

INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS DE CARBONO, SILÍCIO E CARBETO DE SILÍCIO¹

THEORETICAL INVESTIGATION ON THE STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF CARBON, SILICON AND CARBIDE OF SILICON NANOTUBES

André Bairros Peres²
Rogério José Baierle³

RESUMO

Nanotubos de carbono foram identificados pela primeira vez em 1991. Desde então, inúmeros trabalhos científicos vêm sendo realizados com o objetivo de utilizá-los para aplicações em diversas áreas científicas. Estes materiais possuem diâmetro da ordem de alguns angstroms e comprimentos da ordem de microns. As propriedades estão, principalmente, relacionadas com a sua enorme dureza e elasticidade, e também ao fato de poderem apresentar comportamento de isolante ou de metal, dependendo apenas do ângulo chiral em que uma folha de carbono é enrolada para formar o nanotubo. Neste trabalho, com o objetivo de se prever a existência ou não de nanotubos em um material à base de silício, são realizados cálculos de primeiros princípios, usando a da teoria da funcional densidade, com pseudopotenciais de norma conservada, para investigar as principais propriedades eletrônicas e estruturais: energias de formação, geometrias, estrutura de bandas e densidades de estados de nanotubos de carbono, silício e carbeto de silício. Os resultados obtidos para a parte estrutural apresentam que a principal dificuldade da formação de nanotubos de silício é devido ao fato do silício formar preferencialmente ligações do tipo sp^3 em detrimento às ligações s^2p^2 , tão comuns no carbono, fazendo com que a energia de formação dos nanotubos de silício seja muito superior à energia de carbono. Cálculos de estrutura eletrônica apresentam que nanotubos de silício possuem o mesmo comportamento, metal ou isolante, apresentado pelos nanotubos de carbono e que os nanotubos de carbeto de silício sempre serão isolantes.

Palavras-chave: nanotubos, teoria do funcional densidade, pseudopotenciais, carbono, silício, carbeto de silício.

ABSTRACT

Carbon nanotubes were identified for the first time in 1991. Since then,

¹Trabalho de Iniciação Científica.

²Curso de Matemática - UNIFRA. Bolsista FAPERGS.

³Professor Orientador.

several scientific works have been carried out with the aim of using them for applications in different scientific fields. These materials have a diameter of some angstroms order and a length of the microns order. The properties are mainly related to their hardness and elasticity, and also to the fact that they may present a behavior of isolator or metal, depending on the chiral angle in which a carbon sheet is rolled to form the nanotubes. For the purpose of forecasting whether there are nanotubes on a silicon-base material or not, first principles calculations are performed in this work by using the functional density theory, with pseudopotentials of preserved norms to investigate the main electronic and structural properties: formation energies, geometries, bands structures, and state densities of carbon, silicon and carbide of silicon nanotubes. The results obtained for the structural part show that the main difficulty in the formation of silicon nanotubes is due to the fact that silicon predominantly forms liaisons of the sp^3 type in detriment to s^2p^2 ones, so common in carbon, making the energy in the formation of silicon nanotubes be superior to the carbon energy. Calculations of the electronic structure show that silicon nanotubes have the same metal or insulating behavior observed in the carbon nanotubes and that the carbide of silicon nanotubes will always be insulators.

Key words: nanotubes, functional density theory, pseudopotentials, carbon, carbide of silicon.

INTRODUÇÃO

Nanotubos são o que se pode chamar de moléculas cilíndricas, com diâmetro em torno de $1nm(10^{-9}m)$ e comprimento equivalente a alguns micrômetros $10^{-6}m$. Foram descobertos, em 1991, por Sumio Ijima no Japão (IJIMA, 1991). Estudos mais relevantes sobre suas propriedades começaram, em 1995, com Richard Smalley (YAKOBSON & SMALLEY, 1997) e seus colaboradores na Rice University.

Nanotubos podem ser derivados da conhecida molécula C_{60} (*buckball*) por meio da adição de cinturões de átomos ou então enrolando uma folha bidimensional cortada em diferentes ângulos com relação a uma rede hexagonal. O ângulo chiral determinará a helicidade e esta determinará as propriedades eletrônicas do material resultante.

