



**Universidade Federal do Piauí  
Centro de Ciências da Natureza  
Departamento de Física**

**RAMIRO MARCELO DOS SANTOS**

**Propriedades Estruturais e Eletrônicas  
de Monocamadas de BCN com  
Presença de Monovacância**

Tese de Mestrado

Teresina-PI, BR  
24 de fevereiro de 2017

Ramiro Marcelo dos Santos

# **Propriedades Estruturais e Eletrônica de Monocamadas de BCN com Presença de Monovacâncias**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Acrísio Lins de Aguiar.

Coorientador: Jonathan da Rocha Martins.

Teresina, PI

2017

FICHA CATALOGRÁFICA  
Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco  
Serviço de Processamento Técnico

S237p Santos, Ramiro Marcelo dos.  
Propriedades estruturais e eletrônicas de monocamadas de  
BCN com presença de monovacâncias / Ramiro Marcelo dos  
Santos. -- 2017.  
73 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do  
Piauí, Teresina, 2017.

“Orientação: Prof. Dr. Acrisio Lins de Aguiar.”

“Coorientação: Prof. Dr. Jonathan da Rocha Martins.”

1. Monovacâncias. 2. Monovacância reconstruída. 3. Teoria  
do Funcional da Densidade. 4. Física da matéria condensada.  
I. Título.

CDD 530.41

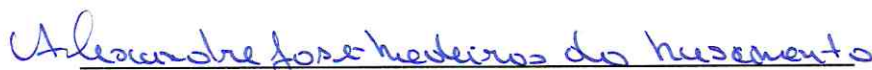
# “Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Monocamadas de BCN com Presença de Monovacâncias”

Ramiro Marcelo dos Santos


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

Comissão Julgadora:

  
Prof. Dr. Acísio Lins de Aguiar (Orientador)

  
Prof. Dr. Alexandre José Medeiros do Nascimento/UFPI

  
Prof. Dr. Jonathan da Rocha Martins/UFPI

  
Prof. Dr. Agmael Mendonça Silva/UESPI

Aprovada em 24/02/2017

# Resumo

A possibilidade de modulação do gap do grafeno a partir da dopagem com BN, nos motiva a estudar o comportamento dessas estruturas com a presença de monovacâncias. Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade(DFT), estudou-se o comportamento de monocamdas de BCN com maior concentração de BN e maior concentração de carbono com a presença de monovacâncias. As vacâncias foram produzidas com a retirada de um átomo de Boro, Nitrogênio e Carbono, obtendo assim seis novos sistemas a serem estudados. Foram analisadas as estruturas de bandas, densidade de estados e densidade de cargas localizadas para estados próximo do nível de Fermi. Verificou-se que para o caso em que se tem grande concentração de BN o sistema tem um caráter semicondutor e exibi um comportamento magnético. Para o caso em que se tem uma grande concentração de carbono concluiu-se que o material apresenta um caráter metálico, sendo o carbono o principal responsável pelas propriedades eletrônica.

**Palavras-chave:** *Monovacâncias, monovacância reconstruída e Teoria do Funcional da Densidade.*

# Abstract

The possibility of modulating the graphene gap from doping with BN motivates us to study the behavior of these structures with the presence of monovacancies. Using the Density Functional Theory (DFT), the behavior of BCN monolayers with higher concentration of BN and higher concentration of carbon with the presence of monovacancies was studied. The vacancies were produced with the removal of an atom of Boron, Nitrogen and Carbon, obtaining thus six new systems to be studied. We analyzed the band structures, state density and density of localized loads to states near the Fermi level. It was verified that for the case where there is a high concentration of BN the system has a semiconductor character and exhibited a magnetic behavior. For the case where there is a great carbon concentration, it was concluded that the material has a metallic character, the carbon being the main one responsible for the electronic properties.

**Keywords:** *Monovacancy, reconstructed monovacancy and Density Funcional Theory. .*

---

## Agradecimentos

Agradecer em primeiro lugar à Deus por ter-me dado força e saúde para chegar até aqui.

Agradecer ao Professor Jonathan pelo paciência e atenção durante parte do curso de graduação e todo o curso de mestrado, se mostrando sempre presente e disposto a ajudar, sendo para mim um exemplo de dedicação a pesquisa, sendo alguém que mostra preocupado com o aprendizado de seus orientandos.

Agradecer à meu orientador professor Acrísio pela disponibilidade se mostrando sempre disposto a colaborar para meu aprendizado.

Agradecer à amigos, como Isaías, Yara Moura, Fabrício Moraes, que sempre me ajudaram durante toda a graduação e pós-graduação.

À Minha Família, em especial minha mãe dona Maria José pela compreensão durante todo o tempo que fiquei ausente por causa dos estudos.

À Minhas Primas Carmem e Odete, por sempre me incentivaram a prosseguir nos estudos as quais foram para mim um exemplo de pessoas honestas e dedicadas ao estudo e trabalho.

Às Instituições de apoio CAPES, FAPESPI e UFPI

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Metodologia</b>	<b>5</b>
2.1 Teoria do Funcional Densidade . . . . .	6
2.2 Equação de Kohn-Sham . . . . .	6
2.3 Funcional de Troca e correlação . . . . .	8
2.4 Código Computacional SIESTA . . . . .	8
2.5 Detalhes Técnicos . . . . .	9
<b>3 MonoCamadas de Grafeno e Nitreto de Boro</b>	<b>11</b>
3.1 Introdução . . . . .	11
3.2 Propriedades Estruturais do grafeno . . . . .	12
3.3 Propriedades Eletrônicas do Grafeno . . . . .	14
3.4 Vacâncias no grafeno . . . . .	15
3.5 Monocamada de Nitreto de Boro Hexagonal (h-BN) . . . . .	19
3.6 Propriedades Eletrônicas de Monocamadas de h-BN . . . . .	19
3.7 Vacâncias em Monocamadas de h-BN . . . . .	20
3.8 Monocamada de BCN . . . . .	25
<b>4 Resultados e Discussão</b>	<b>27</b>
4.1 BN com ilha de grafeno com monovacancia de Boro . . . . .	28
4.2 Camda de BCN com maior concentração de Carbono . . . . .	38
<b>5 Conclusões</b>	<b>47</b>
5.1 Perspectivas . . . . .	47

---

<b>A</b>	<b>Aproximação de Bohr-Oppenheimer</b>	<b>48</b>
<b>B</b>	<b>Teoremas de Hohenberg e Kohn</b>	<b>50</b>
B.1	Aproximação GGA e LDA para o Funcional $E_{xc}[\rho]$ . . . . .	52
<b>C</b>	<b>Aproximação para o pseudopotencial</b>	<b>53</b>
C.0.1	Funções de ondas "All electron" vs Pseudofunção . . . . .	54
	<b>Referências bibliográficas</b>	<b>56</b>

# Lista de Figuras

2.1	<i>Ciclo de auto autoconsistência</i> [1] . . . . .	9
3.1	<i>(a) Estrutura ideal do grafite. (b) Estrutura ideal do grafeno</i> . . . . .	11
3.2	<i>Hibridização dos átomos de carbono nas monocamadas de grafeno</i> [2]. . . . .	13
3.3	<i>(a) Célula primitiva do grafeno(Região sombreada).(b) Vetores de rede <math>\mathbf{a}_1</math> e <math>\mathbf{a}_2</math> da célula primitiva do grafeno. (c) Rede recíproca do grafeno, que pode ser obtida procurando vetores ortogonais à rede real. . . . .</i>	13
3.4	<i>(a) Bandas de energia calculadas para o grafeno. (b) Densidade de Estados para o grafeno. A linha tracejada em azul indica o nível de Fermi . . . . .</i>	15
3.5	<i>Em (a) e (b), temos imagem de monovacâncias os tipo s-MV e r-MV respectivamente obtidas com AC-TEM. Em (c) e (d) temos os mesmos defeitos, conseguido através de cálculos em DFT</i> [3]. . . . .	16
3.6	<i>(a) Bandas de energia e densidade de estados para estrutura com defeito do tipo r-MV. (b) Bandas de energia e densidade de estados para estrutura com defeito do tipo r-MV. A banda que cruza o nível de Fermi caracteriza um comportamento metálico do material no caso dos dois tipos de defeitos, r-MV e s-MV. . . . .</i>	17
3.7	<i>Estrutura do grafeno com duas monovacâncias submetidas a temperatura de:(a) 0 K (em <math>t=0</math> ps), (b) 3000K (<math>t=2,7</math>ps), (c) 3000K (<math>t=3,0</math>ps), (d) 2900K (<math>t=3.3</math>ps), (e) 3000K (<math>t=5,0</math>ps), (f) 3100K (<math>t=6,0</math>ps), (g) 3100K (<math>t=6,50</math>ps), (h) 3800K (<math>t=125</math>ps) exemplificando o processo de migração de vacâncias. [4] . . . . .</i>	18
3.8	<i>Monocamada de h-BN. . . . .</i>	19
3.9	<i>(a) Estrutura de bandas do h-BN. (b) Densidade de Estados projetada (spin up/down) do h-BN. . . . .</i>	20
3.10	<i>(a) Imagem de Vacância no h-BN feitas a partir de um HRTM. (b) Simulação de computacional de monovacâncias triangulares. [5] . . . . .</i>	21

3.11	(a) Monocamadas de h-BN com vacancia de Boro ( $V_B$ ). (B) Estrutura de bandas do h-BN com (a) Monocamada de h-BN com $V_B$ . (c) Densidade de Estados Projetada (PDOS) do h-BN com $V_B$ . (d) monocamadas de h-BN com vacancia de Boro ( $V_N$ ). (e) Estrutura de bandas do h-BN com $V_N$ . (f) PDOS do h-BN com $V_N$ .	22
3.12	Comprimento das ligações B-N nas borda de monovacâncias em filme de h-BN (a) Monovacância do tipo $V_N$ . (b) Monovacância do tipo $V_B$ . [6]	23
3.13	Nanotubo de nitreto de boro observado a partir de um TEM.[7]	24
3.14	Em (a), camada BCN com carbono agregados em ilhas. (b) Espectros de bandas do BCN com grafeno agregados em ilhas ( $\epsilon_f$ =energia de Fermi). (c) Monocamada de h-BN. (d) Espectros de bandas do h-BN.	25
3.15	Em (a), Camada grafeno com BN agregados em ilhas. (B) Espectros de bandas do BCN com BN agregados em ilhas. (c) Monocamada de grafeno. (d) Espectros de bandas do grafeno.	26
4.1	Em (a), (b) e (c) temos camadas BCN com menor concentração de carbono, agregado em ilha, com defeitos do tipo $V_C$ , $V_N$ e $V_B$ respectivamente. Em (d), (e) e (f) temos camadas BCN com menor concentração de BN ,agregado em ilha, com defeitos do tipo $V_C$ , $V_N$ e $V_B$ respectivamente.	27
4.2	(a) e (b) tem se um defeito do tipo r-MV que foi produzida com a retirada de um átomo de Carbono. (c) e (d) tem -se uma $V_N$ e em (e) e (f) uma $V_B$ . Todas as medidas mostradas do comprimento das ligações são dadas em angstrom.	28
4.3	(a) Espectros de bandas da monocamada de BCN em (b), onde $\epsilon_f = -3,63\text{eV}$ . (c), (f) e (h) Espectros de bandas das monocamada em (d), (g) e (i). As respectivas energia de Fermi são: $\epsilon_f = -4,07\text{eV}$ , $\epsilon_f = -3,20\text{eV}$ , $\epsilon_f = -5,10\text{eV}$ , as quais foram deslocadas para origem indicada pela linha traceja em azul.	31
4.4	Em (a), (c), (f) e (g) podemos observar a PDOS, correspondente as monocamadas em (b), (d), (e) e (h) respectivamente. Podemos observar em (g) que o carbono contribui apenas com os estados na banda de condução no em torno do nível de Fermi, ficando os níveis ocupados próximo ao nível de Fermi sob os átomos de boro. Em (h) o Carbono contribui também com os estados ocupados na vizinhança do nível de Fermi. Nos três casos de monovacância, observa-se uma a magnetização do material devido a polarização de spin na vizinhança do nível de Fermi.	32

- 4.5 (a) PDOS para monocamada mostrada em (b) com a presença de uma  $V_C$ . (c) e (d) tem-se as respectivas isosuperfície de carga. Podemos observar estados ligantes sob a os dois átomos que contribuem para reconstrução, na borda da vacância, ao longo da linha zigzag . . . . . 35
- 4.6 (a) PDOS para monocamada mostrada em (b) com a presença de uma  $V_N$ . (c), (d) e (e) tem-se as respectivas isosuperfície de carga. Podemos observar que os estados ocupados, correspondente ao pico destacado pelas linhas tracejada em verde, se concentra sob os átomos de boro da borda da vacância, enquanto que os estados da banda de condução, picos destacados em lilás, se concentram também na nanoilha . . . . . 36
- 4.7 (a) PDOS para monocamada mostrada em (b) com a presença de uma  $V_B$ . (c) e (d) tem-se as respectivas isosuperfície de carga. Podemos observar que os estados correspondentes ao pico tracejado em verde na banda de valência, apenas os estados para spin down se concentram sobre o nitrogênio na borda da monovacância, enquanto os estados para spin up estão na ilha, para os picos destacados pelas linhas tracejada em verde estão sob exclusivamente localizados na nanoilha . . . . . 37
- 4.8 (a) e (b) tem se um defeito do tipo r-MV que foi produzida com a retirada de um átomo de Carbono. (c) e (d) tem -se uma  $V_N$  e em (e) e (f) uma  $V_B$ . Todas as medidas mostradas dos comprimentos das ligações são dadas em angstrom. . . . . 38
- 4.9 (a) Espectros de bandas da monocamada de BCN em (b), onde  $\epsilon_f = -4,03\text{eV}$ . (c), (f) e (h) Espectros de bandas das monocamada em (d), (g) e (i). As respectivas energia de Fermi são:  $\epsilon_f = -4,20\text{eV}$ ,  $\epsilon_f = -3,83\text{eV}$ ,  $\epsilon_f = -4,47\text{eV}$ , as quais foram deslocadas para origem indicada pela linha traceja em azul . . . . . 41
- 4.10 Em (a), (c), (f) e (g) tem-se a densidade de estados projetada em cada espécie química, correspondente as mono camadas em (b), (d), (e) e (h) respectivamente. Podemos observar que presença de maior concentração de carbono, o comportamento magnético do material desaparece. Em todos os três casos de vacância observa-se um comportamento exclusivamente metálico . . . . . 42
- 4.11 (a) PDOS para monocamada mostrada em (b) com a presença de uma  $V_C$ . (c) e (d) tem-se as respectivas isosuperfície de carga tomada para os estados destacados pelas linhas tracejadas em verde. Podemos observar novamente estados ligantes sob os átomos da borda da monovacância que contribuem para a reconstrução ao longo da linha zigzag . . . . . 44

- 4.12 (a) PDOS para monocamada mostrada em (b) com a presença de uma  $V_N$ . (c) e (d) tem-se as respectivas isosuperfícias de carga tomada para os estados destacados pelas linhas tracejadas em verde. Observa-se um espalhamento fora da ilha, dos estados do carbono, enquanto que os estados sobre o Boro estão concentrados na borda da monovacância . . . . . 45
- 4.13 (a) PDOS para monocamada mostrada em (b) com a presença de uma  $V_B$ . (c) e (d) tem-se as respectivas isosuperfícias de carga tomada para os estados destacados pelas linhas tracejadas em verde. Observamos que os átomos de nitrogênio da borda não possuem estados na vizinhança do nível de Fermi, os estados estão espalhados fora da ilha sobre os átomos de carbono . . . . . 46
- C.1 Comparação entre as pseudo-funções e as funções de onda reais. Sobre o eixo  $\mathbf{r}$  a linha tracejada corresponde a função de onda real e linha cheia corresponde a pseudo função. Abaixo do eixo  $\mathbf{r}$  o correspondente pseudopotencial (linha cheia) e o potencial real (linha tracejada) [8] . . . . . 53

# Lista de Tabelas

4.1	<i>Vetores de rede otimizados Para o caso com maior concentração de BN.</i> . . . . .	29
4.2	<i>Faixa de energia proibida por spin em torno do nível de Fermi. Entre parêntese específica o tipo de vacância presente na estrutura do BCN com maior concentração de BN.</i> . . . . .	30
4.3	<i>Vetores de rede otimizados Para o caso com maior concentração de carbono.</i> . .	39

# Capítulo 1

## Introdução

Desde a antiguidade a curiosidade humana acerca dos constituintes básico do universo vem fazendo com que diversos grupos busquem métodos e ferramentas matemáticas que possibilitem o estudo da matéria. Da Idade Média se tem relatos dos trabalhos de muitos alquimistas cujo maior interesse não era explorar os constituintes da matéria, mas realizar a transmutação de qualquer metal em ouro. A prática da alquimia chegou a ser proibida pela Igreja Católica no período inicial do renascimento científico, mas mesmo assim muitos intelectuais religiosos da época tornaram-se adeptos da alquimia, dentre eles, destaca-se o monge franciscano Roger Bacon, que é considerado por muitos historiadores como o maior cientista medieval. Em seu livro *Espelho da Alquimia* Bacon afirma que a natureza tem por objetivo chegar a perfeição do ouro[9]. O conceito de átomo, tal como o conhecemos nos dias de hoje, passou por diversas modificações ao longo da história da ciência. Alguns modelos atômicos não passaram de meros conceitos abstratos. O filósofo grego Leucipo, do século V a.C, segundo historiadores, foi um dos primeiros a ter a ideia de que a matéria era constituída de pequenas partículas. As pequenas partículas propostas por Leucipo tinham formas geométricas complicadas incapazes de ser alcançada pelo sentido humano[10]. Em 1803, surgiu o modelo de Dalton, que afirmava que o átomo era constituído de pequenas bolinhas maciças: 1903 surgiu o modelo de Thomson, que defendia o átomo como uma esfera sólida de carga positiva recheada com cargas negativas[11]. Com desenvolvimento da mecânica quântica e seu aperfeiçoamento ao longo do tempo, é possível concluir que tais modelos só deram testemunho da incapacidade humana de compreender o mundo microscópico sem o uso de um método matemático preciso. Todos esses fatos foram de fundamental importância para o surgimento da Física da Matéria Condensada.

A mecânica quântica moderna tráz uma nova visão da estrutura da matéria, novos conceitos entraram no estudo do átomo e da estrutura dos sólidos; como o conceito de orbitais, que são a região do espaço em que se tem a maior probabilidade de encontrar um elétron; Estrutura

---

cristalina, que está relacionada à simetria do arranjo de átomos na matéria; e bandas de energia, que é utilizado no estado sólido para definir regiões dos cristais nos quais os elétrons podem assumir determinados comprimentos de onda, e por consequência, determinados valores de energia separados por níveis. A separação dos níveis de energia em cristais é fundamental para a compreensão das propriedades de condução elétrica[12]. A maior dificuldade na abordagem da estrutura da matéria via mecânica quântica é a impossibilidade de tratar, de forma exata, um sistema de muitos corpos analiticamente, pois a equação de Shrödinger para sistemas de muitos átomos só pode ser resolvida com algumas aproximações. Diversas teorias para resolver tal problema surgiram ao longo da história, dentre elas destaco a *Teoria do Funcional da Densidade, DFT* (Density Functional Theory) . Proposta em 1964 pelo norte-americano de origem austríaca Walter Kohn, juntamente com o seu aluno francês Pierre Hohenberg[13], teoria possibilita a solução da equação de Shrödinger para muitos elétrons, e está presente na maior parte dos artigos publicados na área de estrutura eletrônica, sendo reconhecida pela comunidade científica como o que se tem de mais avançado em teoria quântica dos sólidos. O uso do computador foi de fundamental importância para o tratamento numérico das equações de Shrödinger. Diversos métodos computacionais para implementação das teorias quânticas de sólidos e cristais continuam sendo desenvolvidos, Um código bastante utilizado pela comunidade científica é o *SIESTA* (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*)[14, 15]. Trata-se de uma implementação da *DFT*, que soluciona o hamiltoniano para muitos elétrons, em termos da densidade eletrônica, utilizando o Princípio Variacional[16]. O uso dessas ferramentas nos possibilita prever a existência de novos materiais com aplicações em diversas áreas como a biologia, química, medicina, produção de cosméticos e fármacos. A engenharia por trás de muitos dispositivos eletrônicos, como, smartphones; atuais computadores; dispositivos de segurança e etc, se encontram resultados de pesquisas na área da física teórica e computacional aplica à estrutura cristalina.

