



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ELIAS BRITO ALVES JUNIOR

**ESTUDO TEÓRICO DE NANOCONES E MONOCAMADAS
DOPADAS COM GÁLIO.**

TESE DE DOUTORADO

JOÃO PESSOA, PB

JULHO, 2017

ELIAS BRITO ALVES JUNIOR

**ESTUDO TEÓRICO DE NANOCONES E MONOCAMADAS
DOPADAS COM GÁLIO.**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal da Paraíba como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo

JOÃO PESSOA, PB

JULHO, 2017

Catálogo na Publicação
Setor de Catalogação e Classificação

A474e Alves Junior, Elias Brito.
Estudo teórico de nanocones e monocamadas dopadas com
gálio / Elias Brito Alves Junior. - João Pessoa, 2017.
101 f. : il. -

Orientador: Sérgio André Fontes Azevedo.
Tese (Doutorado) - UFPB/PPGF

1. Física. 2. Nanocones. 3. Átomos de Gálio. I. Título.

UFPB/BC

CDU – 53(043)

Ata da Sessão Pública da Defesa de Tese de
Doutorado do aluno **Elias Brito Alves Júnior**,
candidato ao Título de Doutor em Física na
Área de Concentração Física da Matéria
Condensada.

1 Aos vinte e oito dias do mês de julho do ano de dois mil e dezessete, às 10:00, no
2 Auditório da Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da
3 Universidade Federal da Paraíba, reuniram-se os membros da Banca Examinadora
4 constituída para examinar o candidato ao grau de Doutor em Física na área de Física da
5 Matéria Condensada, **Elias Brito Alves Júnior**. A comissão examinadora foi composta
6 pelos professores doutores: *Sérgio André Fontes Azevedo* (UFPB), orientador e
7 presidente da banca examinadora, *Thierry Marcelino Passerat de Silans* (UFPB),
8 *Fernando Jorge Sampaio Moraes* (UFPB), *Gerd Bruno Rocha* (DQ/UFPB) e *Jorge*
9 *Ricardo de Araújo Kaschny* (IFBA). Dando início aos trabalhos, o Prof. *Sérgio André*
10 *Fontes Azevedo* comunicou aos presentes a finalidade da reunião. A seguir, passou a
11 palavra ao candidato para que o mesmo fizesse, oralmente, a exposição do trabalho de
12 tese intitulado "*Estudo teórico de nanocones e monocamadas dopadas com gálio*".
13 Concluída a exposição, o candidato foi arguido pela Banca Examinadora, que emitiu o
14 seguinte parecer: "**aprovado**". Assim sendo, deve a Universidade Federal da Paraíba
15 expedir o respectivo diploma de Doutor em Física na forma da lei. E para constar, eu,
16 Danilo Wilson Lemos Menezes, redigi esta ata que vai assinada por mim e pelos
17 membros da Banca Examinadora. João Pessoa, Paraíba, 28 de julho de 2017.
18

Prof. Dr. *Sérgio André Fontes Azevedo*
Orientador - PPGF/UFPB

Sérgio Azevedo

Prof. Dr. *Thierry Marcelino Passerat de Silans*
PPGF/UFPB

Thierry

Prof. Dr. *Fernando Jorge Sampaio Moraes*
PPGF/UFPB

Fernando Moraes

Prof. Dr. *Gerd Bruno Rocha*
DQ/UFPB

Gerd Bruno de Rocha

Prof. Dr. *Jorge Ricardo de Araújo Kaschny*
IFBA

Lic. *Danilo Wilson Lemos Menezes*
Técnico em Assuntos Educacionais

CONFERE COM ORIGINAL

Em: 01/08/2017

PPGF:
Danilo Wilson Lemos Menezes

Técnico em Assuntos Educacionais

Mat. SIAPE 2647774

ELIAS BRITO ALVES JUNIOR

**ESTUDO TEÓRICO DE NANOCONES E MONOCAMADAS
DOPADOS COM GÁLIO.**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal da Paraíba como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Data de aprovação: ___ / ___ / _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio Moraes

Departamento de Física - UFPB

Prof. Dr. Jorge Ricardo de Araujo Kaschny

Coordenação de Engenharia Elétrica - IFBA

Prof. Dr. Thierry Marcelino P. de Silans

Departamento de Física - UFPB

Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha

Departamento de Química - UFPB

À minha amada esposa Rafaela Teixeira Alves.

Agradecimentos

Uma tese é uma passagem importante na vida pessoal e acadêmica. É o fim de um ciclo e um passo importante para um novo ciclo ao qual pessoas importantes contribuíram e vão continuar contribuindo no meu trajeto.

Inicialmente agradeço à minha família, meu alicerce, minha força. Meus pais e meu irmão amados para toda a vida.

A todos os outros componentes da minha família que sabem a importância que tiveram em todo o trajeto, desde o pré-vestibular até esse momento.

Agradeço à família de minha esposa, ao qual faço parte e foi fundamental em vários aspectos dessa jornada.

Agradeço aos amigos fora da academia, principalmente aos de João Pessoa, que me deram forças e conforto em vários momentos da vida longe de casa.

À minha amada esposa **Rafaela Teixeira**, sem o qual não chegaria até aqui com a disposição e pés-no-chão que preciso para dar cada passo com a seriedade e serenidade que é preciso para se viver. Além disso, o apoio mútuo e eternas conversas enriquecedoras me faz uma pessoa melhor a cada dia.

Devo agradecer ao meu orientador, o professor doutor **Sérgio Azevedo**, ao qual se tornou um grande amigo e inspiração para cada passo dado seguinte, bem como um modelo de como deve ser um orientador.

Aos amigos de sempre **Julio Eloisio, Marcio Moura, Alexandre Carvalho** e todos da "Área 51" pelos eternos diálogos sobre todas as coisas.

Aos colegas de grupo **Aliliane, Lazaro, os Thiagos, Leonardo** pela troca de conhecimento.

A todos do Departamento de Física da UFPB por me engrandecer como estudante e pesquisador.

Finalmente, agradeço o apoio financeiro dado pela **CAPES** e pelo INCT-Nanomateriais de Carbono.

Resumo

Os recentes avanços na tecnologia, em particular, a nanotecnologia levaram à novas investigações no meio científico e contribuem para novas descobertas sobre a natureza.

No presente trabalho, apresentamos algumas investigações que são consequência desses avanços.

Inicialmente nós investigamos o comportamento entre dois nanocones que interagem entre si sobrepostos. Primeiramente nós estudamos nanocones de carbono, que são derivados do fulereno e usados como tampas de nanotubos, mas com diversas aplicações quando sintetizados individualmente. O capítulo sobre os nanocones de carbono é composto pela investigação da estabilidade energética entre dois nanocones com desclinações iguais e uma composição entre dois nanocones de desclinações diferentes com o objetivo de encontrar a distância ideal entre esses cones sobrepostos. Além disso, rotacionamos o cone superior em ângulos específicos, que geram o padrão de Moiré para entendermos a influência da rotação sobre os estados eletrônicos. Foi identificado que as configurações rotacionadas são mais estáveis que as que não apresentam rotação. Isso ocorre devido à semelhança dos cones rotacionados à configuração Bernal do grafite, o que leva a uma maior estabilidade.

No capítulo sobre os nanocones híbridos, calculamos as mesmas propriedades para os nanocones de carbono, porém, com as características específicas dos nanocones que envolvem átomos de boro, nitrogênio e carbono, o que dá um caráter de isolante aos cones. Todas configurações apresentam diferentes átomos na linha de defeito dos cones e esse fator é responsável por alterar sua energia de formação, de interação e seus estados eletrônicos, principalmente na região do gap. Os nanocones de paredes duplas com defeitos formados totalmente por átomos de boro ou nitrogênio são mais estáveis quando estas linhas estão mais afastadas, ou seja, quando há rotação. De forma contrária, para os que possuem em sua linha de defeito carbono e nitrogênio e uma composição entre boro e nitrogênio possuem maior estabilidade aos sem rotação, o que garante uma maior interação entre esses átomos.

O capítulo seguinte aborda os efeitos da dopagem de átomos de gálio em monocamadas de grafeno. Nós dopamos com diferentes concentrações e vimos que em relação a estabilidade, há uma diferença entre a dopagem com números ímpares e pares de átomos de gálio. A presença de diferentes números de gálio em cada sub-rede do grafeno distorce de forma diferente a super-

célula, o que afeta diretamente as propriedades eletrônicas. A dopagem com números ímpares mantém o caráter metálico, com estados cruzando o nível de Fermi, enquanto que a dopagem com números pares causa a abertura do gap, dando o caráter de semiconductor. Para as propriedades ópticas calculadas, a dopagem com átomos de gálio reduz a absorção e condutividade nas regiões infravermelho e ultravioleta, o que garante uma forma de controle dessas propriedades com poucos átomos.

Por fim, dopamos com átomos de gálio uma monocamada de nitreto de boro. Por meio do algoritmo de recozimento simulado, a cada substituição de átomos de gálio, ligações monoatômicas B-B e N-N surgiram e essas ligações afetam diretamente as propriedades das monocamadas. As distorções causadas pela dopagem afetam principalmente quando substituímos os átomos de nitrogênio e os pares B-N por átomos de gálio, já que para números maiores que 1 átomo, houve dissociação do gálio da monocamada. Quando a substituição ocorreu com átomos de boro, foi possível aumentarmos linearmente a dopagem com átomos de gálio. As propriedades eletrônicas foram afetadas com a redução do gap devido ao surgimento de estados nesta região devido a essas ligações monoatômicas. Para as propriedades ópticas, estados surgiram na região do visível, o que mostra a influência dessas ligações refeitas devido ao algoritmo de recozimento simulado.

Palavras-chave: NANOCONES, DFT, GRAFENO, H-BN, ALGORITMO DE RECOZIMENTO SIMULADO, MOIRÉ, DEFEITOS, DOPAGEM.

Abstract

The recent advances in technology, in particular the nanotechnology, lead to the new investigations in the scientific environment and contribute to new ways to investigate the nature.

In the present work, we show some investigations that are consequences of these advances.

First of all, we investigate the behavior between two nanocones that have interactions. Initially we study the carbon nanocones, that derived from fullerene and used as nanotube caps, but with many applications when synthesized individually. The chapter about carbon nanocones is composed by investigation of the energetic stability between two nanocones with same disclination angle and a composition of two nanocones with different disclinations with the goal to find the ideal distance between these cones overlapping. Beyond that, we rotated the upper cone with specific angles, that generate the Moire pattern to investigate the influence of rotation over the electronic states. It was identified that the rotated configurations rather most stable than not rotated. This occurs because these cones are similar to the Bernal stacked graphite.

In the chapter about the hybrid nanocones, we calculated the same properties from carbon nanocones, however, with the specific features of the nanocones that involve the boron, nitrogen and carbon atoms, what gives the insulating character to the cones. All configurations showed different atoms on the defect line and this factor is responsible to change the formation energy, interaction energy and the electronic states, mainly on the gap region. The double-walled nanocones with only nitrogen or boron atoms on the defect line as most stable when we rotated the upper cone. This is due to the greater distance between the atoms located on the defect line. Otherwise, the configurations with carbon and the composition between boron and nitrogen has most stability without rotation, and this guarantees more interaction between these atoms.

The following chapter approaches the effects of doping with gallium atoms in graphene monolayers. We use different concentrations and the stability showed a different behavior when odd numbers or even numbers of gallium atoms were putted in the structure. The presence of different numbers of gallium atoms in each sub-lattice of graphene deforms the different way the supercell. This affects directly the electronic properties. The odd numbers of gallium atoms keep the metallic character, with states crossing the Fermi Level, while the even numbers of doping open the gap, leading to the semiconductor behavior. To the calculated optical properties, the doping with gal-

lithium atoms reduces the optical absorption and conductivity on the infrared and ultraviolet region, what guarantee the control with a few atoms.

Finally, we doped a monolayer of h-BN with gallium atoms. Through the simulated annealing algorithm, each process with different gallium atoms, monatomic bonds like B-B and N-N arises and this bonds affects directly the properties. The distortions suffered with the dopping affects mainly the substitution the nitrogen and the B-N pair to the gallium atoms, that leads the dissociation of the monolayer. When we substitute the gallium to the boron, we growing linearly the numbers of the Ga. The electronic properties was affected with reduction of the gap due the states that arise on this region due the monatomic bonds. For the optical properties, states on the visible region arises, what shows the influence of this bonds due the simulated annealing algorithm.

Keywords: NANOCONES, DFT, GRAPHENE, SIMULATED ANNEALING ALGORITHM, MOIRE, DEFECTS, DOPPING.

Sumário

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	v
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xiii
INTRODUÇÃO	1
0.1 O carbono	2
0.2 O Grafeno	3
0.3 O nitreto de boro	8
0.4 Nanocones	12
1 Metodologia	17
1.1 Teoria do Funcional da Densidade	17
1.1.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	18
1.1.2 Ciclo de Kohn-Sham	21
1.1.3 Aproximações da teoria do funcional da densidade	23
1.1.4 Pseudopotenciais	24
1.2 O SIESTA	26
1.3 Algoritmo de recozimento simulado	27
2 Nanocones de Paredes Duplas	29
2.1 Motivação	29
2.2 Detalhes dos Cálculos	30
2.3 Resultados e Discussões	31
2.3.1 Propriedades Estruturais	31
2.3.2 Propriedades Eletrônicas	38

3	Nanocones híbridos do tipo $B_xC_yN_z$	44
3.1	Motivação	44
3.2	Detalhes dos Cálculos	45
3.3	Resultados e Discussões	46
3.3.1	Propriedades Estruturais	46
3.3.2	Propriedades Eletrônicas	50
4	Grafeno dopado com átomos de gálio	56
4.1	Motivação	56
4.2	Detalhe dos cálculos	57
4.3	Resultados e Discussões	57
4.3.1	Estabilidade Estrutural	57
4.3.2	Propriedades Eletrônicas	59
4.3.3	Propriedades Ópticas	61
5	Monocamada de nitreto de boro dopada com átomos de gálio	63
5.1	Motivação	63
5.2	Detalhes dos Cálculos	65
5.3	Resultados e Discussões	67
5.3.1	Propriedades Estruturais	67
5.3.2	Propriedades Eletrônicas	69
5.3.3	Propriedades Ópticas	71
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	74
	Referências Bibliográficas	76

Lista de Figuras

1	Representação dos orbitais sp^3 do carbono na estrutura do diamante.	3
2	Representação dos orbitais sp^2 e p_z do carbono na estrutura do grafite.	3
3	Estruturas moleculares dos fullerenos C_{60} e C_{70}	4
4	Em (a), temos uma imagem TEM de um nanotubo de carbono sobre um substrato de silício. Em (b), temos o modelo teórico de um nanotubo de carbono.	4
5	Em (a), temos a indicação da célula unitária do grafeno. Em (b), temos a estrutura do grafite que consiste em uma superposição de folhas de grafeno separadas por uma distância de 3,35 Å.	5
6	O grafite e outros alótropos do carbono. Em (a) temos o uma folha de grafeno. (b) o fulereno. Em (c) o nanotubo e em (d) um empilhamento de várias folhas que formam o grafite.	6
7	Em (a), temos a célula unitária da folha de grafeno no espaço real. Em (b), temos a célula unitária do grafeno no espaço recíproco. Na primeira zona de Brillouin os pontos de alta simetria estão marcados: Γ , M e K	8
8	Visão 3D das curvas de dispersão para o grafeno (esquerda) via <i>tight-binding</i> . A parte positiva do eixo z (superior do gráfico) representa a banda de condução (π^*), enquanto que a negativa representa a banda de valência (π). A direita, é mostrada uma imagem ampliada das bandas de energia para os pontos de Dirac (K e K').	8
9	Ilustração de quatro estruturas cristalinas do nitreto de boro: h-BN, r-BN, c-BN e w-BN.	11
10	Em (a), temos a similaridade estrutural entre o grafite e o BN hexagonal. Em (b) e (c), temos imagens HRTEM de uma folha única de BN. O círculo verde é composto por três átomos de nitrogênio (os pontos mais brilhantes) e três átomos de boro (os pontos mais escuros). Extraído de [28].	12
11	Ilustração das formas possíveis de encontrarmos os nanocones ligados à outras estruturas.	13
12	Imagens lateral e do topo de nanocones sintetizados e arranjados como uma malha de cones.	13
13	Ilustração do processo Volterra, o cortar e colar.	14

14	Apresentação de diversas formas teóricas de se formar os nanocones e seus respectivos ângulos de desclinação.	14
15	Consequência dos processos de Volterra para retirada de um setor ou inserção de um setor, como visto em Mazonni et al.	15
16	Ilustração das diferentes possibilidades de construção de nanocones com um mesmo ângulo de desclinação, sendo sequencial ou arternado.	16
1.1	Ilustração básica do esquema de Kohn-Sham.	23
2.1	Ilustração da vista lateral e do topo dos DWCNCs. (a) O DWCNC $60^{\circ}60^{\circ}$, (b)-(e) mostram as estruturas com o padrão de Moiré para os ângulos $\theta = 0^{\circ}, 9^{\circ}, 18^{\circ}, 36^{\circ}$ dos cones duplos, respectivamente.	31
2.2	Esquema ilustrativo da vista lateral e do topo dos DWCNCs. (a) O DWCNCs $120^{\circ}120^{\circ}$. (b)-(e) As estruturas que mostram o padrão de Moiré para os ângulos $\theta = 0^{\circ}, 11.25^{\circ}, 22.5^{\circ}$ e 45° , respectivamente. (f) e (g) mostram a configuração $120^{\circ}60^{\circ}$. As esferas cinzas e pretas mostram os átomos de carbono e hidrogênio, respectivamente.	32
2.3	Energia de interação plotada como função da distância entre os ápices do nanocones de paredes duplas. (a) $60^{\circ}60^{\circ}$ para $\theta = 0$ e 36° (b) $120^{\circ}120^{\circ}$ para $\theta = 0$ e 45° e (c) $120^{\circ}60^{\circ}$	35
2.4	Densidade de estados para os nanocones de paredes simples em função da distância entre os ápices. (a), (b) 60° e 120° , respectivamente. Em (c) temos a densidade de estados para o nanocone de paredes duplas $120^{\circ}60^{\circ}$. A linha vertical tracejada indica o nível de Fermi	38
2.5	Em (a) e (b) temos a densidade de estados para os SWCNCs com desclinação de 60° e 120° . Em (c) é mostrada a densidade de estados do DWCNCs de $120^{\circ}60^{\circ}$ como função da distância entre os ápices. A linha vertical tracejada indica o nível de Fermi.. . . .	39
2.6	Em (a), (d) e (g), nós temos a visão lateral dos DWCNCs $60^{\circ}60^{\circ}$, $120^{\circ}120^{\circ}$ e $120^{\circ}60^{\circ}$ respectivamente para $\theta = 0^{\circ}$. Em todos os casos a distância entre os ápices (h) é igual à 7.0\AA , que foi utilizada essa distância apenas para melhor visualização, não sendo realizado nenhum cálculo para essas distâncias. Em (b), (e) e (h) nós temos a visão lateral da densidade de carga eletrônica associada aos estados na região do gap e em (c), (f) e (i) nós temos a visão lateral da densidade de carga eletrônica.. . . .	40

2.7	Em (a) temos a densidade de estados dos DWCNCs de $60^{\circ}60^{\circ}$ para $\theta = 0^{\circ}, 9^{\circ}, 18^{\circ}$ e 36° . Em (b) os DWCNCs $120^{\circ}120^{\circ}$ para $\theta = 0^{\circ}, 11.25^{\circ}, 22.5^{\circ}$ e 45°	41
2.8	A visão superior da densidade eletrônica de carga associada à região do gap para os DWCNCs. Em (a), (b) e (c) temos $60^{\circ}60^{\circ}$ para $\theta = 9^{\circ}, 18^{\circ}$ e 36° e em (d), (e) e (f) temos $120^{\circ}120^{\circ}$ para $\theta = 11.25^{\circ}, 22.5^{\circ}$ e 45°	42
3.1	Estruturas calculadas neste trabalho. As linhas de defeito B-B, C-N e N-N pode ser vistas em (a), (b) e (c), respectivamente. (d), (e), (f) e (g) mostram uma visão lateral dos DWBNNCs estudados. As rotações analisadas também são mostradas na figura	46
3.2	(a) Relação entre diâmetros e alturas dos DWBNNCs. (b) Relação entre as energias de formação e distância entre os ápices.	47
3.3	Relação entre energia de interação e distâncias entre os ápices dos nanocones. Em todos os casos temos as estruturas rotacionadas ($\theta = 36^{\circ}$) e sem rotação. A distância mais estável dentre todos os casos está próxima de 4.2 \AA	49
3.4	Densidade de estados para os SWBNNCs estudados. (a) e (c) são semicondutores enquanto que (b) é metálico.	50
3.5	Densidade de estados dos DWBNNCs com rotação de ângulo 0° . (a) mostra $DWBNNC_{BB}$. (b) $DWBNNC_{NN}$. (c) $DWBNNC_{NNBB}$ e (d) $DWBNNC_{CN}$ com o aumento da distância entre os cones.	51
3.6	Densidade de estados dos DWBNNCs com rotação de ângulo 36° . (a) mostra $DWBNNC_{BB}$. (b) $DWBNNC_{NN}$. (c) $DWBNNC_{NNBB}$ e (d) $DWBNNC_{CN}$ com o aumento da distância entre os cones.	51
3.7	Variação do gap em função da distância entre os ápices. (a) e (b) mostram o mesmo comportamento, onde o gap aumenta com o aumento da distância. (c) $DWBNNC_{NNBB}$ há uma diminuição do gap com o aumento da distância e (d) $DWBNNC_{CN}$ consideramos o gap efetivo como nulo.	52
3.8	Densidade de estados dos DWBNNCs com diferentes ângulos de rotação. (a) $DWBNNC_{BB}$. (b) $DWBNNC_{NN}$. (c) $DWBNNC_{NNBB}$ e (d) $DWBNNC_{CN}$	54
3.9	Densidade de estados localizada de (a) $SWBNNC_{BB}$, (b) $SWBNNC_{CN}$ e (c) $SWBNNC_{NN}$. (d), (e) e (f) mostram o valor líquido da densidade de carga de spin das mesmas estruturas.	54
4.1	Todas as configurações estudadas. Em (a) temos o grafeno puro. Todas as outras configurações foram dopadas com átomos de gálio em diferentes concentrações. (b) 0.62%, (c) 1.25%, (d) 1.87%, (e) 2.50%, (f) 3.12% e (g) 3.75%	58

