esta configuração é conhecida como 5-1DB. O átomo com uma ligação pendente move-se ligeiramente para fora da superfície do tubo e este átomo, ligado a apenas outros dois átomos (átomo com ligação pendente) irá controlar as propriedades eletrônicas do tubo com defeito, o que tipicamente origina níveis profundos no *gap* do nanotubo, assim alterando as propriedades eletrônicas.

Estudamos as quatro possibilidades de vacâncias nos nanotubos de BC_2N : vacância de boro (V_B), vacância de nitrogênio (V_N) e vacâncias de carbono (V_{CI} e V_{CII}).

(i) Vacância de CI nos nanotubos de BC_2N (4,0) e (3,3). Quando o átomo de CI é removido da estrutura do nanotubo (4,0), os átomos que ficam com uma ligação pendente são dois átomos de C e um átomo de B. Após otimizar a estrutura, o átomo que fica com a ligação pendente é o carbono que fica ligado a um átomo de C e a um átomo de N. A nova ligação formando o pentágono é C-B com comprimento de ligação de 1.62 Å. Para a vacância de CI no tubo (3,3), quando o átomo de CI é removido da estrutura, temos a mesma configuração ao redor da vacância que no caso do nanotubo (4,0). Porém, neste caso o átomo com a ligação pendente é o N que está ligado a um átomo de B e a um átomo de C. A nova ligação formando o pentágono é B-N com comprimento de ligação de 1.58 Å. Pode-se observar que neste caso o átomo com a ligação pendente deveria ser o C ou o B e a nova ligação formando o pentágono deveria ser C-B ou C-C, mas como o sistema têm preferência para formar uma nova ligação B-N, tivemos, neste caso uma reconstrução um pouco mais complexa.

(ii) Vacância de CII nos nanotubos (4,0) e (3,3). Quando um átomo de CII é removido da estrutura do nanotubo (4,0) os átomos que estão com ligações pendentes são, dois átomos de C e um átomo de N. Após otimizar a estrutura, o átomo que permanece com a ligação pendente é o átomo de C que está ligado a um átomo de C e a um átomo de B. A nova ligação dando origem ao pentágono é C-N com comprimento de ligação de 1.44 Å. Para a vacância de CII no nanotubo (3,3), o átomo com a ligação

pendente é o N que está ligado a dois átomos de B e a nova ligação formando o pentágono é C-C com comprimento de ligação de 1.51 Å. Lembremos que no caso dos nanotubos de carbono a reconstrução ao redor da vacância depende da quiralidade, no caso dos nanotubos *zigzag*, a nova ligação formando o pentágono é preferencialmente perpendicular ao eixo do tubo enquanto que para o caso dos nanotubos *armchair* a nova ligação que forma o pentágono faz um certo ângulo quiral com o eixo do tubo [21]. Em nosso trabalho, para o caso dos nanotubos de BC₂N, observa-se um comportamento similar.

(iii) Vacância de B nos nanotubos (4,0) e (3,3). Quando um átomo de B é removido da estrutura do nanotubo (4,0) os átomos com as ligações pendentes são, dois átomos de N e um átomo de C. Após otimizar a estrutura, o átomo com a ligação pendente é o N que está ligado a um átomo de B e a um átomo de C. A nova ligação dando origem ao pentágono é C-N com comprimento de ligação de 1.50 Å. Para a vacância de B no nanotubo (3,3), o átomo com a ligação pendente é o N que está ligado a um átomo de C e a um átomo de B e a nova ligação formando o pentágono é C-N com comprimento de ligação de 1.52 Å.

(iv) Vacância de N nos nanotubos (4,0) e (3,3). Quando um átomo de N é removido da estrutura do nanotubo (4,0) os átomos com as ligações pendentes são, dois átomos de B e um átomo de C. Após a otimização, o átomo que permanece com a ligação pendente é o átomo de B que está ligado a um átomo de N e a um átomo de C sendo que a nova ligação dando origem ao pentágono é C-B com comprimento de ligação de 1.65 Å. Para a vacância de B no tubo (3,3), o átomo com ligação pendente é o B que está ligado a um átomo de N e a um átomo de C e a nova ligação formando um pentágono é C-B com comprimento de ligação de 1.76 Å.

Analisamos os resultados das energias de formação para as vacâncias nos nanotubos (4,0) e (3,3), as quais estão apresentadas na tabela 2.

Podemos observar que as vacâncias mais estáveis são V_N no nanotubo (4,0) e V_B no nanotubo (3,3) sob condições ricas em B e N, com energias de formação de 2.75 eV e 3.14 eV, respectivamente.

Na Figura 7 podemos observar a reconstrução ao redor das vacâncias de B e N para os tubos (4,0) e (3,3).