Um material que vem sendo promissor na área de nanomateriais, é o grafeno, que se trata de um filme da espessura de um único átomo. O grafeno é composto por carbono dispostos em sítios de uma rede planar hexagonal. O material possui propriedades mecânicas e eletrônicas de alto interesse tecnológico. Trata-se de um filme bastante transparente, só absorve 2,3% da luz; pode ser esticado até 20%, necessitando para isso de uma força 10 vezes maior que aquela necessária para esticar uma amostra de aço com as mesma dimensões; para perfurá-lo utilizando uma agulha de dimensões microscópicas, necessita-se de uma força de 20,000N equivalente a 2000kg[17]. As propriedades eletrônicas do grafeno podem ser ajustadas por produção de defeitos como vacâncias e até mesmo dopagem química. O material comporta-se como semicondutor no estado fundamental. Diversos grupos de pesquisas trabalham para ajustar suas propriedades

---

eletrônicas com a finalidade de aplicação em nanoeletrônica, como substituto potencial do silício. Os métodos de síntese do grafeno ainda continuam sendo aprimorados, de forma que uma das maneiras mais desenvolvidas é pelo método CVD (*Chemical vapor deposition*)[18]. Desde a década de 40 já se especulava a existência do material; em 1987 surgiu o termo grafeno, mas a sua existência era apenas conceitual, até que em 2004 André K. Geim e Konstantin Novoselov, pesquisadores da universidade de Manchester, conseguiram pela primeira vez isolar o grafeno a partir do grafite, o que lhes rendeu o prêmio Nobel de Física em 2010[19]. As pesquisas sobre este material e seus derivados vem crescendo bastante nos últimos anos. Entre as possíveis aplicações previstas para este novo material estão: displays flexíveis para tablets e smartphones, substituindo o óxido de estanho dopado com índio que é utilizado atualmente e que se quebra facilmente; conversor de informações óticas para elétricas, tornando a internet 100 vezes mais rápida; produção de próteses flexíveis e leves ; na geração de energia como painéis solares e em baterias de grande duração [2]. Um estudo de prospecção tecnológica em grafeno, do VII congresso Nacional de Excelência em Gestão, de 2011, mostra um grande número de patentes sobre o grafeno nos anos de 2007 e 2008, e, um grande número de artigos técnico-científico sobre o material entre 2007 e 2010, destacando a China[20]. Um grupo de pesquisa da universidade de Munich estuda a possibilidade produção de retinas a partir do grafeno[21]. Todas essas aplicações só serão possíveis com a produção em larga escala destas estruturas e algumas alterações em suas propriedades que podem ser conseguidas através de defeitos como dopagem, vacâncias, funcionalização e deformações na estrutura. Motivado pela possibilidade de ajustar as propriedades eletrônica do grafeno com dopagem química, o objetivo deste trabalho é estudar propriedades eletrônicas das monocamadas de grafeno dopado com Boro e Nitrogênio com a presença de monovacâncias. A possibilidade de dopagem do grafeno com estas espécies química se dá pela semelhança estrutural entre monocamadas de nitreto de boro (h-BN) e o grafeno, e número de elétrons na camada de valência serem muito próximos. Na literatura já existem diversos trabalhos que preveem a estabilidade do grafeno dopado com BN em diferentes concentrações. Dentre eles destaco o trabalho de Jonathan da Rocha Martins e Hélio Chacham, publicado em 2011 na revista *ACS NANO* [22]. No citado trabalho se verificou a estabilidade estrutural do Monocamada de grafeno dopado com Boro e Nitrogênio, utilizando o método de resfriamento simulado, onde se concluiu que a configuração mais estável para essa estrutura é quando os átomos de Carbono se encontram totalmente agregados em ilhas. Esta dissertação esta dividida da seguinte forma: No capítulo 2 trataremos da abordagem metodológica, onde faremos uma breve descrição do hamiltoniano de Kohn Sham e do código SIESTA; No capítulo 3 faremos uma revisão de alguns resultados já existentes na literatura, onde abordaremos as propriedades eletrônica do grafeno, de monocamada de h-BN e BCN; No Capítulo 4 discutiremos

os resultados do presente trabalho.

# Capítulo 2

## Metodologia

A equação de Shrödinger para um sistema de muitos elétrons e núcleos pode ser escrita da seguinte forma

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano total não-relativístico,  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  é a função de estado do sistema,  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  e  $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$  são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos respectivamente. De acordo com a mecânica quântica, um sistema formado por muitos átomos pode ser descrito pelo hamiltoniano  $H$ [23]:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}. \quad (2.2)$$

Cada termo da equação acima representa uma entidade física particular do sistema. O primeiro termo é o operador energia cinética eletrônica, o segundo termo é o operador energia cinética dos núcleos, o terceiro termo é a interação coulombiana repulsiva entre os elétrons, o quarto termo é a interação entre os núcleos e o quinto termo se trata da interação de Coulomb atrativa entre os elétrons e os núcleos atômicos. O termo  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  e a massa do elétron são absorvidos das equações para a unidade a fim de sintetiza-las.

O operador hamiltoniano para o sistema de muitos corpos interagentes é na prática muito difícil de ser trabalhado analiticamente, principalmente quando se trata de estados excitados, onde o movimento dos núcleos dos átomos devem ser levado em conta. Devido a estas dificuldades a maioria dos métodos de abordagem de sistemas de muitos átomos é tratado no estado fundamental, onde o movimento do núcleo é desprezível frente ao movimento dos elétrons, este método é conhecido como aproximação de Born-Oppenheimer[23]. Estas ideias são discutidas no apêndice A

## 2.1 Teoria do Funcional Densidade

A *DFT* trata-se de uma simplificação da mecânica quântica aplicada a sistemas de muitos elétrons. A recorrência a essa teoria permite, em muitos casos, obter resultados com boa concordância com os resultados experimentais. Proposta em 1964, artigo publicado por Walter Kohn, juntamente com o seu aluno Pierre Hohenberg[13], trazia uma abordagem da mecânica quântica em que se focava na densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  ao invés da função de onda  $\psi(\mathbf{r})$  [24]. A princípio, ainda não era possível conseguir a densidade eletrônica para um sistema real, a solução do problema só veio em outro artigo publicado por Walter Kohn juntamente com Lu Sham. Os dois artigos contem os dois teoremas que são as principais base do *DFT* e por todo esse trabalho Walter Kohn recebeu prêmio Nobel da Química de 1998[25].

**1º Teorema:** *O potencial externo  $v(\mathbf{r})$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ .*

**2º Teorema:** *A energia do estado fundamental  $E_0[\rho]$  é mínima para a densidade  $\rho(\mathbf{r})$  exata,*

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.3)$$

A exploração detalhada deste teorema se encontra no Apêndice B.

## 2.2 Equação de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham utilizaram de forma pioneira a densidade eletrônica como variável para calcular a energia do estado fundamental para um sistema de muitas partículas com o uso do funcional energia dado por;

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) + H_e[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.4)$$

Eles propuseram utilizar o termo  $H_e$  da seguinte maneira;

$$H_e[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + U_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.5)$$

onde o termo  $T_s$  é energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $U_H[\rho(\mathbf{r})]$  é a energia potencial sentida pelos elétrons devido ao potencial efetivo análogo ao obtido no método de Hartree, e,  $E_{xc}[\rho]$  contém a energia de *exchange* a energia de correlação de um sistema interagente com densidade  $\rho(\mathbf{r})$ . Com isso, é possível escrever o funcional energia

explicitamente :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \int \psi^* \frac{-\vec{\nabla}_i^2}{2} \psi d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_i)\rho(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}). \quad (2.6)$$

A densidade eletrônica do estado fundamental é obtida fazendo:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.7)$$

Aplicando o princípio variacional, tomando a variação de  $E_{xc}[\rho]$ , com o vínculo de que a carga total seja fixa, temos

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N \quad (2.8)$$

Da condição de extremo, incluindo o vínculo 2.8, encontramos:

$$\delta(E[\rho] - \mu[\int \rho(\mathbf{r}) d^3r - N]) = 0 \quad (2.9)$$

Obtêm-se através do método de minimização de função usando multiplicadores de Lagrange [26, 27].

$$[-\frac{\nabla^2}{2} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.10)$$

e ainda

$$(-\frac{\nabla^2}{2} + v^{KS}[\rho]) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

A equação 2.11 é análoga a equação de Schrödinger de uma partícula submetida a um potencial efetivo  $v^{KS}$  da forma

$$v^{KS}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.12)$$

Se multiplicarmos a equação 2.10 por  $\psi^*$  e integrarmos, encontraremos uma equação comparável com o funcional energia, obtendo-se assim a energia total eletrônica do sistema. A equação 2.11 é conhecida como equação de Kohn-Sham e o termo  $(-\frac{\nabla^2}{2} + v^{KS}[\rho])$  é chamado de hamiltoniano de Kohn-Sham o qual é denotado por  $\hat{h}^{KS}$ .

$$\hat{h}^{KS} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

A solução da 2.13 deve ser obtida através de um cálculo auto consistente.

## 2.3 Funcional de Troca e correlação

Na equação de Kohn-Sham (Eq 2.11), O funcional  $E_{xc}[\rho]$ , é conhecido como funcional de troca e correlação, o qual não tem forma exata conhecida. O funcional de troca e correlação leva todos os termos que não conhecemos do sistema, onde existem várias aproximações na literatura. A escolha correta da aproximação para o funcional de troca e correlação é o maior desafio que se tem quando se aborda sistemas de vários elétrons utilizando a teoria do funcional da densidade, O funcional  $E_{xc}[\rho]$  e o potencial externo, são os únicos termos não universais, pois dependem do sistema[28]. Existem duas aproximações mais recorrentes, a LDA (do inglês *Local density approximation*), e a GGA (*Generalized-Gradient Approximation*).

As duas aproximações para a LDA e GGA respectivamente são o;

$$E_{xc}^{LDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) = \int d^3r n(\mathbf{r}) [\epsilon_x^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}))]. \quad (2.14)$$

e

$$E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|). \quad (2.15)$$

onde  $n^\uparrow(\mathbf{r})$  e  $n^\downarrow(\mathbf{r})$  são as densidade de spin up e down, e  $\epsilon_{xc}^{hom}$  é a energia de troca e correlação de um gás de elétrons não-interagentes. O leitor mais interessado nos detalhes dessas aproximações pode ler a referencia [29].

## 2.4 Código Computacional SIESTA

No presente trabalho os cálculos de estrutura eletrônica e otimização estrutural foram obtidos a partir de uma implementação computacional da DFT, a partir do código *SIESTA*. Tal código soluciona de forma autoconsistente as equações 2.13. Para solução computacional do hamiltoniano de Kohn-Sham, necessitamos de um conjunto de base para expandir as funções de onda  $\psi_i(\mathbf{r})$ . Podem ser utilizados orbitais atômicos, uma vez que estes obedecem as condições de ortogonalidade e completeza. a fim de minimizar custo computacional, um conjunto mínimo de base podem ser utilizada. Tal conjunto mínimo possui apenas uma função radial que pode ser conseguida de maneira numérica a partir do método do pseudopotencial(Ver apêndice C). Tal conjunto mínimo é conhecido como SZ (*single- $\zeta$* ) e é utilizado quando se quer utilizar apenas estados dos elétrons de valência. Para uma descrição mais precisa utiliza-se base com duas ou mais funções radiais, para o caso em que se usa duas funções , denominamos DZ (*double- $\zeta$* ). Em caso em que se deseja descrever efeitos de polarização se utiliza o método de divisão de

valência [14], na qual se escreve a função radial da forma:

$$\phi_l^{2\zeta} = \begin{cases} r^l (a_l - b_l r^2) & r < r_l^c \\ \phi_l^{2\zeta} & r > r_l^c \end{cases} \quad (2.16)$$

Aqui  $r_l^c$  é o raio de corte,  $a_l$  e  $b_l$  são obtidos a partir da imposição de continuidade e número, de funções radiais.

Com estas ferramentas é possível atacar um problema de muitos elétrons de maneira auto consistente, A Figura 2.1 mostra o esquema conceitual de um ciclo autoconsistente.

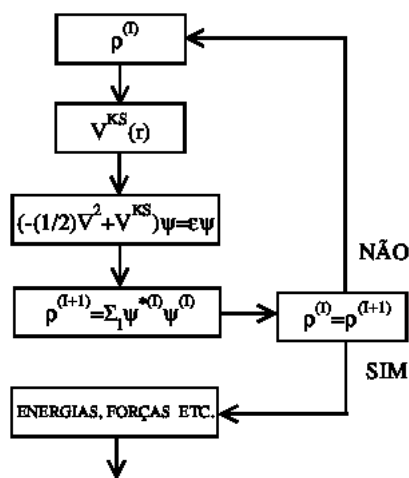


Fig. 2.1: Ciclo de auto autoconsistência[1]

Assim, propõe-se um estado inicial para o sistema, calcula-se a densidade inicial  $\rho^{(I)}$ , resolve a equação de Kohn-Sham. Se a densidade final  $\rho^{(I+1)}$  for próxima da inicial, de acordo com um determinado critério de convergência, calcula-se as propriedades do sistema, do contrario modifica-se o estado inicial dando continuidade ao ciclo. Além das aproximações descrita acima, o SIESTA utiliza condições periódicas de contorno

## 2.5 Detalhes Técnicos

Na simulação computacional, foram utilizados como padrão em todos os cálculos destes estudos: aproximação GGA para o funcional de troca e correlação; funções de base numéricas com múltiplas funções radiais para um determinado valor de momento angular  $l, m$  ( Base DZP); A matriz de Monkhorst Pack utilizada, para determinar os pontos especiais na integração na primeira zona de Brillouin, da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} 6 & 0 & 0 \\ 0 & 6 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.17)$$

O critério de convergência, para força, matriz densidade e stress, utilizado foram, respectivamente, de  $0,05eV/\text{\AA}$ ,  $10^{-4}$  e  $0,1GPa$ .

# Capítulo 3

## MonoCamadas de Grafeno e Nitreto de Boro

### 3.1 Introdução

O prêmio Nobel de Física em 2010 foi concedido para o holandês Andre Geim e o russo-britânico Konstantin Novoselov, por conseguirem isolar e realizar medidas de transporte eletrônico em uma fina estrutura 2D a partir do grafite. Tal estrutura imaginada há décadas atrás recebe o nome grafeno, sendo a menor estrutura laminar do grafite [30]. Trata-se de um sistema de átomos dispostos em sítios de uma rede hexagonal(favo de mel). A estrutura do grafite é favorecida por uma ligação fraca entre esses planos, chamada de interação de Van der Waals [31].

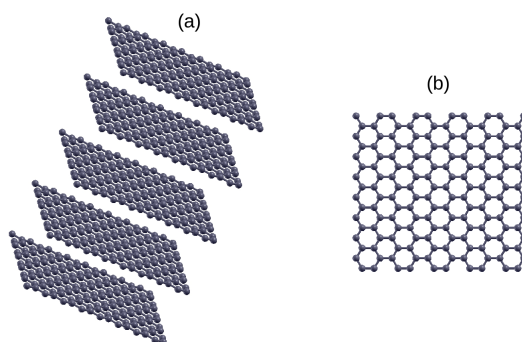


Fig. 3.1: (a) Estrutura ideal do grafite. (b) Estrutura ideal do grafeno

A ciência do grafeno vem abrindo cada vez mais uma variedade de possibilidades na proposta de novas estruturas na escala nanométrica. Pesquisas vem mostrando a grande aplicabilidade do

material em diversas áreas como a nanoeletrônica, spintrônica, ótica, engenharia e até mesmo na medicina, tudo isso graças à versatilidade das propriedades eletrônica, óticas e mecânicas desse material. Além do grafeno e do grafite existem outros alótropos do carbono, como o diamante, que é um material bastante transparente e rígido que pode ser encontrado na natureza e sintetizado sob alta pressão. Além disso, temos os nanotubos de carbono, cujas propriedades mecânicas e eletrônicas vem sendo bastante exploradas paralelamente aos estudos do grafeno. O fulereno, que é uma estrutura esférica feita de hexágonos e pentágonos de carbono, é sintetizado atualmente em larga escala. As propriedades eletrônicas do grafeno vem chamando atenção da comunidade científica, por causa das diversas possibilidades de controle da faixa proibida em torno do nível de Fermi (*gap*) através de dopagem e produção de vacâncias entre outros defeitos. Na seção seguinte veremos uma breve abordagem de alguns estudos já existentes na literatura sobre este material que ainda tem muito a ser explorado.

## 3.2 Propriedades Estruturais do grafeno

Os átomos de carbono nos sítios hexagonais da estrutura do grafeno, possuem hibridização  $sp^2$  planar que surgem devido a superposição dos orbitais  $2s$  e  $2p$  (Ver Figura 3.2), que podem ser decompostos em três orbitais híbridos no plano, que podem ser descritos por[32]

- $|sp_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|2p_y\rangle.$
- $|sp_2^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}(\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle).$
- $|sp_3^2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}(-\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle).$

Podemos perceber na Figura 3.2 que neste sistema, os átomos de carbono possuem um orbital restante não hibridizado  $p_z$ . Tal orbital é responsável pelas propriedades de transporte eletrônico do material. Os orbitais do plano formam fortes ligações  $\sigma$  com os orbitais dos átomos vizinhos, o que torna o material com uma alta resistência mecânica.

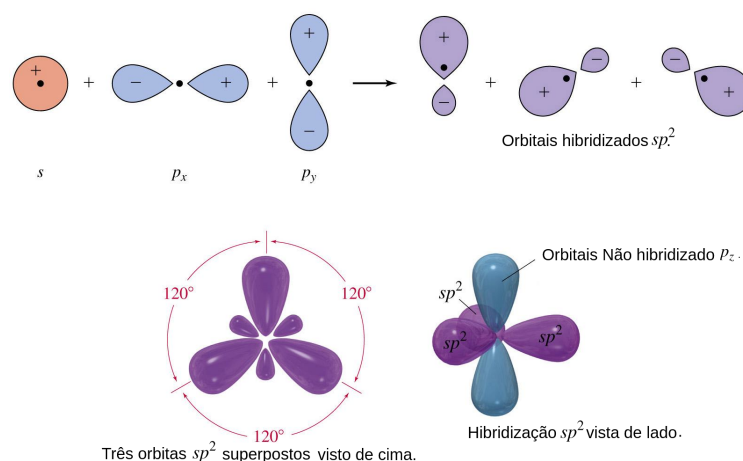


Fig. 3.2: *Hibridização dos átomos de carbono nas monocamadas de grafeno*[2].

A célula primitiva do grafeno contém apenas dois átomos na base (Figura 3.3). A primeira zona de Brillouin do grafeno também tem simetria hexagonal. Pode ser visualizada ao girar a rede original por um ângulo de  $90^\circ$  sobre o plano da rede (ver Figura 3.3c e 3.3d).