- 4.2 Densidade de estados e estrutura de bandas das configurações estudadas que mostram a diferença entre a dopagem com números pares e ímpares de átomos de gálio. A linha tracejada indica o nível de Fermi 60
- 4.3 Propriedades ópticas para o grafeno e as configurações dopadas. (a) mostra a absorvância da luz nas regiões do infravermelho e ultravioleta. (b) mostra a redução na região do ultravioleta. 61
- 5.1 As configurações estudadas. Em (a) temos a monocamada de h-BN pura. Todas as outras configurações foram dopadas com átomos de gálio em diferentes posições e concentrações. (b) 0,62% - N, (c) 1,25% - B-N, (d)0,62% - B , (e)1,25% - B , (f) 1,87% - B and (g) 2,50% - B. 66
- 5.2 Ligações monoatômicas formadas durante os cálculos com o algoritmo de reconhecimento simulado. Em (a) temos B-B-B, N-N, Ga-Ga. Em (b) N-N-N. 67
- 5.3 Estrutura de bandas e densidade de estados para as configurações estudadas mostrando a diferença de comportamento entre as substituições por boro e por nitrogênio. A energia de referência é dada pelo nível de Fermi (linha tracejada). 69
- 5.4 Densidade eletrônica dos estados presentes na região do gap das estruturas calculadas. 72
- 5.5 Propriedades ópticas para o h-BN e as configurações dopadas com átomos de gálio. (a) Mostra o índice de refração com uma larga região de dispersão anômala. (b) A absorção óptica com picos na região do visível. (c) A condutividade mais concentrada na região do ultravioleta. 73

Lista de Tabelas

- 4.1 O valor médio dos comprimentos das ligações Ga-Ga, os primeiros vizinhos Ga-C e segundos vizinhos C-C medidos em angstroms. 59
- 5.1 O valor médio das ligações Ga-Ga, Ga-N e Ga-B para todas as configurações medidas em angstroms. 68

INTRODUÇÃO

A Física da Matéria Condensada, que anteriormente era apenas Física do Estado Sólido, adquiriu maiores proporções em relação ao seu desenvolvimento científico e tecnológico a partir de avanços tanto em métodos teóricos, experimentais e técnicas computacionais. Uma referência comum à inspiração dos cientistas dessa área deve-se a Richard Feynman [1], onde, em sua famosa palestra de 1959 sugere a possibilidade de manuseio de átomos individualmente, causando inquietação por grande parte dos cientistas da época, já que só em pensar a possibilidade de manusearmos os átomos do jeito que quisermos e construirmos moléculas e objetos nessa ordem de grandeza, seria algo impossível de se alcançar naquele momento, exceto para materiais orgânicos sintéticos, que fazem isso com maestria.

Após isso, Eric Drexler[2], em 1981, torna popular o termo nanotecnologia e escreve sobre a possibilidade de máquinas de tamanho nanométrico manipular átomos, algo como uma engenharia molecular. Em 1985, Kroto e Smalley[3] descobriram que o carbono frio formava moléculas na forma de uma cadeia de carbonos, os fulerenos. Em 2016 o Prêmio Nobel de química [4] agraciou Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart e Bernard L. Feringa com seu prêmio devido ao desenvolvimento e síntese de nanomáquinas.

Em 1991, Sumio Iijima[5] conseguiu sintetizar materiais cilíndricos de carbono na forma de vários tubos concêntricos, chamados nanotubos de paredes múltiplas, dois anos mais tarde, sintetiza os nanotubos de parede simples, formado por uma única camada, pensada como uma folha de grafeno enrolada.

Com o surgimento dos nanotubos de carbono, uma nova classe de pesquisas surgiu, onde esses tubos, juntamente com os fulerenos, abriram espaço para a descoberta de novas propriedades em ciência dos materiais[6], sejam elas físicas ou químicas. Tais propriedades são de extrema importância hoje na ciência e tecnologia, pois aplicam-se em gases ultrafrios[7], métodos de ressonância nuclear[8], heterojunções[9], coberturas antirefletoras[10] e na própria Física, Química e Biologia. Atualmente novos tipos de estruturas são estudadas a partir de nanomateriais curvos[11].

Além do carbono, outras nanoestruturas com diferentes átomos foram geradas e estudadas. Átomos foram sendo incorporados através de diversos métodos de dopagem, que é a substituição de átomos por outros em uma estrutura, e foram descobertas propriedades desses novos materiais, onde as possibilidades são infinitas. Entre eles estão os compostos do tipo $B_xC_yN_z$, que são

obtidos pela dopagem de estruturas de carbono em meios ricos em boro ou nitrogênio.

Estes compostos surgiram após estudos sobre nanoestruturas de carbono[12, 13, 14], que possuem características condutoras e nitreto de boro(BN), que tem caráter isolante, percebeu-se que era possível a obtenção de propriedades intermediárias, como redução do gap de energia e surgimento de estados sobre o nível de Fermi. Como o estudo é feito sobre nanocônes, então é necessário conhecermos um pouco sobre o carbono, o nitreto de boro, suas ligações químicas e características geométricas.

No presente capítulo iremos discutir a natureza dos elementos químicos envolvidos nos trabalhos apresentados nos capítulos seguintes, bem como uma breve discussão da estrutura das formas alotrópicas do carbono como o grafeno e o nanocône, bem como os mesmos materiais construídos com elementos que possuem características semelhantes, como o nitreto de boro.

0.1 O carbono

O carbono é um elemento químico que existe em grande quantidade nos seres vivos e é extraordinário devido à sua versatilidade em formar compostos totalmente diferentes. Este elemento tão abundante, faz parte da família IVA da tabela periódica, tem número atômico $Z = 6$, massa atômica 12u e sua distribuição eletrônica no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$. Os elétrons que estão no orbital $1s^2$ são chamados de “elétrons do caroço” e os 4 elétrons dos orbitais $2s^2 2p^2$ são os elétrons de valência [15]. Suas formas alotrópicas, dentre elas os fullerenos e os nanotubos de carbono, incluem, surpreendentemente, uma das substâncias mais frágeis e baratas (o grafite) e uma das mais duras e raras (o diamante). Assim, o que explica tamanha inconstância do átomo de carbono são as hibridizações sp , sp^2 e sp^3 que este átomo faz. Uma descrição mais detalhada sobre tais hibridizações do átomo de carbono é dada na referência [16].

A hibridização sp^3 proporciona uma explicação para as ligações nas moléculas tetraédricas [16]. No diamante, cada átomo de carbono está ligado covalentemente à outros quatro, localizados nos vértices de um tetraedro regular. Assim, podemos atribuir a cada átomo de carbono uma hibridização sp^3 (ver Figura 1). O comprimento da ligação C-C é de 1.54 Å. O diamante, por sua vez, é um isolante elétrico e térmico, transparente e duro. Por esta última característica é utilizado para cortar blocos de granito. Sua densidade é igual a 3.51 g/cm^3 .

No grafite [17], os átomos de carbono estão arranjados em camadas hexagonais denominadas de grafeno. Nesse caso, cada átomo de carbono encontra-se sp^2 hibridizado, constituindo três ligações tipo σ no plano e, com os orbitais p_z , formam ligações tipo π com os elétrons distribuídos na superfície do grafeno (ver figura 2). O grafite, presente na ponta do lápis, é a forma mais estável do carbono, constitui um sólido macio e cinza, é um bom condutor de calor e eletricidade e possui

densidade igual á 2.25 g/cm^3 .

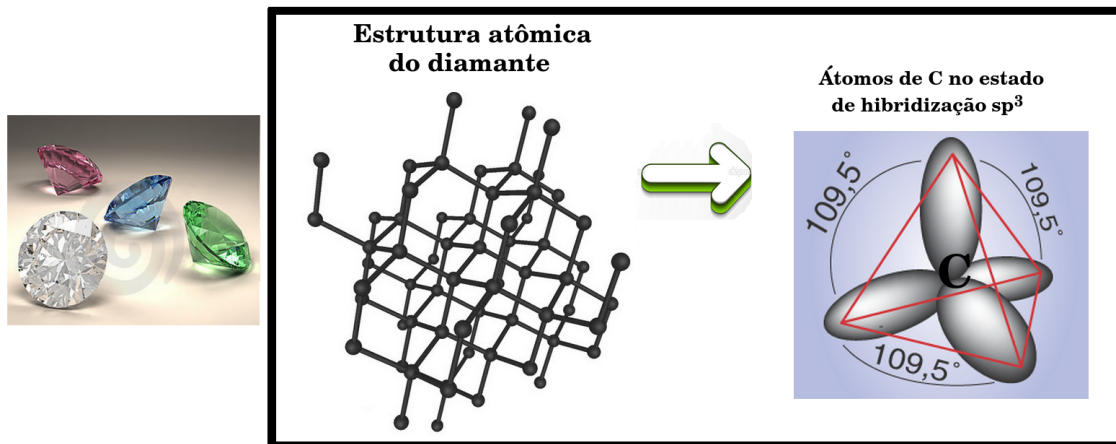


Figura 1 Representação dos orbitais sp^3 do carbono na estrutura do diamante.

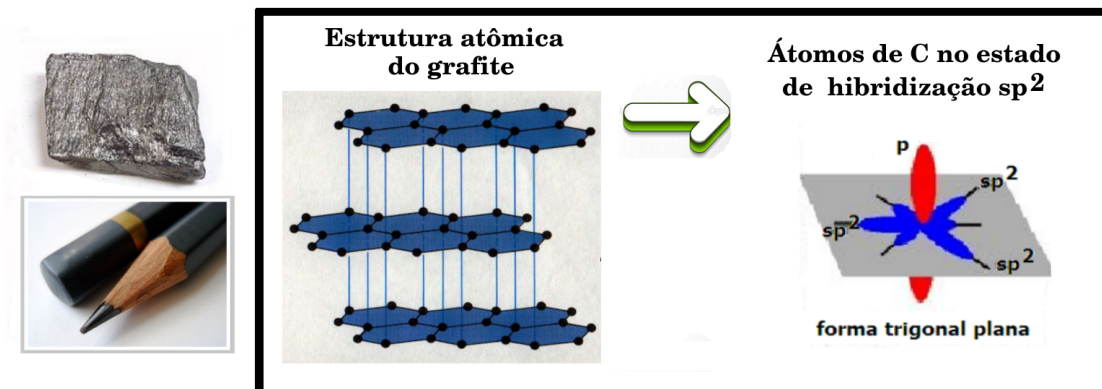


Figura 2 Representação dos orbitais sp^2 e p_z do carbono na estrutura do grafite.

0.2 O Grafeno

O grafite é o dos alótropos do carbono mais abundantes e é um material constituídos por camadas em um arranjo hexagonal de átomos de carbono empilhados na forma AB com a ajuda de uma fraca interação entre as paredes[18] como podemos ver na figura 5 e cada camada bidimensional é chamada de grafeno. Andre Geim e Konstantin Novoselov [19], receberam o prêmio Nobel de Física em 2010 por experimentos inovadores com grafeno. O procedimento utilizado pelos pesquisadores para obtenção do grafeno foi a esfoliação mecânica do grafite, o que foi possível devido

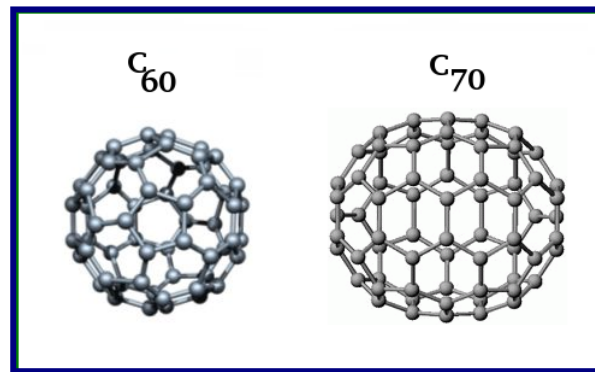


Figura 3 Estruturas moleculares dos fullerenos C_{60} e C_{70} .

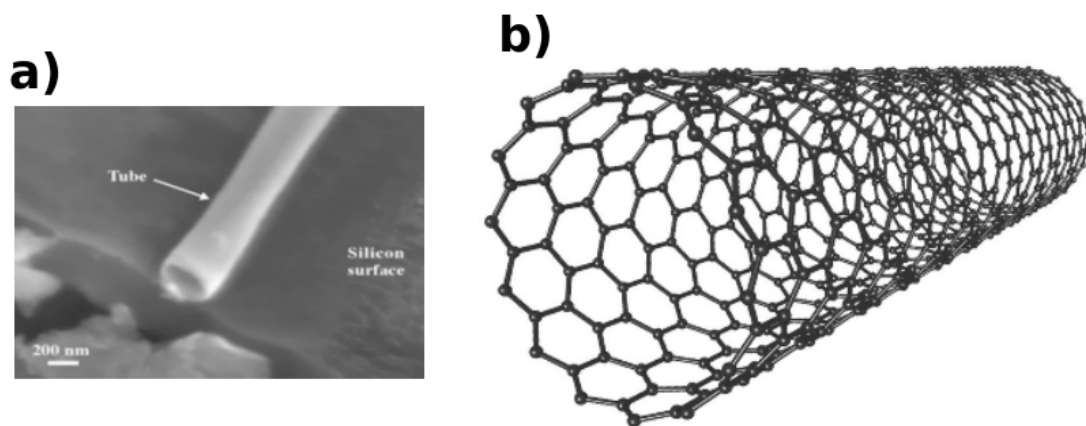


Figura 4 Em (a), temos uma imagem TEM de um nanotubo de carbono sobre um substrato de silício. Em (b), temos o modelo teórico de um nanotubo de carbono.

a interação de van der Waals, relativamente fraca, entre as camadas. O grafeno é um dos poucos materiais que são estáveis em duas dimensões e é um dos tópicos mais quentes da física atual devido às suas características insólitas, como a reduzida espessura, de apenas um átomo de carbono, e a condução de eletricidade. Uma ampla variedade de aplicações práticas é possível com a exploração das propriedades do grafeno, como por exemplo, a criação de novos materiais e a produção de *chips* inovadores. Os cientistas estimam que os *chips* de grafeno serão muito mais eficientes do que os de silício em diversas propriedades, viabilizando o desenvolvimento de computadores cada vez mais eficazes.

O grafeno corresponde a uma camada isolada do grafite conforme a Figura 6 (a). Cada átomo de carbono faz duas ligações simples e uma ligação dupla com seus três vizinhos, constituindo assim, três ligações tipo σ , no plano, e uma ligação tipo π , perpendicular ao plano. Os planos adjacentes encontram-se deslocados de forma que um átomo do primeiro plano encontra-se no centro do hexágono do segundo plano. A distância mínima entre dois átomos na folha de grafeno

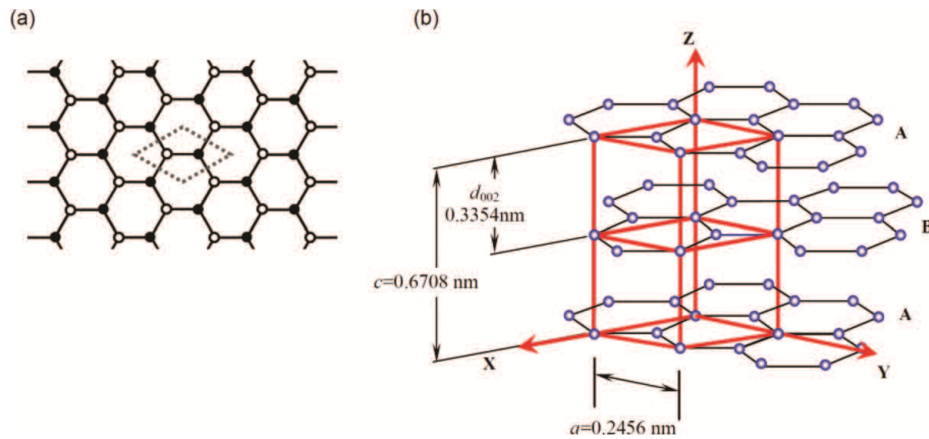


Figura 5 Em (a), temos a indicação da célula unitária do grafeno. Em (b), temos a estrutura do grafite que consiste em uma superposição de folhas de grafeno separadas por uma distância de $3,35 \text{ \AA}$

é de $1,42 \text{ \AA}$, enquanto a distância entre dois planos adjacentes no grafite é de $3,35 \text{ \AA}$ e esses planos interagem através das forças de van der Waals, que são muito fracas, o que explica o fato dessas camadas deslizarem umas sobre as outras quando uma força externa de cisalhamento é aplicada.

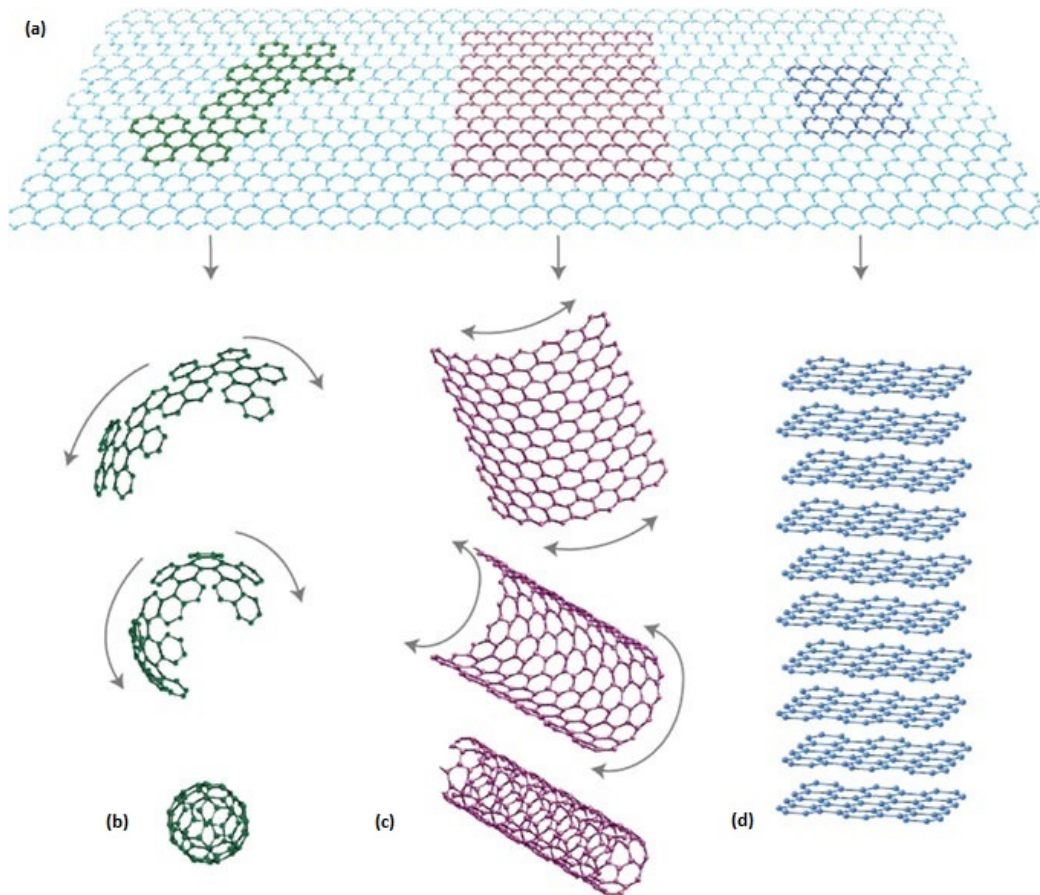


Figura 6 O grafite e outros alótropos do carbono. Em (a) temos o uma folha de grafeno. (b) o fulereno. Em (c) o nanotubo e em (d) um empilhamento de várias folhas que formam o grafite.