As aplicações de nanotubos apresentam-se em formas muito distintas: produção de fios longos e leves que apresentam altíssimas resistências, coletes à prova de balas, e fácil condução de calor ao longo do eixo de crescimento e muito pouco ao longo de direções perpendiculares, podem ser empregados na construção de sistemas que possam evitar superaquecimentos em processos de miniaturização de equipamentos.

Por suas propriedades únicas de capilaridade, produzem-se os “nanotraws” (nanocanudos), os quais permitem penetrar na estrutura celular sem afetar o tecido vivo. Além disso, os nanotubos são capazes de resistir a choques e recuperar seu volume e sua forma originais.

Nanotubos apresentam características metálicas ou semicondutoras, dependendo de sua helicidade e de seu diâmetro. Desta forma utiliza-se a conhecida notação “*arm-chair*” para descrever os nanotubos da forma (n, n) com características metálicas e “*zig-zag*” $(n, 0)$ para os com características semicondutoras.

Após os nanotubos de carbono, outros materiais foram identificados nas formas de tubos, por exemplo, nanotubos de BN (CHOPRA *et al*, 1995; LOISEAU *et al*, 1996; GOLBERG *et al*, 1999) e nanotubos de Bx-CyNz (HAN *et al*, 2001). Estes materiais, com os bem caracterizados nanotubos de carbono são fontes de inúmeros estudos experimentais e teóricos com o objetivo de entender os processos de crescimento e de caracterizá-los de acordo com suas propriedades mecânicas e eletrônicas para serem possivelmente utilizados em dispositivos eletrônicos nanoestruturados.

Uma vez que o silício é o material mais utilizado na construção de dispositivos eletrônicos, e este é isoeletrônico em relação ao carbono, poderíamos pensar em estudar a possibilidade de formação de nanotubos à base de silício. Este trabalho já foi realizado (FAGAN *et al*, 2000) e os principais resultados indicaram que a dificuldade em obter o nanotubo de silício consiste no fato de que a energia de coesão de átomos de Si, em uma estrutura planar, é menor que na estrutura cristalina. Mas uma vez que os tubos tenham sido formados, as propriedades eletrônicas destes são similares às daquelas de nanotubos de C.

Um material que atualmente desperta bastante interesse devido as suas particulares propriedades, e que já começa a ser usada na indústria eletrônica, principalmente como substrato dielétrico, é o carbetto de silício (*SiC*). Este material na fase tubular (nanotubos) deve apresentar propriedades mecânicas intermediárias entre os nanotubos de C e de Si, porém, as propriedades eletrônicas devem ser diferentes, pois uma vez que este não possui a simetria de inversão no ponto médio da ligação entre os dois átomos, os nanotubos deverão sempre apresentar características semicondutoras, similar ao que é obtido para nanotubos de BN.

Neste trabalho, usando estudos de primeiros princípios dentro da teoria do funcional densidade, uma investigação sobre as propriedades dos três materiais: C, Si e SiC, nas formas cristalina (estrutura do diamante), planar e tubular é efetuada. Guiados por este estudo, poderemos encontrar as principais características, mecânicas e eletrônicas, dos materiais e pelo

cálculo de energia de coesão tentaremos prever a energia gasta para formar outras estruturas, a partir da estrutura mais estável, ou seja, investigaremos a diferença em energia por átomo no caso que o material possa ser encontrado nas três fases diferentes.

Ao final, investigaremos as propriedades eletrônicas, estruturas de bandas e densidade de estados destes nanotubos, com o objetivo de investigar o comportamento metal ou isolante bem como a largura da faixa proibida (*gap*) e, com isso, preveremos o comportamento deste material em uma possível aplicação tecnológica.

METODOLOGIA

A energia total do sistema pode ser decomposta em três contribuições: energia cinética, energia coulombiana devido às interações eletrostáticas entre todas as partículas carregadas no sistema, e um termo chamado de energia de troca-correlação que contém todas as interações de muitos corpos. Essa decomposição é um formalismo exato, mas as expressões exatas para as interações de troca (*exchange*) e correlação de muitos corpos são ainda desconhecidas.