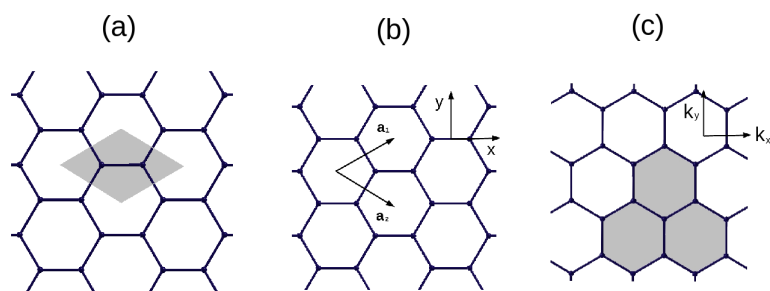


Fig. 3.3: (a) *Célula primitiva do grafeno*(Região sombreada). (b) *Vetores de rede  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  da célula primitiva do grafeno.* (c) *Rede recíproca do grafeno, que pode ser obtida procurando vetores ortogonais à rede real.*

Os vetores de primitivos do grafeno são dados por:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}\hat{\mathbf{x}} + \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{\mathbf{y}} \quad (3.1)$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{\mathbf{x}} - \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{\mathbf{y}} \quad (3.2)$$

onde  $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a_{cc}$  onde  $a_{cc}=1,42\text{Å}$  é a distância carbono-carbono. No espaço recíproco, os vetores primitivos da rede recíproca são respectivamente

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\sqrt{3}\pi}{3a}\hat{\mathbf{x}} + \frac{2\pi}{2a}\hat{\mathbf{y}} \quad (3.3)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\sqrt{3}\pi}{3a}\hat{\mathbf{x}} - \frac{2\pi}{2a}\hat{\mathbf{y}} \quad (3.4)$$

Os quais são gerados fazendo  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ .

### 3.3 Propriedades Eletrônicas do Grafeno

A Figura 3.4 mostra os espectros de bandas de energia calculadas usando o formalismo da DFT, onde se ataca o problema a partir de um hamiltoniano não parametrizado, conhecido como hamiltoniano de Kohn-Sham. (Ver seção 2.2). Podemos ver as bandas de energia e a densidade de estados para o grafeno. Os estados que estão abaixo do nível de Fermi estão todos ocupados. Uma expressão para a densidade de estados é dada pela seguinte equação;

$$D(E) = \frac{1}{N_k} \sum_{i,k} \delta(\epsilon_{i,k} - E) = \frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^d} \int_{BZ} d\mathbf{k} \delta(\epsilon_{i,k} - E), \quad (3.5)$$

onde  $\Omega_{cell}$  é o volume da célula unitária. O índice BZ no somatório enfatiza uma soma dentro da primeira zona de Brillouin (do inglês; Brillouin zone), e  $N_k$  é o numero de pontos dentro da primeira zona de Brillouin [33].

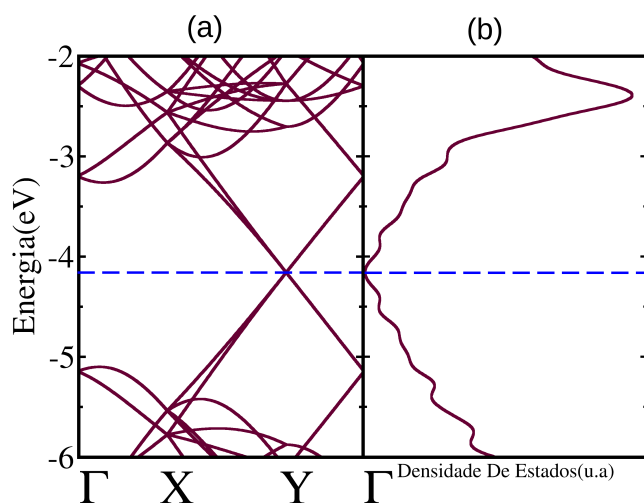


Fig. 3.4: (a) Bandas de energia calculadas para o grafeno. (b) Densidade de Estados para o grafeno. A linha tracejada em azul indica o nível de Fermi

Existe diversos trabalhos na literatura cujo intuito é o controle do *gap* do grafeno. A possibilidade de criar novos dispositivos eletrônicos, a partir deste novo material são os mais variados, o que tem despertado alto interesse da comunidade científica. A dopagem química do grafeno é um dos métodos que possibilitam o controle do *gap* do material, assim como a produção de vacâncias e deformações muda drasticamente suas propriedades eletrônicas. Outras modificações vem sendo feitas em pesquisas recentes, como a produção de nanofitas de grafeno a partir de clivagem direta, onde as propriedades metálicas e magnéticas dependem do tipo de borda residual do material.

### 3.4 Vacâncias no grafeno

As vacâncias no grafeno podem ser geradas através da exposição, por um determinado tempo, de uma área da camada de grafeno, a um denso feixe de elétrons. Numa situação idealizada onde há a perda de um átomo de carbono, o sistema pode convergir para duas configurações de vacância, uma do tipo s-MV, *Symmetric monovacancy* (Figuras 3.5a) e 3.5c, e outra r-MV, *Reconstructed Monovacancy* (Figuras 3.5b e 3.5d) [3, 34]. Alex W. Robertson et al[3], concluíram que as vacâncias apresentam uma certa instabilidade, não podendo se distinguir os dois defeitos por observação em AC-TEM. Esta instabilidade se dá pelo fato de haver oscilações energéticas entre monovacância simétrica e reconstruída.

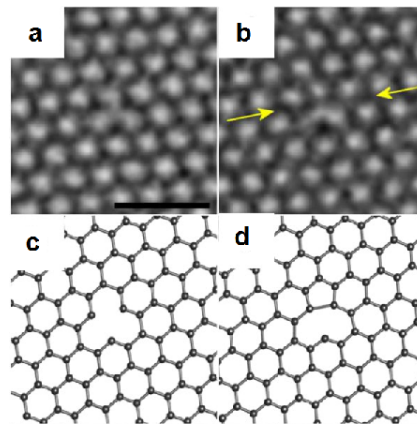


Fig. 3.5: Em (a) e (b), temos imagem de monovacâncias os tipo *s-MV* e *r-MV* respectivamente obtidas com AC-TEM. Em (c) e (d) temos os mesmos defeitos, conseguido através de cálculos em DFT[3].

As monovacâncias no grafeno levam a modificações profundas em sua estrutura eletrônica, como podemos ver na Figura 3.6. As ligações pendentes nos átomos da borda do defeito levam ao surgimento de um momento de dipolo magnético na região da monovacância bem como o surgimento de estados no em torno da energia de Fermi o que caracteriza um caráter metálico do material. Percebe-se que quanto a estrutura eletrônica o material é possível distinguir os dois tipos de defeitos (Figura 3.6). Os estados próximos da energia de Fermi se localizam nos átomos da borda da monovacância.[35]

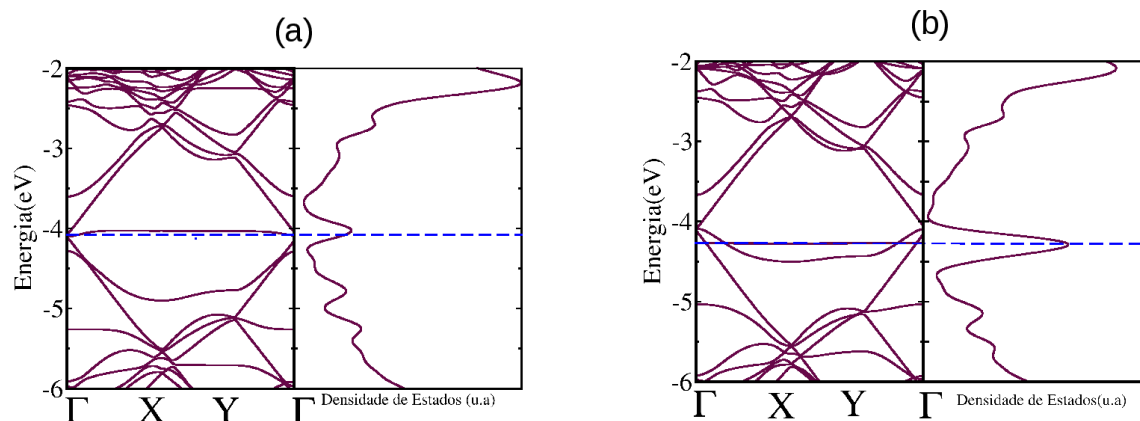


Fig. 3.6: (a) Bandas de energia e densidade de estados para estrutura com defeito do tipo  $r$ -MV. (b) Bandas de energia e densidade de estados para estrutura com defeito do tipo  $r$ -MV. A banda que cruza o nível de Fermi caracteriza um comportamento metálico do material no caso dos dois tipos de defeitos,  $r$ -MV e  $s$ -MV.

Outro detalhe interessante a notar sobre vacâncias no grafeno, é a possibilidade de migração de vacâncias. Na Figura 3.7 podemos observar uma seqüência de imagens obtidas por simulação computacional utilizando o método TBMD (*Tight-Binding Molecular Dynamics*)[4] onde podemos perceber duas vacâncias, na mesma mono camada, que inicialmente estavam distantes e ao longo do processo, com variação pequena da temperatura, os dois defeitos se unem formando um único defeito como mostra na Figura 3.7 (h). Em materiais isolantes, que possuem um largo gap de energia na vizinhança do nível de Fermi, a migração de vacância faz surgir um movimento de carga, tal carga são transportadas pelos íons, o que se denomina como corrente iônica[36].

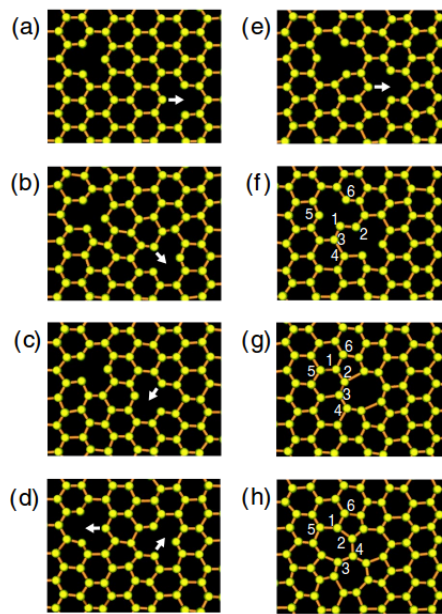


Fig. 3.7: Estrutura do grafeno com duas monovacâncias submetidas a temperatura de: (a) 0 K (em  $t=0$  ps), (b) 3000K ( $t=2,7$ ps), (c) 3000K ( $t=3,0$ ps), (d) 2900K ( $t=3.3$ ps), (e) 3000K ( $t=5,0$ ps), (f) 3100K ( $t=6,0$ ps), (g) 3100K ( $t=6,50$ ps), (h) 3800K ( $t=125$ ps) exemplificando o processo de migração de vacâncias. [4]

### 3.5 Monocamada de Nitreto de Boro Hexagonal (h-BN)

O Nitreto de Boro, é um composto químico binário de Boro e Nitrogênio. Tal material ainda não foi encontrado na natureza, sendo necessário ser sintetizado em laboratório. O material pode ser produzido com a possibilidade de manter qualquer uma, dentre quatro das principais formas cristalinas; hexagonal, romboédrica, cúbica e wurtzítico do BN bulk [37]. Aqui, nos limitaremos a falar apenas do h-BN, devido a similaridade estrutural com o grafeno(Figura 3.8). O h-BN é um material de gap largo, da ordem de  $6eV$  e parâmetro de rede da ordem de  $1,45\text{\AA}$ (Ligação B-N) [5], Um dos métodos de síntese de filmes fino de nitreto de boro é o *physical vapor deposition* (PVD)[38], onde ocorre o crescimento sob um substrato, através de evaporação do boro e bombardeamento com nitrogênio. A similaridade estrutural do nitreto de boro hexagonal com o grafeno, mesma como uma pequena diferença entre os parâmetros de rede (maior para o nitreto de boro), possibilita que este venha a ser utilizado como substrato para o grafeno [39].

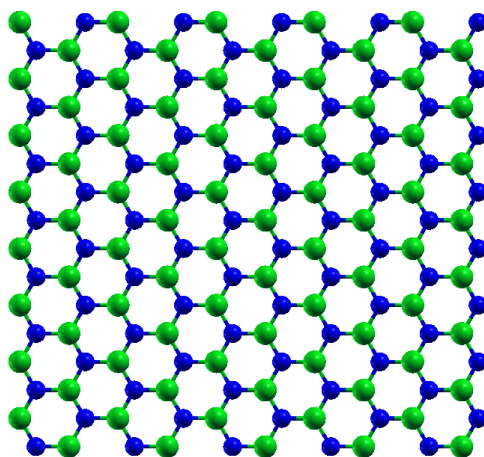


Fig. 3.8: *Monocamada de h-BN.*

### 3.6 Propriedades Eletrônicas de Monocamadas de h-BN

Existe na literatura diversos trabalhos cujo intuito é o controle do *gap* de monocamadas de nitreto de boro apesar de o h-BN e o grafeno apresentarem algumas semelhanças estruturais, eletronicamente suas propriedades divergem. Um cálculo *ab initio* mostra a comparação entre a estrutura de bandas de uma monocamada de h-BN e do grafeno (Figura 3.9). Por inspeção, podemos perceber que as monocamadas de h-BN apresenta uma faixa proibida em torno do

nível de Fermi, aproximadamente maior que  $5eV$ . O h-BN apresenta a característica de um isolante, enquanto que o grafeno tem a característica de um semicondutor de *gap* nulo[40]. A presença de um largo *gap* de energia no h-BN, pode ser explicado pelo fato de que na célula primitiva, existem diferentes tipos de átomos nos sítios, formando uma base, enquanto que no grafeno, tem-se a mesma espécie química (carbono)[41]. As alterações no perfil de bandas do BN, podem ser conseguidas através de dopagem, produção de vacâncias, e deformações, como vem sendo mostrado em diversos trabalhos encontrados na literatura. A similaridade estrutural do nitreto de boro com o grafeno possibilita por meio da dopagem substitucional do material facilitando o encurtamento do *gap eletrônico*.

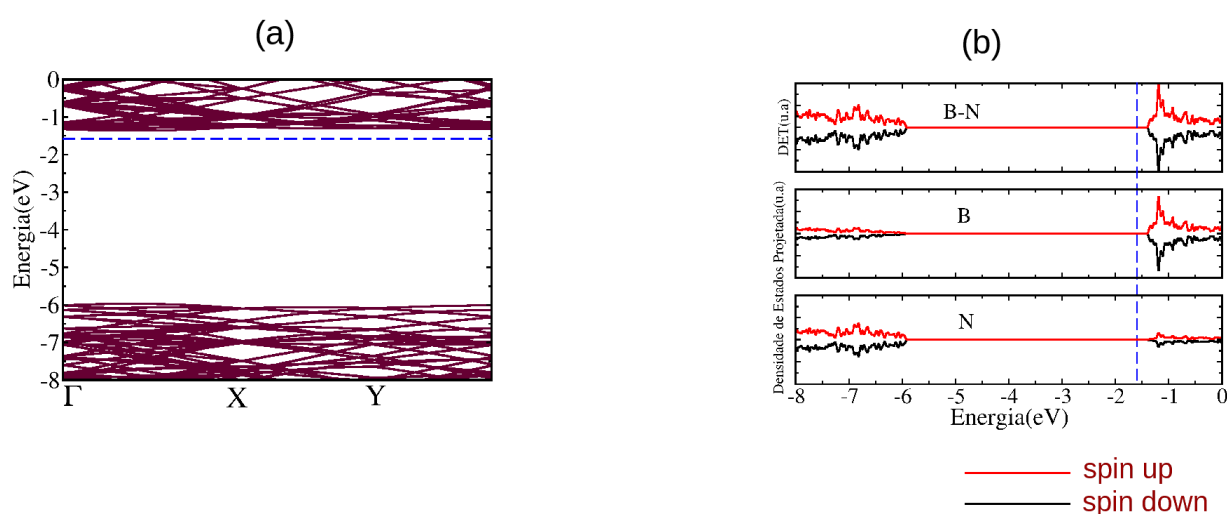


Fig. 3.9: (a) *Estrutura de bandas do h-BN*. (b) *Densidade de Estados projetada (spin up/down) do h-BN*.

### 3.7 Vacâncias em Monocamadas de h-BN

Algumas técnicas de produção de monocamadas de h-BN, levam ao inevitável aparecimento de alguns defeitos, como rugosidades, vacâncias, dobras e bordas não uniformes bem como BN amorfo. O método de síntese por crescimento de deposição a vapor, é um dos métodos que podem levar ao surgimento de BN amorfo. Um estudo de dinâmica molecular mostra que em altas temperaturas, o grafeno apresenta rugosidades[42]. Defeitos podem produzir interessantes propriedades eletrônicas, magnéticas e até mesmo mecânica. Uma das dificuldades de estudo de vacâncias em h-BN, de maneira experimental, é a de diferenciar as duas espécies químicas nas bordas das vacâncias. A Figura 3.10a mostra uma imagem, obtida por um microscópio de

eletrônico de alta resolução, de monovacâncias e vacâncias triangulares em um filme de h-BN. Na Figura 3.10b temos uma imagem obtida computacionalmente de vacâncias em h-BN [5].

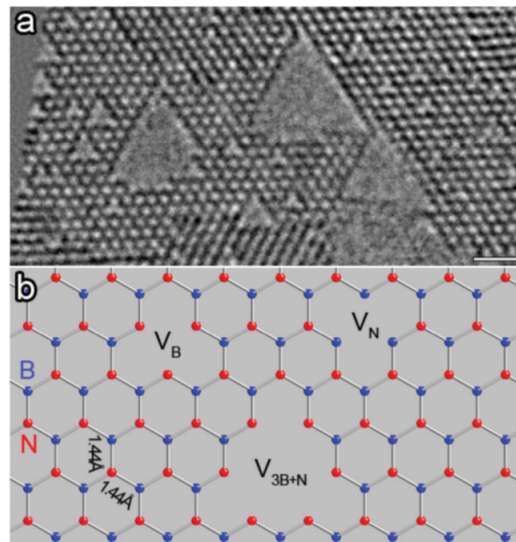


Fig. 3.10: (a) Imagem de Vacância no h-BN feitas a partir de um HRTM. (b) Simulação de computacional de monovacâncias triangulares. [5]

As monovacância no h-BN podem produzir alterações significativas em suas propriedades eletrônicas. Na Figura 3.11a temos uma monocamada de h-BN onde se tem a presença de uma monovacância com a retirada de um átomo de Boro, aqui denominaremos  $V_B$ . Podemos ver um gap zero de energia para spin down, e um abaixamento do nível de Fermi da ordem de  $5eV$  (Figura 3.11b). Na Figura 3.11c tem se a densidade de estados projetada, vemos que os átomos de nitrogênio são os que mais contribuem para os estados que cruzam o nível de Fermi. Para o caso em que temos uma  $V_N$  (Figura 3.11d), podemos ver que o nível de Fermi desce de aproximadamente  $1,8eV$ , na qual se observa dois níveis degenerados, abaixo e acima do nível de Fermi (Figura 3.11d). Neste caso, a contribuição maior para os estados na vizinhança do nível de Fermi é do Boro (Figura 3.11f). Trabalhos recentes mostram que os estados próximo ou que cruzam o nível de Fermi estão localizados nas bordas das vacâncias.[43] O comprimento da ligação B-N nas bordas de monovacâncias, também difere significativamente do valor do parâmetro de rede. A Figura 3.12a mostra o comprimento da ligação B-N na borda de uma vacância produzida pela retirada de um átomo de nitrogênio, e na Figura 3.12b para o caso em que se retira um átomo de boro[6].