A estrutura do grafeno pode ser descrita como uma rede triangular com dois átomos por célula unitária (um átomo de carbono no sítio A e outro no sítio B, conforme a representação na Figura 7 (a)). Os vetores primitivos do espaço real, \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , são escritos em coordenadas cartesianas como:

$$\mathbf{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad (0.1)$$

$$\mathbf{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right). \quad (0.2)$$

Onde $a \approx 1.42 \text{ \AA}$ é a distância entre átomos de carbono vizinhos e $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 2.46 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede da folha do grafeno. Sua respectiva zona de Brillouin é definida, então, pelos vetores da rede recíproca \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , os quais são dados por:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, 1 \right). \quad (0.3)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, -1 \right), \quad (0.4)$$

Onde $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = 4\pi/3a$ é o parâmetro de rede da folha de grafeno no espaço recíproco. A primeira zona de Brillouin (BZ), está representada na Figura 7 (b), e possui diversos pontos especiais importantes, relacionados a certas simetrias intrínsecas do sistema. Os pontos K e K' da zona de Brillouin do grafeno são chamados de “pontos de Dirac”.

Para termos uma ideia geral sobre a estrutura de bandas do grafeno, vamos discutir os resultados obtidos a partir do método *tight-binding*, pois este apresenta uma boa aproximação para a predição das demais propriedades.

A relação de dispersão do grafeno, obtida a partir do método *tight-binding*, é dada por

$$E(k)^\pm = \pm\gamma \sqrt{1 + 4 \cos(k_x \frac{a\sqrt{3}}{2}) \cos(k_y \frac{a}{2}) + 4 \cos^2(k_y \frac{a}{2})} \quad (0.5)$$

Na qual γ e a são constantes e k_x e k_y são os pontos da rede recíproca. A Figura 8 mostra um plot 3D da equação 0.5. A parte positiva do eixo z representa a banda de condução (π^*), enquanto que a negativa representa a banda de valência (π). Note que a energia de Fermi está posicionada no topo da banda de valência e no fundo da banda de condução.

Podemos fazer uma expansão da Equação 0.5, para energias próximas ao nível de Fermi e vetores de onda próximos aos pontos K e K', o que nos leva á:

$$E(k)^\pm = \pm\hbar v_f |\vec{k}| = \pm\hbar v_f k \quad (0.6)$$

em que $v_f = 3\gamma a/2 \approx 106m/s$, é a velocidade de Fermi. A equação 0.6 para os elétrons no grafeno se assemelha á relação de dispersão linear, obtida resolvendo a equação de Dirac para o Hamiltoniano que descreve partículas relativísticas de spin 1/2 sem massa (os chamados Fermions de Dirac sem massa). É essa semelhança que justifica a afirmativa de que os elétrons no grafeno tem um comportamento relativístico. Uma descrição mais detalhada sobre tais pontos é dada na referência [20].

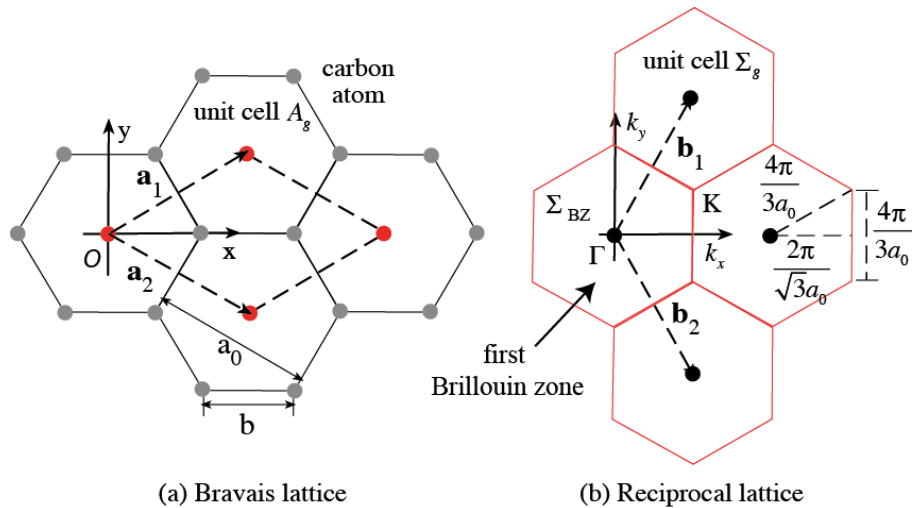


Figura 7 Em (a), temos a célula unitária da folha de grafeno no espaço real. Em (b), temos a célula unitária do grafeno no espaço recíproco. Na primeira zona de Brillouin os pontos de alta simetria estão marcados: Γ , M e K

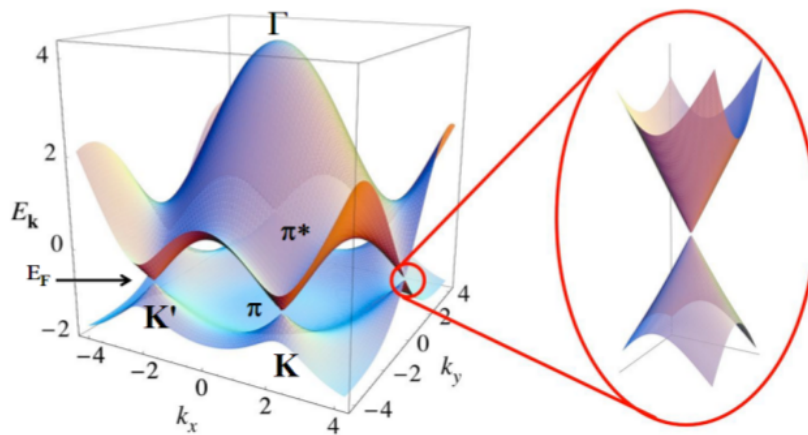


Figura 8 Visão 3D das curvas de dispersão para o grafeno (esquerda) via *tight-binding*. A parte positiva do eixo z (superior do gráfico) representa a banda de condução (π^*), enquanto que a negativa representa a banda de valência (π). A direita, é mostrada uma imagem ampliada das bandas de energia para os pontos de Dirac (K e K').

0.3 O nitreto de boro

O grupo IIIA da tabela periódica é formada por elementos com algumas propriedades semelhantes e outras diferentes entre si. Os elementos do grupo possuem configuração eletrônica ns^2np^1 . Fazendo um comparativo entre o boro e o gálio, o boro possui número de oxidação +3, entretanto, o gálio, por ser mais pesado, é mais propenso a reter os elétrons do orbital s e o número de oxida-

ção é +1, o que passa a ser tendência para os elementos mais pesados do grupo. O boro é muitas vezes chamado de ametal, metalóide e o gálio é um metal prateado mais denso e com pontos de fusão (30° C) e ebulição (2403° C) menores que os valores encontrados para o boro (2300° C) e (3931° C) para a fusão e ebulição, respectivamente.

O gálio não é encontrado na natureza, mas é obtido facilmente por meio de fundição de outros minerais contendo o gálio. É utilizado em algumas aplicações médicas, como fármacos e radiofármacos. Ele se funde ao arsênio para formar um dos semicondutores mais estudados em toda a ciência dos materiais, o arseneto de gálio GaAs, onde, em quantidade de pesquisas só está atrás dos estudos de materiais de silício. O gálio é um elemento importante e muito conhecido, e suas características são importantes alteração das propriedades de materiais semicondutores como o grafeno e isolantes como o nitreto de boro.

O boro possui número atômico $Z=5$ e distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^1$. O boro elementar existe em várias formas alotrópicas, nas quais os átomos procuram encontrar maneiras de compartilhar oito elétrons, mesmo sendo muito pequenos e tendo apenas três elétrons para compartilhar. Quando fibras de boro são incorporadas a plásticos, por exemplo, o resultado é um material muito resistente, mais duro que o aço e mais leve que o alumínio, sendo utilizado em aeronaves e mísseis.

O nitrogênio possui distribuição $1s^2 2s^2 2p^3$ e é da família VA, onde possui enorme abundância na atmosfera terrestre. Ele é quase tão inerte quanto um gás nobre, pois sua energia de ligação é muito alta. Ele é um dos elementos principais à vida na forma como conhecemos, mesmo que no período da sua descoberta Lavoisier tê-lo denominado azoto, que significa sem vida. Ele é um átomo pequeno, podendo formar ligações múltiplas com outros átomos.

O nitreto de boro é um composto químico binário, formado por átomos de boro e nitrogênio, que apresenta fórmula molecular BN [21]. O BN não é encontrado na natureza e, portanto, precisa ser sintetizado.

O interesse especial atribuído aos compostos de BN está relacionado com o fato de que eles possuem algumas de suas estruturas cristalinas (ver figura 9) bem semelhantes as formas alotrópicas do carbono: o nitreto de boro romboédrico (r-BN) [22], wurtzita (w-BN) [23], cúbico (c-BN) ou diamante cúbico BN [24], um material extremamente duro, embora com uma dureza inferior a do diamante e o nitreto de boro grafítico hexagonal (h-BN) [25], também chamado de “grafite branco”. O h-BN têm uma estrutura em camadas semelhante a do grafite, porém com propriedades inteiramente diferentes. Ademais, foi o h-BN que despertou o interesse da comunidade científica em estudar e sintetizar outros compostos de BN, dentre eles os fulerenos [26, 27] e os nanotubos [29, 30, 31].

O nitreto de boro apresenta características atraentes para uma grande variedade de aplicações,

inclusive na área biomédica. O nitreto de boro, ao ser sintetizado, tem a forma de um pó branco, que pode ser usado por exemplo para fabricar cerâmicas extremamente duras. Além disso, nanoestruturas de nitreto de boro são adequadas para o desenvolvimento de novos materiais isolantes, ferramentas de corte, substratos para dispositivos eletrônicos, lubrificantes na indústria automotiva e aplicações biomédicas [35].

Seguindo essa linha, o h-BN é um pó fino, macio e branco disposto em camadas altamente deslizantes, parecido com a grafite por causa de sua estrutura cristalina (ver figura 10). A estrutura hexagonal do h-BN possui excelentes propriedades físicas e químicas, como, por exemplo, baixa densidade, alto ponto de fusão, alta condutividade térmica, e resistência à oxidação. É bom frisar que no h-BN, as camadas estão separadas por 3.33 \AA , nas quais cada átomo de boro é conectado à três átomos de nitrogênio e vice-versa, com o comprimento da ligação B-N \approx igual a 1.5 \AA . Entre as camadas, cada átomo de boro interage com um átomo de nitrogênio, por meio das forças de van der Waals.

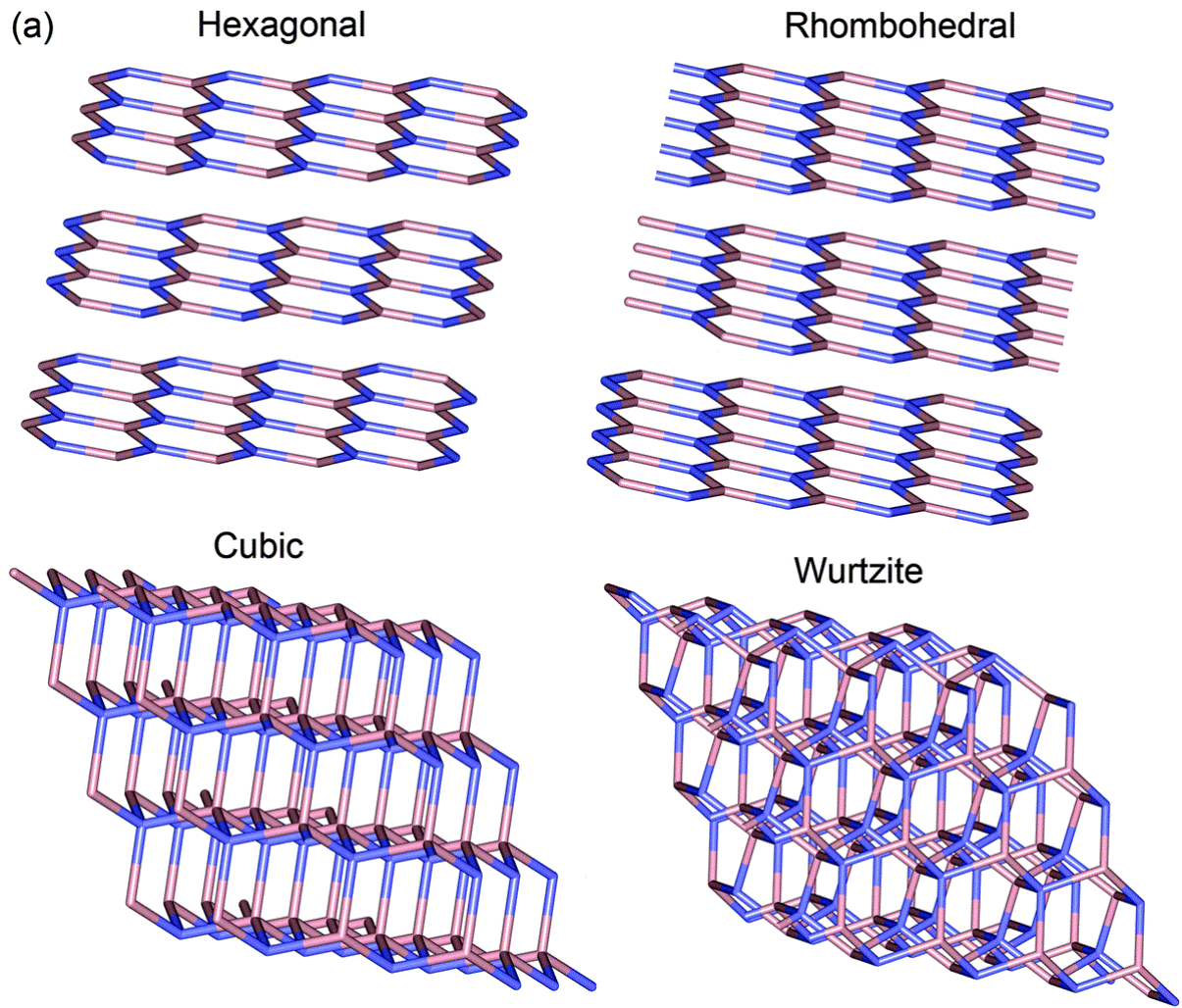


Figura 9 Ilustração de quatro estruturas cristalinas do nitreto de boro: h-BN, r-BN, c-BN e w-BN.

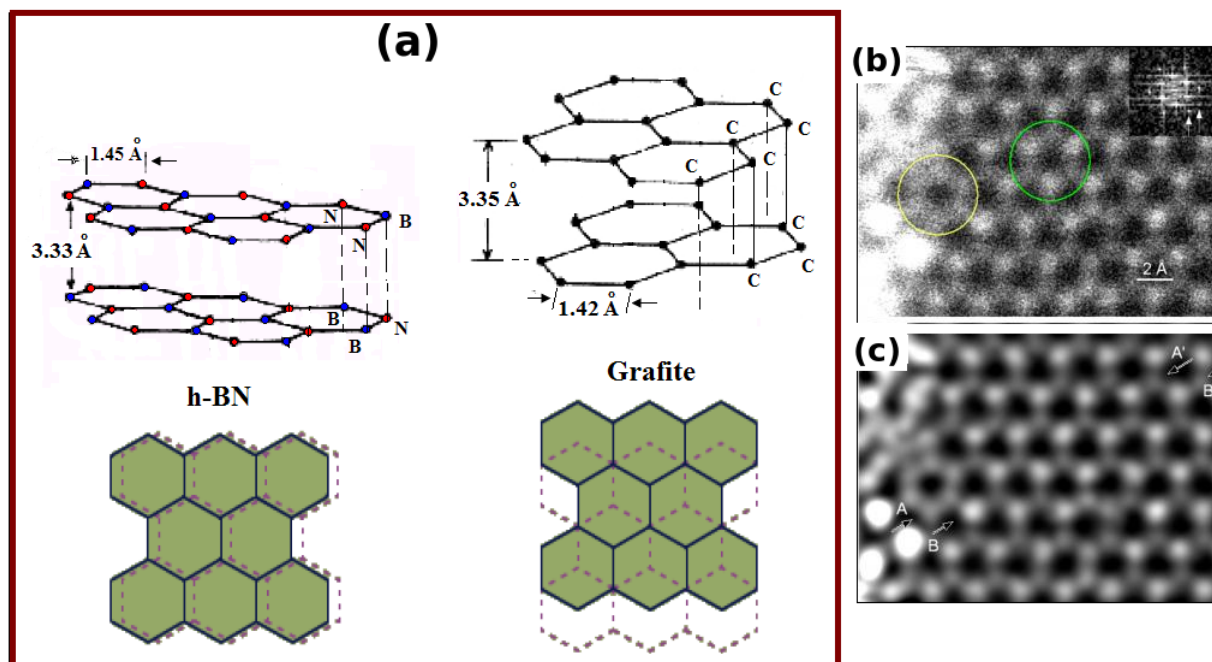


Figura 10 Em (a), temos a similaridade estrutural entre o grafite e o BN hexagonal. Em (b) e (c), temos imagens HRTEM de uma folha única de BN. O círculo verde é composto por três átomos de nitrogênio (os pontos mais brilhantes) e três átomos de boro (os pontos mais escuros). Extraído de [28].

0.4 Nanocones

Um material curvo de grande interesse em estrutura eletrônica são os nanocones [36], pois estes além de serem utilizados como tampas, já que fecham tubos, podem ser utilizados como emissores de elétrons a frio[37].

Os cones são sintetizados a partir de algumas técnicas experimentais tais como a Deposição Química a Vapor (CVD)[38], Descarga de Arco[39], Condensação de carbono sobre um substrato de grafite[40] e pela Pirólise de óleos Pesados[41].

Em 1992, Katanaev e Volovich mostraram que existe uma equivalência entre a gravidade tri-dimensional e a teoria de defeitos em sólidos[42]. Baseado no formalismo referido, efeitos clássicos e quânticos na presença de defeitos passaram a ser estudados, tais como efeito Aharonov-Bohm[43], efeito Casimir, os níveis de Landau[44], cálculos de geodésicas, além de estudar a dinâmica de elétrons e buracos na presença de desclinação[45].

Para uma descrição pictográfica, o processo teórico para a geração dos cones, em que se baseiam os cálculos computacionais, são dados por meio do processo de Volterra[46], no qual um

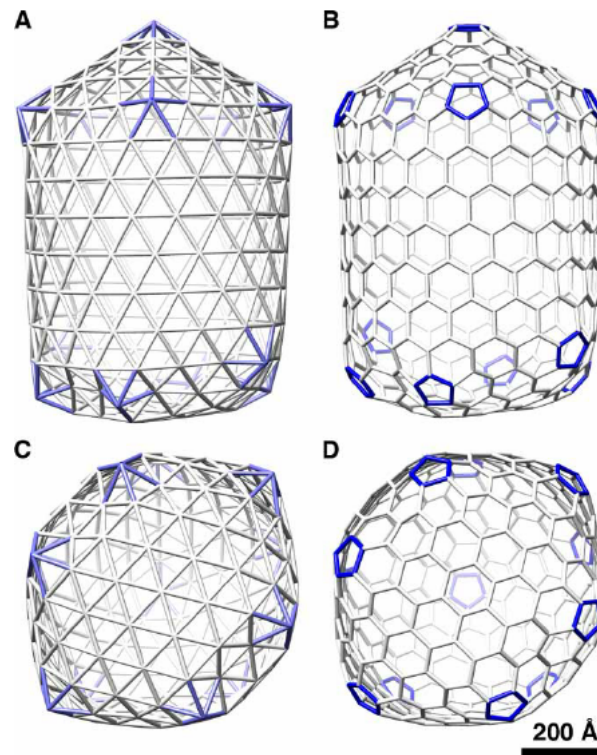


Figura 11 Ilustração das formas possíveis de encontrarmos os nanocones ligados à outras estruturas.

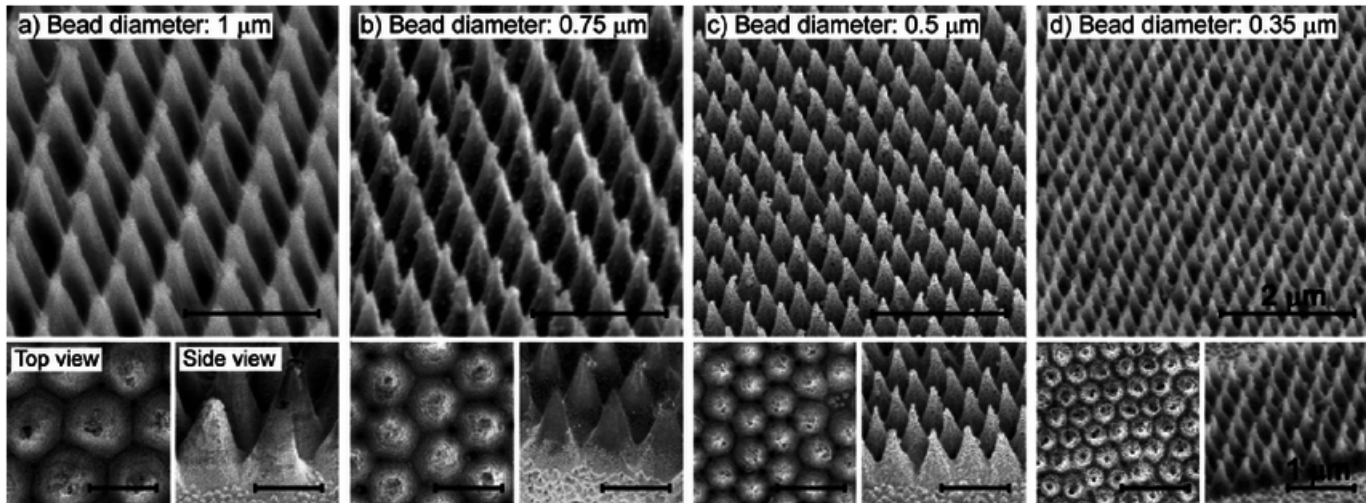


Figura 12 Imagens lateral e do topo de nanocones sintetizados e arranjados como uma malha de cones.

material tem um corte em um dada região e retira-se parte desse material.