Em 1965, KOHN & SHAM (1965) apresentaram que a energia total de um gás de elétrons na presença de um potencial externo $v = (r)$, pode ser escrita como um funcional da densidade de carga, ou seja,

$$E[\rho] = \int (r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G[\rho] \quad (1)$$

e assumiram que o funcional da $G[\rho]$, desta equação pode ser escrito na forma:

$$G[\rho] \equiv T[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2)$$

em que, $T[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com a densidade $\rho(r)$ e E_{xc} contém a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(r)$ (parte da energia cinética estará nesse funcional).

Obviamente, a fórmula funcional exata para $E_{xc}[\rho]$ não é simples, nem mesmo conhecida. O procedimento de Kohn e Shan é assumir que, se $\rho(r)$ variar de forma suficientemente lenta, podem se escrever

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (3)$$

em que $E_{xc}(\rho)$ é a energia de correlação por elétron de um gás de elétrons

uniforme. O funcional de energia fica:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T[\rho] + \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}(\rho)d\vec{r}. \quad (4)$$

O termo de energia cinética dos elétrons não interagentes pode ser reescrito como:

$$T[\rho] = - \sum_i \int \varphi_i(\vec{r})^* \nabla^2 \varphi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (5)$$

em que $\varphi_i(\vec{r})$ é o orbital de uma partícula.

Do segundo teorema de HK (HOHENBERG & KOHN, 1964), temos que a verdadeira densidade de carga do sistema é aquela que minimiza o funcional. Na aproximação de Kohn e Shan, esta minimização é realizada pela variação dos $\varphi_i(\vec{r})$ e pela introdução dos multiplicadores de Lagrange ϵ_i sujeitos ao vínculo de que o número de elétrons seja constante,

$$\int_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 = 1 \quad (6)$$

O cálculo variacional nos leva a uma equação do tipo da equação de Schroedinger

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i \quad (7)$$

na qual φ_i são as autofunções introduzidas pelo vínculo e $V(\vec{r})$ é dado por

$$V(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \mu_{xc}(\rho) \quad (8)$$

sendo $\mu_{xc}(\rho)$ o potencial de troca-correlação, dado por

$$\mu_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} = \frac{d}{d\rho}(\rho\epsilon_{xc}(\rho)) \quad (9)$$

Agora, $\rho(\vec{r})$ é a nossa densidade de carga auxiliar, que por meio de um cálculo autoconsistente, leva-nos à verdadeira densidade de carga do estado fundamental do sistema.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2. \quad (10)$$

A equação (7) é conhecida como equação de Kohn-Sham e resolvendo esta equação uma densidade de carga eletrônica, $\rho(r)$ é encontrada e por meio desta o funcional energia total é obtido.

$$E[\rho] = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})[\epsilon_{xc}(\rho) - \mu(\rho)]d\vec{r} \quad (11)$$

Cabe aqui ressaltar que as soluções das equações de Kohn-Shan não são de forma nenhuma triviais, principalmente do ponto de vista computacional. Um método adicional que torna o problema mais fácil de ser tratado é o método dos pseudopotenciais.

No método dos pseudopotenciais, o forte potencial de caroço é substituído por um pseudopotencial e os elétrons de caroço são mantidos fixos em seus átomos de origem e somente os elétrons de valência participam do cálculo. Vários métodos de gerar pseudopotenciais foram desenvolvidos e obtiveram grande sucesso. Os pseudopotenciais mais usados são os de norma conservada (HAMAM *et al*, 1979; BACHELET *et al*, 1982) que possuem as seguintes propriedades:

- os autovalores real e pseudo devem ser iguais;
- as autofunções real e pseudo devem ser iguais acima de um raio de corte r_c ;
- as densidades de carga *real* e *pseudo* devem ser iguais para $r \leq r_c$ (conservação da norma);
- a derivada logarítmica das funções de onda *real* e *pseudo* bem como suas primeiras derivadas com relação à energia devem ser iguais para $r < r_c$;

No nosso trabalho utilizamos o método dos pseudopotenciais de Troullier-Martins (TROULLIER & MARTINS, 1991), que introduziram alguns vínculos aos pseudopotenciais, como o fato da curvatura do pseudopotencial ser zero na origem e também das quatro primeiras derivadas das funções de onda *real* e *pseudo* serem iguais no raio de corte.