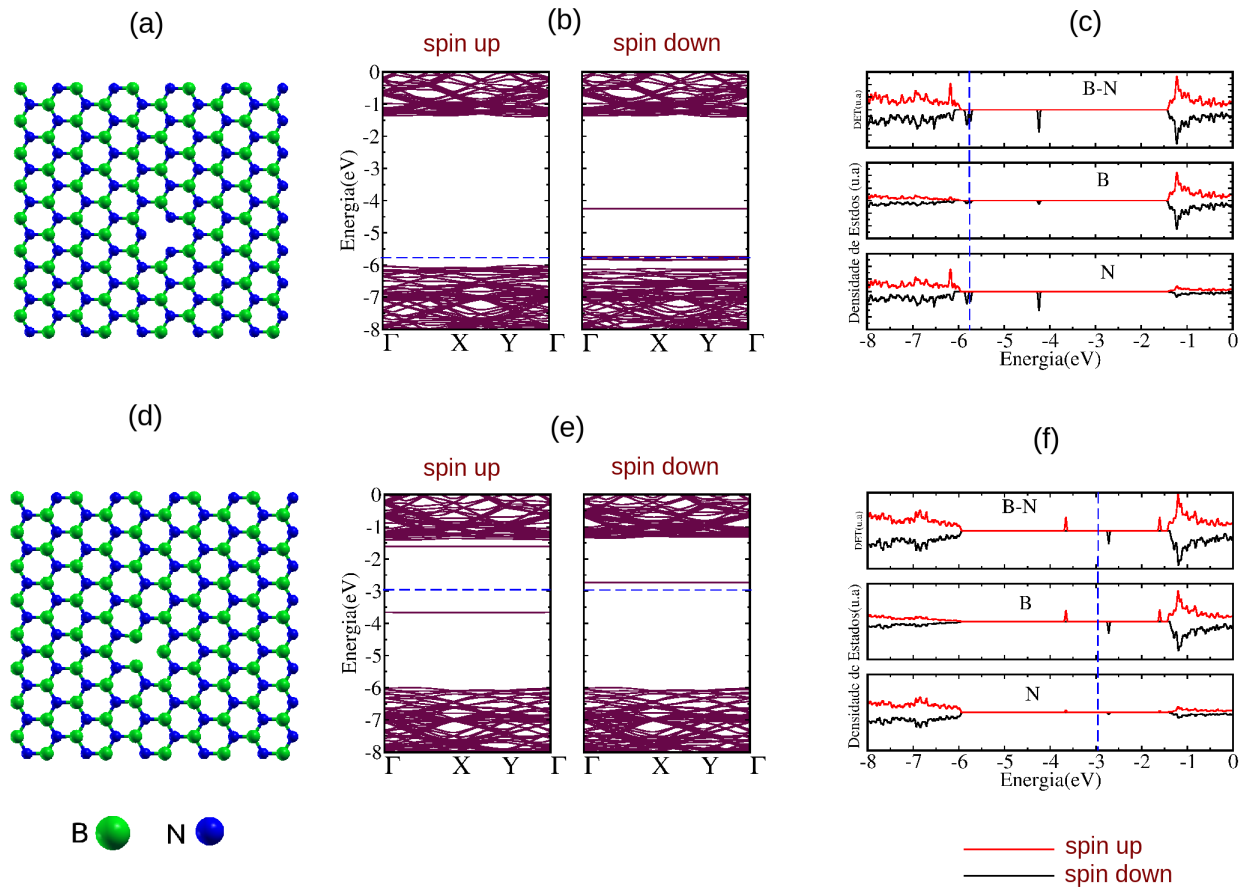


Fig. 3.11: (a) Monocamadas de h-BN com vacância de Boro ( $V_B$ ). (b) Estrutura de bandas do h-BN com (a) Monocamada de h-BN com  $V_B$ . (c) Densidade de Estados Projetada (PDOS) do h-BN com  $V_B$ . (d) monocamadas de h-BN com vacância de Boro ( $V_N$ ). (e) Estrutura de bandas do h-BN com  $V_N$ . (f) PDOS do h-BN com  $V_N$ .

É possível encontrar na literatura outros trabalhos a partir do h-BN, onde se aborda a possibilidade de existência outras estruturas, como nanotubos, nanocones e até mesmo estruturas arredondadas. A possibilidade de existência de nanotubos de nitreto de boro, foi pela primeira vez investigada, usando o método *tight-binding* [33], por Rubio e colaboradores [44], onde chegaram a conclusão de que os nanotubos de BN seriam mais estáveis que os nanotubos de carbono. A partir do método *Tight Binding*, e confirmado através de um cálculo *ab initio* DFT, eles observaram que os nanotubos de BN apresentam um caráter semiconductor. Até então a existência dos nanotubos de nitreto de boro era algo abstrato e teórico. Somente em 1995 foi publicado na revista *Science* um artigo de Chopra e colaboradores, em que mostraram um trabalho, onde conseguiram, pela primeira vez, sintetizar nanotubos de nitreto de boro em um

aparelho de descarga de arco de plasma semelhante ao utilizado para a produção do fulereno de carbono [7].

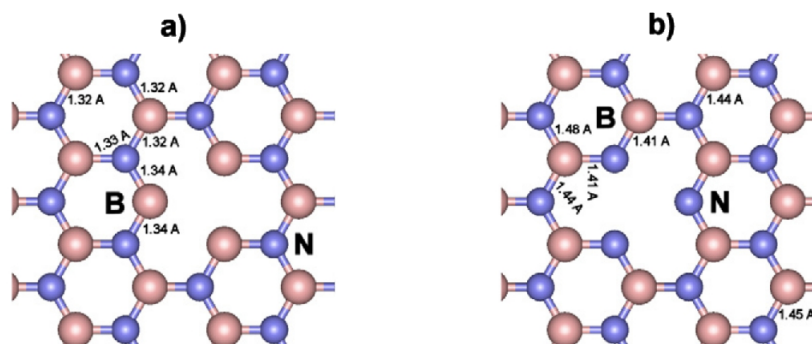


Fig. 3.12: Comprimento das ligações B-N nas borda de monovacâncias em filme de h-BN (a) Monovacância do tipo  $V_N$ . (b) Monovacância do tipo  $V_B$ . [6]

A Figura 3.13, mostra uma imagem em uma escala nanométrica de nanotubos de nitreto de boro obtida por um microscópio eletrônico de transmissão (TEM). Existem outros trabalhos na literatura que focam na dopagem do nitreto de boro e do grafeno a fim de alterar a suas propriedades eletrônicas. Semelhantemente ao caso do grafeno, algumas propriedades estruturais do nitreto de boro são bem interessantes. A possibilidade de formação de monocamadas a partir de uma hibridização  $sp^2$ , possibilitando também a dopagem do grafeno com boro e nitrogênio (BCN), é o foco deste presente trabalho e será discutido no capítulo seguinte.

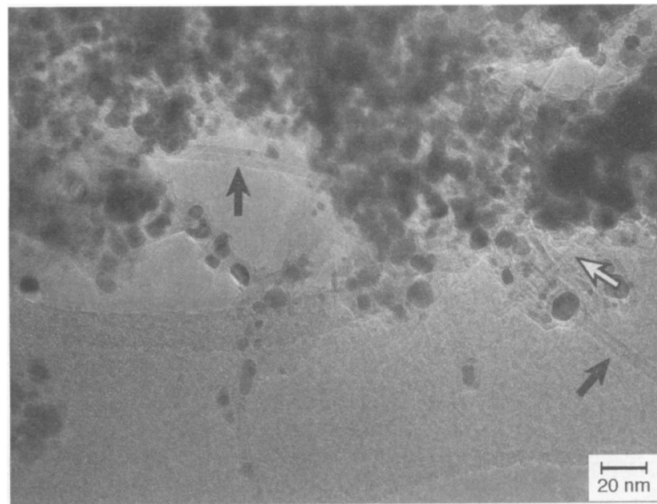


Fig. 3.13: *Nanotubo de nitreto de boro observado a partir de um TEM.*[7]

### 3.8 Monocamada de BCN

A possibilidade de formar ligações covalentes entre, Boro Nitrogênio e Carbono se dá pelo fato do números de elétrons nas camadas de valência serem muito próximos, como já mencionado anteriormente. O h-BN é um isolante, o Boro possui 3 elétrons na camada de valência e o nitrogênio 5, portanto a existência de uma ligação covalente neste material explica seu comportamento isolante. Com a presença do Carbono é de se esperar que o comportamento seja semicondutor para o caso em que o carbono se encontre totalmente agregado, uma vez que o carbono possui 4 elétrons na camada de valência. Já existem alguns trabalhos publicados nos quais aborda a estabilidade de estrutura de grafeno com BN agregado em ilhas, Um cálculo de resfriamento simulado, com o Método Monte Carlo, mostrou que a estrutura mais estável para o BCN é aquela onde os átomos de carbono se encontram totalmente agregados[1]. Trabalhos recentes vêm mostrando que o *gap* de energia de monocamadas de BCN depende da concentração de carbono, Uma maior concentração de carbono causa uma redução significativa da largura do *gap* da mono camada de BN[45]. Este comportamento também é observado em nanotubos e nanofitas de grafeno com diferentes concentração de BN[46].

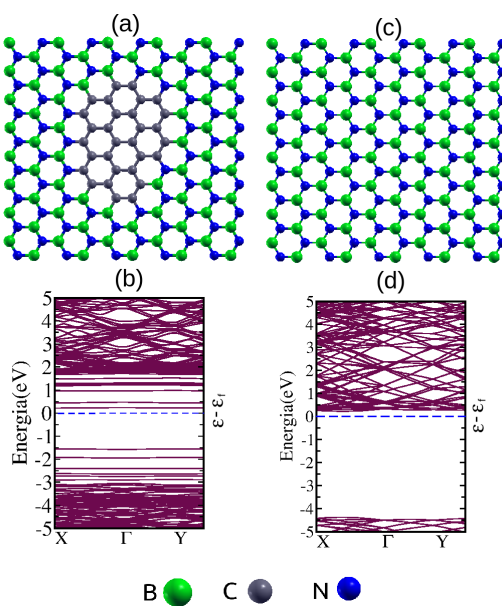


Fig. 3.14: Em (a), camada BCN com carbono agregados em ilhas. (b) Espectros de bandas do BCN com grafeno agregados em ilhas ( $\epsilon_f$ =energia de Fermi). (c) Monocamada de h-BN. (d) Espectros de bandas do h-BN.

Na Figura 3.14**b** temos a estrutura de bandas, para uma monocamada de BCN com 65 átomos de boro, 65 de Nitrogênio e com 30 átomos de Carbono totalmente agregado em ilha. Portanto a célula unitária com 160 átomos (Figura 3.14**a**). Na Figura 3.14**d**, para o caso em que temos o BN puro Figura 3.14**c**, podemos observar que a presença da ilha de carbono reduz significativamente o *gap* de energia, e, o surgimento de autovalores quase degenerados na vizinhança do nível de Fermi. Para o caso em que temos uma maior concentração de Carbono (Figura 3.15**a**), comparado com a estrutura de bandas do grafeno puro (Figura 3.15**d**), podemos ver que a estrutura apresenta uma abertura do *gap* da ordem de  $0,5eV$  em relação ao grafeno puro (Figura 3.15**b**).

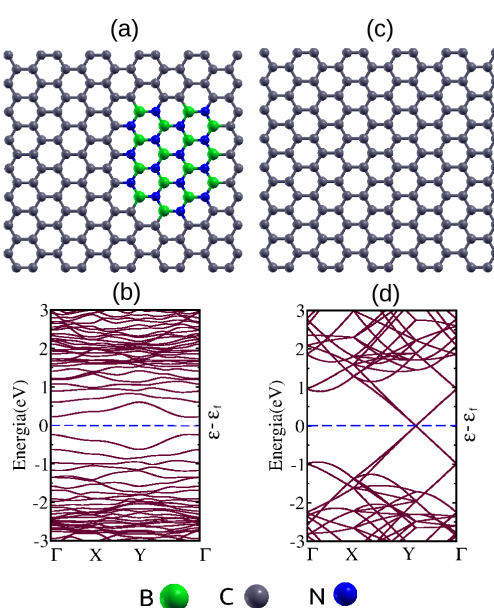


Fig. 3.15: Em (a), Camada grafeno com BN agregados em ilhas. (B) Espectros de bandas do BCN com BN agregados em ilhas. (c) Monocamada de grafeno. (d) Espectros de bandas do grafeno.

Tais resultados nos motivaram a estabelecer, por primeiros princípios, um maneira de controlar as propriedades eletrônicas, destas monocamadas, com a produção de monovacâncias, visto que ainda não se tem relatos de trabalhos na literatura, em que se estuda a presença de monovacância em monocamada de BN com ilha de carbono, e conjugado. As monovacâncias serão produzidas de tal modo que teremos seis novos sistemas a serem estudados, três com vacâncias fora da ilha e três com vacâncias dentro da ilha.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

Na Figura 4.1a temos uma monocamada de BCN com uma alta concentração de BN e o carbono agregado em ilha onde foi produzida uma monovacância do tipo  $V_C$  (retirada de 1 Carbono). Nas figuras 4.1b e 4.1c temos um defeito do tipo  $V_N$  (retirada de 1 Nitrogênio) e  $V_B$  (retirada de 1 Boro) respectivamente. Na Figura 4.1d temos uma mono camada com maior concentração de carbono na qual se tem novamente a presença de uma  $V_C$ . Nas Figuras 4.1e e 4.1f, tem-se a presença de uma  $V_N$  e uma  $V_B$  respectivamente.

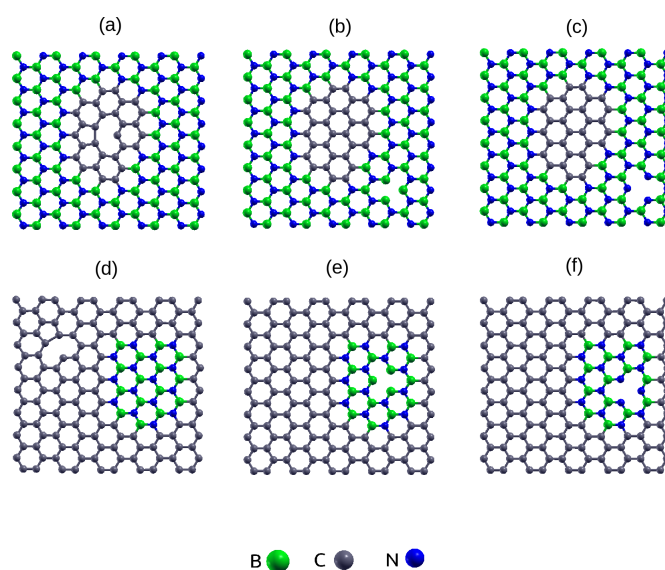


Fig. 4.1: Em (a), (b) e (c) temos camadas BCN com menor concentração de carbono, agregado em ilha, com defeitos do tipo  $V_C$ ,  $V_N$  e  $V_B$  respectivamente. Em (d), (e) e (f) temos camadas BCN com menor concentração de BN, agregado em ilha, com defeitos do tipo  $V_C$ ,  $V_N$  e  $V_B$  respectivamente.

## 4.1 BN com ilha de grafeno com monovacância de Boro

Na Figura 4.2a temos uma monocamada de nitreto de boro com ilha de carbono na qual se produziu uma monovacância do tipo  $V_C$ , na qual, após a otimização de estrutura, a monovacância convergiu para  $r-MV$ . Podemos observar na Figura 4.2b, que os comprimentos de ligações entre os átomos de carbono na borda do defeito tem valores dentro do intervalo de 1,38 a 1,82 Å, onde o valor máximo corresponde a reconstrução ao longo da linha zigzag, enquanto que a distância entre os dois átomos que contribuem para a reconstrução e o átomo mais interno da borda da vacância, tem valores de 2,60 e 2,63 Å. Todos estes valores estão de acordo com dados de observações experimentais encontradas na literatura para a reconstrução de uma monovacância no grafeno [3] (obs: As cores na representação do comprimento entre os átomos do centro da monovacância não representam uma escala de cores, mas apenas para diferenciar dos comprimentos na borda da monovacância).

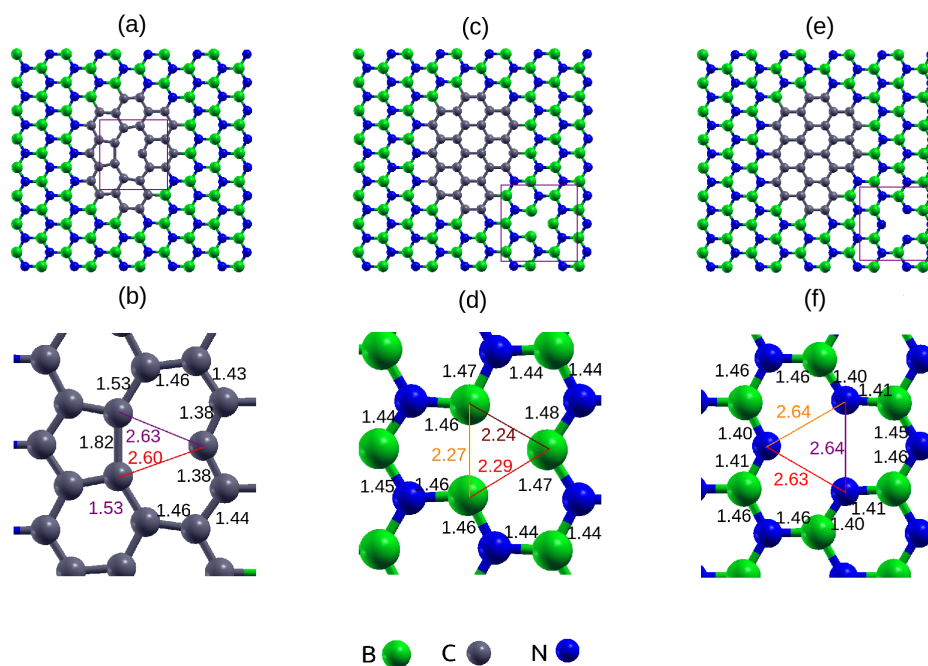


Fig. 4.2: (a) e (b) tem-se um defeito do tipo  $r-MV$  que foi produzida com a retirada de um átomo de Carbono. (c) e (d) tem-se uma  $V_N$  e em (e) e (f) uma  $V_B$ . Todas as medidas mostradas do comprimento das ligações são dadas em angstrom.

Na Figura 4.2c tem-se a mesma monocamada, nesta, a vacância foi produzida retirando-se um átomo de nitrogênio fora da ilha. A Figura 4.2d, mostra os comprimentos das ligações na borda do defeito, com valores que vão de 1,44 Å a 1,48 Å, enquanto que a distância entre os três

átomos mais internos na vacância tem valores de 2,24Å, 2,27 Å e 2,29 Å, que estão de acordo com os resultados encontrados na literatura [6]. Na Figura 4.2e temos a mesma monocamada, neste caso, a monovacância foi produzida com a retirada de um átomo de boro fora da ilha de carbono, a Figura 4.2f mostra que os comprimentos das ligações B-N na borda do defeito tem valores ente 1,40 Å a 1,46 Å, enquanto que os três átomos mais internos na vacância tem distâncias entre si de 2,63 Å e 2,64 Å o que esta de acordo com resultados encontrado na literatura [6] para monovacâncias em h-BN.

O fato da distância entre os três átomos de nitrogênio na borda da vacância na Figura 4.2f ser maior do que entre os átomos de boro mostrado na Figura 4.2d, é devido a repulsão eletrônica entre os átomos de nitrogênio ser maior que entre átomos de boro, visto que o nitrogênio possui maior numero de elétrons elétron na camada de valência que o boro.

As estruturas mostradas na Figura 4.2 correspondem as célula unitária otimizadas, cujos respectivos vetores de rede otimizadas são dados na tabela 4.1. A componente z foi fixada com módulo de 30Å para minimizar as interações entre as monocamadas.

Tab. 4.1: Vetores de rede otimizadas Para o caso com maior concentração de BN.

Estrutura	Componente X	Componente Y	Componente Z
Pristine	21.771565Å	20.096461Å	30.000000Å
BCN( $V_C$ )	21.822103Å	20.004034Å	30.000000Å
BCN( $V_N$ )	21.726062Å	20.061139Å	30.000000Å
BCN( $V_B$ )	21.775987Å	20.110042Å	30.000000Å

Na Figura 4.3a, temos os espectros de bandas da camada de BN com ilha de carbono mostrada na Figura 4.3b. É notório que as bandas se comportam quase sem dispersão (autovalores constante, independente de  $\mathbf{k}$ ), Isto sugere a existência de estados bem localizados, que justificam as degenerescências em torno do nível de Fermi. A Figura 4.3c, mostra que existe uma diferença significativa nas linhas em torno do nível de Fermi, para spin up e down, na mesma monocamada na Figura 4.3a, quando se retira um átomo de carbono. É possível notar que este material tem um *gap* maior para spin up, o que tecnicamente se conhece por válvula de spin (Ver Tabela 4.2). O mesmo efeito pode ser observado para os espectros das Figuras 4.3f e h onde retirou-se um átomo de nitrogênio (Figura 4.3g) e de Boro (Figura 4.3i). Este último caso o *gap* para spin down é quase nulo.