No processo de Volterra e na equação da métrica, vemos que, a depender do valor de um parâmetro, podemos obter uma desclinação positiva ou negativa, já que pode-se inserir um material naquele que sofreu o corte ou retirar uma parte e unir as restantes.

Na figura 15, temos um exemplo estudado por Mazonni et al [47], onde a desclinação negativa,

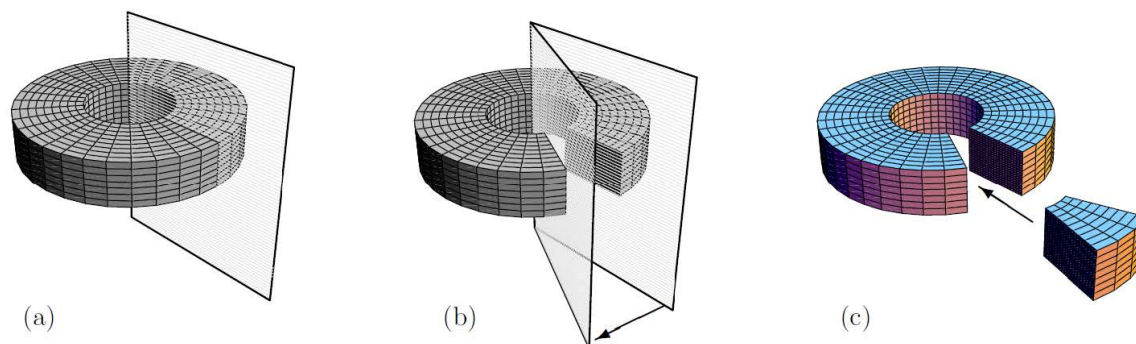


Figura 13 Ilustração do processo Volterra, o cortar e colar.

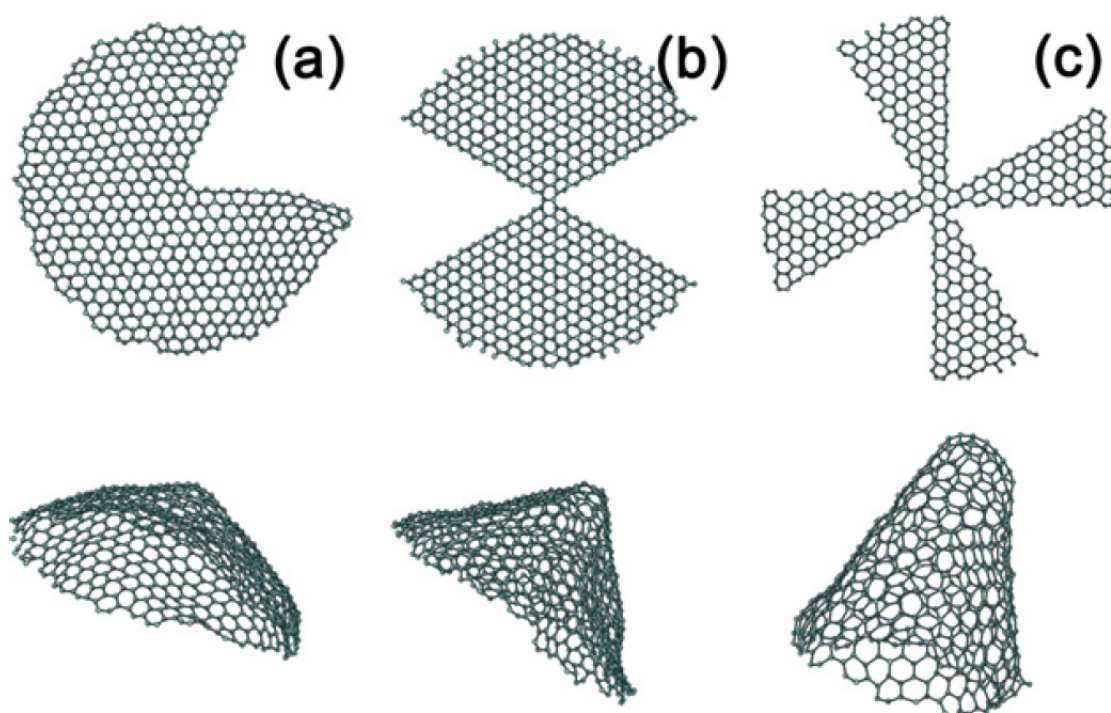


Figura 14 Apresentação de diversas formas teóricas de se formar os nanocones e seus respectivos ângulos de desclinação.

obtida com a inserção de um material com ângulo de 60° em uma camada de BN (boro e nitrogênio) possui valor de α maior que 1. Para valores de α menores que 1, há o surgimento de um cone, neste caso, retirado um pedaço de material com ângulo de 60° , tendo em seu ápice cinco átomos, deixando de ter apenas cadeias hexagonais.

No método de cortar e colar adotado na construção do modelo teórico e computacional na geometria destes cones, temos os valores adotados para essas construções foram observados, através da pirólise de hidrocarbonetos[41], foram observados com ângulo β nos valores 19° , 39° , 60° , 85° e 113° . As desclinações totais são múltiplas de $+60$, relacionados à quantidade de pentágonos no

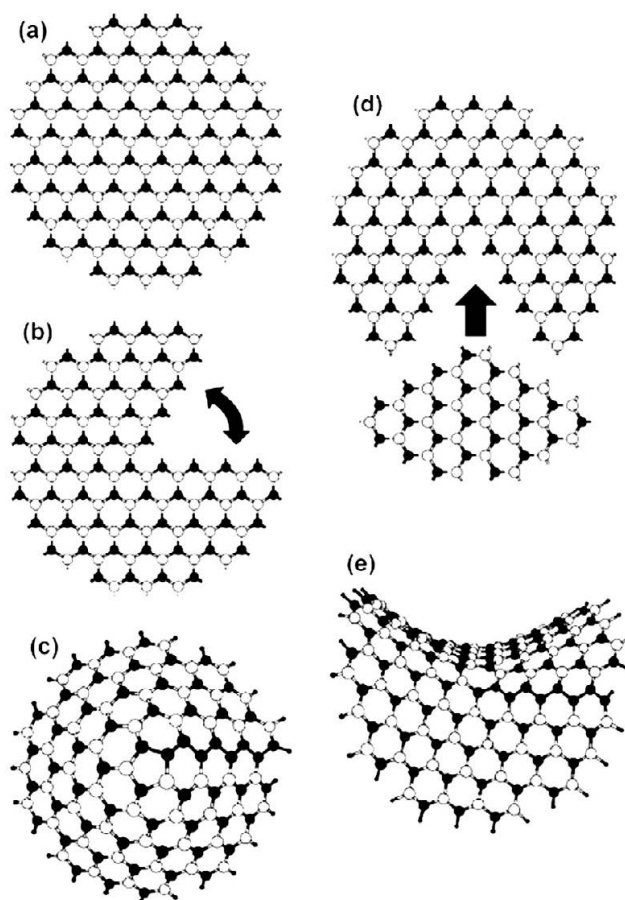


Figura 15 Consequência dos processos de Volterra para retirada de um setor ou inserção de um setor, como visto em Mazonni et al.

ápice dos cones. O ângulo dos cones são determinados por $\sin(\beta/2) = 1 - (P/6)$, onde P é o número de pentágonos na estrutura.

Diferentes cones podem ter o mesmo defeito, como por exemplo, com desclinação de 120° pode ter um quadrado no seu ápice ou dois pentágonos sobre outra região do mesmo.

Nanocones apresentam estados eletrônicos peculiares, pois viu-se que a depender da posição relativa desses pentágonos sobre os cones, há o aparecimento de estados ressonantes acentuados próximos à região do nível de Fermi. Como estes estados estão diretamente relacionados ao ápice do cone, prevê-se que podem ser melhor analisados por técnicas como espectroscopia de varredura por tunelamento. Nanocones despertam particular interesse na composição de dispositivos eletrônicos. Por serem considerados bons emissores de elétrons por tunelamento, uma das aplicações possíveis dos nanocones é a sua utilização como minúsculas pontas emissoras de elétrons[48].

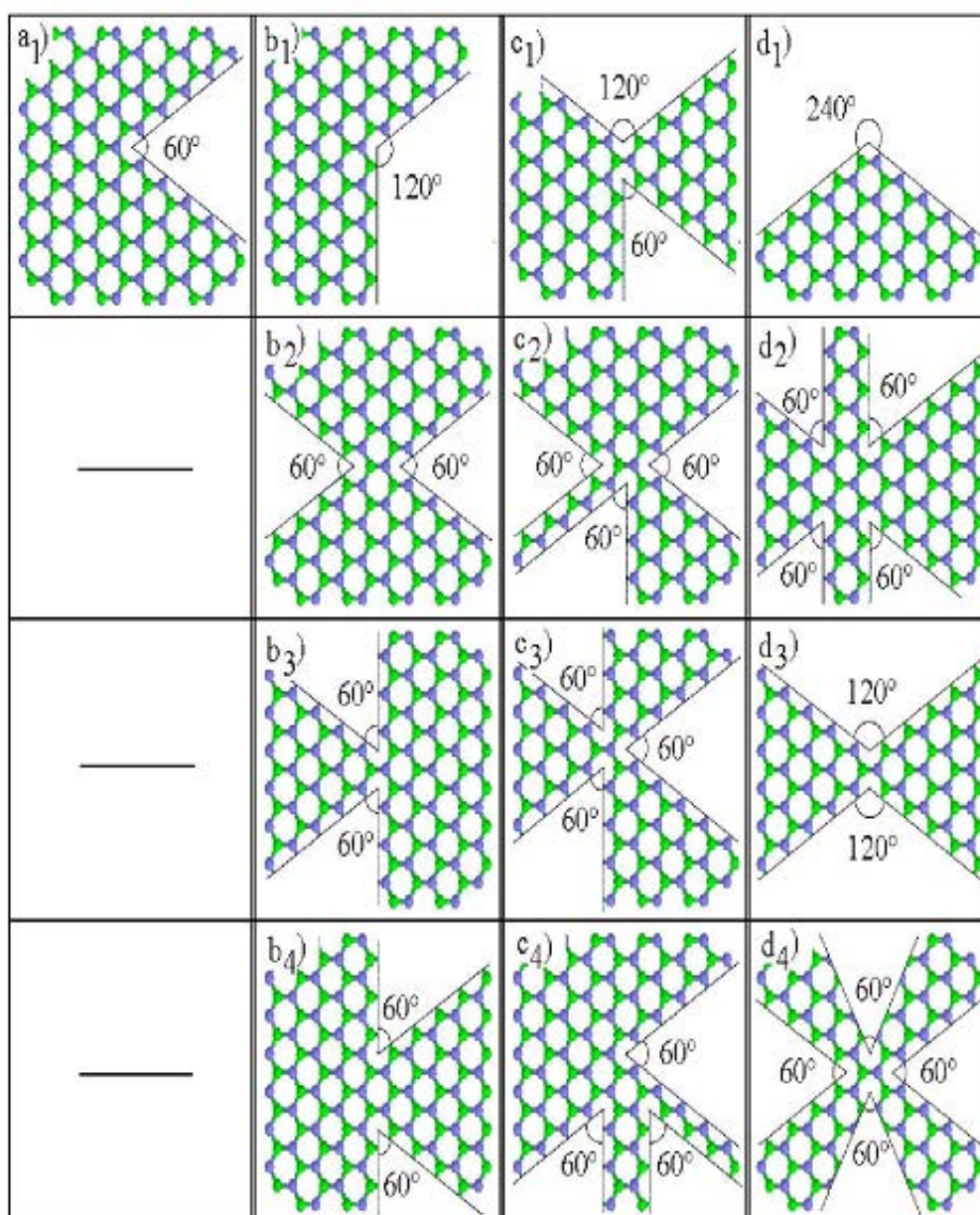


Figura 16 Ilustração das diferentes possibilidades de construção de nanocones com um mesmo ângulo de desclinação, sendo sequencial ou arternado.

Metodologia

Um dos problemas básicos na física e química teórica é a descrição da estrutura e da dinâmica de sistemas com muitos elétrons. Esses sistemas são compostos por átomos simples, construtores elementares da matéria ordinária, de todos os tipos de moléculas, desde dímeros à proteínas, bem como sistemas mesoscópicos, por exemplo os pontos quânticos, sólidos, superfícies e quase-cristais.

Um método muito utilizado para calcularmos as propriedades de interesse dessas estruturas está nos cálculos *ab initio*, ou primeiros princípios, onde utiliza-se parâmetros puramente teóricos para solução de equações tipo Schrödinger por meio de técnicas de aproximação com o objetivo de obtermos as propriedades dos sistemas mais próximos dos valores encontrados na natureza.

1.1 Teoria do Funcional da Densidade

Uma das principais técnicas *ab initio* encontra-se na teoria do funcional da densidade (em inglês, Density, Functional Theory - DFT). O ponto de partida de qualquer discussão da DFT é o teorema de Hohenberg-Kohn. Ele representa o mais básico dentre o número de teoremas de existência que engloba sistemas de muitas partículas estacionárias que podem ser caracterizados completamente pela densidade do estado fundamental e suas quantidades relacionadas [50, 51].

Sua premissa básica é usar a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ para descrever os efeitos intrincados da interação de muitos corpos, incluindo de maneira formalmente exata os efeitos de troca e correlação eletrônica, dentro de um formalismo de partícula independente. Esta ideia central da DFT é, com efeito, original por substituir a função de onda, usada em métodos computacionais como Hartree-Fock [117], pela densidade eletrônica; a densidade eletrônica é uma função de somente 3 variáveis enquanto a função de onda depende de $3n$ variáveis. A teoria do funcional da densidade foi estabelecida a partir das pesquisas de Hohenberg e Kohn em 1964 [51] e de Kohn e Sham em 1965 [52] e a idéia básica dela é que a energia do sistema, E , que é a energia total, é escrita como um funcional da densidade de elétrons, $n(\vec{r})$ ou seja, $E[n(\vec{r})]$.

1.1.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

O princípio variacional de Hohenberg e Kohn permite que determinemos exatamente o estado fundamental da densidade de um sistemas de muitos corpos dado. O princípio foi formulado para potenciais locais que não levam em consideração o spin do elétron, ou seja, o resultado obtido é um potencial do estado fundamental não-degenerado.

Inicialmente vamos considerar o hamiltoniano de um sistema de N partículas de spin 1/2

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + v_{ext} \quad (1.1)$$

onde temos os operadores da energia cinética, \hat{T} , a interação das partículas dada por meio de um potencial externo independente do tempo, v_{ext} , que é a interação entre o núcleo e os elétrons e o potencial entre os elétrons, \hat{U} .

Esse hamiltoniano é escolhido devido à aproximação de Born-Oppenheimer que leva em consideração a diferença de massa entre o núcleo atômico e os elétrons, que é da ordem de 10^4 . Essa diferença faz com que a velocidade eletrônica seja muito superior à nuclear, nos permitindo fazer a consideração que o núcleo atômico é estático, ou seja, sua energia cinética é nula. Além disso, como a posição do núcleo não irá variar, o seu potencial de interação passa a ser uma constante, que pode ser adicionada ao final dos resultados. Com isso, podemos resolver problemas de interação eletrônica dos átomos por meio apenas do hamiltoniano eletrônico.

Vamos assumir que a interação entre duas partículas é conhecida, como exemplo, a interação coulombiana, entretanto, estão sujeitas a um sistema com potenciais externos diferentes.

Podemos definir um conjunto G de potenciais locais de uma partícula com a propriedades tal que a solução para cada problema de auto-valor seja

$$\hat{H}|\psi\rangle = (\hat{T} + \hat{U} + v_{ext})|\psi\rangle \quad (1.2)$$

O que leva ao estado fundamental não degenerado para um sistema de N férmions

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1.3)$$

O que queremos mostrar, é que se tivermos dois potenciais, v_{ext1} e v_{ext2} , eles levarão à duas energias de estado fundamental dados por potenciais que não diferem por uma constante aditiva

$$v_{ext1} \neq v_{ext2} + const. \quad (1.4)$$

Uma constante aditiva significa que são equivalentes. Aplicando em diferentes equações de Schrödinger, temos

$$(\hat{T} + \hat{U} + v_{ext1})|\Psi_1\rangle = E_1|\Psi_1\rangle \quad (1.5)$$

$$(\hat{T} + \hat{U} + v_{ext2})|\Psi_2\rangle = E_2|\Psi_2\rangle \quad (1.6)$$

Assumindo que $\Psi_1 = \Psi_2$ e subtraindo as equações temos

$$(v_{ext1} - v_{ext2})|\Psi_1\rangle = (E_1 - E_2)|\Psi_1\rangle \quad (1.7)$$

O que nos leva a $v_{ext1} - v_{ext2} = E_1 - E_2$, o que contradiz 1.4.

Se $|\Psi_1\rangle \neq |\Psi_2\rangle$, que implica em $n_1(\vec{r}) \neq n_2(\vec{r})$, e esse argumento nos obriga a impor a condição:

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle, \quad (1.8)$$

e devido ao princípio de Ritz, que afirma que os estados de um determinado espectro pode ser dado pela soma de dois estados de outro espectro, podemos escrever

$$\langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | \hat{H} + v_{ext1} - v_{ext2} | \Psi_2 \rangle = E_2 + \int n(\vec{r})[v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})]d\vec{r}. \quad (1.9)$$

e da mesma forma teríamos

$$E_2 < E_1 + \int n(\vec{r})[v_2(\vec{r}) - v_1(\vec{r})]d\vec{r}. \quad (1.10)$$

Se adicionarmos as duas desigualdades e supomos que $n_1(\vec{r}) = n_2(\vec{r})$, o resultado nos leva à contradição

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1 \quad (1.11)$$

Assim, podemos concluir de forma geral que o valor esperado do estado fundamental de qualquer observável \hat{O} é um funcional único da densidade exata do estado fundamental

$$\langle \Psi[n] | \hat{O} | \Psi[n] \rangle = O[n]. \quad (1.12)$$

Além disso, como conhecemos a densidade do estado fundamental podemos determinar o potencial externo do sistema e então, as energias cinética e de interação entre partículas (elétrons) são obtidas, ou seja, o hamiltoniano completo

$$\langle \Psi[n] | \hat{H} | \Psi[n] \rangle = H[n]. \quad (1.13)$$

Então, podemos mostrar que para qualquer sistema de partículas interagentes em um potencial externo, a densidade é unicamente determinada (primeiro teorema).

Outra propriedade importante é que o teorema de Hohenberg-Kohn estabelece o caráter variacional do funcional da energia

$$E_{v_0}[n] := \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{U} + \hat{v}_0 | \Psi[n] \rangle \quad (1.14)$$

onde \hat{v}_0 é o potencial externo de um sistema específico com a densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$ e a energia do estado fundamental E_0 . Devido ao princípio de Rayleigh-Ritz, $E_{v_0}[n]$ tem a propriedade óbvia

$$E_0 < E_{v_0}[n] \text{ para } n \neq n_0 \quad (1.15)$$

e

$$E_0 < E_{v_0}[n_0]. \quad (1.16)$$

Logo, a densidade exata do estado fundamental pode ser determinada por meio da minimização do funcional $E_{v_0}[n]$;

$$E_0 = \min E_{v_0}[n]. \quad (1.17)$$

Como o estado fundamental é independente de \hat{v}_0 , podemos escrever o potencial como

$$E_{v_0}[n] = F_{HK}[n] + \int n(\vec{r}) v_0(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.18)$$

devido a 1.14, e com

$$F_{HK}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{U} | \Psi[n] \rangle. \quad (1.19)$$

Podemos constatar que o funcional é universal no sentido que não depende de \hat{v}_0 . Isso significa, por exemplo, que $F_{HK}[n]$ é o mesmo funcional da densidade para átomos, moléculas e sólidos desde que \hat{U} , em todos os casos, seja de repulsão coulombiana entre os elétrons. O potencial \hat{v}_0 que, nesses casos, representa a interação dos elétrons com um núcleo, vários núcleos ou a rede cristalina, respectivamente, aparece apenas no segundo termo de 1.18.

Assim podemos enunciar o segundo teorema: Um funcional universal para a energia pode ser definido em termos da densidade. O estado fundamental exato é o valor mínimo global desse funcional.

O teorema de existência de Hohenberg and Kohn são formados por essas afirmações universais por meio do cálculo variacional clássico.