Como podemos notar, para trabalharmos com a teoria do funcional densidade, uma base é necessária para a expansão das funções de onda (orbitais de KS). Em geral utilizam-se ondas planas, esta base é talvez a melhor possível, mas torna os cálculos computacionais muito exaustivos e requer uma grande quantidade de memória computacional. Um procedimento alternativo é utilizar uma base numérica, e foi este o procedimento adotado, para trabalharmos com esta base foi utilizado o código computacional, SIESTA (ORDEJÓN *et al*, 1996; SÁNCHEZ-PORTAL *et al*, 1997) com as bases numéricas desenvolvidas por Sankey e Niklewsky (SANKEY & NIKLEWSKY, 1989).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um dispositivo construído, a partir do material orgânico, é um desafio para a física e a engenharia de nanomateriais. Atualmente, este sonho teve um grande impulso com a descoberta de novas formas do carbono: fullerenos e nanotubos.

Os fullerenos (ou *'buckballs'*), descobertos em 1985, são na realidade moléculas de carbono formadas por 60 átomos (C_{60}), localizados nos vértices de um poliedro constituído de 12 pentágonos e 20 hexágonos regulares.

Filmes deste material podem se tornar supercondutores, se dopados com potássio, rubídio, ou rubídio-tálio, e alguns destes filmes, especialmente preparados, mostraram ser promissores para a nucleação e crescimento do diamante.

Após a descoberta dos fullerenos, surgiram os nanotubos com propriedades jamais apresentadas por nenhum material até então conhecido. Hoje estes materiais são estudados para serem utilizados como a base de um dispositivo nanoeletrônico.

Para entendermos a formação de um nanotubo de carbono, cálculos de primeiros princípios são realizados para obter a energia de formação do átomo de carbono na forma cristalina e na forma de nanotubo.

Paralelamente, cálculos similares são efetuados para o átomo de silício e com isso pode prever-se a possível existência ou não de um nanotubo de silício ou um híbrido entre silício e carbono, como o caso do carbetto de silício, uma vez que este é o material mais utilizado na indústria eletrônica e a procura por novas formas de silício é um constante desafio à ciência dos materiais.

Utilizando a metodologia apresentada anteriormente as propriedades eletrônicas e estruturais das formas cristalinas dos três materiais foram estudadas. A figura 1 ilustra a estrutura de banda destes três cristais. Como podemos perceber, todos apresentam propriedades semicondutoras, e a ordem de largura de *'gap'* vai do Si para o C, como é conhecido, experimentalmente obtido por outros cálculos, como por exemplo, envolvendo ondas planas, o que ajuda na confiabilidade do método empregado.

Uma vez que os nanotubos são estruturas mais próximas a planos de átomos (podem ser obtidos por enrolar um plano de C), percebeu-se a necessidade de estudar um sistema com uma distribuição espacial diferente, mais próximo a um tubo, e a melhor opção para isto foi o estudo dos próprios

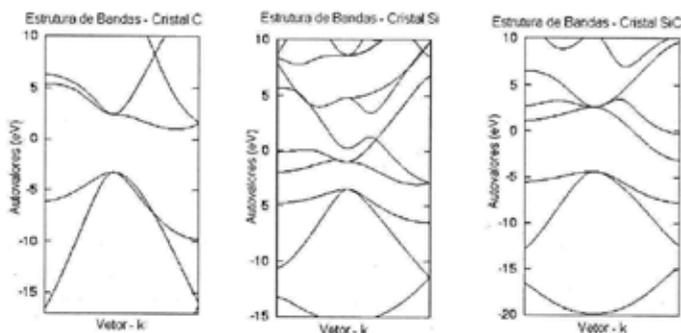


Figura 1 - Estrutura de bandas dos cristais de C, Si e SiC.

planos. Os planos estão representados na figura 2.

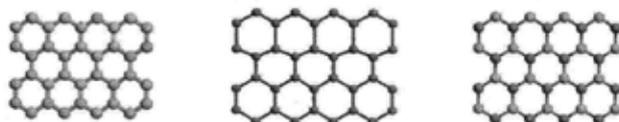


Figura 2 - Planos de carbono, silício e carbeto de silício.