Na Figura 4.4a, temos a densidade de estados projetada PDOS para cada tipo de espécie química da monocamada de BN com ilha de carbono da Figura 4.4b. Percebemos claramente que os átomos que mais contribuem para densidade de estados em torno do nível de Fermi

são os átomos de carbono. Na Figura 4.4c, tem-se a PDOS para a mesma monocamada com a presença de uma  $V_C$ . É notório a diferença de simetria entre os picos para spin up e down, onde percebe-se uma diferença na largura da faixa proibida para cada tipo de spin em concordância com as bandas de energia mostradas na Figura 4.3c referente à mesma monocamada. O mesmo comportamento quanto a simetria dos picos de densidade de estados para spin up e down é observado para quando se produz uma monovacância do tipo  $V_N$  (Figuras 4.4e e 4.4f) ou  $V_B$ . (Figuras 4.4g e 4.4h). Este efeito é encontrado em outros trabalhos da literatura [47], onde foi estudado uma monocamada de BN com presença de impurezas como Cr, Mn, Co e Cu.

Tab. 4.2: *Faixa de energia proibida por spin em torno do nível de Fermi. Entre parêntese específica o tipo de vacância presente na estrutura do BCN com maior concentração de BN.*

Estrutura	Pristine	BCN( $V_C$ )	BCN( $V_N$ )	BCN( $V_B$ )
Gap ótico	1,74eV	0,36eV	0,56eV	0,21eV
Spin up	1,74eV	1,45eV	1,73eV	1,76eV
Spin down	1,74eV	1,04eV	0,56eV	0,21eV

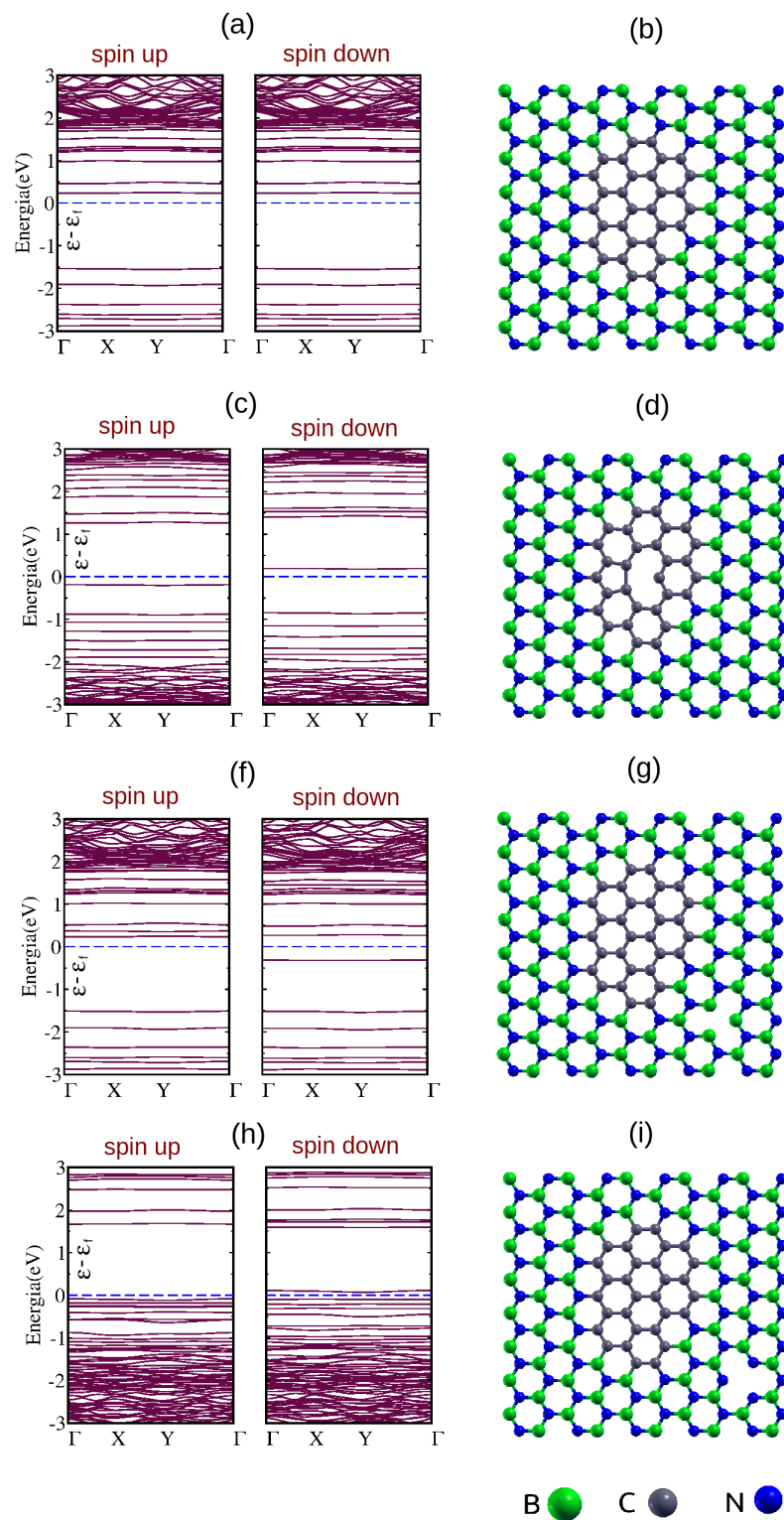


Fig. 4.3: (a) Espectros de bandas da monocamada de BCN em (b), onde  $\epsilon_f = -3,63\text{eV}$ . (c), (f) e (h) Espectros de bandas das monocamada em (d), (g) e (i). As respectivas energia de Fermi são:  $\epsilon_f = -4,07\text{eV}$ ,  $\epsilon_f = -3,20\text{eV}$ ,  $\epsilon_f = -5,10\text{eV}$ , as quais foram deslocadas para origem indicada pela linha traceja em azul.

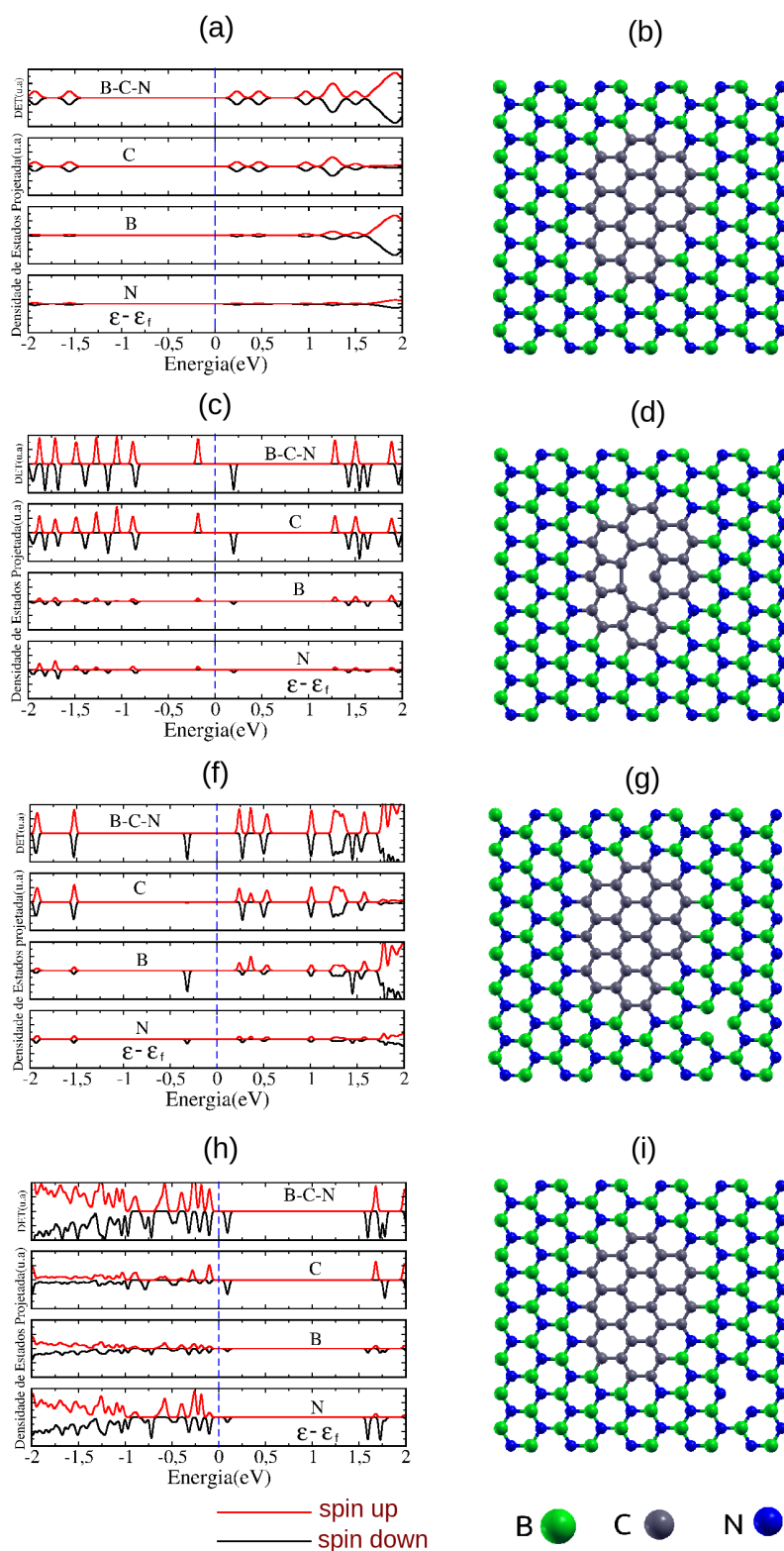


Fig. 4.4: Em (a), (c), (f) e (g) podemos observar a PDOS, correspondente as mono camadas em (b), (d), (e) e (h) respectivamente. Podemos observar em (g) que o carbono contribui apenas com os estados na banda de condução no em torno do nível de Fermi, ficando os níveis ocupados próximo ao nível de Fermi sob os átomos de boro. Em (h) o Carbono contribui também com os estados ocupados na vizinhança do nível de Fermi. Nos três casos de monovacância, observa-se uma a magnetização do material devido a polarização de spin na vizinhança do nível de Fermi

A Figura 4.5a, mostra os picos de densidade de estados projetada, nas quais podemos perceber a maior contribuição do carbono para níveis vizinhos ao nível de Fermi, referente a mono camada mostrada onde tem se a presença de uma  $V_C$ . Nas Figuras 4.5c e 4.5d tem-se as referentes densidade de cargas LDOS associadas à cada pico. O pico destacado em verde são de estados ocupados, abaixo do nível de Fermi, os picos destacados em violeta, para os estados acima do nível de Fermi. Podemos perceber das Figuras 4.5c e 4.5d que a densidade para spin up e down estão localizadas sobre os mesmo átomos. Na reconstrução ao longo da linha zigzag percebe-se a hibridização dos orbitais  $p_z$  dos dois átomos vizinhos A e B que contribuem para a reconstrução, a hibridização entre os dois orbitais  $p_z$  só é possível se os spin do átomo A estiver antiparalelo ao spin do átomo B. O átomo mais interno C na monovacância fica com spin total igual à 1 devido cada um dos dois elétrons de valência pedentes, que possuem cada um spin  $\frac{1}{2}$ , sendo este os principais responsáveis pelas propriedades eletrônicas, uma vez que os outros dois elétrons de valência contribuem para a ligação com os dois vizinhos da borda da monovacância.

Na Figura 4.6a tem se a densidade de estados projetada para os cada espécime química da monocamada da Figura 4.6b onde tem-se a presença de uma  $V_N$ . Percebe-se que para os picos destacados em verde, abaixo do nível de Fermi, a contribuição para a densidade de estados é principalmente do átomo de Boro, que como podemos ver na densidade de probabilidade da Figura 4.6c, esses estados são ligantes, e se encontram nos átomos de Boro da borda da monovacância. Os picos destacados em violeta, para spin up e down, dos estados não ocupados, acima do nível de Fermi, estão espalhados na ilha (Figura 4.6d e 4.6e) e somente os estados para spin up se encontram na borda da vacância sobre os mesmo átomos de boro formando também uma hibridização dos orbitais  $p_z$ . O boro possui 3 elétrons de valência, na borda da vacância cada um dos três átomos de boro possui duas ligações no plano, sobrando um elétron em cada átomo de Boro da borda. Como os estados ocupados se encontram abaixo do nível de Fermi, uma vez que o sistema se encontram no estado fundamental, temos então uma polarização na borda da vacância, com spin total de cada átomo de boro da borda de  $\frac{1}{2}$ , o que leva ao surgimento de um momento magnético na região da vacância, o que caracteriza um comportamento ferromagnético.

Na Figura 4.7a, onde se tem a PDOS para a monocamada da Figura 4.7b, para o caso em que se retira um átomo de boro ( $V_B$ ), os picos destacados em verde, são de estados para spin up e down, concentrados sob os átomos de carbono na liha e nitrogênio da borda da monovacância, respectivamente. Como podemos perceber na Figura 4.7c, para os picos destacados em violeta, para spin down, acima do nível de Fermi, tais estados se encontram predominantemente sobre os átomos de carbono. O fato de na vacância conter apenas estados ocupados de spin down, sugere a presença de um campo magnético apreciável localizado na região da monovacância[48]. Uma

vez que os átomos A, e C possuem duas ligações no plano com o vizinho, tem-se 3 elétrons pendente o que leva um spin total de  $\frac{3}{2}$  em cada átomo, com a mesma orientação. Isto justifica os estados serem não-ligantes e maior repulsão entre os átomos de nitrogênio, levando à uma distância maior entre estes do que no caso do boro na figura 4.6.

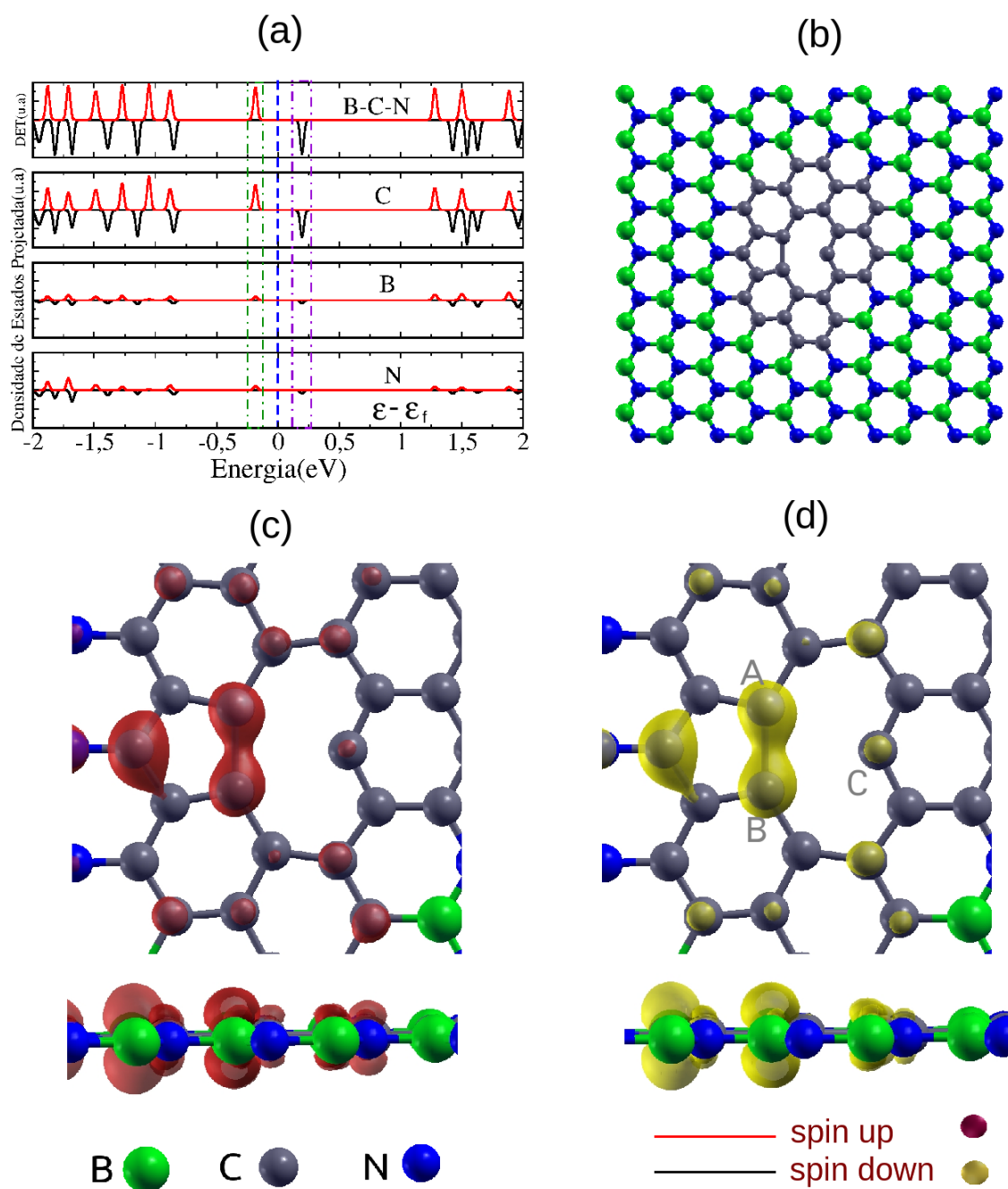


Fig. 4.5: (a) PDOS para monocamada mostrada em (b) com a presença de uma  $V_C$ . (c) e (d) tem-se as respectivas isosuperfície de carga. Podemos observar estados ligantes sob a os dois átomos que contribuem para reconstrução, na borda da vacância, ao longo da linha zigzag