1.1.2 Ciclo de Kohn-Sham

O ponto central do esquema de Kohn-Sham é: Para qualquer sistema interagente, existe um potencial local de uma única partícula $v_s(\vec{r})$ tal que a densidade exata do estado fundamental do sistema interagente $n(\vec{r})$ é igual à densidade do estado fundamental do sistema auxiliar,

$$n(\vec{r}) = n_s(\vec{r}) \quad (1.20)$$

Ou seja, a densidade que representa o sistema interagente passa também a representar o sistema não-interagente.

A equação de Schrödinger em função dos menores N-orbitais é dada por

$$\left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\vec{r})\right) \Phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\vec{r}), \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots \quad (1.21)$$

Se considerarmos que no estado fundamental de \hat{H}_s é não degenerado, a densidade do estado fundamental $n_s(\vec{r})$ - e, de acordo com a proposição, $n(\vec{r})$ - pode ser expresso por

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.22)$$

Como assumimos que o potencial $v_s(\vec{r})$ existe e gera uma densidade $n(\vec{r})$, a unicidade desse potencial é dada pelos teoremas de Hohenberg-Kohn. Então, os orbitais são funcionais da densidade $n(\vec{r})$,

$$\Phi_i(\vec{r}) = \Phi_i([n]; \vec{r}) \quad (1.23)$$

Se considerarmos um sistema interagente com a presença de um potencial externo v_0 e a densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$, podemos escrever o funcional da energia como

$$E_{v_0}[n] = T_s[n] + \int d\vec{r} v_0(\vec{r}) n(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' n(\vec{r}) u(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}') + E_{xc}[n] \quad (1.24)$$

onde temos $T_s[n]$ a energia cinética expressa como um funcional de n , o termo de Hartree e o funcional de troca-correlação que formalmente é definido como

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' n(\vec{r}) u(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}') - T_s[n] \quad (1.25)$$

O princípio variacional de Hohenberg-Kohn garante que $E_{v_0}[n]$ é estacionário para pequenas variações $\delta n(\vec{r})$ na vizinhança da densidade mínima $n_0(\vec{0})$, ou seja

$$0 = \delta E_{v_0} = E_{v_0}[n_0 + \delta n] - E_{v_0}[n_0] = \delta T_s[n] + \int d\vec{r} \delta n(\vec{r}) [v_0(\vec{r}) + \int d\vec{r}' n_0(\vec{r}') u(\vec{r}, \vec{r}') + v_{xc}([n_0]; \vec{r})] \quad (1.26)$$

onde $v_{xc}([n_0]; \vec{r})$ é o potencial de troca-correlação, definido como

$$v_{xc}([n_0]; \vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \Big|_{n_0} \quad (1.27)$$

Como o funcional da energia de Hohenberg-Kohn é bem definido somente para densidade de sistemas interagentes, as variações da densidade precisam ser restritas a essas classes de funções, ou seja, $[n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r})]$ deve representar sistemas interagentes. A afirmação central impõe que a condição acima represente também algum potencial de sistemas não-interagentes tipo $[v_{s,0}(\vec{r}) + \delta n(\vec{r})]$, o que leva a uma representação única da densidade em termos dos orbitais normalizados de uma única partícula $[\Phi_{i,0}(\vec{r}) + \delta \Phi_i(\vec{r})]$. Em termos dessa variação, por meio do teorema de Green e usando o fato de que os orbitais $\Phi_{i,0}(\vec{r})$ também satisfaçam a equação de Schrödinger, nós obtemos

$$\delta T_s = - \int d\vec{r} v_{s,0}(\vec{r}) \delta n(\vec{r}) \quad (1.28)$$

com a expressão final

$$v_{s,0}(\vec{r}) = v_0(\vec{r}) + \int d\vec{r}' u(\vec{r}, \vec{r}') n_0(\vec{r}') + v_{xc}([n_0; \vec{r}]). \quad (1.29)$$

As equações 1.26, 1.27 somados ao potencial em 1.29 representam o esquema clássico de Kohn-Sham 1.1. Desde que o potencial da uma partícula única dependa apenas da densidade, o conjunto completo das equações podem ser resolvidos pelo processo auto-consistente. O esquema contém aproximações de Hartree-Fock-Slater no seu processo porém, como ela incorpora à descrição os efeitos de correlação, ele vai além de Hartree-Fock e oferece diferentes vantagens no esquema local.

Uma vez que a densidade do estado fundamental foi obtida, todas as propriedades restantes do sistema podem ser obtidas com o uso dos devidos funcionais.

O funcional de Hohenberg-Kohn é definido como

$$E_{HK}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} | \Psi[n] \rangle + \langle \Psi[n] | \hat{U} | \Psi[n] \rangle =: T[n] + U[n], \quad (1.30)$$

onde $T[n]$ e $U[n]$ são os funcionais da densidade correspondentes à energia cinética total e a interação entre partículas. O funcional de troca-correlação é composto por uma parte cinética e outra potencial:

$$E_{xc}[n] = (U[n] - \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' n(\vec{r}) u(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}')) + (T[n] - T_s[n]). \quad (1.31)$$

A contribuição da energia cinética é sempre positiva

$$T_{xc} = (T - T_s) \quad (1.32)$$

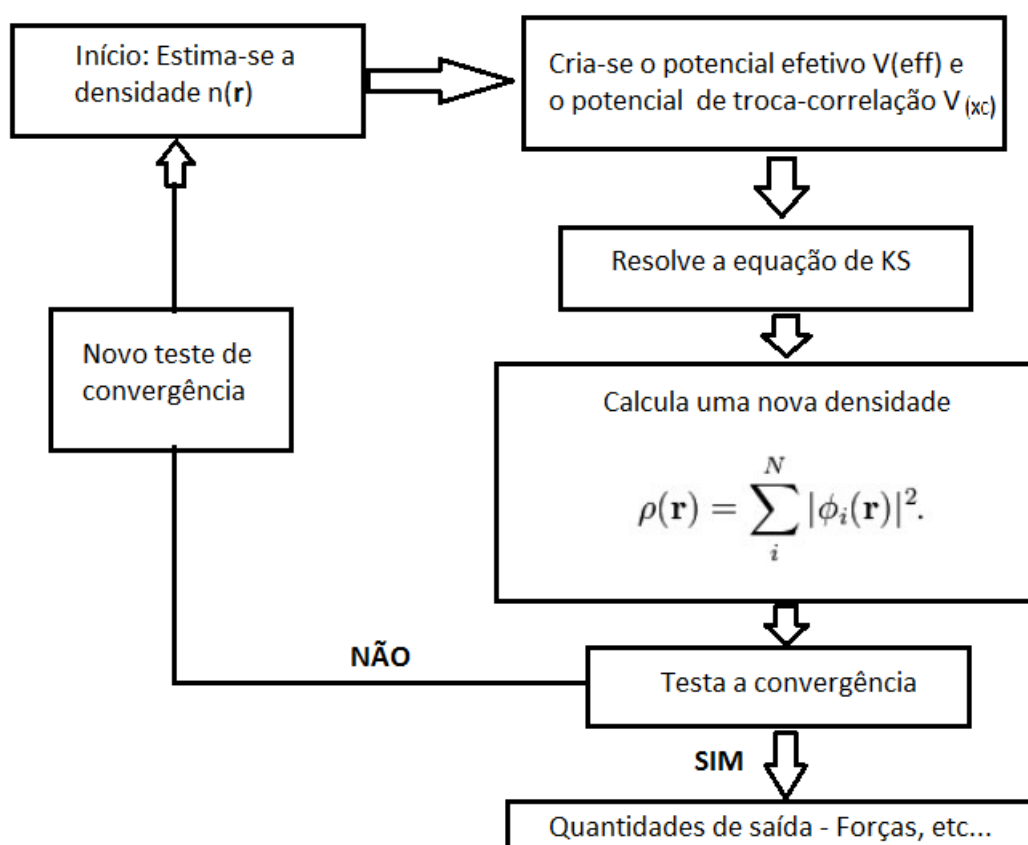


Figura 1.1 Ilustração básica do esquema de Kohn-Sham.

Essa afirmação é uma consequência imediata do princípio de Rayleigh-Ritz: Dentre todas as funções de onda que estão com a densidade do estado fundamental $n(\vec{r})$, $\Psi[n]$ é uma que minimiza $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle$, enquanto que o estado fundamental não interagente $\Phi_s[n]$ é o que minimiza $\langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle$, então

$$T_s[n] = \langle \Phi_s[n] | \hat{T} | \Phi_s[n] \rangle \leq \langle \Psi[n] | \hat{T} | \Psi[n] \rangle = T[n]. \quad (1.33)$$

1.1.3 Aproximações da teoria do funcional da densidade

Por mais bela que seja a solução auto-consistente encontrada por Hohenberg, Kohn e Sham, existe uma problema crítico que é especificar a função de troca-correlação E_{xc} . A verdadeira forma do funcional de troca-correlação obtida pelo teorema de Hohenberg-Kohn não é conhecida. Felizmente, existe um caso ao qual esse funcional pode ser derivado exatamente: O gás uniforme de elétrons. Neste caso, a densidade eletrônica é constante em todos os pontos do espaço, ou seja, $n(\vec{r}) = \text{constante}$. Ele entrega um modo prático de usar as equações de Kohn-Sham. Assim, colocamos o potencial em cada posição para ser conhecida como o potencial de troca-correlação

do gás uniforme de elétrons na densidade eletrônica observada naquela posição determinada:

$$V_{xc}(\vec{r}) = V_{xc}^{Gas}[n(\vec{r})]. \quad (1.34)$$

Essa aproximação utiliza somente a densidade local para definir de modo aproximado o funcional de troca-correlação, por isso ela é chamada de aproximação da densidade local (em inglês, Localized Density Approximation - LDA).

A LDA nos dá uma forma de definir completamente as equações de Kohn-Sham, mas ela não resolve de forma exata a equação de Schrödinger, pois o funcional obtido pela LDA não é o funcional real.

Encontrar o funcional que melhor descreve a natureza ainda é uma das áreas de maior interesse na comunidade de matéria condensada computacional. Outra aproximação que descreve bem sistemas de muitos átomos é a aproximação do gradiente generalizado (em inglês Generalized Gradient Approximation - GGA). Diferente da LDA, que, por manter a densidade constante em todos os pontos, que subestima a energia de troca e superestima a energia de correlação, o GGA muda a densidade longe do ponto calculado.

A expressão geral da GGA é dada por

$$E_{XC}^{GGA} = \int \epsilon_{xc}(n, \nabla n) n(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.35)$$

1.1.4 Pseudopotenciais

Em sistemas atômicos onde há um grande número de átomos, cálculos computacionais são complicados se levarmos em conta todas as variáveis que o problema apresenta. Um método ao qual se mostrou eficiente é o do pseudopotencial. Em sistemas de muitos corpos, os orbitais tendem a oscilar muito rapidamente na vizinhança do núcleo atômico e de forma bem suave em qualquer outra região. O método de ondas planas descreve bem essas rápidas oscilações, porém, o custo computacional para cálculos na região do espaço onde não há esse tipo de oscilação é enorme.

Um método que minimiza o cálculo dessas regiões é descrito pelo método dos pseudopotenciais. O método inicialmente considera que orbitais de menor energia podem ser representados pelos elétrons do caroço atômico. Esses elétrons estão bem localizados ao redor do núcleo atômico e suas propriedades não mudam de forma significativa. Os orbitais que representam os elétrons que estão fora do caroço são aqueles que oscilam rapidamente próximos do núcleo atômico e lentamente em regiões fora dele. Estes são chamados elétrons de valência, e suas oscilações podem ser descartadas pelo fato de que considera-se que seus estados são ortogonais aos dos elétrons do caroço. Assim, um pseudopotencial essencialmente muda uma parte das interações dos elétrons de valência. Considere um átomo isolado, com número atômico Z . Suponha que há N elétrons se

movendo devido a um potencial externo dado por

$$v_{ext} = \frac{Z}{r} \quad (1.36)$$

Para criar um pseudopotencial para este átomo, primeiros temos que separar e especificar quais orbitais serão considerados do caroço e quais serão considerados de valência. Além disso, iremos especificar o raio de corte, r_c . Na maior parte dos casos, todos os elétrons que estão em um tipo de casca fechada são considerados do caroço, enquanto que os restantes são considerados de valência. Em geral, o pseudopotencial não-local \hat{v}_{ps} é separado do potencial local $v_{ps}^l(r)$, onde cada um atua em diferentes componentes do momento angular l de um dado orbital. Quando o esquema de Kohn-Sham é aplicado ao átomo, com o potencial externo v , nós o substituímos pelo pseudopotencial \hat{v}_{ps} e, somente com os elétrons de valência obtemos como resultado os pseudo orbitais que devem satisfazer as seguintes condições:

- Cada pseudo-orbital deve ser igual ao orbital correspondente dos cálculos realizados para todos os elétrons, para todos os pontos que estão fora do raio de corte.
- O auto valor de cada pseudo-orbital deve ter igual auto-valor do orbital correspondente completo.
- As primeiras e segundas derivadas de cada pseudo-orbital devem ser igual às da função de onda total correspondente no ponto do raio de corte.
- Não deve existir nodos radiais dos pseudo-orbitais dentro do raio de corte.

Um pseudopotencial muito utilizado que satisfaz essas condições é dado por Kleinman-Bylander, ao qual cada componente angular do pseudopotencial é separado em componentes locais e não locais do tipo

$$v_{ps}^l = v_{ps}^{local} + \delta v_{ps}^l(r) \quad (1.37)$$

e a componente não local é dada aproximadamente por

$$\delta v_{ps}^l(r) = \frac{|\delta v_{ps}^l(r) \psi_l^0(r)\rangle \langle \psi_l^0(r) \delta v_{ps}^l(r)|}{\langle \psi_l^0(r) | \delta v_{ps}^l(r) \psi_l^0(r) \rangle} \quad (1.38)$$

Os cálculos deste trabalho foram realizados através do código computacional SIESTA.

1.2 O SIESTA

O SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) é um método e um programa computacional que realiza cálculos de primeiros princípios para obtenção de propriedades da estrutura eletrônica por meio da dinâmica molecular e métodos *ab initio* em moléculas e sólidos. Ele é um programa que exige licença de uso, porém é gratuito para licenças acadêmicas. Ele tem como característica o uso da Teoria do funcional da densidade por meio do esquema autoconsistente de Kohn-Sham que utilizam as aproximações LDA e GGA, bem como as interações não locais, como van der Waals (VDW-DF)[50]. Além disso, ele utiliza pseudo-potenciais completamente não-locais, como os descritos por Kleyman-Bylander na forma fatorizada ou Troullier-Martins e com o conjunto de bases sendo o double-zeta. O método de auto-estados de Rayleigh-Ritz é utilizado, pois permite localizar como uma combinação linear os orbitais ocupados. Ele é descrito em Fortran 95 e há a opção de realização de cálculos em programação paralela. Em nossos cálculos, todas as geometrias foram completamente relaxadas até que a força de cada átomo tenha alcançado um valor menor que 0.1 eV/Å.

O cálculo das propriedades ópticas calculadas pelo SIESTA é feito por meio da teoria de perturbação dependente do tempo em uma aproximação simples do dipolo, dada por:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2 \Omega} \sum_{cv} \sum_{\mathbf{k}} |\langle \psi_{c\mathbf{k}} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \psi_{v\mathbf{k}} \rangle|^2 \times \delta(E_{c\mathbf{k}} - E_{v\mathbf{k}} - \hbar\omega), \quad (1.39)$$

Para a transição vertical de uma banda de valência preenchida $|\psi_{v\mathbf{k}}\rangle$ de energia $E_{v\mathbf{k}}$, para uma banda de condução vazia $\langle \psi_{c\mathbf{k}} |$ de energia $E_{c\mathbf{k}}$ com o mesmo vetor \mathbf{k} . O termo ω é a frequência da radiação incidente em unidades de energia, m é a massa do elétron, Ω representa o volume da supercélula, \mathbf{p} é o operador momentum e $\hat{\mathbf{e}}$ é o vetor unitário de polarização na direção do campo elétrico incidente. A parte real de $\varepsilon(\omega)$ está relacionada com a parte imaginária da transformação de Kramers-Kronig[[58][59]]. A outra constante óptica pode ser derivada de $\varepsilon_1(\omega)$, que é a parte real da constante dielétrica e $\varepsilon_2(\omega)$, a parte imaginária. A condutividade elétrica é dada por

$$\sigma(\omega) = \text{Re} \left[-i \frac{\omega}{4\pi} (\varepsilon - 1) \right], \quad (1.40)$$

onde Re é a parte real.

1.3 Algoritmo de recozimento simulado

O algoritmo de recozimento simulado é um método estocástico computacional que procura por extremos globais para muitos problemas de minimização. Ele foi inicialmente proposto como uma técnica de minimização por Kirkpatrick em 1983 [133] e Cerny em 1984[61].

O problema de minimização pode ser formulado como um par de (A, f) , onde A descreve um conjunto discreto de configurações e f é a função que será minimizada. O problema é encontrar então o conjunto A_{opt} tal que $f(a \in (A_{opt}))$ seja minimizado.

O algoritmo de minimização é baseada na analogia do recozimento físico. O recozimento físico é um processo ao qual um sólido é primeiro aquecido até todas as partículas estarem aleatoriamente arranjadas em um estado líquido, seguido por um processo lento de resfriamento. A cada temperatura de resfriamento alcançada, um tempo gasto é suficiente para que o sólido alcance o equilíbrio térmico, onde os níveis de energia seguem a distribuição de Boltzmann. Como a temperatura decresce, a probabilidade tende a se concentrar nos estados de menor energia. A prioridade é dada ao equilíbrio térmico em cada passo ao invés do resfriamento em si.

No equilíbrio térmico, a probabilidade que o sistema esteja em uma configuração macroscópica i com energia E_i é dada pela distribuição de Boltzmann:

$$p_i = \frac{\exp(-\frac{E_i}{kT})}{S}, \quad (1.41)$$

onde o conjunto S é o conjunto de todas as configurações (ou estados) possíveis, ou seja, é uma função partição do sistema

$$S = \sum_{i=1}^N \exp(-\frac{E_i}{kT}) \quad (1.42)$$

Aqui, T é a temperatura absoluta, k é a constante de Boltzmann, N é o número total de configurações, e

$$\sum_{i=1}^N p_i = 1. \quad (1.43)$$

O comportamento de um sistema de partículas pode ser simulado usando uma técnica de relaxação estocástica desenvolvido por Metropolis e colaboradores[62]. Começando em um tempo t e configuração q , uma configuração candidata r para um tempo $t+1$ é gerada aleatoriamente. A nova configuração candidata é aceita ou rejeitada de acordo com a diferença entre as energias associadas aos estados q e r . A condição para r ser aceita é determinada pela

$$p = \frac{p_r}{p_q} = \exp(-\frac{E_r - E_q}{kT}) \geq 1. \quad (1.44)$$

Se $p \leq 1$ então r é aceito com uma probabilidade p . Para $t \rightarrow \infty$, a probabilidade que o sistema esteja na configuração s é igual a p_s . Uma característica do algoritmo de Metropolis é que uma

transição fora do mínimo local é sempre possível a uma temperatura diferente de zero.

A minimização feita pelo recozimento simulado envolve os seguintes passos preparatórios:

- A analogia do conceito físico e tipo de minimização ao problema determinado. A configuração das partículas se torna a configuração dos parâmetros do problema a ser minimizado. O parâmetro de controle da minimização é a temperatura fictícia.
- Uma sequência de recozimento precisa ser selecionado tal que defina o decréscimo do conjunto de temperaturas e então define a quantidade de tempo gasto em cada temperatura.
- O modo de gerar e selecionar os novos estados devem ser definidos.

O algoritmo de minimização é então composto de três relações funcionais básicas: A densidade de probabilidade $g(\vec{x})$, onde \vec{x} é o vetor D-dimensional, a função aceitação $h(\vec{x})$ e a função de recozimento $T(k)$ com o passo temporal k . A minimização ocorre por um processo iterativo.

No nosso trabalho, na primeira iteração, definimos uma temperatura inicial T_0 , que aleatoriamente seleciona os átomos dos primeiros vizinhos da supercélula e troca-os de forma proporcional ao fator de Boltzmann

$$P = \min\left[1, \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)\right], \quad (1.45)$$

onde ΔE é a diferença entre a energia total do sistema antes e depois da modificação das configurações.

A temperatura inicial é escolhida como $T_0 = 11600\text{K}$, englobando completamente os átomos de Ga, C ou B e N e seu comportamento desordenado no início da simulação.

As posições atômicas são fixadas e não há graus de liberdade na simulação de Monte-Carlo. A temperatura decresce linearmente com os passos de Monte Carlo, $T_i = T_0\left(\frac{\text{max}-1}{\text{max}}\right)$; onde max é o número máximo de iterações i .

O processo de recozimento continua até a temperatura alcançar valores que são pequenos o suficiente para negligenciar a probabilidade de troca.