Os nanotubos estudados foram os de carbono, silício e carbeto de silício nas formas: “*armchair* (6,6)”, “*zig-zag* (10,0)” e “híbrido (8,2)”. Este estudo foi realizado com a otimização da geometria e isto foi feito com o cálculo das forças de Hellmann-Feynman e a geometria era considerada como estável quando estas forças eram menores que 0.05 eV/Å (critério de convergência nas forças). Para a célula unitária, utilizamos uma estrutura ortorrômbica com os parâmetros em x e y feitos de maneira a evitar interação entre tubos e o parâmetro ao longo de z (direção de crescimento do tubo) feito igual ao comprimento de uma célula unitária do tubo.

Para os nanotubos (6,6) a célula unitária convencional é de 24 átomos, átomos em destaque na figura 3. Nesta figura, para melhor visualização apresentamos cinco células (120 átomos).

Para nanotubos (10,0), a célula unitária convencional é formada por

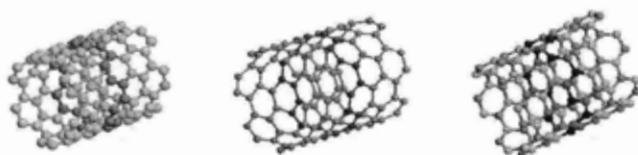


Figura 3 - Nanotubos na forma 'arm-chair'. À esquerda temos um nanotubo de carbono no centro um de silício e a direita um de carbeto de silício.

40 átomos, átomos em destaque na figura 4. Nesta figura, para melhor visualização, temos três células unitárias convencionais (120 átomos).

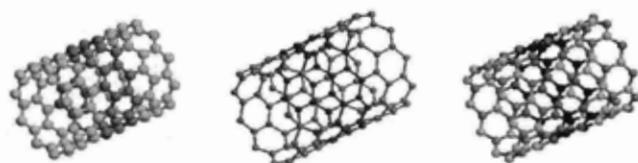


Figura 4 - Nanotubos na forma 'zig-zag'. À esquerda temos um nanotubo de carbono, no centro, um de silício e, à direita, um de carbeto de silício.

Na figura 5 estão presentes os nanotubos híbridos (8,2). Para melhor visualização, apresentamos a célula utilizada (56 átomos) em destaque dentro de três células unitárias convencionais.

Com os resultados obtidos para a geometria dos nanotubos estudamos as propriedades eletrônicas e estrutura de bandas. É por meio do estudo das bandas de energia, que poderemos inferir certas características peculiares para a compreensão do tipo de material resultante, isto é, se o material é metálico ou isolante e ainda a largura de faixa de energia proibida (*gap*) e com isso estudar o tipo de semicondutor.

Primeiramente, calcularam-se as bandas de energia dos nanotubos de carbono nas formas 'armchair', 'zig-zag' e 'híbrido' como pode ser visto na figura 6. Nesta figura fica nítido que os nanotubos (6,6) possuem um caráter metálico (cruzamento de bandas de energia na região em que se encontra o

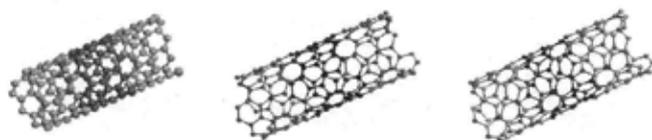


Figura 5 - Nanotubos híbridos. À esquerda, temos um nanotubo de carbono, no centro um de silício e, à direita, um de carbeto de silício.

nível de Fermi) da mesma forma que os nanotubos (8,2), enquanto que os nanotubos (10,0) apresentam características de semicondutor com um *gap* da ordem de 0,9 eV, ou seja, há uma grande lacuna entre as bandas de energia próximas ao nível de Fermi.