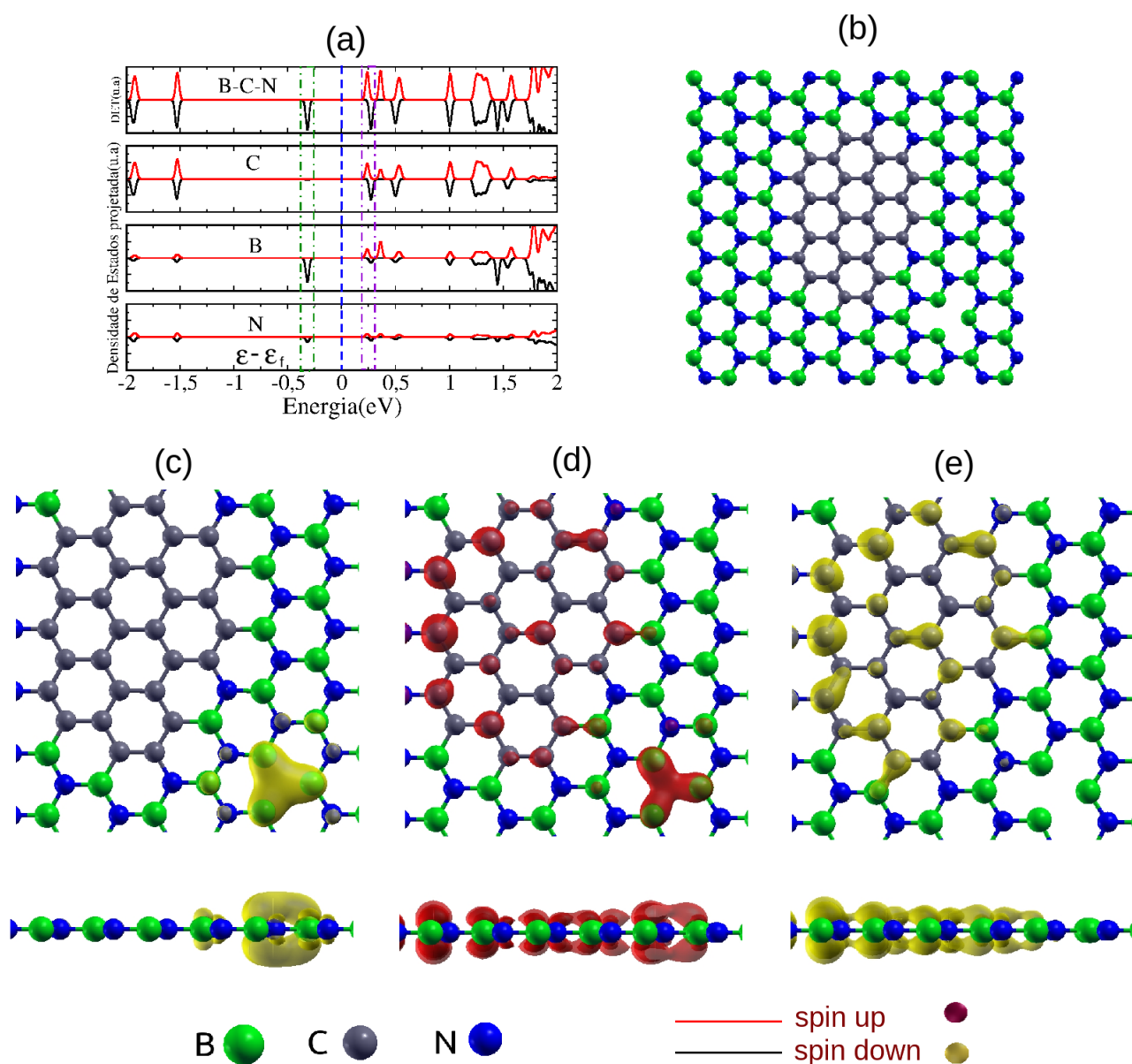


Fig. 4.6: (a) PDOS para monocamada mostrada em (b) com a presença de uma  $V_N$ . (c), (d) e (e) tem-se as respectivas isosuperfície de carga. Podemos observar que os estados ocupados, correspondente ao pico destacado pelas linhas tracejada em verde, se concentra sob os átomos de boro da borda da vacância, enquanto que os estados da banda de condução, picos destacados em lilás, se concentram também na nanoilha

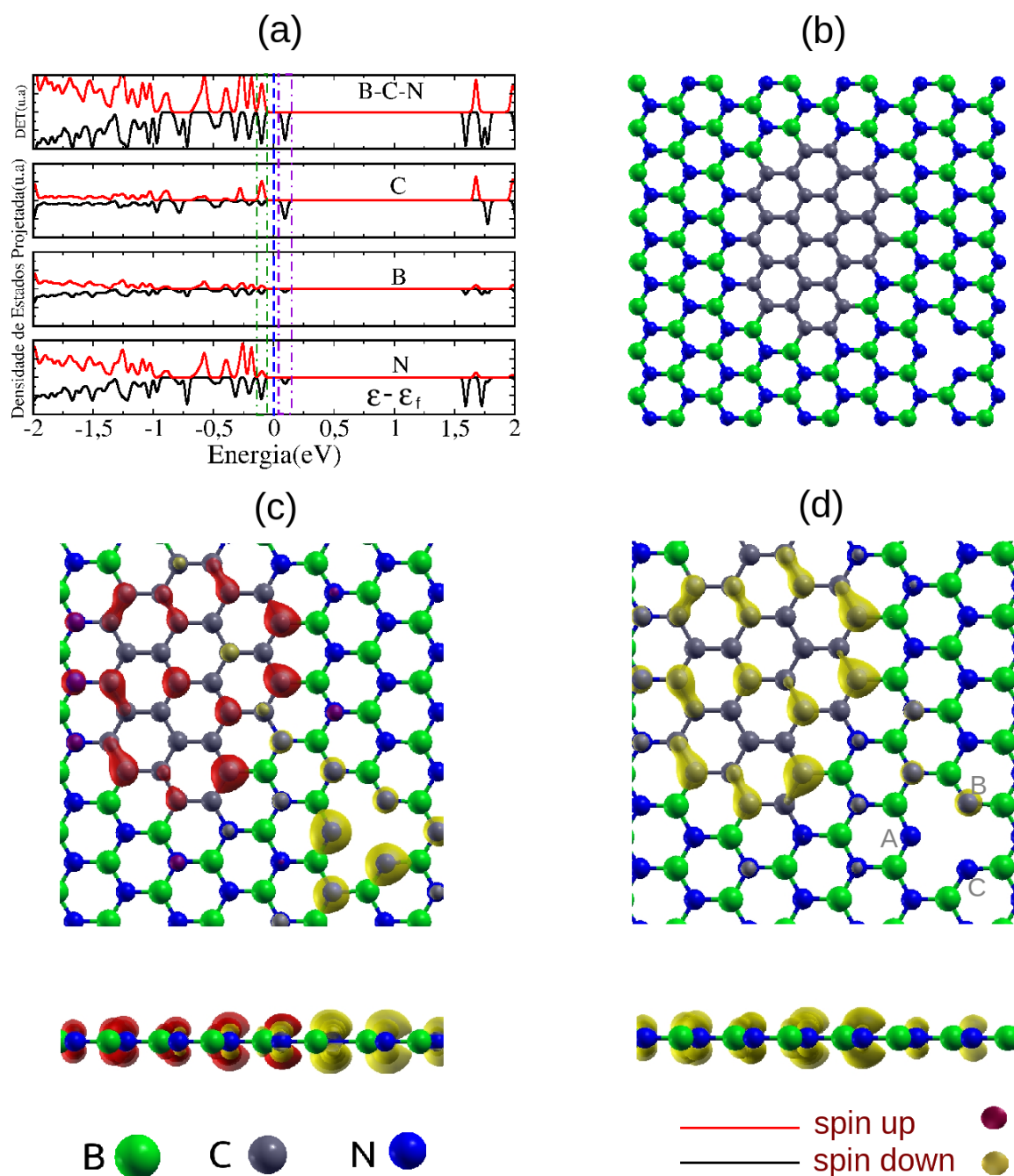


Fig. 4.7: (a) PDOS para monocamada mostrada em (b) com a presença de uma  $V_B$ . (c) e (d) tem-se as respectivas isosuperfície de carga. Podemos observar que os estados correspondentes ao pico tracejado em verde na banda de valência, apenas os estados para spin down se concentram sobre o nitrogênio na borda da monovacância, enquanto os estados para spin up estão na ilha, para os picos destacados pelas linhas tracejada em verde estão sob exclusivamente localizados na nanoilha

## 4.2 Camda de BCN com maior concentração de Carbono

Na Figura 4.8a temos uma monocamada de grafeno com BN agregado em ilha, na qual temos a presença de uma  $V_C$  reconstruída. Podemos observar na Figura 4.8b, que os comprimentos de ligações entre os átomos de carbono na borda do defeito tem valores dentro do intervalo de 1,37 a 1,79Å onde o valor máximo corresponde a reconstrução ao longo da linha zigzag (comportamento também observado no caso em que se tem maior concentração de BN) enquanto que a distância entre os dois átomos que contribuem para a reconstrução e o átomo mais interno da borda da vacância, tem valores que vão de 2.60 Å. Todas estes valores estão de acordo com dados de observações experimentais encontradas na literatura para o grafeno e o h-BN com vacâncias [3] (obs: As cores na representação do comprimento entre os átomos do centro da monovacância não representam uma escala de cores, mas apenas para diferenciar dos comprimentos na borda da monovacância).

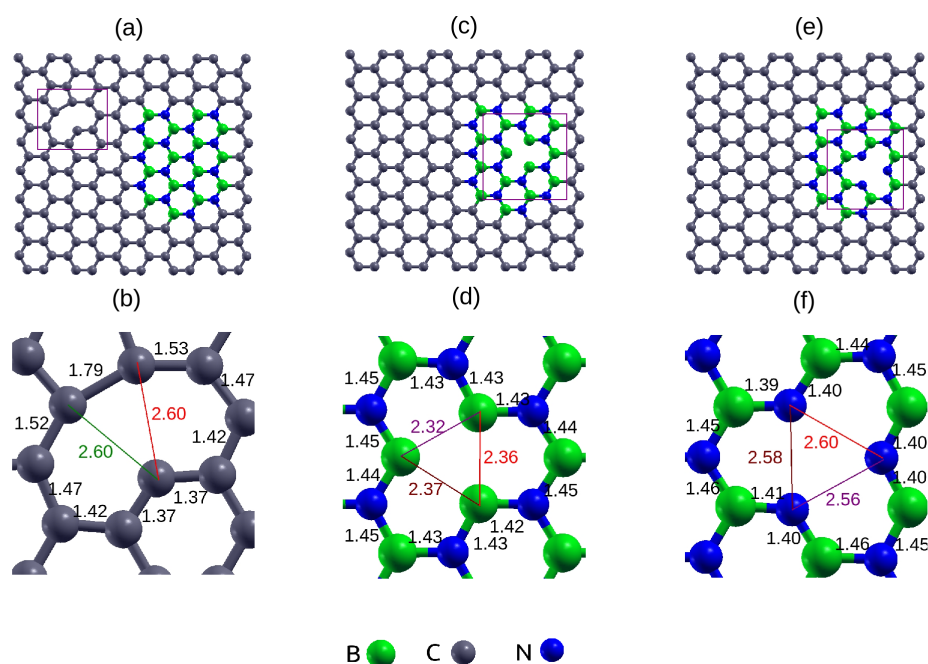


Fig. 4.8: (a) e (b) tem se um defeito do tipo  $r$ -MV que foi produzida com a retirada de um átomo de Carbono. (c) e (d) tem -se uma  $V_N$  e em (e) e (f) uma  $V_B$ . Todas as medidas mostradas dos comprimentos das ligações são dadas em angstrom.

Na Figura 4.8c tem-se a mesma monocamada agora apenas com a presença de uma  $V_N$ . A Figura 4.8d, mostra os comprimentos das ligações na borda do defeito, com valores que vão de 1,43Å a 1,45 Å, enquanto que a distância entre os três átomos mais internos na vacância tem

valores de 2,32Å, 2,36Å e 2,37 Å, maior do que para o caso em que se tem maior concentração de BN, sugerindo a presença de um *stress residual* na entorno da ilha, uma vez que o volume da célula unitária não foi mantido fixo no processo de otimização de estrutura. Na Figura 4.8e temos a mesma monocamada, mas neste caso a monovacância foi produzida apenas uma  $V_B$ . A Figura 4.8f mostra que os comprimentos das ligações B-N na borda do defeito tem valores ente 1,40 a 1,46 Å. O mesmo comportamento é observado para o caso em que se tem maior concentração de BN diferindo apenas para as distâncias entre os três átomos mais internos na vacância que aqui tem distâncias entre si de 2,56Å, 2,58Å e 2,60 Å, bem maior que a distância entre os átomos de boro da Figura 4.8d, no qual o motivo já foi explicado na seção 4.1, o número de elétrons do nitrogênio é maior que do boro, levando a uma maior força repulsiva, o que esta de acordo com resultados encontrado na literatura [6].

As estruturas mostradas na Figura 4.2 correspondem as célula unitária otimizadas, cujos respectivos vetores de rede otimizados são dados na tabela 4.3. A componente z foi fixada com módulo de 30Å para minimizar as interações entre as monocamadas.

Tab. 4.3: *Vetores de rede otimizados Para o caso com maior concentração de carbono.*

Estrutura	Componente X	Componente Y	Componente Z
Pristine	21.635328Å	19.969592Å	30.000000Å
BCN( $V_C$ )	21.570191Å	19.975492Å	30.000000Å
BCN( $V_N$ )	21.604910Å	19.945019Å	30.000000Å
BCN( $V_B$ )	21.640286Å	19.969958Å	30.000000Å

Na Figura 4.9a, temos os espectros de bandas da camada de grafeno com ilha de BN mostrada na figura 4.9b. Ao contrário do caso em que se tem maior concentração de BN, as linhas do espectro são mais dispersas, isto ocorre devido a presença maior de átomos de carbono. Na Figura 4.9c temos os espectros para a mesma monocamada com a presença de uma  $V_C$  (Figura 4.9d), que mostra que existência de linhas que cruzam o nível de Fermi caracterizando um comportamento metálico, com pouca diferença de simetria, entre os picos para spin up e down, na vizinhança do nível de Fermi. O mesmo comportamento é observado nos espectros das Figuras 4.9e e 4.9g correspondentes as monocamadas das Figuras 4.9f onde se tem uma  $V_N$ , e 4.9h onde se tem a presença de uma  $V_N$ , respectivamente. Tais resultados são similares aos que foi observado em monocamada de BCN com diferente tipos de vacâncias tratadas anteriormente na literatura [40].

Na Figura 4.10a, temos a PDOS para cada tipo de espécie química da monocamada de grafeno com ilha de BN da Figura 4.10b. Podemos observar que os átomos de Boro e Nitro-

gênio pouco contribuem para os estados próximo ao nível de Fermi, sendo o Carbono o maior responsável pelas propriedades eletrônica de valência e condução. Para os espectros das Figuras 4.10c e Figura 4.10e, percebemos claramente picos de estados bem concentrados com energia de Fermi, sendo o carbono que contribui para a energia de Fermi na Figura 4.10c. A contribuição do Boro pode ser observado na Figura 4.10e. Para o caso em que se tem uma  $V_B$  (Figura 4.10h), os estados que contribuem com energia de Fermi tem somente contribuição do grafeno, podemos perceber que os picos estão bem espalhados o que caracteriza uma forte interação entre os átomos vizinhos levando a diminuição do número de estados disponíveis.

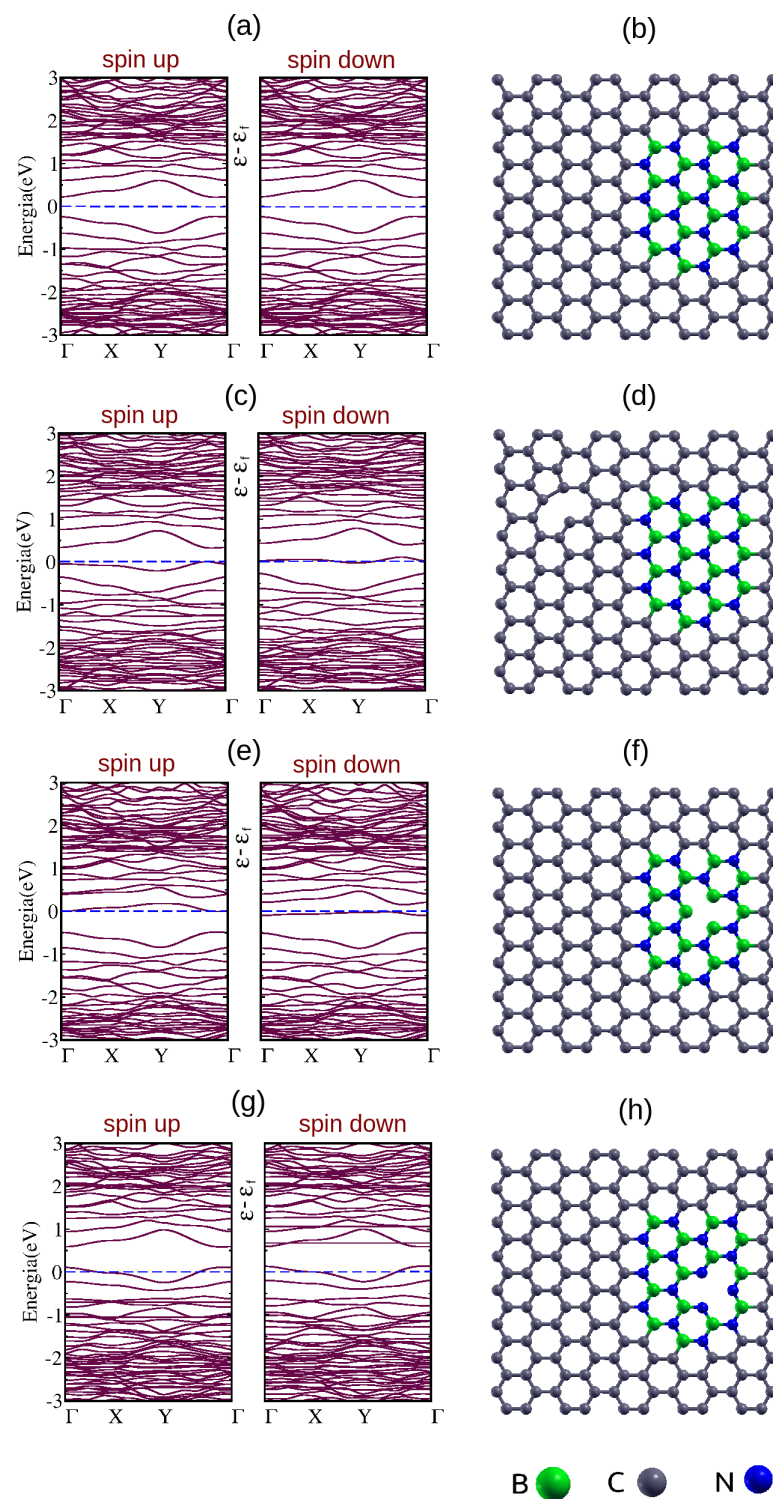


Fig. 4.9: (a) Espectros de bandas da monocamada de BCN em (b), onde  $\epsilon_f = -4,03\text{eV}$ . (c), (f) e (h) Espectros de bandas das monocamadas em (d), (g) e (i). As respectivas energias de Fermi são:  $\epsilon_f = -4,20\text{eV}$ ,  $\epsilon_f = -3,83\text{eV}$ ,  $\epsilon_f = -4,47\text{eV}$ , as quais foram deslocadas para origem indicada pela linha tracejada em azul