Nanocões de Paredes Duplas

2.1 Motivação

Nanoestruturas curvas de carbono, em particular, nanotubos, nanocões e fulerenos são materiais com extraordinárias propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas [63][64][65]. De forma similar aos nanotubos de carbono (CNTs), os nanocões de carbono (CNCs), em relação ao número de paredes podem ser classificados como: paredes simples (single-walled carbon nanocões, ou SWCNCs) ou nanocões de carbono de múltiplas paredes (Multi-walled carbon nanocões, ou MWCNCs). Cálculos sobre as propriedades eletrônicas foram realizados para investigar as propriedades eletrônicas dos nanocões de carbono [66][67], visto que eles podem ser considerados bons candidatos para o uso em nano-sondas em microscopia de varredura por tunelamento. Muitas ideias para o uso desses materiais em dispositivos eletrônicos estão surgindo e, recentemente, nanocões de carbono têm sido usados como fontes de emissão de campos por elétrons quando não há aquecimento do sistema [68][69].

Nanomateriais, com topologia cônica, foram observadas inicialmente como tampas dos nanotubos de carbono,[70] e posteriormente como estruturas livres [71][72]. Kim e colaboradores, utilizaram a técnica CVD (em inglês, Chemical vapor deposition) para sintetizar nanocões de carbono dentro de nanotubos e encontraram que a estrutura resultante tinha propriedades físicas e eletrônicas diferentes da estrutura de carbono original[73]. Krishnam e colaboradores encontraram uma amostra não usual de carbono gerada por pirólise de hidrocarbonetos que consistia inteiramente de nanocões de paredes simples com disclinações totais que eram múltiplas de 60° [74]. Posteriormente, Naess apresentou uma caracterização estrutural detalhada dos nanocões de carbono tendo como resultado a patente de um processo de pirólise[75].

Recentemente, rotações em bicamadas de grafeno tem sido um tópico estudado de forma acentuada, como pode ser visto em [76][77]. Na bicamada de grafeno rotacionada, a superposição de duas redes gera um padrão que leva ao surgimento de um potencial que, em princípio, altera as propriedades eletrônicas [78]. Estudos teóricos mostraram que a formação do padrão de Moiré, devido à rotação em bicamadas de grafeno, podem produzir vários fenômenos, bem como: anisotropias nas velocidades de grupo, a geração de novos cones de Dirac e singularidades de van Hove com novos efeitos causados devido à interação elétron-elétron [79][80][81][82]. Entretanto, ainda

não há estudos descrevendo o comportamento das propriedades dos nanocones de paredes duplas quando sofrem rotações entre suas camadas e o resultado de possíveis mudanças na densidade de estados, e de forma significativa, mudanças nas propriedades eletrônicas.

Neste capítulo analisamos nanocones de carbono de paredes duplas (Double-walled carbon nanocones, DWCNCs) em uma variedade de configurações. Investigamos o efeito de compressão, devido à variação dos ângulos de rotação do nanocone externo, que levam à formação do padrão de Moiré. Além disso, analisamos as mudanças devido a esses efeitos, como o comportamento em relação à estabilidade energética, e propriedades eletrônicas.

2.2 Detalhes dos Cálculos

Para os nanocones de carbono de paredes duplas, primeiramente investigamos as combinações entre dois nanocones com um ângulo de disclinação de 60° denominados $60^\circ 60^\circ$, onde representamos inicialmente o ângulo do nanocone interno e depois o ângulo do nanocone externo. Em seguida, investigamos as combinações entre dois nanocones com ângulo de 120° denominado $120^\circ 120^\circ$ e entre o nanocone externo com ângulo de disclinação de 60° e o nanocone interno com ângulo de disclinação de 120° denominado $120^\circ 60^\circ$.

A figura 2.1 mostra a vista lateral (a) e a vista do topo dos DWCNCs $60^\circ 60^\circ$ após o relaxamento estrutural. O número total de átomos da supercélula é de 280 átomos, apresentando a fórmula molecular $C_{230}H_{50}$. Para essa estrutura, nós rotacionamos o cone superior em ângulos específicos com o objetivo de gerarmos o padrão de Moiré dessas estruturas. Como visto na figura 2.1 os ângulos obtidos para o DWCNCs $60^\circ 60^\circ$ foram 0° (b), 9° (c), 18° (d) e 36° (e). Para ângulos maiores há uma repetição do padrão, onde as estruturas se assemelham aos ângulos já rotacionados, sendo o ângulo 36° considerado o ângulo máximo para o DWCNCs $60^\circ 60^\circ$.

Na figura 2.2 temos a vista lateral e do topo dos DWCNCs $120^\circ 120^\circ$ (a)-(e) e $120^\circ 60^\circ$ (f)-(g). Para a configuração de $120^\circ 120^\circ$, o número de átomos da supercélula é de 244 com a fórmula molecular $C_{184}H_{40}$. O cone externo foi rotacionado nos ângulos 0° (b), 11.25° (c), 22.5° (d) e 45° (e) para formarem um padrão de Moiré. Assim como aconteceu com o DWCNCs $60^\circ 60^\circ$, as rotações maiores que 45° geraram um padrão de repetição, sendo um valor de 45° definido como o ângulo máximo que gera o padrão.

Para os DWCNCs $120^\circ 60^\circ$ não há rotação, pois eles não conseguem gerar o padrão de Moiré.

Nos DWCNCs $60^\circ 60^\circ$ e $120^\circ 120^\circ$, o ângulo 0° indica que não houve rotação do nanocone superior e esta configuração mostra que as correspondentes supercélulas são caracterizadas pelo empilhamento do tipo AA, onde o átomo de carbono do nanocone exterior, ou superior, está ali-

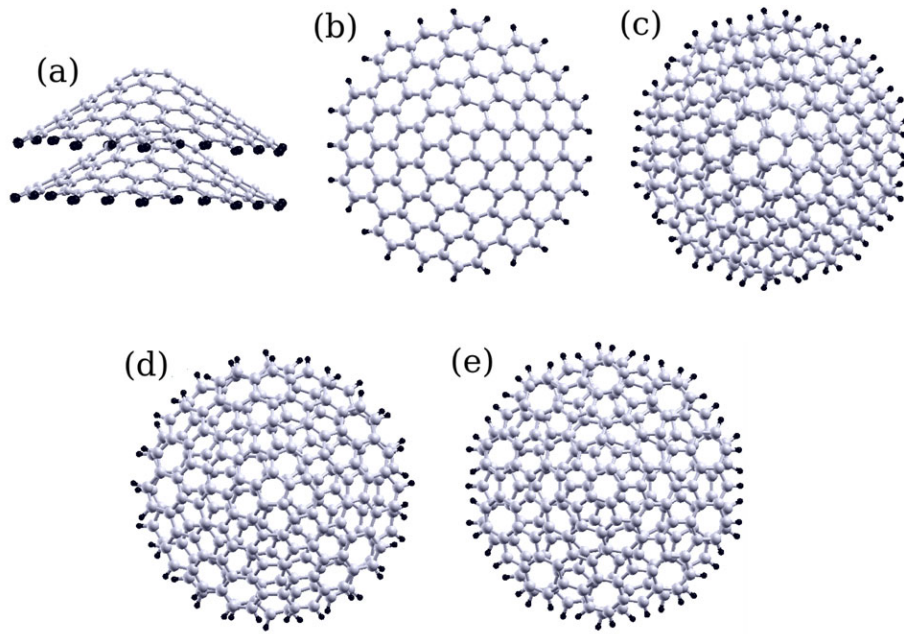


Figura 2.1 Ilustração da vista lateral e do topo dos DWCNCs. (a) O DWCNC 60°60°, (b)-(e) mostram as estruturas com o padrão de Moiré para os ângulos $\theta = 0^\circ, 9^\circ, 18^\circ, 36^\circ$ dos cones duplos, respectivamente.

nhado com o átomo de carbono do nanocone interior, ou inferior. A configuração 120°60° apresenta apenas em algumas partes o empilhamento do tipo AA. O ângulo máximo da configuração 60°60°, ou seja, 36°, caracteriza a supercélula por apresentar o empilhamento do tipo AB, assim como o ângulo máximo da configuração 120°120°, que é de 45°. O empilhamento do tipo AB é caracterizado por conter um átomo de carbono de um nanocone alinhado com o centro de um hexágono do outro nanocone. Esse empilhamento é comumente chamado de Bernal, devido ao cientista irlandês John Desmond Bernal e seus estudos em cristalografia de raios X [104].

2.3 Resultados e Discussões

2.3.1 Propriedades Estruturais

O cálculo da estabilidade energética dos DWCNCs é realizado utilizando a abordagem da temperatura zero para determinação prévia dos potenciais químicos convenientes como descrito em [83][101]. Nesta abordagem, a energia de formação por átomo (E_{for}) pode ser escrita como:

$$E_{for} = \frac{E_{tot} - n_C \mu_C - n_{HC} \mu_{HC}}{n_t}, \quad (2.1)$$

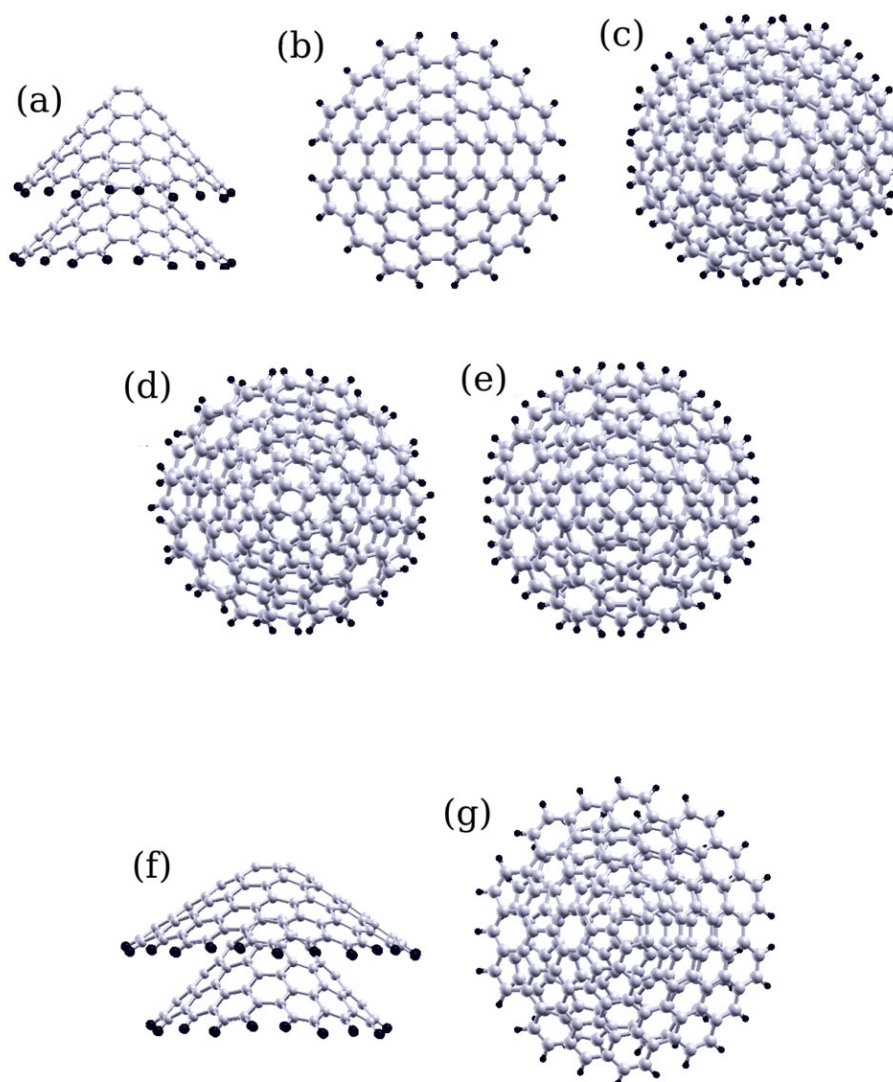


Figura 2.2 Esquema ilustrativo da vista lateral e do topo dos DWCNCs. (a) O DWCNCs $120^\circ 120^\circ$. (b)-(e) As estruturas que mostram o padrão de Moiré para os ângulos $\theta = 0^\circ, 11.25^\circ, 22.5^\circ$ e 45° , respectivamente. (f) e (g) mostram a configuração $120^\circ 60^\circ$. As esferas cinzas e pretas mostram os átomos de carbono e hidrogênio, respectivamente.

onde E_{tot} é a energia total calculada pela teoria do funcional da densidade implementada pelo código SIESTA, n_C e n_{HC} são os números de átomos de carbono e átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono, respectivamente, onde $n_t = n_C + n_{HC}$ é o número total de átomos da supercélula, μ_C e μ_{HC} são os potenciais químicos correspondentes.

O cálculo do potencial químico do par C-C é obtido a partir da folha de carbono, que é tomada como referência. Em nosso trabalho, tomamos a energia de formação de uma folha perfeita de grafeno como sendo igual à zero, o que resulta em um valor de referência para comparação da estabilidade energética em relação a outras configurações. Tomando este padrão, obtemos que a

energia total é igual ao potencial químico do par C-C, onde obtemos $\mu_{CC} = -309.72$ eV. Devido à condição de equilíbrio termodinâmico, o vínculo $\mu_{CC} = \mu_C + \mu_C$ pode ser obtido, onde μ_C é a contribuição de um único átomo de carbono. Então, nós podemos obter $\mu_C = \mu_{CC}/2 = -154.86$ eV.

A contribuição do potencial químico de cada ligação entre hidrogênio e carbono μ_{HC} , é estimada do cálculo da energia total de uma monocamada finita de carbono contendo átomos de hidrogênio nas bordas E_{tot}^{folha} . Portanto, μ_{HC} é dado por:

$$\mu_{HC} = \frac{E_{tot}^{folha} - n_{CC}\mu_{CC}}{n_{HC}} \quad (2.2)$$

onde n_{CC} e n_{HC} são os números de ligações C-C e H-C na monocamada finita, respectivamente. Além disso, calculamos a energia de interação entre as paredes dos nanocones (E_{int}) com o objetivo de conhecermos o gasto energético para mantermos a estrutura unida. A energia total dos DWCNCs pode ser calculada como:

$$E_{tot} = E_{interno} + E_{externo} + E_{int} \quad (2.3)$$

onde $E_{interno}$ e $E_{externo}$ são as energias totais dos nanocones interno e externo calculados individualmente e E_{int} é a energia de interação entre eles.

Neste trabalho, inicialmente calculamos as energias dos DWCNCs em dois ângulos, 0° e 36° para o $60^\circ 60^\circ$, 0° e 45° para $120^\circ 120^\circ$ e apenas 0° para o $120^\circ 60^\circ$. Adicionalmente variamos a altura entre ápices para encontrarmos a distância de menor energia para cada configuração, a fim de estudarmos sua estabilidade energética. Os ângulos máximos foram escolhidos por assemelha-rem as supercélulas ao empilhamento Bernal de bicamadas do grafeno. Os resultados podem ser visto na tabela I. Em relação ao diâmetro dos nanocones, tanto o diâmetro interno D_i quanto o externo D_e não variam com a distância entre os nanocones, algo que acontece para todas as configurações, $60^\circ 60^\circ$, $120^\circ 120^\circ$ e $120^\circ 60^\circ$.

Os valores encontrados para as alturas dos nanocones interno H_i e externo H_e mostraram uma redução quando a distância entres os ápices dos nanocones sofre um decréscimo. Isso ocorre devido à interações entre as paredes, que se intensifica com uma maior aproximação dos dois cones, comprimindo o nanocone interno. Tal alteração no valor das alturas ocorreu para todos os casos.

A rotação não afeta o comportamento da estabilidade das estruturas investigadas, mas a deformação com o diâmetro inalterado e variação da altura permanece em ambos os nanocones, interno e externo, independentemente da configuração.

No grafite, é conhecido que a interação entre camadas é estabilizada com uma distância específica, cerca de 3.5Å [98]. Desta forma, para os DWCNCs é esperado que possua o mesmo

TABLE I: Propriedades estruturais calculadas para algumas estruturas investigadas: Altura da parede interna H_i , da parede externa H_e , o diâmetro da parede interna D_i , da parede externa D_e e as energias de formação E_f como função da distância h entre ápices em dois ângulos de rotação.

60°60°							
$\theta = 0^\circ$				$\theta = 36^\circ$			
h (Å)	H_i [H_e] (Å)	D_i [D_e] (Å)	E_f (eV/n t)	h (Å)	H_i [H_e] (Å)	D_i [D_e] (Å)	E_f (eV/n t)
3.97	4.53 [5.13]	19.1 [18.9]	0.03	4.01	4.92 [5.12]	18.9 [18.6]	0.02
4.07	4.55 [5.16]	19.1 [18.8]	0.02	4.14	5.0 [5.19]	18.8 [18.6]	0.02
4.13	5.01 [5.18]	19.0 [18.9]	0.02	4.22	5.05 [5.19]	18.8 [18.6]	0.02
4.40	5.32 [5.32]	18.6 [18.6]	0.03	4.32	5.08 [5.07]	18.8 [18.7]	0.03
4.50	5.32 [5.32]	18.6 [18.6]	0.03	4.50	5.13 [5.14]	18.7 [18.8]	0.03
120°120°							
$\theta = 0^\circ$				$\theta = 45^\circ$			
h (Å)	H_i [H_e] (Å)	D_i [D_e] (Å)	E_f (eV/n t)	h (Å)	H_i [H_e] (Å)	D_i [D_e] (Å)	E_f (eV/n t)
4.81	6.66 [7.07]	15.5 [15.2]	0.09	4.92	6.93 [7.02]	15.4 [15.2]	0.09
4.95	6.96 [7.21]	15.4 [15.1]	0.09	5.09	7.09 [7.16]	15.1 [15.6]	0.09
5.04	6.77 [7.16]	15.1 [14.9]	0.09	5.29	7.10 [7.16]	15.1 [15.1]	0.09
5.40	6.81 [7.10]	15.1 [15.1]	0.09	5.63	7.11 [7.16]	15.1 [15.1]	0.09
5.60	6.84 [7.10]	15.1 [15.1]	0.09	6.02	7.11 [7.16]	15.1 [15.1]	0.09
60°120°							
h (Å)	H_i [H_e] (Å)	D_i [D_e] (Å)	E_f (eV/n t)				
3.04	6.99 [5.42]	15.2 [18.7]	0.06				
3.20	7.05 [5.34]	15.1 [18.6]	0.06				
3.27	7.07 [5.33]	15.1 [18.6]	0.06				
3.74	7.09 [5.32]	15.1 [19.0]	0.06				
4.24	7.10 [5.32]	15.1 [19.0]	0.06				

comportamento, além do fato de esperarmos que exista uma distância entre ápices apropriada, assim como o melhor arranjo de acordo com o empilhamento que determine a configuração mais estável para a síntese desses materiais. Conseqüentemente, a relação entre a distância entre ápices e a energia de interação precisa ser feita para determinar a estabilidade.

A figura 2.3 mostra a energia de interação entre os nanocones interno e externo em função

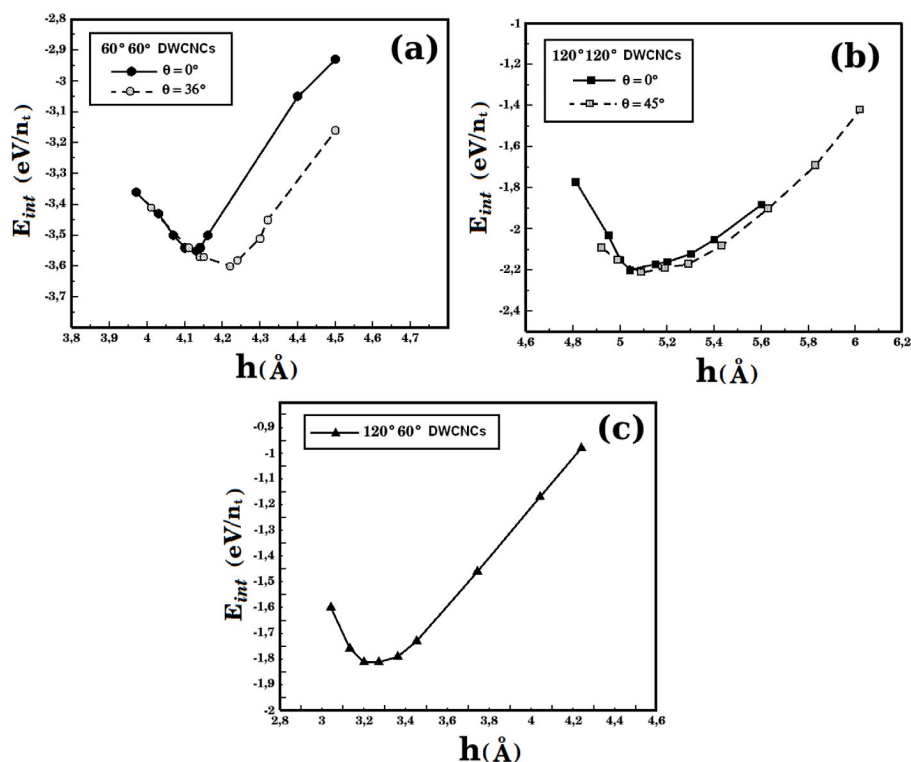


Figura 2.3 Energia de interação plotada como função da distância entre os ápices do nanocones de paredes duplas. (a) 60°60° para $\theta = 0$ e 36° (b) 120°120° para $\theta = 0$ e 45° e (c) 120°60°.

da distância entre os topos desses cones. Para os DWCNCs 60°60°, o mínimo local da energia de interação para a supercélula sem rotação foi encontrado para a distância de 4.13Å com o ângulo máximo de rotação foi encontrado em 4.22Å. A energia de interação é maior para os nanocones rotacionados em relação aos que não apresentaram rotação, e isto ocorre devido à configuração de empilhamento das estruturas rotacionadas que se assemelham à configuração do grafite, que é mais estável que o empilhamento AA e possuem uma maior interação entre as paredes dessa configuração. Para obtermos o empilhamento tipo Bernal, a distância ao qual o mínimo local foi obtido é maior para os cones rotacionados que para os sem rotação, o que não ocorre de forma acentuada para os nanocones 120°120°. Para essas estruturas, o mínimo local sem rotação encontrado foi de 5.04Å para o rotacionado foi de 5.09Å. Os valores são maiores do que os calculados para os 60°60° devido à uma maior curvatura dos 120°120°, o que faz com que a interação das paredes afaste mais estes nanocones que as formas mais planares dos que possuem ângulo de 60°.