Com relação às vacâncias de carbono, observamos que a vacância de CI é mais estável que a vacância de carbono CII e isto provavelmente está relacionado com a natureza do átomo, com a ligação pendente e suas vizinhanças.

Calculamos o momento magnético de spin para os nanotubos com defeitos (vacâncias), definido como $m_s = 2S\mu_B$, onde S é o spin total do sistema e μ_B é o magneton de Bohr. Para a vacância de nitrogênio (V_N) o momento magnético encontrado foi de $0.95\mu_B$, indicando que um elétron

ocupa a ligação pendente do átomo que possui coordenação dois. Resultados similares são obtidos para a vacância de boro (V_B) que têm um momento magnético de $0.98\mu_B$. O momento magnético $m_s = 1\mu_B$ implica em um elétron desemparelhado, porém efeitos de polarização de spin na vizinhança da ligação pendente podem reduzir o momento magnético, conforme observado por Orellana *et al* no estudo de vacâncias em nanotubos de carbono [20]. Diferentes situações ocorrem para o caso da vacância de CI (V_{CI}) nos tubos (3,3) e (4,0) os quais apresentam momento magnético igual a zero. Nestes casos os átomos com ligações pendentes são N e C, respectivamente. Neste caso não é observado um desdobramento de spin (*up* e *down*) na estrutura de banda. Uma análise na reconstrução destas vacâncias mostra que o átomo com coordenação dois e seu vizinho apresenta uma ligação C-N, com isso concluímos que este desdobramento de spin não observado é devido ao fato que uma dupla ligação C-N ocorreu e não temos mais elétrons desemparelhados. Para a vacância de carbono II (V_{CII}) nos tubos (3,3) e (4,0) os átomos com as ligações pendentes são N e C e nossos cálculos apresentam que os momentos magnéticos destes tubos com defeitos são zero e $2\mu_B$, respectivamente e um desdobramento de spin *up* e *down* é observado. Para a vacância de CII no tubo (4,0) encontramos uma alta configuração de spin ($S=1$), isto indica que dois elétrons devem ocupar a ligação pendente. Já para a vacância de CII no tubo (3,3), observa-se uma baixa configuração de spin ($S=0$) analisando a Figura 8 da estrutura de bandas observa-se que um nível de defeito *up* e um *down* estão vazios, indicando que a ligação pendente não é totalmente ocupada.

Tabela 2. Energias de formação para as vacâncias nos nanotubos de BC_2N zigzag (4,0) e armchair (3,3)

Vacâncias	$E_{form}(eV)$			
	(4,0)		(3,3)	
	Rico em B	Rico em N	Rico em B	Rico em N
V_{CI}	4.25	4.25	4.48	4.48
V_{CII}	5.19	5.19	4.95	4.95
V_B	6.32	3.09	6.37	3.14
V_N	2.75	5.98	3.70	6.93

As Figuras 8 e 9 mostram as estruturas de bandas das vacâncias nos tubos (3,3) e (4,0), respectivamente.

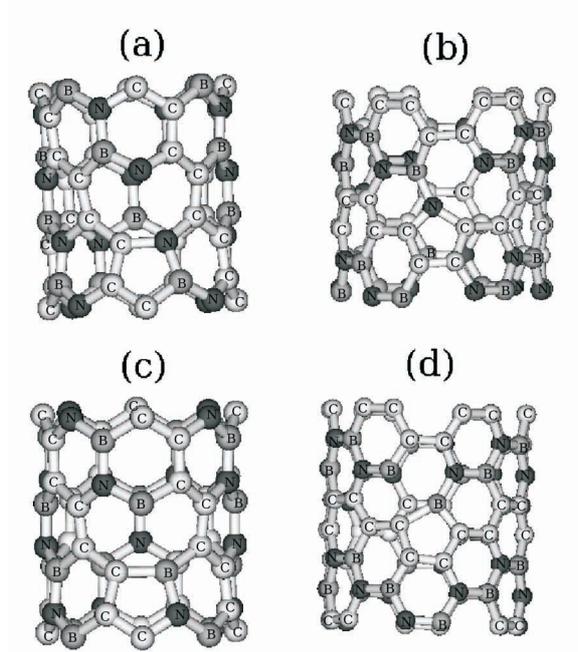


Figura 7. Geometrias ao redor das vacâncias de B e N para os nanotubos de BC_2N . Em (a) e (b) V_B para os nanotubos *zigzag* e *armchair*, respectivamente. Em (c) e (d) V_N para os nanotubos (4,0) e (3,3), respectivamente