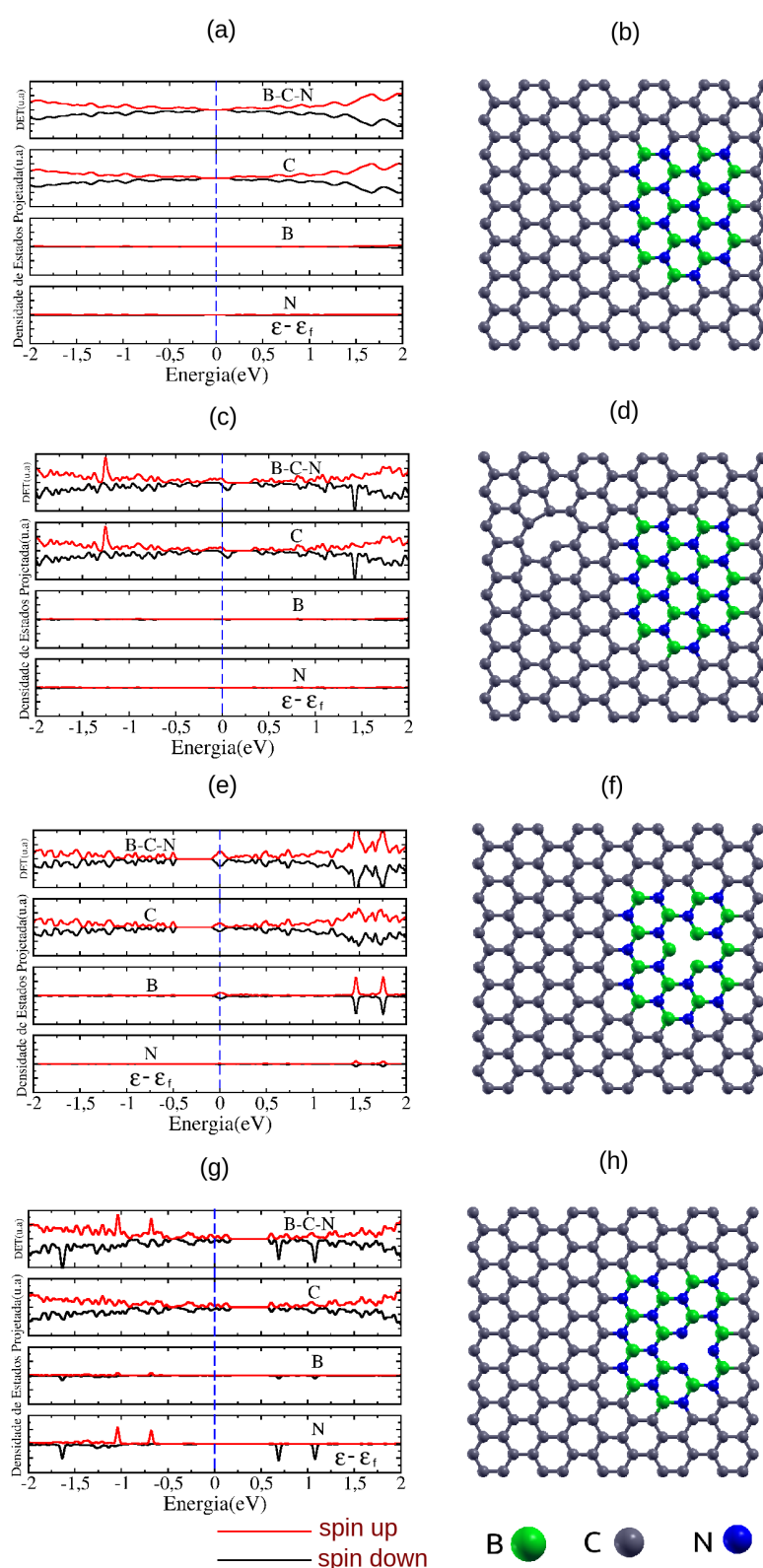


Fig. 4.10: Em (a), (c), (f) e (g) tem-se a densidade de estados projetada em cada espécie química, correspondente as mono camadas em (b), (d), (e) e (h) respectivamente. Podemos observar que presença de maior concentração de carbono, o comportamento magnético do material desaparece. Em todos os três casos de vacância observa-se um comportamento exclusivamente metálico

A Figura 4.11a, mostra os picos de densidade de estados projetada, nas quais podemos perceber a maior contribuição do carbono para níveis vizinhos ao nível de Fermi, referente a monocamada onde tem se a presença de uma  $V_C$ . Em 4.11d e e tem-se as referentes densidade de cargas associadas à cada pico, o pico destacado em verde são de estados próximo do nível de Fermi, podemos perceber da Figura 4.11d e 4.11e que a densidade para spin up e down estão localizadas sobre os mesmos átomos, nas bordas e nas proximidades da monovacância. Na reconstrução ao longo da linha zigzag, percebe-se novamente a hibridização dos orbitais  $p_z$  dos dois átomos vizinhos A e B que contribuem para a reconstrução, a hibridização entre os dois orbitais  $p_z$  só é possível pelo mesmo motivo já mencionado na sessão 4.1. O átomo mais interno C na monovacância permanecem com spin total igual à 1 devido cada um dos dois elétrons de valência pendentes, que possuem cada um spin  $\frac{1}{2}$ , sendo este os principais responsáveis pelas propriedades eletrônicas, uma vez que os outros dois elétrons de valência contribuem para a ligação com os dois vizinhos da borda da monovacância.

Na Figura 4.12a tem se a densidade de estados projetada para cada espécie química da monocamada da Figura 4.12b onde tem-se a presença de uma  $V_N$ . Percebe-se que, para o picos destacada em verde, no intervalo de energia que cruza o nível de Fermi, a contribuição para a densidade de estados é principalmente dos átomos de Carbono e boro. Podemos ver na densidade de probabilidade da Figura 4.12c que os estados do carbono estão espalhados e os do boro estão localizados na borda da monovacância. O boro possui 3 elétrons de valência, na borda da vacância cada um dos três átomos de boro possui duas ligações no plano, sobrando um elétron em cada átomo de boro da borda, com spin total de cada átomo de boro da borda de  $\frac{1}{2}$ . Para o caso em que se retira um átomo de boro, os picos destacados em verde na Figura 4.13a, onde se tem a densidade de estados projetada para a monocamada da Figura 4.13b, são de estados espalhados sobre os átomos de carbono, tanto estados de spin up como estados de spin down. Para este ultimo, o fato de não haver estados próximo do nível de Fermi na borda da monovacância, sugeri que os elétrons pendentes da camada de valência do Nitrogênio, estão fortemente confinados na região envolta do *caroço*.

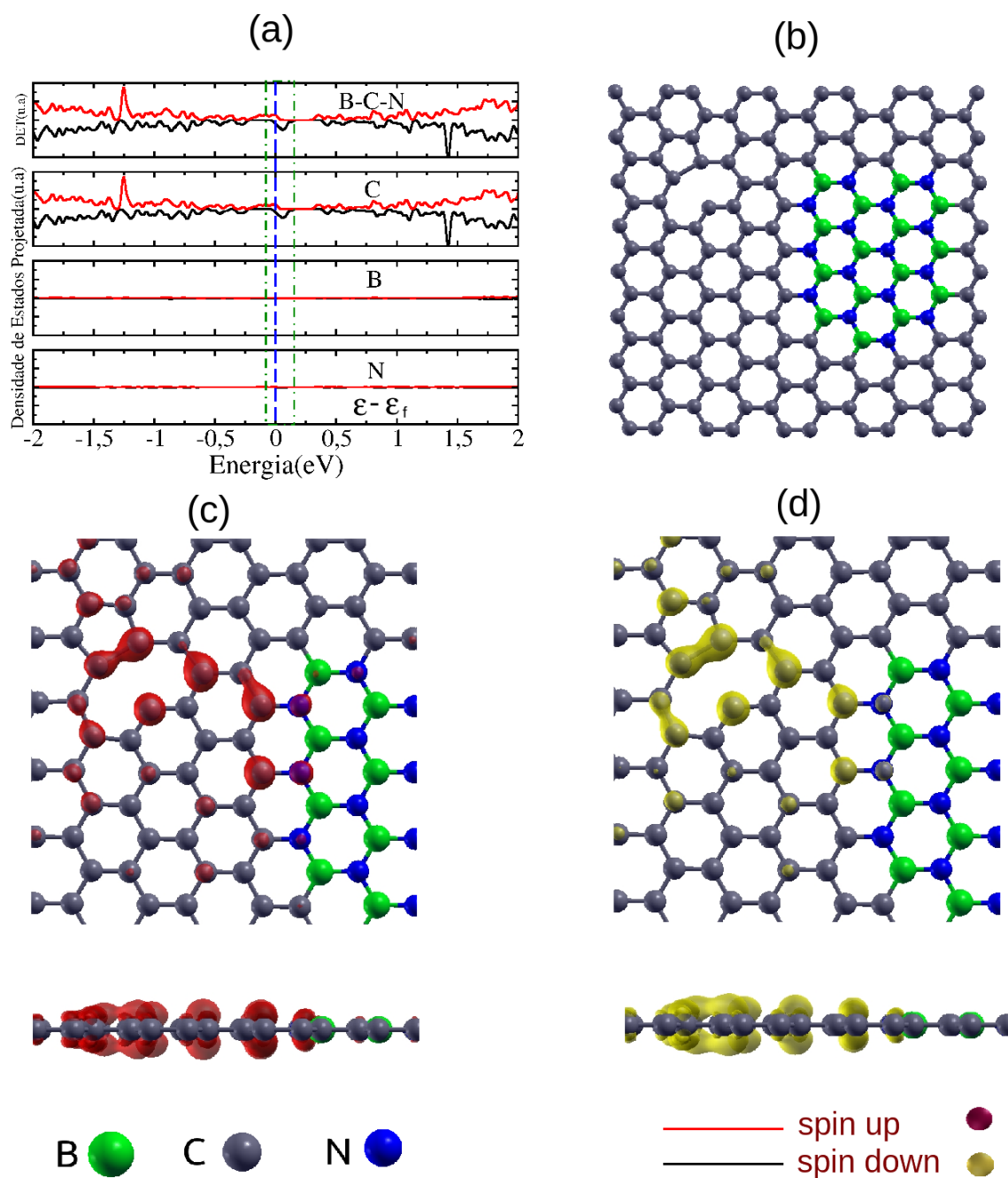


Fig. 4.11: (a) PDOS para monocamada mostrada em (b) com a presença de uma  $V_C$ . (c) e (d) tem-se as respectivas isosuperfície de carga tomada para os estados destacados pelas linhas tracejadas em verde. Podemos observar novamente estados ligantes sob os átomos da borda da monovacância que contribuem para a reconstrução ao longo da linha zigzag

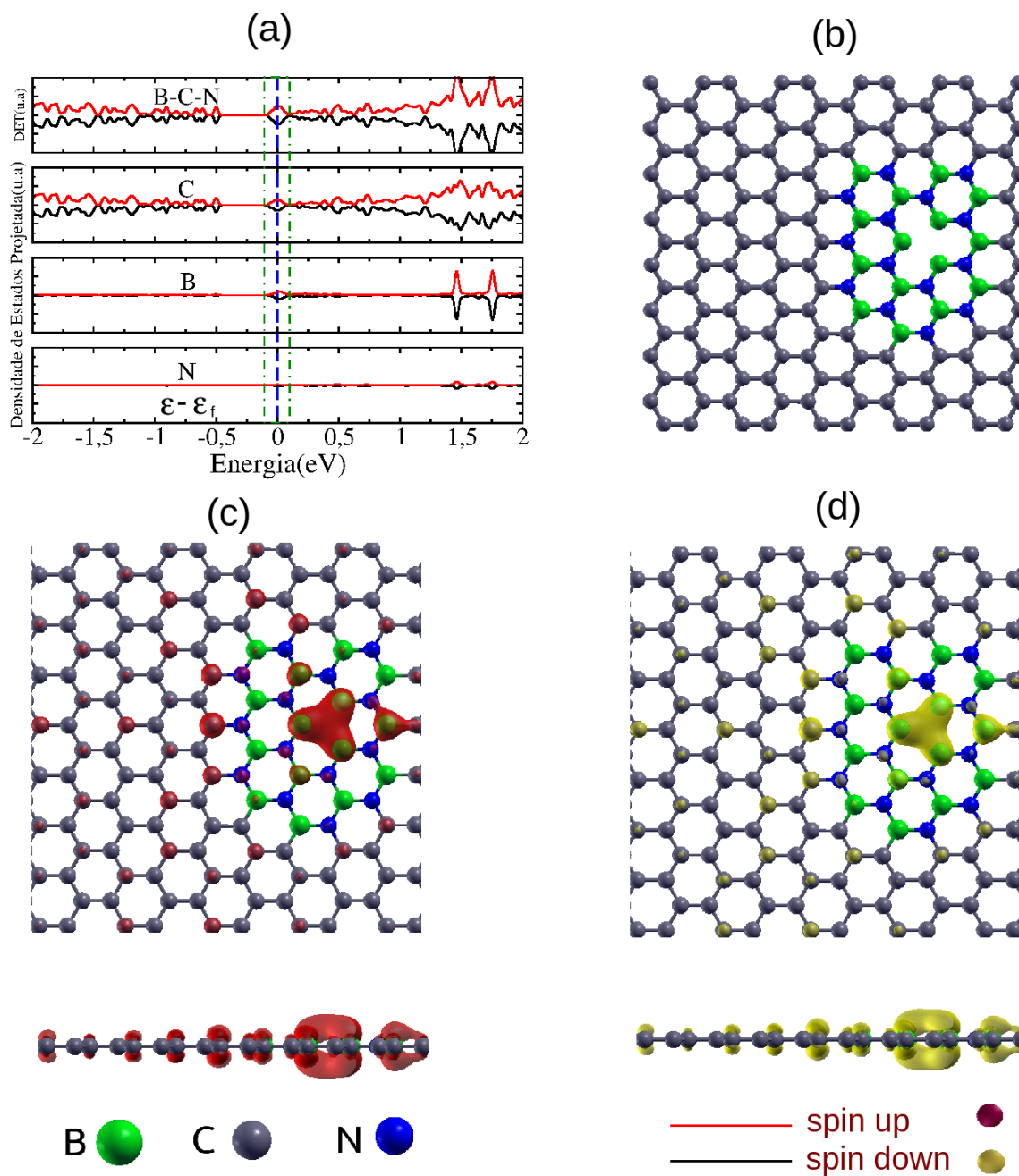


Fig. 4.12: (a) PDOS para monocamada mostrada em (b) com a presença de uma  $V_N$ . (c) e (d) tem-se as respectivas isosuperfícies de carga tomadas para os estados destacados pelas linhas tracejadas em verde. Observa-se um espalhamento fora da ilha, dos estados do carbono, enquanto que os estados sobre o Boro estão concentrados na borda da monovacância

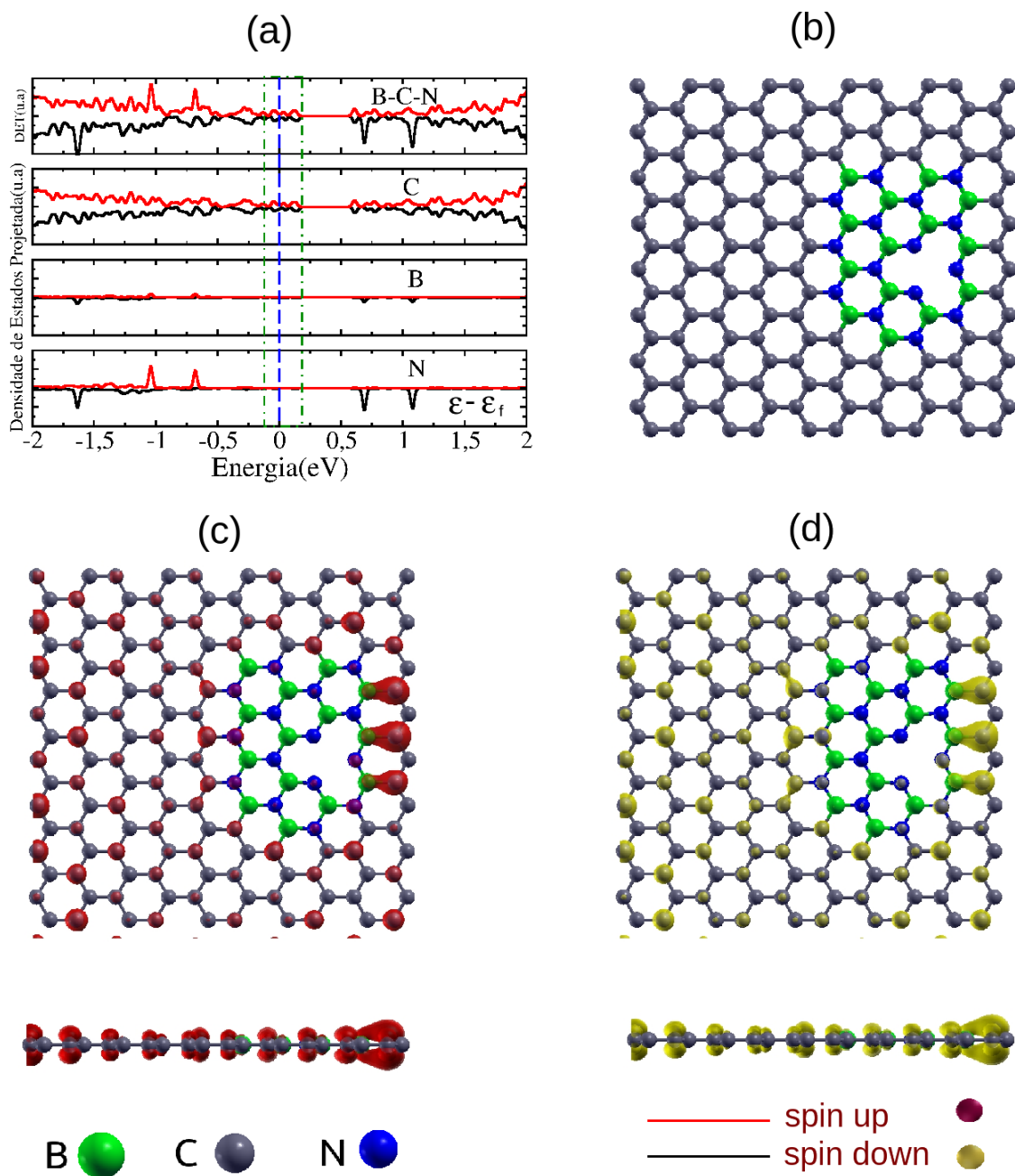


Fig. 4.13: (a) PDOS para monocamada mostrada em (b) com a presença de uma  $V_B$ . (c) e (d) tem-se as respectivas isosuperfícies de carga tomada para os estados destacados pelas linhas tracejadas em verde. Observamos que os átomos de nitrogênio da borda não possuem estados na vizinhança do nível de Fermi, os estados estão espalhados fora da ilha sobre os átomos de carbono

# Capítulo 5

## Conclusões

De posse dos resultados obtidos, podemos concluir que as monocamada de BCN com maior concentração de BN, com presença de monovacância, apresenta uma redução significativa da faixa proibida em relação a monocamada sem defeito. Verificou-se também um comportamento magnético e semiconductor dessas estruturas, tornando essas estruturas como potenciais candidatos a aplicações como: válvula de spin; bit de computador (uma vez que se tem os estados próximos ao nível de Fermi aprisionados na ilha de carbono no caso em que se tem a presença de uma  $V_B$ ). Para o caso em que se tem monocamadas de grafeno com ilhas de BN(maior concentração de Carbono), o material, na presença de vacâncias, apresenta níveis de energia que cruzam o nível de Fermi, caracterizando um comportamento exclusivamente condutor para todos os três tipos de monovacância. Verificou-se também que o carbono é o principal responsável pelas propriedades condutoras dessas heteroestruturas, uma vez que os estados próximos ao nível de Fermi se encontram na maioria dos casos espalhados fora da ilha de BN, sendo suas possíveis aplicações em nanocircuitos para transporte eletrônico em trilhas de Carbono.

### 5.1 Perspectivas

Em trabalhos futuro, pretendemos verificar a estabilidade das monocamada de BCN com presença de monovacância a partir de um cálculo de energia de formação. Pretende-se também realizar cálculos de Dinâmica Molecular a fim de verificar a possibilidade de migração de monovacância nas monocamadas de BCN.

# Apêndice A

## Aproximação de Bohr-Oppenheimer

A aproximação de Bohr-Oppenheimer, consiste de um método de encontrar a solução da parte eletrônica de hamiltoniano total de um sistema de muitos átomos. A separação da parte nuclear se dá por uma aproximação, que leva em conta a rápida flutuação do estado eletrônico em relação ao núcleo, justificado pelo fato de que  $\frac{m_e}{M} \ll 1$ . da equação 2.2 podemos fazer;

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

Assim, devemos resolver a seguinte equação

$$\hat{H}\{\phi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\} = \varepsilon\{\phi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\} \quad (\text{A.1})$$

onde

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_N \quad (\text{A.2})$$

com  $\hat{H}_e$  da forma

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{V}_e \quad (\text{A.3})$$

---

e  $\hat{H}_N$  é dado pela soma dos termos nuclear do hamiltoniano.

Sendo a razão  $\frac{m_e}{M} \ll 1$  e considerando que  $[\hat{H}_e, \mathbf{R}] = 0$  para as funções  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , podemos fazer a seguinte separação[49];

$$\hat{H}_e \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon_e(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{A.4})$$

Assim, o problema eletrônico é resolvido para uma dada configuração nuclear estática. Em seguida, as energias eletrônica  $\varepsilon_e(\mathbf{R})$  servem de potencial efetivo para o hamiltoniano nuclear que pode ser tratado classicamente ou através de método de minimização sistemática de energia.