Os DWCNCs $120^\circ 60^\circ$ apresentaram o mínimo local de 3.24\AA , que é o menor apresentado dentre as configurações estudadas. Para esta estrutura, há pouca interação entre as paredes, visto que o nanocone interno possui ângulo de 120° , tendo uma curvatura acentuada e o externo possui ângulo de 60° , se aproximando de uma configuração plana. Assim, a energia de interação ocorre de forma acentuada apenas entre os ápices desses cones, o que implica em uma distância menor entre eles.

A tabela II mostra como a rotação, a partir da distância mínima afeta o comportamento da

TABLE II: Propriedades das estruturas calculadas: Altura da parede interna (\mathbf{H}_i), altura da parede externa (\mathbf{H}_e), diâmetro da parede interna (\mathbf{D}_i), diâmetro da parede externa (\mathbf{D}_e) e energia de formação (\mathbf{E}_f) como uma função da distância entre os apices (\mathbf{h}) para $60^\circ 60^\circ$ e $120^\circ 120^\circ$ com quatro ângulos de rotação diferentes.

$60^\circ 60^\circ$					
	\mathbf{E}_f (eV/n _t)	\mathbf{E}_{inte} (eV/n _t)	\mathbf{h} (Å)	\mathbf{H}_i [\mathbf{H}_e] (Å)	\mathbf{D}_i [\mathbf{D}_e] (Å)
$\theta = 0^\circ$	0.02	-3.50	4.16	5.11 [5.25]	18.9 [18.8]
$\theta = 9^\circ$	0.03	-3.32	4.21	5.30 [5.20]	19.1 [18.3]
$\theta = 18^\circ$	0.02	-3.45	4.29	5.30 [5.13]	18.9 [18.6]
$\theta = 36^\circ$	0.02	-3.60	4.22	5.05 [5.19]	18.8 [18.6]
$120^\circ 120^\circ$					
	\mathbf{E}_f (eV/n _t)	\mathbf{E}_{inte} (eV/n _t)	\mathbf{h} (Å)	\mathbf{H}_i [\mathbf{H}_e] (Å)	\mathbf{D}_i [\mathbf{D}_e] (Å)
$\theta = 0^\circ$	0.09	-2.17	5.15	6.97 [7.40]	15.1 [15.1]
$\theta = 11.25^\circ$	0.09	-2.15	5.18	7.18 [7.09]	15.3 [15.1]
$\theta = 22.5^\circ$	0.09	-2.09	5.20	7.27 [7.06]	14.8 [15.6]
$\theta = 45^\circ$	0.09	-2.19	5.19	7.10 [7.16]	15.1 [15.1]

energia de formação e energia de interação entre os cones que compõem os DWCNCs. Em ambos casos, $60^\circ 60^\circ$ e $120^\circ 120^\circ$, a rotação não altera a energia de formação das estruturas investigadas. Em relação à interação entre as paredes dos nanocones, em ambos os casos, ela é maior para os ângulos 0 e 36° para a configuração $60^\circ 60^\circ$ e 0 e 45° em $120^\circ 120^\circ$, o que está de acordo com o comportamento dos tipos de empilhamento já discutido anteriormente. A tabela II mostra as variações da altura e diâmetro dos cones e podemos ver que para os ângulos 9° e 18° nos cones com

ângulos de 60° e para os ângulos 11.25° e 22.5° em 120° há uma maior distorção por meio da altura e do diâmetro em ambos os nanocones, o que faz diminuir a interação entre eles.

2.3.2 Propriedades Eletrônicas

Para investigarmos o comportamento das propriedades eletrônicas dos nanocones de carbono de paredes duplas, foi analisado sistematicamente a densidade de estados eletrônicos (DOS) afim de observarmos as possíveis mudanças dos estados próximos ao nível de Fermi devido à rotação ou à variação da distância entre os ápices destes cones.

As figuras 2.4(a) e 2.4(b) mostram a densidade de estados para os DWCNCs $60^\circ 60^\circ$ com

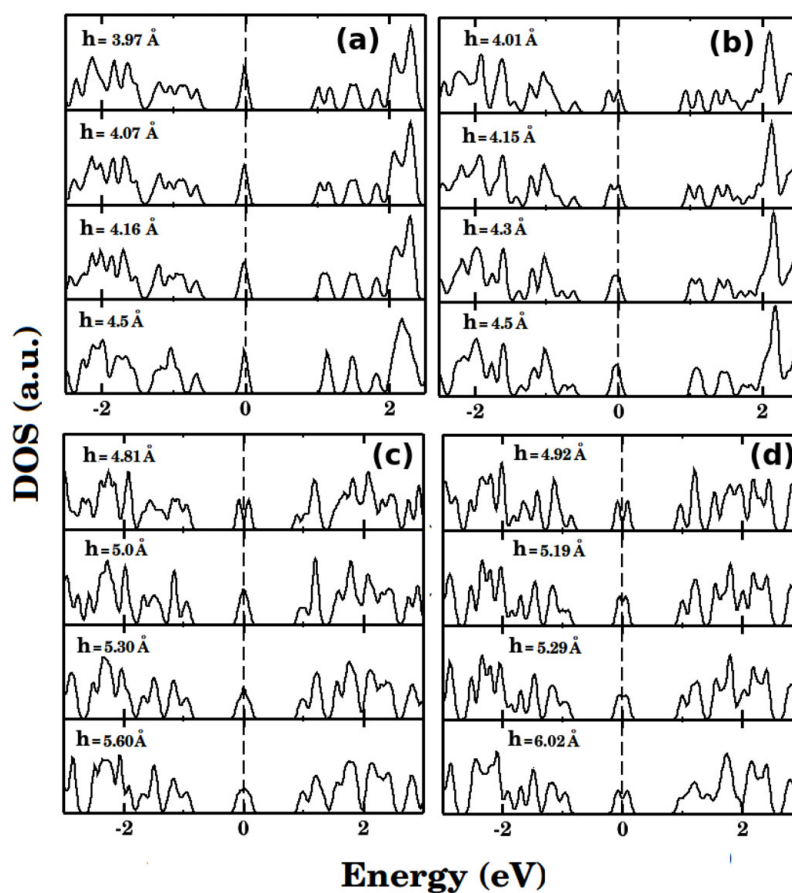


Figura 2.4 Densidade de estados para os nanocones de paredes simples em função da distância entre os ápices. (a), (b) 60° e 120° , respectivamente. Em (c) temos a densidade de estados para o nanocone de paredes duplas $120^\circ 60^\circ$. A linha vertical tracejada indica o nível de Fermi

rotações para $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 36^\circ$. Em 2.4(c) e 2.4(d) temos as configurações $120^\circ 120^\circ$ com $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 45^\circ$, respectivamente. Além disso, na figura 2.5 temos em 2.5(a) a densidade de estados para o nanocone de parede simples com ângulo de disclinação de 60° , e em 2.5(b) para o nanocone de parede simples de 120° para comparação. Em 2.5(c), é mostrada a densidade de estados, DOS, para a configuração $120^\circ 60^\circ$, em diferentes distâncias h , entre os vértices do cone, que incluem o valor do mínimo local e valores próximos desse mínimo.

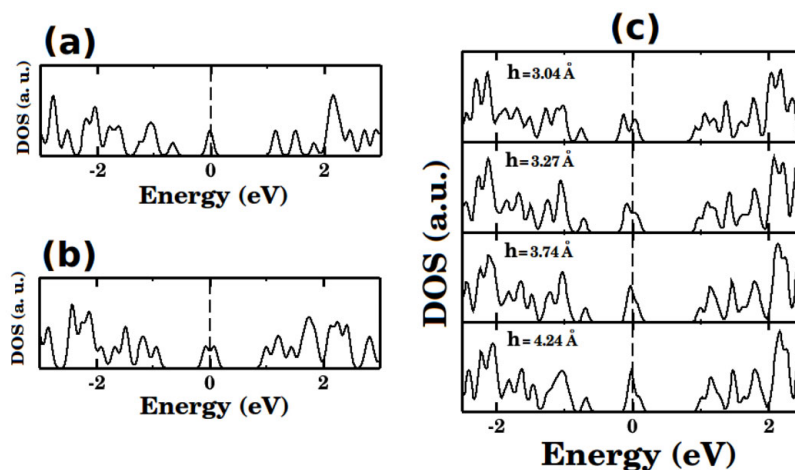


Figura 2.5 Em (a) e (b) temos a densidade de estados para os SWCNCs com desclinação de 60° e 120° . Em (c) é mostrada a densidade de estados do DWCNCs de $120^\circ/60^\circ$ como função da distância entre os ápices. A linha vertical tracejada indica o nível de Fermi..

Todas as estruturas investigadas possuem comportamento semi-metálico, apresentando um pico localizado exatamente sobre o nível de Fermi, que é similar ao comportamento dos nanocones de paredes simples de 60° e 120° . Tais estados surgem devido ao orbital p_z , associado ao elétron desemparelhado presente nas ligações simples dos átomos de carbono que são formadas na região do pentágono localizado no ápice do nanocones para a configuração $60^\circ/60^\circ$. Para os nanocones $120^\circ/120^\circ$, que possui um quadrado no seu ápice, os estados se concentram na região dos primeiros vizinhos e são afetados pela sua maior curvatura quando comparado com os nanocones de 60° . Este comportamento mostra que a posição e forma de distribuição dos estados próximos ou localizados no nível de Fermi dependem diretamente do tipo de defeito encontrado no ápice dos nanocones.

Notamos que, para grandes distâncias entres os ápices, a energia de interação entre as paredes dos nanocones tem um decréscimo, e a densidade de estados dos DWCNCs passa a se assemelhar à DOS dos nanocones de paredes simples. Isso nos permite concluir que existe uma distância mínima entre os ápices dos DWCNCs tal que o sistema se comporte como composto por dois SWCNCs não interagentes. Além disso, percebeu-se que, para as menores distâncias mostradas em 2.4, a formação do padrão de Moiré introduz estados deslocalizados próximos ao nível de Fermi.

De modo similar, podemos analisar, por meio da densidade de carga eletrônica, o comportamento dos estados eletrônicos na região do gap como mostrado na figura 2.6. Em 2.6(a), 2.6(d) e 2.6(g) temos correspondentemente a vista lateral dos nanocones $60^\circ/60^\circ$, $120^\circ/120^\circ$ e $120^\circ/60^\circ$, não rotacionados, respectivamente. Em 2.6(b), 2.6(e) e 2.6(h) temos a visão lateral da densidade de carga eletrônica da região do gap das configurações $60^\circ/60^\circ$, $120^\circ/120^\circ$ e $120^\circ/60^\circ$, respectivamente.

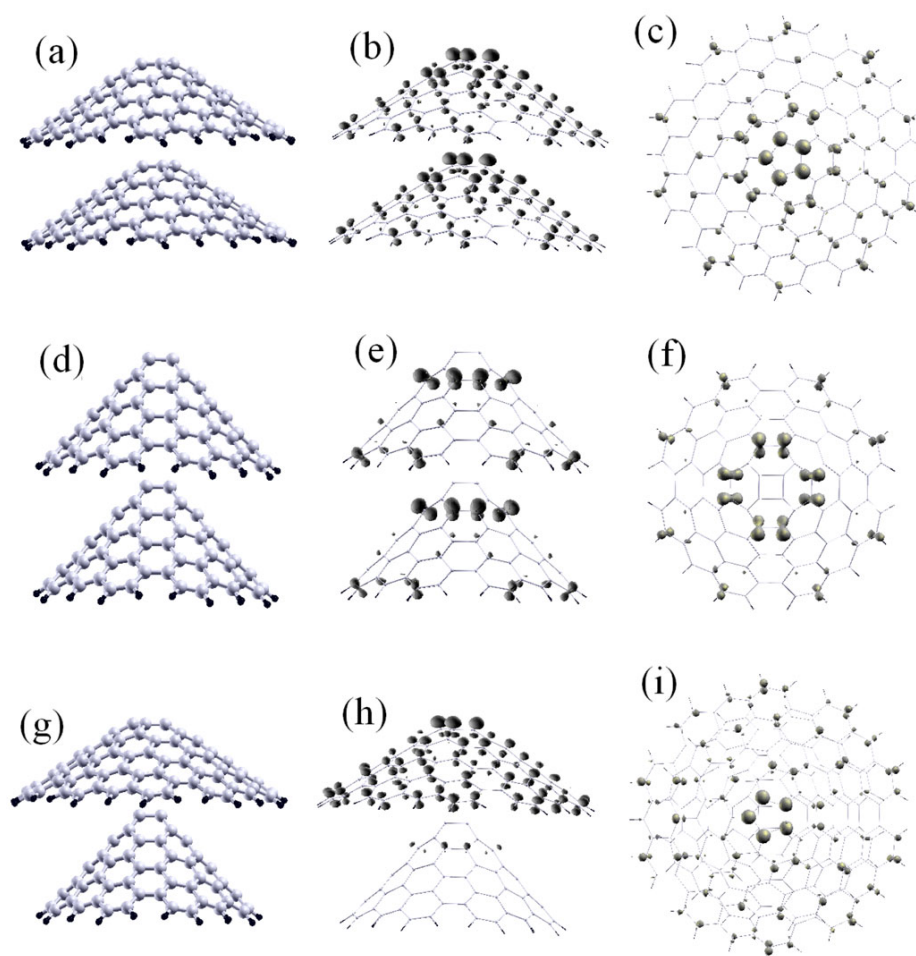


Figura 2.6 Em (a), (d) e (g), nós temos a visão lateral dos DWCNCs $60^\circ 60^\circ$, $120^\circ 120^\circ$ e $120^\circ 60^\circ$ respectivamente para $\theta = 0^\circ$. Em todos os casos a distância entre os ápices (h) é igual à 7.0\AA , que foi utilizada essa distância apenas para melhor visualização, não sendo realizado nenhum cálculo para essas distâncias. Em (b), (e) e (h) nós temos a visão lateral da densidade de carga eletrônica associada aos estados na região do gap e em (c), (f) e (i) nós temos a visão lateral da densidade de carga eletrônica..

Em 2.6(c), 2.6(f) e 2.6(i) a visão do topo da densidade de carga dessas estruturas. É possível verificar que para os nanocones de paredes duplas $60^\circ 60^\circ$ a densidade de carga eletrônica está espalhada por ambas as paredes, mesmo estando mais concentrado no pentágono do ápice, mostrando um certo grau de deslocalização dos estados. Como podemos ver, em geral, a maior concentração de carga eletrônica dos estados estão na parte superior dos nanocones. No caso do cone de 60° , a densidade de carga eletrônica está concentrada principalmente no pentágono, diferente do nanocone de 120° , onde a concentração ocorrem os hexágonos vizinhos ao quadrado localizado no ápice. Esta diferença ocorre devido à diferença de curvatura entre os cones, ao qual é mais acentuada para o cone com o quadrado no topo. Na região do ápice do nanocone de 120° , os estados estão bem localizados devido ao tipo de defeito presente na estrutura. Para a configuração $120^\circ 60^\circ$, os

estados vistos na densidade de carga eletrônica estão distribuídos quase inteiramente no nanocone externo devido à uma maior quantidade de átomos, e sua configuração mais planar.

Na figura 2.7(a) mostramos a densidade de estados dos nanocones de paredes duplas $60^\circ 60^\circ$

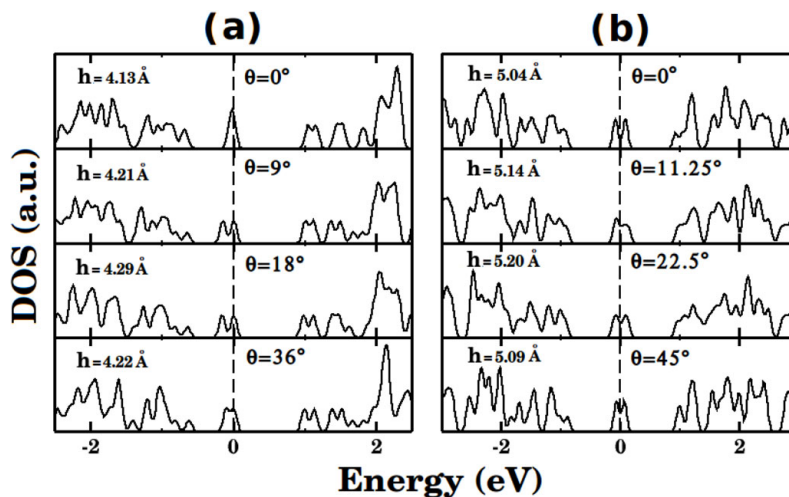


Figura 2.7 Em (a) temos a densidade de estados dos DWCNCs de $60^\circ 60^\circ$ para $\theta = 0^\circ, 9^\circ, 18^\circ$ e 36° . Em (b) os DWCNCs $120^\circ 120^\circ$ para $\theta = 0^\circ, 11.25^\circ, 22.5^\circ$ e 45° .

com ângulos de rotação de $\theta = 0^\circ, 9^\circ, 18^\circ$ e 36° , respectivamente. Cada nanocone de parede simples de 60° possui um pentágono no ápice e picos ressonantes nos estados presentes próximos ao nível de Fermi. Para nos DWCNCs, os picos ressonantes dependem dos ângulos de rotação entre os cones. Percebe-se que a rotação implica na separação ou abertura desses estados próximos ao nível de Fermi. Como o cone é rotacionado, um pico é deslocado nos primeiros ângulos calculados e tende a retornar à configuração sem rotação quando está rotacionado no seu ângulo máximo. O processo é cíclico.

Na figura 2.7(b) é mostrada a densidade de estados dos nanocones de paredes duplas $120^\circ 120^\circ$ com ângulos de rotação de $\theta = 0^\circ, 11.25^\circ, 22.5^\circ$ e 45° , respectivamente. Neste caso, temos um quadrado no topo de cada cone e podemos ver dois picos deslocados na densidade de estados presentes na região da energia de Fermi. Aqui, o efeito da rotação tende a fechar os estados próximos do nível de Fermi, tendendo a retornar à sua configuração original quando estes atingem a rotação máxima. Com isso é possível afirmar que a localização e a forma destes picos ressonantes dependem significativamente do número de átomos, ângulos de rotação entre as paredes dos DWCNCs.

O efeito da rotação dos nanocones empilhados com paredes duplas modifica a densidade de estados no nível de Fermi. Esse tipo de nanoestrutura pode ser usada como ferramenta para controle do gap.