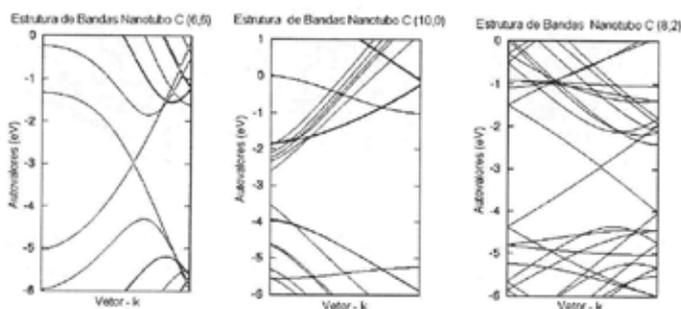


Figura 6 - Gráfico das estruturas de bandas de nanotubos de carbono nas formas 'armchair (6,6)', 'zig-zag(10,0)' e 'híbrido(8,2)'.

Realizado os cálculos das bandas de energia para o tubo de C e feita sua análise podem calcular-se as densidades de estado deste tubo utilizando-se os mesmos dados obtidos nas bandas de energia. Na figura 7 são mostradas as densidades de estado dos tubos de C nas formas 'armchair', 'zig-zag' e 'híbrido'.

De maneira análoga à análise das bandas de energia pode se ver que os tubos (6,6) e (8,2) apresentam características metálicas, pois há um acúmulo de pontos (resultantes das bandas) próximo ao nível de Fermi, enquanto que o tubo (10,0) apresenta características semicondutoras o que fica evidenci-

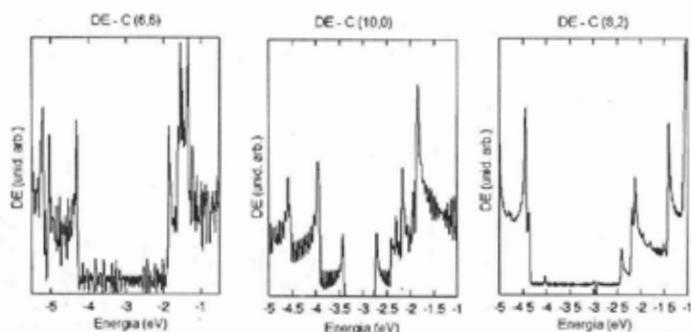


Figura 7 - Densidades de estado(DE) de nanotubos de carbono nas formas (6,6), (10,0) e (8,2).

ado pelo 'gap' de energia ao redor do nível de Fermi.

A estrutura de bandas de nanotubos de Si também foi realizada e os resultados estão apresentados na figura 8. Novamente constatamos características metálicas para nanotubos (6,6) e (8,2), e semicondutoras para os nanotubos (10,0), porém, agora com um 'gap' muito pequeno, mas sem que as bandas se cruzem ou se toquem.

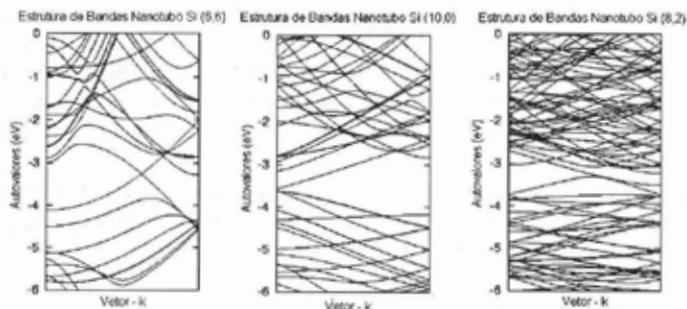


Figura 8 - Estrutura de bandas de nanotubos de silício nas formas 'arm-chair(6,6)', 'zig-zag(10,0)' e 'híbrido(8,2)'.

Na figura 9, estão presentes as densidades de estado dos tubos de silício. Vê-se no gráfico das densidades de estado dos tubos (6,6) e (8,2), que o acúmulo de pontos resultantes das bandas de energia localiza-se próximo

ao nível de Fermi resultando assim em um tubo metálico enquanto que tubo (10,0) mostra-se um semiconductor que apresenta um reduzido 'gap' de energia.