# Apêndice B

## Teoremas de Hohenberg e Kohn

O estudo de sistemas multieletrônicos na escala nanométrica só tem sido possível após o desenvolvimento de uma teoria que permite simplificar o tratamento teórico e computacional substituindo a necessidade de se encontrar a função de onda. Trata-se da *Teoria do Funcional da Densidade*, uma simplificação da mecânica quântica aplicada a sistemas de muitos elétrons, na área de física teórica e computacional. A recorrência a essa teoria permite, em muitos casos, obter resultados com boa concordância com os resultados experimentais, a teoria foi proposta em 1964 pelo norte-americano de origem austríaca Walter Kohn, juntamente com o seu aluno francês Pierre Hohenberg, que no artigo publicado trazia uma abordagem da mecânica quântica em que se focava na densidade eletrônica  $\rho(r)$  ao invés da função  $\psi(r)$  de onda [24]. A princípio, ainda não era possível conseguir a densidade eletrônica para um sistema real, a solução do problema só veio em outro artigo publicado por Walter Kohn juntamente com Lu Sham. Esses dois artigos são as principais bases do *DFT* e por todo esse trabalho Walter Kohn recebeu prêmio Nobel da Química de 1998[25].

**1º Teorema:** *O potencial externo  $v(\mathbf{r})$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ .*

**Prova:** Seja  $\psi$  o estado fundamental do sistema, caracterizado pelo hamiltoniano  $\hat{H}$  com um potencial externo  $v(\mathbf{r})$ , onde  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$  (energia cinética + interação elétron-elétron + energia potencial). Supõe-se que existe um outro potencial externo  $v'(\mathbf{r})$ , o que resulta em um  $\hat{H}'$  e um estado fundamental  $\psi'$ . Hipoteticamente considera-se que os dois potenciais levam a mesma densidade de estado  $\rho(\mathbf{r})$ . Então, pelo teorema variacional, temos:

- $E = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle$
- $E' = \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi \rangle$

Ou

$$\langle \psi | \widehat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \widehat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \widehat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \widehat{V} - \widehat{V}' | \psi' \rangle. \quad (\text{B.1})$$

Sabendo que

$$\langle \psi | \widehat{V} | \psi \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3 r \quad (\text{B.2})$$

Da equação B.1, resulta

$$E < E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3 r \quad (\text{B.3})$$

Se repetirmos o procedimento para  $\langle \psi' | \widehat{H}' | \psi' \rangle$ , teremos:

$$E' < E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3 r \quad (\text{B.4})$$

assim conclui que:

$$E + E' < E' + E. \quad (\text{B.5})$$

Mas, como impomos a mesma densidade  $\rho(\mathbf{r})$  com  $v \neq v'$ , concluímos que chegamos a um absurdo pois sabe-se que  $\psi \neq \psi'$ . A maneira de corrigir tal absurdo é concluir que a unicidade de  $\rho(\mathbf{r})$  exige considerar que  $\psi = \psi'$ . Assim o primeiro teorema nos diz que a densidade  $\rho(\mathbf{r})$  do estado fundamental deve conter as mesmas informações que o potencial externo em questão. Nesse sentido um observável físico qualquer designado pelo operador  $\widehat{O}$  é determinado da seguinte maneira

$$O = \langle \psi | \widehat{O} | \psi \rangle = O[\rho(\mathbf{r})]. \quad (\text{B.6})$$

**2º Teorema:** A energia do estado fundamental  $E_0[\rho]$  é mínima para a densidade  $\rho(\mathbf{r})$  exata,

$$E[\rho] = \langle \psi | \widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V} | \psi \rangle \quad (\text{B.7})$$

**Prova:** Sendo  $\rho(\mathbf{r})$  a densidade associada a um determinado estado  $\psi$ , não necessariamente a densidade proveniente de  $\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V}$  que é  $\rho_0$ . Então

- $\rho \neq \rho_0 \Rightarrow \psi \neq \psi_0$  ou seja,  $E > E_0$
- $\rho = \rho_0 \Rightarrow \psi = \psi_0$  ou seja,  $E = E_0$

Assim, o segundo teorema evidencia a ideia de que  $E[\rho]$  é um funcional de  $\rho(\mathbf{r})$ , o qual o valor mínimo é obtida da densidade eletrônica do estado fundamental. Considere a equação B.7 podemos escrevê-la na forma

$$E[\rho] = \langle \psi | \widehat{T} + \widehat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \widehat{V} | \psi \rangle \quad (\text{B.8})$$

ou

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle. \quad (\text{B.9})$$

Na equação B.9  $F[\rho]$  é um *funcional universal* para qualquer sistema coulombiano interagente e o termo  $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$  depende do sistema em particular externo ao problema eletrônico. Analogamente temos;

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle. \quad (\text{B.10})$$

Aqui,  $\psi_0$  é a função de onda do estado fundamental. Sabendo que conhecendo  $\rho_0$  se conhece  $\psi_0$  e a partir de  $\rho$  se determina  $\psi$ , e impor que tanto  $\rho_0$  como todos os  $\rho$  são determinados por algum potencial externo, ou seja eles são *v*-representáveis. Assim podemos aplicar o teorema variacional[16], isto é

$$E[\psi_0] < E[\psi] \quad (\text{B.11})$$

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (\text{B.12})$$

$$F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (\text{B.13})$$

e concluir que:

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (\text{B.14})$$

## B.1 Aproximação GGA e LDA para o Funcional $E_{xc}[\rho]$

Os métodos de construção do funcional  $E_{xc}[\rho]$  é uma área de pesquisa em aberto, onde a maior dificuldade dos trabalhos publicados com cálculos de primeiros princípios consiste em encontrar uma parametrização para o funcional  $E_{xc}[\rho]$  pois a fórmula funcional exata não é conhecida. A maioria dos métodos de aproximação se baseia nos trabalhos de Perdew, que foca na aproximação *GGA* (*Generalized Gradient Approximation*) na qual o termo  $E_{xc}[\rho]$  é expresso em termos do gradiente da densidade de carga total. O leitor interessado pode se aprofundar mais sobre o *GGA* na referência [29]. Existem além da *GGA* outros métodos de aproximação, mas para os nossos cálculos de estrutura eletrônica o *GGA* é a mais recorrente e produz resultados coerentes com trabalhos teóricos e experimentais.

# Apêndice C

## Aproximação para o pseudopotencial

Antes do desenvolvimento da *DFT*, em 1940, foi proposto um método que removia a dificuldade de se trabalhar com estados eletrônica do caroço iônico e obtinha um enfoque mais flexível e poderoso para determinação dos estados eletrônicos e orbitais de valência dos materiais cristalinos. Tal método parte do fato de que devido as fortes oscilações das funções de onda dos elétrons mais internos, as soluções das equações de kohn-Shan para sólidos cristalinos infinitos não são facilmente tratáveis. Devido a isto, propõe-se a substituição das funções de ondas dos elétrons mais internos por uma função suave como mostrado na Figura C. Tal método é conhecido como método do *pseudopotencial*[?] .

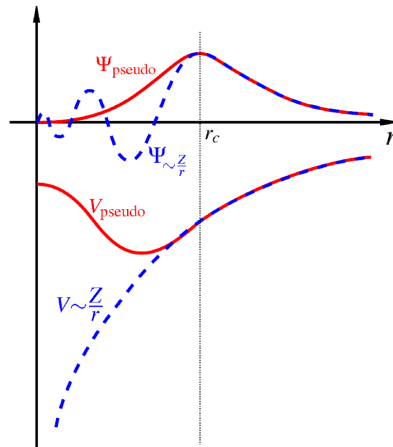


Fig. C.1: Comparação entre as pseudo-funções e as funções de onda reais. Sobre o eixo  $r$  a linha tracejada corresponde a função de onda real e linha cheia corresponde a pseudo função. Abaixo do eixo  $r$  o correspondente pseudopotencial (linha cheia) e o potencial real (linha tracejada) [8]

Na Figura C,  $r_c$  é o raio do caroço, e para  $r < r_c$ , a função e o correspondente potencial é

substituída pela pseudofunção e o correspondente pseudopotencial. Para  $\mathbf{r} > \mathbf{r}_c$  a função e o potencial são os mesmos.

A aproximação de pseudopotencial se baseia no fato de que os elétrons das camadas mais internas formam um caroço iônico juntamente com o núcleo. Estes elétrons ocupam estados que, em geral, não contribuem para interação entre átomos vizinhos nem para as propriedades de transporte eletrônico. Por exemplo, o átomo de carbono possui a seguinte distribuição eletrônica;  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Na sua última camada,  $n=2$ , o carbono possui 4 elétrons, estes são chamados de elétrons de valência. Na primeira camada temos 2 elétrons, estes formarão o "core" do átomo de carbono. Para o boro temos a seguinte distribuição no estado fundamental;  $1s^2 2s^2 2p^1$ . Portanto, tem-se 3 elétrons de valência e 2 formando o "core" junto do núcleo. No caso do nitrogênio, no estado fundamental, temos a seguinte distribuição;  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Na última camada,  $n=2$ , temos 5 elétrons de valência

### C.0.1 Funções de ondas "All electron" vs Pseudofunção

Na *DFT*, a maioria dos pseudopotenciais utilizados é do tipo norma conservada[23]. Utilizando o formalismo de Troullier-Martins (T-M)[50], podemos tomar uma função de onda radial  $R_{nl}(r)$  de modo que temos o seguinte hamiltoniano autoconsistente,

$$\left[ \frac{-1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \mathbf{V}[\rho; r] \right] rR_{nl}(r) = \epsilon_{nl} rR_{nl}(r), \quad (\text{C.1})$$

onde  $\mathbf{V}[\rho; r]$  é o potencial eletrônico autoconsistente. A função  $\rho(r)$  é calculado sobre todas os estados ocupados  $R_{nl}(r)$ . Os pseudopotenciais de norma conservativa devem obedecer as seguintes exigências:

$$R_l^{PP} = R_l^{AE} \quad \text{para } r > r_{cl}, \quad (\text{C.2})$$

onde  $R_l^{PP}$  é a pseudo-função radial dos elétrons do caroço,  $R_l^{AE}$  é a função de onda de todos os elétrons também chamada de função de onda "All electron". O termo  $r_c$  é o raio do caroço. A carga medida utilizando a pseudofunção deve ser a mesma utilizando a função de onda "All electron", ou seja,

$$\int_0^{r_{cl}} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr. \quad (\text{C.3})$$

Os auto-valores encontrados com a função de onda "All electron" para os elétrons de valência, deve ser os mesmo, se utilizarmos os pseudopotenciais, ou seja,

---

$$\boldsymbol{\varepsilon}_l^{PP} = \boldsymbol{\varepsilon}_l^{AE}. \quad (\text{C.4})$$

Por inversão da equação C.1, encontra-se os pseudopotenciais

$$\mathbf{V}_{scr,l}^{PP}(r) = \boldsymbol{\varepsilon}_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR^{PP}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PP}(r)] \quad (\text{C.5})$$

# Referências Bibliográficas

- [1] Jonathan da Rocha Martins. Estudo de sistemas nanoestruturados com propriedades eletrônicas ajustáveis. Master's thesis, Universidade Federal do Piauí, 2011.
- [2] Jennifer Fogoça. Grafeno-uma revolução tecnológica. <http://brasilescola.uol.com.br/quimica/grafenouma-revolucao-tecnologica.htm>, acesso; 30/01/2017.
- [3] Alex W. Robertson, Barbara Montanari, Kuang He, Christopher S. Allen, Yimin A. Wu, Nicholas M. Harrison, Angus I. Kirkland, and Jamie H. Warner. Structural reconstruction of the graphene monovacancy. *ACS Nano*, 7(5):4495–4502, 2013. PMID: 23590499.
- [4] Gun-Do Lee, C. Z. Wang, Euijoon Yoon, Nong-Moon Hwang, Doh-Yeon Kim, and K. M. Ho. Diffusion, coalescence, and reconstruction of vacancy defects in graphene layers. *Phys. Rev. Lett.*, 95:205501, Nov 2005.
- [5] Chuanhong Jin, Fang Lin, Kazu Suenaga, and Sumio Iijima. Fabrication of a freestanding boron nitride single layer and its defect assignments. *Phys. Rev. Lett.*, 102:195505, May 2009.
- [6] Sérgio Azevedo, J R Kaschny, Caio M C de Castilho, and F de Brito Mota. A theoretical investigation of defects in a boron nitride monolayer. *Nanotechnology*, 18(49):495707, 2007.
- [7] K. Cherrey Vincent H. Crespi Marvin L. Cohen Steven G. Louie A. Zettl Nasreen G. Chopra, R. J. Luyken. Boron nitride nanotubes. *Science*, 269(5226):966, 1995.
- [8] Mateus Josué de Sousa Lima. Estudo teórico das propriedades de nitreto de boro hexagonal e grafeno: Resposta dielétrica, empilhamento e estrutura eletrônica. Master's thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
- [9] Carlos Augusto de Proença Rosa. *História da ciência : da Antiguidade ao Renascimento Científico*, chapter 3. funag, 2.ed edition, 2012.

- [10] Larissa Moreira Ferreira. Atomismo: um resgate histórico para o ensino de química. Master's thesis, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.
- [11] Jairo Luiz Medeiros Aquino Junior. Modelo atômico quântico: Uma alternativa para introdução no ensino médio. Master's thesis, Universidade Federal de Mato grosso, 2013.
- [12] Sharles Kittel. *Introdução à Física do Estado Sólido*, chapter 1. ISBN, 8 edition, 2004.
- [13] Nelson H. Morgon e Rogério Custódio. Teoria do funcional de densidade. *Química Nova*, 18(1), 1994.
- [14] Javier Junquera and José M. Soler. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14(0111138):2745–2779, 2002.
- [15] *User's Guide Siesta 3.2*, 2013. <http://www.uam.es/siesta>, acessado em 14/09/2016.
- [16] Jim Napolitano J.J Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*, chapter 5. Addison-Wesley Publishing Company, rev edition, 1994.
- [17] João M. B. Lopes dos Santos. O grafeno. *Revista de Ciência Elementar*, 2(2):6–11, Abr 2014.
- [18] Yimin A. Wu, Ye Fan, Susannah Speller, Graham L. Creeth, Jerzy T. Sadowski, Kuang He, Alex W. Robertson, Christopher S. Allen, and Jamie H. Warner. Large single crystals of graphene on melted copper using chemical vapor deposition. *ACS Nano*, 6(6):5010–5017, 2012. PMID: 22617012.
- [19] Nasser Hasan Bianca Marion. Grafeno: Inovação, aplicação e sua comercialização. *Interfaces Científicas-Exatas e Tecnológicas*, 2:29–40, 2016.
- [20] Liang-Xu Dong and Qiang Chen. Properties, synthesis, and characterization of graphene. *Frontiers of Materials Science in China*, 4(1):45–51, 2010.
- [21] Jose A. Garrido. Artificial retina: Physicists develop an interface to the optical nerve. <http://www.tum.de/en/about-tum/news/press-releases/short/article/31725/>; Acessado em 27/09/2016.
- [22] Jonathan da Rocha Martins and Hélio Chacham. Disorder and segregation in b-c-n graphene-type layers and nanotubes: Tuning the band gap. *ACS Nano*, 5(1):385–393, 2011. PMID: 21186786.

- [23] Sylvio Canuto José David M. Vianna, Adalberto Fazzio. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos-Simulação Computacional*, chapter 6. Livraria da Física, 1 edition, 2004.
- [24] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [25] Miguel A. L. Marques. O que é e para que serve a teoria do funcional da densidade. *Gazeta da Física*, 29(4):10–15, 2007.
- [26] Stephen T. Thornton e Jerry B. Marion. *Dinâmica Clássica de Partículas e Sistemas*, chapter 7. ISBN, 2 edition, 2011.
- [27] L. Landau E. Lifshitz. *Mecânica*, chapter 7. MNP, 2 edition, 1978.
- [28] Flavia Pirola Rosselli. Nova abordagem para o calculo da descontinuidade do potencial de troca e correlação de kohn sham e suas aplicações para sistemas atômicos e fragmentos de polímeros. Master's thesis, Universidade de São Paulo, 2006.
- [29] John P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 33:8822–8824, Jun 1986.
- [30] A K ; Morozov S V ; Jiang D ; Zhang Y ; Dubonos S V ; Grigorieva I V ; Firsov A A Novoselov, K S ; Geim. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:666–669, Oct 2004.
- [31] Maria de Fátima Dantas e Silva. Impregnação de metais em xisto retortado para uso como adsorventes. Master's thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.
- [32] Behnaz Gharekhanlou and Sina Khorasani. An overview of tight-binding method for two-dimensional carbon structure. In ISBN, editor, *Graphene: Properties, Synthesis and Applications*. Nova Science, 2011.
- [33] Richard M. Martin. *Eletronic Structure: Basica Theory Pratical Methods*, chapter 14. ISBN, 1 edition, 2004.
- [34] Florian Banhart, Jani Kotakoski, and Arkady V. Krasheninnikov. Structural defects in graphene. *ACS Nano*, 5(1):26–41, 2011. PMID: 21090760.
- [35] Jyoti Thakur, Manish K. Kashyap, Hardev S. Saini, and Ali H. Reshak. Half metallicity and magnetism in graphene containing monovacancies decorated with carbon/nitrogen adatom. *Journal of Alloys and Compounds*, 663:100 – 106, 2016.

- [36] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*, chapter 30. Harcourt College Publishers, 1976.
- [37] L. Vel; G. Demazeau; J. Etourneau. Cubic boron nitride: synthesis, physiochemical properties and applications. *Mater. Sci. And Eng B*, 1991.
- [38] H. Hofsäss, H. Feldermann, M. Sebastian, and C. Ronning. Thresholds for the phase formation of cubic boron nitride thin films. *Phys. Rev. B*, 55:13230–13233, May 1997.
- [39] I. Meric C. Lee L. Wang S. Sorgenfrei K. Watanabe T. Taniguchi P. Kim K. L. Shepard C. R. Dean, A. F. Young and J. Hone. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *NNANO*, 5:722–726, 2010.
- [40] Narjes Ansari, Fariba Nazari, and Francesc Illas. Line defects and induced doping effects in graphene, hexagonal boron nitride and hybrid bnc. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:21473–21485, 2014.
- [41] Mariana de Castro Prado. tilização de Ácidos fosfônicos para decoração e crescimento de nanoestruturas. Master’s thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.
- [42] Guus Slotman. Structure, stability and defects of single layer h-bn. Master’s thesis, Radboud University, 2012.
- [43] N. S. Eliseeva, A. A. Kuzubov, S. G. Ovchinnikov, M. V. Serzhantova, F. N. Tomilin, and A. S. Fedorov. Theoretical study of the magnetic properties of ordered vacancies in 2d hexagonal structures: Graphene, 2d-sic, and h-bn. *JETP Letters*, 95(11):555–559, 2012.
- [44] Angel Rubio, Jennifer L. Corkill, and Marvin L. Cohen. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. *Phys. Rev. B*, 49:5081–5084, Feb 1994.
- [45] Ying Xie, Haitao Yu, Hongxing Zhang, and Honggang Fu. Tuning the band gaps and work functions via topology and carbon concentration: a first-principles investigation of  $C_x(BN)_y$  compounds. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:4391–4397, 2012.
- [46] Rebeca Dourado Gonçalves. Propriedade estruturais e eletrônica de nanotubos e nanofitas de bcn: Um estudo por primeiro principios. Master’s thesis, Universidade Federal da paraiba, 2013.
- [47] Changwon Park Sohee Park and Gunn Kim. Interlayer coupling enhancement in graphene/hexagonal boron nitride heterostructures by intercalated defects or vacancies. *J. Chem. Phys.*, 140:134706, 2014.

- 
- [48] Charles Kittel. *Introdução à Física do Estado Sólido*, chapter 12. ISBN, 8 edition, 1997.
- [49] J.J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*, volume 1, chapter 5. Bookman, 2 edition, 2013.
- [50] N. Troullier and José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993–2006, Jan 1991.