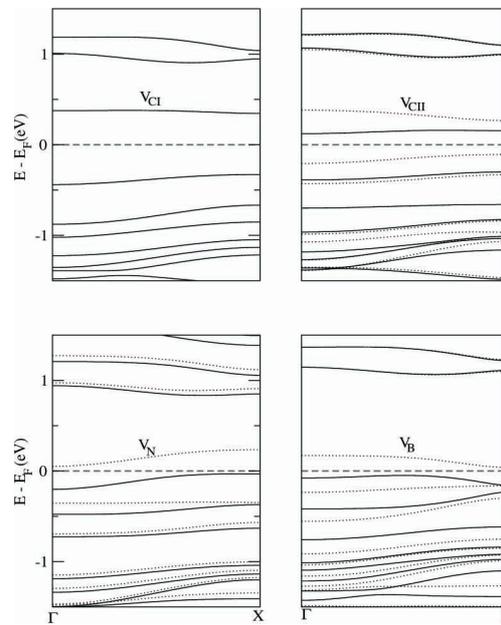


Figura 8. Estruturas de banda para as vacâncias no nanotubo de BC_2N (3,3)

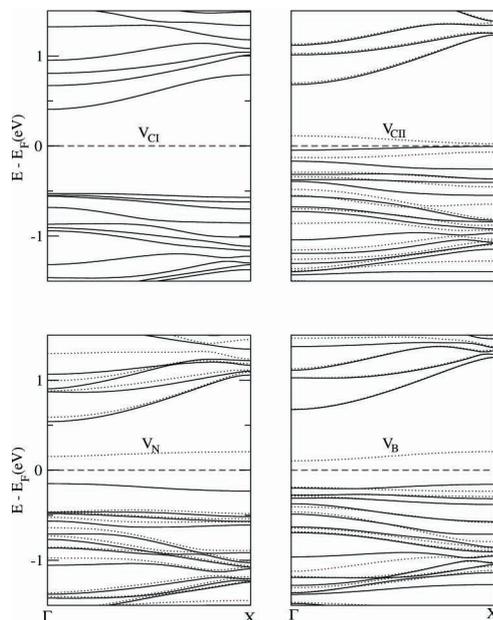


Figura 9. Estruturas de banda para as vacâncias no nanotubo de BC_2N (4,0)

Para as vacâncias de nitrogênio (V_N) e boro (V_B) nos tubos (3,3) e (4,0) é observado níveis profundos no *gap*, apresentando características eletrônicas similares. Como estas vacâncias apresentam um elétron desemparelhado ocupando a ligação pendente, o estado de energia mais alto ocupado (spin *up*) e o mais baixo vazio (spin *down*) correspondem ao nível de defeito e observa-se uma separação destes estados devido a interação de troca (*exchange*) entre os estados de diferentes spins em torno de 0.3 eV.

Para a vacância de CI no tubo (4,0) (Fig. 9) não observa-se nível de defeito no *gap* ou separação (*splitting*) de spin, isto está consistente com a ausência de elétrons desemparelhados no átomo que possui a ligação pendente. Comparando com a estrutura de banda do nanotubo sem defeito (Fig. 3 (b)) podemos concluir que o maior efeito que ocorre na vacância de CI (V_{C1}) no tubo (4,0) é uma quebra de simetria. Para a estrutura de bandas da vacância de CI no tubo (3,3) (Fig. 8) não observa-se separação de spin. A diferença na energia entre o estado de energia mais alto ocupado e o mais baixo vazio é aproximadamente 0.6 eV, ou seja, é em torno de 0.4 eV mais baixa que no tubo sem defeito (Fig. 3 (a)). Igualmente este efeito está associado a quebra de simetria do topo da banda de valência e do fundo da

banda de condução (principalmente) induzida pela presença da vacância. A estrutura de banda para a vacância de CII (V_{CII}) no tubo (4,0) apresenta um caráter semimetálico (Fig. 9), que poderá explicar a configuração de alto spin ($S=1$) para os dois elétrons que estão ocupando a ligação pendente. Já para o caso da vacância de CII (V_{CII}) no tubo (3,3) que também têm dois elétrons na ligação pendente, é observado uma separação de spin, que esta consistente com estas características semicondutoras e com configuração de baixo spin ($S=0$).

Resumindo, temos observado que vacâncias em geral são energeticamente menos estáveis que os antisítios, estas possuem energias de formação mais baixa que em nanotubos de carbono e de BN, indicando a possibilidades de serem encontradas em amostras de nanotubos de BC_2N . A energia de formação e as propriedades eletrônicas são dependentes do átomo removido (C, B ou N) na criação da vacância e da quiralidade do tubo.