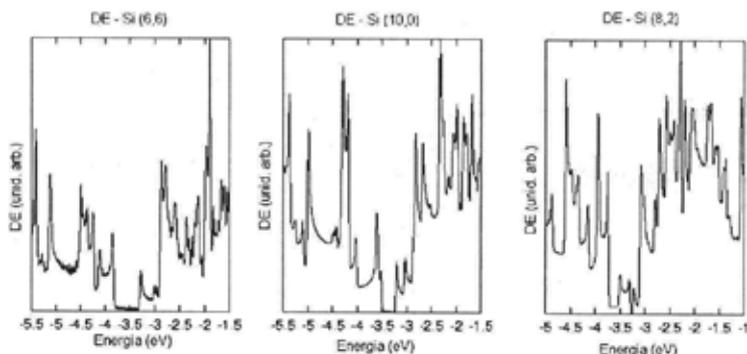


Figura 9 - Densidades de estado (DE) de nanotubos de silício nas formas (6,6), (10,0) e (8,2).

Para finalizarmos este estudo sobre o comportamento dos tubos de diferentes compostos, na figura 10, plotamos a estrutura de bandas de energia para tubos de SiC. Agora vemos que qualquer que seja a chiralidade, (n,n), (n,0) ou (m,n) estes serão sempre semicondutores. Isto já era um resultado esperado, pois conhecemos que nanotubos de BN apresentam o mesmo comportamento e qualquer nanotubo, composto de dois ou mais tipos atômicos diferentes, sempre apresentará o comportamento semiconductor. Isto se deve a uma quebra de simetria que existia quando o nanotubo era composto por apenas um único tipo atômico.

Na figura 10 torna-se evidente mediante a análise das bandas de energia, próximas ao nível de Fermi, que os tubos de SiC tanto nas formas (6,6), (8,2) ou na (10,0), apresentam características semicondutoras.

A figura 11 apresenta os gráficos das densidades de estado dos tubos de carvão de silício.

Ao se visualizar as densidades de estado destes tubos de SiC, percebe-se que todos apresentam características semicondutoras.

Tabela 1 - Diferenças de Energia por átomo de carbono, silício e carbeto de silício presentes em cada um dos sistemas estudados.

(ESPÉCIE	ΔE (BULK		ΔE (BULK		ΔE (PLANO
-PLANO)		(6,6)	-TUBO)	(6,6)	-TUBO
			(10,0)		(10,0)
C	0,4096065	0,5125886	0,5018435	0,1029821	0,092237
SiC	0,8367015	0,8981839	0,8996608	0,0614824	0,0629593
Si	1,1268085	1,1714867	1,178465	0,0446782	0,0516565

ENERGIAS DE FORMAÇÃO

Uma vez obtida a geometria de equilíbrio e estudadas as propriedades eletrônicas, passamos ao estudo das energias de formação dos materiais em suas diversas formas: cristal, plano e tubo. Como já era esperado o cristal possui a energia mais baixa e na tabela 1 apresentamos as diferenças de energia por átomo presente em cada sistema, tomando como referência o valor absoluto obtido para o cristal (*bulk*). O valor absoluto da energia não fornece qualquer dado confiável, pois este valor é altamente dependente do método em que estamos trabalhando e, no nosso caso, o valor obtido com o uso de pseudopotenciais certamente será bastante diferente daquele obtido sem o uso de outra aproximação.

Analisando os resultados, percebemos que, para o carbono, a diferença entre as energias presentes em cada sistema é pequena, logo o tubo de carbono deverá apresentar maior estabilidade que os demais. O silício é o que apresenta maior diferença de energia, mas quando analisamos a diferença de energia entre o plano e o tubo percebemos que esta é pequena, com isso podemos inferir que a dificuldade de obtenção de tubos à base de silício certamente estará relacionado à dificuldade de obtenção de estruturas planas de silício.

Este é um resultado, de certa forma, já esperado, devido não apenas ao fato da não existência de dados experimentais para nanotubos de Si enquanto que os nanotubos de C existem e já são produzidos até mesmo em escala industrial, mas o fato de que conhecemos que o Si, predominantemente, forma ligações do tipo sp^3 enquanto que o C encontra-se tanto na hibridização s^2p^2 como na hibridização sp^3 .