Referências bibliográficas

- [1] KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C_{60} : Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162-163, 1985.
- [2] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
- [3] MIYAMOTO, Y.; RUBIO, A.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Chiral tubules of hexagonal BC_2N . **Phys. Rev. B**, v. 50, n. 7, p. 4976-4979, 1994.
- [4] BLASE, X.; CHARLIER, J.-C.; VITA, A. De; CAR, R. Theory of composite $B_xC_yN_z$ nanotube heterojunctions. **Appl. Phys. Lett.**, v. 70, n. 2, p. 197-199, 1997.
- [5] BLASE, X.; CHARLIER, J.-Ch.; VITA, A. De; CAR, R. Structural and electronic properties of composite $B_xC_yN_z$ nanotubes and heterojunctions. **Appl. Phys. A - Mat. Sci. Proc.**, v. 68, p. 293-300, 1999.
- [6] BLASE, X. Properties of composite $B_xC_yN_z$ nanotubes and heterojunctions. **Comp. Mat. Sci.**, v. 17, p. 107-114, 2000.
- [7] BAI, X. D.; YU, J.; LIU, S.; WANG, E. G. Role of nickel particles in selected growth of boron carbonitride tubular structures. **Chem. Phys. Lett.**, v. 325, p. 485-489, 2000.
- [8] YIN, L.-M.; BANDO, Y.; GOLBERG, D.; GLOTER, A.; LI, M.-S.; YUAN, X.; SEKIGUCHI, T. Porous BCN nanotubular fibers: growth and spatially resolved cathodoluminescence. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 127, n. 47, p. 16354-16355, 2005.
- [9] WENG-SIEH, Z.; CHERREY, K.; CHOPRA, N. G.; BLASE, X.; MIYAMOTO, Y.; RUBIO, A.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G.; ZETTL, A.; GRONSKY, R. Synthesis of $B_xC_yN_z$ nanotubules. **Phys. Rev. B**, v. 51, n. 16, p. 11229-11232, 1995.
- [10] SEN, R.; SATISHKUMAR, B. C.; GOVINDARAJ, A.; HARIKUMAR, K. R.; RAINA, G.; ZHANG, J.-P.; CHEETHAM, A. K.; RAO, C. N. R. B-C-N, C-N and B-N nanotubes produced by the pyrolysis of precursor molecules over Co catalysts. **Chem. Phys. Lett.**, v. 287, p. 671-676, 1998.
- [11] LIU, A. Y.; WENTZCOVITCH, R. M.; COHEN, M. L. A. Atomic arrangement and electronic structure of BC_2N . **Phys. Rev. B** v. 39, n. 3, p. 1760-1765, 1989.

- [12] PAN, H.; FENG, Y. P.; LIN, J. Ab initio study of single-wall BC₂N nanotubes. **Phys. Rev. B**, v. 74, p. 045409-[4 pages], 2006.
- [13] PAN, H.; FENG, Y. P.; LIN, J. First-principles study of optical spectra of single-wall BC₂N nanotubes. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 035420-[6 pages], 2006.
- [14] MAZZONI, M. S. C.; NUNES, R. W.; CHACHAM, H. AZEVEDO, S. Electronic structure and energetics of B_xC_yN_z layered structures. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 073108-[4 pages], 2006.
- [15] AZEVEDO, S. Energetic stability of B-C-N monolayer. **Phys. Lett. A**, v. 351, p. 109-112, 2006.
- [16] SCHIMDT, T. M.; BAIERLE, R. J.; PIQUINI, P.; FAZZIO, A. Theoretical study of native defects in BN nanotubes. **Phys. Rev. B**, v. 67, n. 11, p. 113407-[4 pages], 2003.
- [17] PIQUINI, P.; BAIERLE, R. J.; SCHIMDT, T. M.; FAZZIO, A. Formation energy of native defects in BN nanotubes: an *ab initio* study. **Nanotechnology**, v. 16, n. 6, p. 827-831, 2005.
- [18] DA SILVA, A. J. R.; FAZZIO, A.; ANTONELLI, A. Bundling up carbon nanotubes through wigner defects. **Nano Lett.** v. 5, n. 6, p. 1045-1049, 2005.
- [19] ROSSATO, J.; BAIERLE, R. J.; FAZZIO, A.; MOTA, R. Vacancy formation process in carbon nanotubes: First-principles approach. **Nanot Lett.** v. 5, n 1, p. 197-200, 2005.
- [20] ORELLANA, W.; FUENTEALBA, P. Structural, electronic and magnetic properties of vacancies in single-walled carbon nanotubes. **Surf. Sci.** v. 600, n. 18, p. 4305-4309, 2006.
- [21] LU, A. J.; PAN, B. C. Nature of single vacancy in achiral carbon nanotubes. **Phys. Rev. Lett.** v. 92, n. 10, p. 105504-[4 pages], 2004.