Encorajados pelos nossos resultados e por recentes dados experimentais existentes na literatura em que novas formas de Si como *quantum dots* (pontos quânticos), *quantum wires* (fios quânticos) e polisilanos são detectados experimentalmente e estudos teóricos confirmam as estabilidades destas estruturas acreditamos que, em breve, será possível a produção de uma es-

trutura de Si e/ou de SiC na forma de tubo ou muito próximo a esta forma.

CONCLUSÕES

Os cálculos de energia de formação apresentaram que a ocorrência de nanotubos de Si é muito pouco provável devido à dificuldade do silício apresentar uma hibridização do tipo s^2p^2 , característica das ligações planares tão comuns em estruturas à base de carbono. Pode perceber-se também que a existência de nanotubos de carbeto de silício é mais provável que a de silício, porém, menos provável que a de nanotubos de carbono. Uma vez que o processo de crescimento de nanotubos é efetuado fora do equilíbrio termodinâmico, por exemplo, em descarga de arco voltaico, a produção de nanotubos de silício e/ou carbeto de silício não deve ser descartada, pois as energias de formação não foram algo absurdo nas quais poderíamos afirmar que estas estruturas jamais ocorrerão.

Os cálculos de estrutura eletrônica mostraram que os hipotéticos materiais, nanotubos de silício, apresentaram o mesmo comportamento metal/semicondutor que os nanotubos de carbono. A diferença está somente no fato de que a largura do gap de nanotubos semicondutores de silício é muito menor que a apresentada por nanotubos de carbono. Um resultado já esperado uma vez que o gap de si cristalino é da ordem de 1,1 eV e do diamante excede os 5 eV.

Para o caso de nanotubos de carbeto de silício, estes sempre apresentaram características semicondutoras, comportamento idêntico àquele apresentado por nanotubos de BN. Um resultado também já esperado, pois existe uma quebra de simetria na inversão do ponto médio da ligação entre dois átomos vizinhos e, portanto, uma diminuição na degenerescência dos estados eletrônicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BACHELET, G. B.; HAMAM, D. R.; SCHLÜTER, M.. 1982. Pseudopotentials that work: From H to Pu. **Physical Review B**, College PK, 26, 4199-4228.
- CHOPRA, N. G. *et al.* 1995. Boron-Nitride Nanotubes. **Science**, Washington, 269, 966-967.
- FAGAN, Solange B. *et al.* 2000. Ab initio calculations for a hypothetical material: Silicon nanotubes. **Physics Review B**, College PK, 61, 9994-9996.

GOLBERG, D. *et al.* 1999. Single-walled B-doped carbon, B/N-doped carbon and BN nanotubes synthesized from single-walled carbon nanotubes through a substitution reaction. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, 308, 337-342.

HAMAM, D. R.; CHIANG, C.; SCHLÜTER, M.. 1979. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Physical Review Letters**, 43,1494-1497.

HAN, Wei-Qiang. *et al.* 2001. Synthesis of aligned B_xC_yN_z nanotubes by a substitution-reaction route. **Chemical Physics Letters**, 346, 368-372.

HOHENBERG, P.; KOHN, W.. 1964, Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, College PK,136, 864-871.

IJIMA, Sumio. 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, College PK, 354, 56-58.

KOHN, W.; SHAM, L. J.. 1965. Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, College PK. 140,1133-1138.

LOISEAU, A. *et al.* 1996. Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge. **Physical Review Letters**, College PK, 76, 4737-4740.

ORDEJÓN P.; ARTACHO E.; SOLER J.M.. 1996. Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. **Physical Review B**, College PK, 53, 10441-10444.

SÁNCHEZ-PORTAL, D. *et al.* 1997, Density- functional method for very large systems with LCAO basis sets. **International Journal of Quantum Chemistry**, New York. 65. 453-461.

SANKEY, O. F.; NIKLEWSKY, D. J.. 1989. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. **Physical Review B**, College PK, 40, 3979-3995.

TROULLIER, N.; MARTINS, J.L.. 1991. Efficient pseudopotentials for a plane-wave calculations. **Physical Review B**, College PK, 43,1993-2006.

YAKOBSON, Boris I.; SMALLEY, Richard E.. 1997. Fullerene Nanotubes: C_{1,000,000} and Beyond. **American Scientist**, 85, 324-337.