Nas figuras 2.8(a)-(c) é mostrado os nanocones de paredes duplas tipo $60^\circ 60^\circ$ rotacionados com os ângulos de $9^\circ, 18^\circ$ e 36° , respectivamente e suas densidades de carga eletrônica correspon-

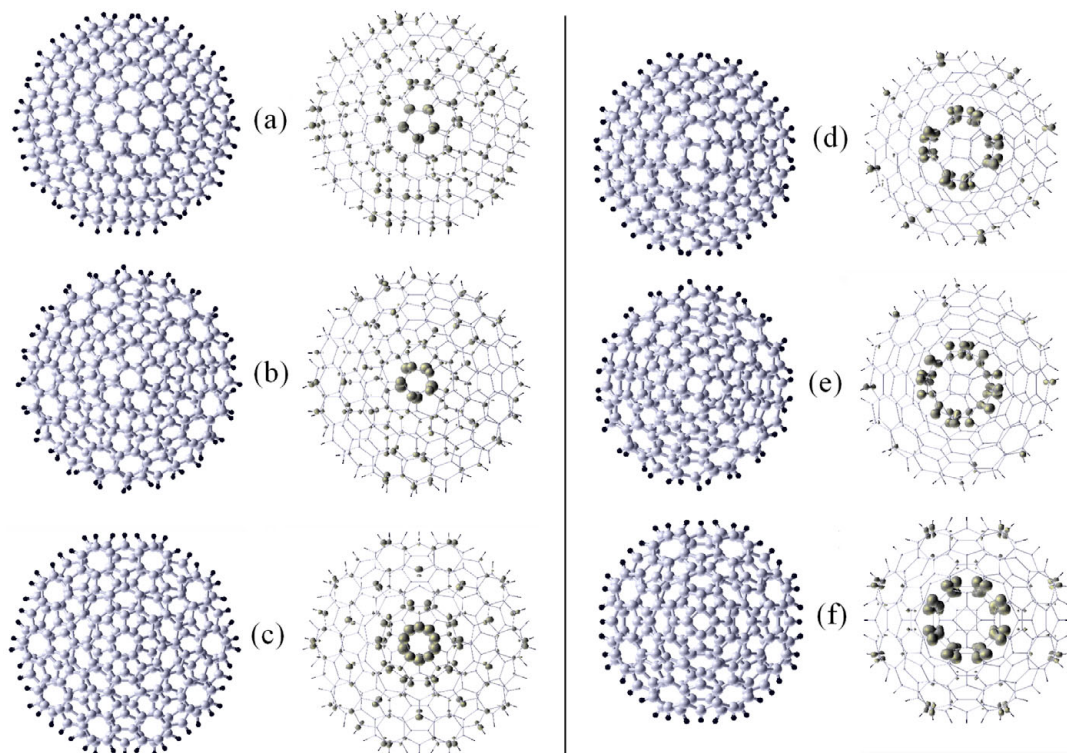


Figura 2.8 A visão superior da densidade eletrônica de carga associada à região do gap para os DWCNCs. Em (a), (b) e (c) temos $60^\circ 60^\circ$ para $\theta = 9^\circ, 18^\circ$ e 36° e em (d), (e) e (f) temos $120^\circ 120^\circ$ para $\theta = 11.25^\circ, 22.5^\circ$ e 45° .

dentos. Como podemos ver, a densidade eletrônica é localizada principalmente no pentágono, já que essa é uma região que possui spin desemparelhado. Nas figuras 2.8(d)-(f) são apresentados os nanocones de paredes duplas $120^\circ 120^\circ$ com ângulos de $11.25^\circ, 22.5^\circ$ e 45° , respectivamente e sua densidade de carga eletrônica correspondente. Neste caso, a densidade de carga é concentrada nos hexágonos próximos ao quadrado do topo do nanocone, onde os spins estão emparelhados.

O efeito de acúmulo de carga no ápice dos nanocones nos permite concluir que essas nanoestruturas são boas candidatas a aplicações em spintrônica.

Nós encontramos um valor líquido para o spin total de $S = 1$ para a configuração $60^\circ 60^\circ$, sendo resultado da presença de dois elétrons desemparelhados no orbital p_z presentes no pentágono de cada nanocone (interno e externo). Isso pode ser explicado pelo fato de que $60^\circ 60^\circ$ corresponde à soma de dois cones de parede simples de 60° , onde cada um apresenta um valor líquido para o spin total igual a $S = 1/2$. Entretanto, é possível afirmar que o valor total do spin de um nanocone, com um número n de paredes com ângulo de disclinação de 60° será sempre $S = n/2$. Por outro lado, o valor total do spin para a configuração $120^\circ 60^\circ$ será $S = 1/2$, resultado de um elétron desemparelhado do orbital p_z do átomo de carbono presente no pentágono do cone externo pois a presença do pentágono introduz um elétron não-emparelhado na rede. Para os nanocones de $120^\circ 120^\circ$, o

valor líquido total do spin é $S = 0$, que é o resultado da soma de dois nanocones de 120° de parede simples, que possuem valor de spin $S = 0$.

Nanocones híbridos do tipo $B_xC_yN_z$

3.1 Motivação

Nanoestruturas hexagonais de nitreto de boro (hexagonal boron nitride, ou h-BN) e carbono tem sido objeto de interesse em várias pesquisas em nanociência devido às suas novas propriedades, até então pouco conhecidas, e suas diversas aplicações tecnológicas. Suas diversas formas alotrópicas são amplamente estudadas especialmente nanotubos [63][64], nanocones[86][87] e fulerenos[65][88]. Em particular, os nanocones de carbono e h-BN tem se mostrado bons candidatos a fontes de campos devido a elétrons não aquecidos, e a topologia e distribuição atômica dos nanocones são fatores importantes que afetam as propriedades da emissão de elétrons[89][90].

Do ponto de vista teórico, um nanocone pode ser obtido através da operação onde um setor de ângulo D_θ (ângulo de disclinação) é removido de uma folha plana e os dois lados cortados são unidos. No caso particular dos nanocones de nitreto de boro (BNNCs), com disclinações sendo um múltiplo ímpar de 60° , há a formação de fronteiras anti-fase (antiphase boundaries ou APBs), onde nessas fronteiras sempre há a presença de uma linha de defeitos sem ligações do tipo B-N[91]. É comum pensar que a formação dessas APBs devem apresentar um maior custo energético que o custo da energia elástica devido à formação de estruturas curvas devido ao ângulo de desclinação[92]. Esse pensamento foi mudado devido aos experimentos realizados em [87][88]. Além disso, o estudo teórico realizado por Sergio e colaboradores[83] mostraram que BNNCs com APBs podem ser mais estáveis que configurações sem a presença das fronteiras anti-fase, consistindo apenas de ligações B-N. Foi mostrado também que a incorporação do carbono nas APBs das estruturas mostrou-se mais estável, tanto para síntese em meios ricos em boro quanto ricos em nitrogênio.

Estudos recentes mostraram que os nanocones de nitreto de boro, quando sintetizados, surgem como estruturas multi-camadas[87][93]. Atsushi Nishiwaki e Takeo Oku[93] utilizaram o método de derretimento de arco para sintetizar e estudar os BNNCs e chegaram à conclusão que os nanocones de nitreto de boro serão estáveis quando sintetizados de forma empilhada. Além do mais, nós mostramos em um trabalho anterior[94] que a interação entre nanocones de carbono de paredes duplas quando rotacionados, formando o padrão de Moiré, altera a posição do nível de Fermi e modifica a posição dos estados localizados, ou seja, altera sua estrutura eletrônica.

Outro modo de modificarmos sua estrutura eletrônica é aplicando uma tensão (do inglês, strain), como demonstrado em [95, 96, 97, 98, 99, 100]. Essa literatura mais atual mostra que o mecanismo de tensão pode alterar de forma significativa as propriedades eletrônicas de diversos materiais como grafeno, bicamadas de grafeno e formados por outros elementos químicos como Zn, O e Si. Esse tipo de controle pavimentam o caminho para o desenvolvimento de novos dispositivos eletromecânicos.

Motivados por esses fatores, investigamos a estabilidade e a estrutura eletrônica de várias configurações de nanocones de paredes duplas de nitreto de boro (Double-walled boron nitride nanocones, DWBNNCs) com desclinação de 60° e com diferentes linhas de defeitos. Esses DWBNNCs foram estudados com diferentes ângulos de rotação (ou de guinada) entre eles e diferentes distanciamentos entre si medidas entre os ápice de cada nanocone. De acordo com a distância entre eles, é possível identificar uma forma de tensão aplicada aos nanocones interior e exterior paralelamente ao eixo dos nanocones. Os resultados obtidos estão de acordo com [83].

3.2 Detalhes dos Cálculos

A figura 3.1 mostra a visão lateral e do topo das estruturas após finalizado os cálculos. Na figura 3.1 (a), (b) e (c) temos uma vista de cima dos nanocones de nitreto de boro de paredes simples com linhas de defeito diferentes, onde temos apenas átomos de boro formando $SWBNNC_{BB}$, com átomos de carbono e nitrogênio formando $SWBNNC_{CN}$ e apenas átomos de nitrogênio formando $SWBNNC_{NN}$ respectivamente. Nas figuras 3.1 (d), (e) e (f) nós podemos ver as mesmas estruturas, só que agora empilhadas, formando os DWBNNCs, onde possuem a mesma linha de defeito em ambos os cones, interior e exterior, aos quais são B-B, C-N e N-N, respectivamente. Por último, em 3.1(g), temos a configuração de DWBNNC formada por um nanocone com linha de defeito composta por átomos de nitrogênio acima de um nanocone composto por átomos de boro na linha de defeito. Cada configuração dos DWBNNCs tiveram seus cones exteriores rotacionados em diferentes ângulos em relação ao cone interior e também podem ser vistos na figura 3.1.

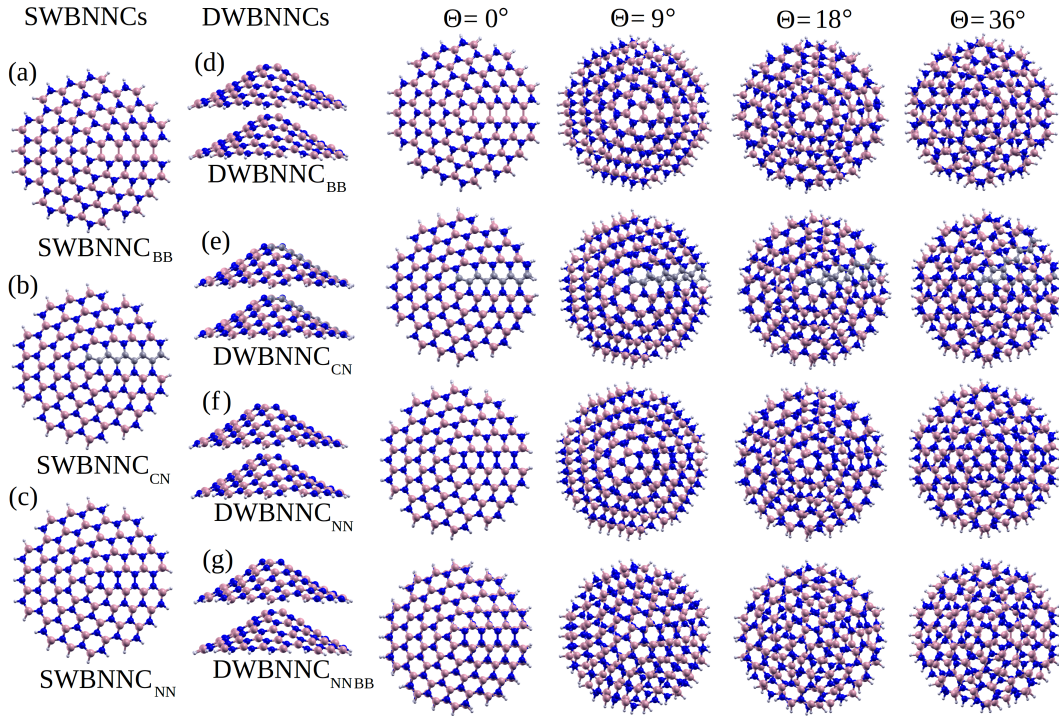


Figura 3.1 Estruturas calculadas neste trabalho. As linhas de defeito B-B, C-N e N-N pode ser vistas em (a), (b) e (c), respectivamente. (d), (e), (f) e (g) mostram uma visão lateral dos DWBNNCs estudados. As rotações analisadas também são mostradas na figura

3.3 Resultados e Discussões

3.3.1 Propriedades Estruturais

Buscando analisar a estabilidade dos nanocones de paredes duplas de nitreto de boro, nós calculamos a energia de formação (E_{for}), que é a energia necessária para forma a estrutura dada, de acordo com a abordagem termodinâmica baseada na determinação dos potenciais químicos dos átomos envolvidos na reação de síntese [91, 101, 102, 103]. Usando essa abordagem, a energia de formação é dada por:

$$E_{for} = \frac{E_{tot} - n_C\mu_C - n_{HC}\mu_{HC}}{n_t}, \quad (3.1)$$

onde E_{tot} é a energia total calculada, obtidas por cálculos realizados pelo código SIESTA, n_i são os números da quantidade de cada elemento ($i = B, C, N$), μ_i são os potenciais químicos correspondentes, n_{Hi} são os números de ligações H-i e n_t é o número total de átomos da estrutura. Para calcular a quantidade de energia envolvida na interação entre as paredes de um dado DWBNNC, E_{int} , podemos considerar que a energia total do sistema associada a cada estrutura, E_{tot} , pode ser

escrita como

$$E_{tot} = E_{interno} + E_{externo} + E_{int}. \quad (3.2)$$

onde $E_{interno}$ e $E_{externo}$ são as energias totais dos nanocônes de paredes simples internos e externos que compõem o DWBNNC. Como a energia total foi encontrada através de cálculos de primeiros princípios, fica fácil calcular a energia de interação.

Na figura 3.2 podemos ver algumas propriedades estruturais e energéticas dos DWBNNCs.

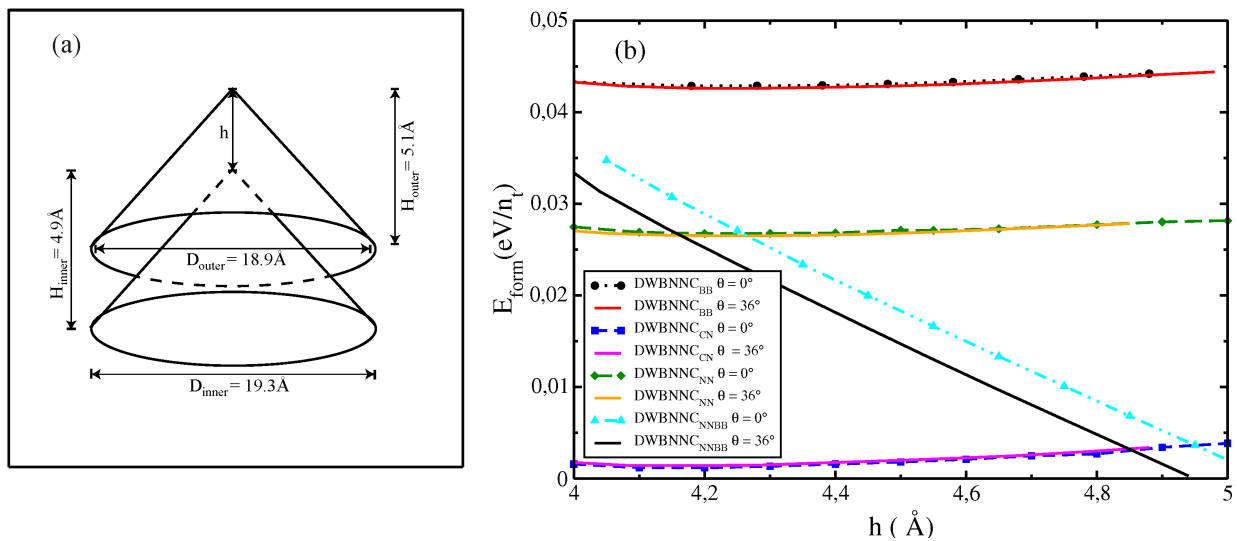


Figura 3.2 (a) Relação entre diâmetros e alturas dos DWBNNCs. (b) Relação entre as energias de formação e distância entre os ápices.

Na figura 3.2(a), são indicadas as principais características das estruturas, ou seja: o diâmetro do nanocone interno (D_{int}), o diâmetro do cone externo (D_{ext}), bem como a altura interna (H_{int}) e a altura externa (H_{ext}) desses nanocones. Em geral, podemos ver que o nanocone interno possui um diâmetro maior e, em consequência, uma menor altura em relação ao nanocone externo. Esse comportamento se deve à diversas interações entre as paredes, responsáveis por comprimir ou achatar o nanocone interno. Além do mais verificamos que os diâmetros e alturas variam pouco quando calculamos a mesma configuração em diferentes rotações e distâncias.

Apesar dos DWBNNCs possuírem o mesmo número de átomos, nós esperamos encontrar valores diferentes para a energia de formação devido às diferentes configurações e ligações presentes nas linhas de defeito de cada estrutura. Outro fator que afeta a energia de formação são os diferentes tipos de empilhamento.

A figura 3.2(b) mostra a energia de formação como uma função da distância entre os ápices dos DWBNNCs. A configuração com a menor energia de formação é aquela que possui uma linha de defeitos com átomos de carbono, onde o custo energético é menor que o custo para gerar

ligações B-B e N-N. Por outro lado o nanocone com maior energia de formação é aquele onde há a presença apenas de átomos de boro, ou ligações B-B, na linha de defeitos. Este comportamento se deve ao fato de que ligações B-B são mais longas que ligações B-N, causando distorções nas paredes do nanocone e levando a um maior gasto energético. DWBNNCs com a linha de defeitos composta por átomos de nitrogênio possuem um custo energético intermediário, já que as ligações N-N possuem comprimento menor que as ligações B-B.

Por último, podemos ver que os nanocones de paredes duplas com linhas de defeito formada por átomos de boro no cone interno e apenas átomos de nitrogênio no cone externo apresenta valores para a energia de formação que variam com a distância relativa entre os ápices.

É possível verificar que para valores de h maiores que 4.8\AA , há uma energia de formação muito pequena quando comparada com distâncias mais próximas. Isso pode ser explicado devido ao tipo de empilhamento entre os nanocones, onde a linha de defeitos do cone interior, formada por ligações B-B está exatamente abaixo da linha de defeito do cone superior, formada por ligações N-N, e a interação entre eles afeta a energia de interação diretamente, diminuindo o custo energético para formação dessas estruturas quando há uma maior distância. Foi também encontrado que para as outras configurações, o efeito da rotação e o aumento da distância não afeta o custo energético para formação dessas estruturas.

Agora vamos analisar a correlação entre a distância entre os ápices dos nanocones e a energia de interação entre eles. É esperado que a interação entre as paredes estabilize o sistema, e nós determinaremos a distância ideal entre os cones. Além disso, o estudo da energia de interação como função da variação da distância entre ápices pode constituir um meio de estudarmos o efeito da tensão aplicada perpendicularmente aos DWBNNCs.

A expectativa básica é que as propriedades eletrônicas sejam modificadas devido à tensão aplicada ao sistema, já que a literatura recente tem mostrado que a aplicação de tensão mecânica pode modificar estas propriedades em materiais como o grafeno e nas bicamadas de grafeno[96].

Na figura 3.3 mostramos a energia de interação entre as paredes dos nanocones como função da distância entre seus ápices. É possível verificar que a distância ideal, ou seja, a distância onde E_{int} é mínima, para o $DWBNNC_{BB}$, com ângulos de rotação $\theta = 0^\circ$ e 36° são 4.10\AA e 4.18\AA , respectivamente. No caso do $DWBNNC_{NN}$, a distância ideal para as configurações rotacionadas e o não rotacionadas foram de 4.20\AA e 4.25\AA . Para o $DWBNNC_{NNBB}$ a distância ideal para $\theta = 0^\circ$ e 36° são 4.34\AA e 4.35\AA . Por último, os $DWBNNC_{CN}$ possuem um mínimo de energia para as configurações rotacionadas e não rotacionadas em 4.20\AA e 4.28\AA .

Como podemos ver, das figuras 3.3 (a) e (b), as configurações $DWBNNC_{BB}$ e $DWBNNC_{NN}$ apresentam uma maior estabilidade para as estruturas rotacionadas em relação às não rotacionadas. Este comportamento pode ser explicado levando em conta a distância entre as linhas de defeitos

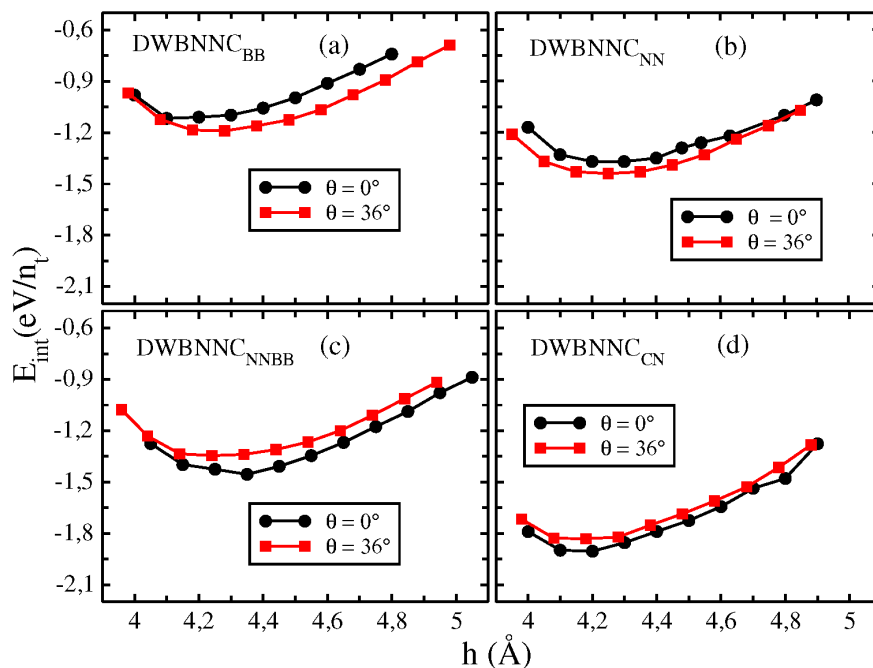


Figura 3.3 Relação entre energia de interação e distâncias entre os ápices dos nanocones. Em todos os casos temos as estruturas rotacionadas ($\theta = 36^\circ$) e sem rotação. A distância mais estável dentre todos os casos está próxima de 4.2 Å.

em cada nanocone. Quando não há rotação, as linhas de defeito com ligações B-B, ou N-N estão sobrepostas e sua distância reduz a interação entre elas, o que reduz sua estabilidade. No caso dos rotacionados, há um afastamento dos defeitos, o que gera uma maior energia de interação entre as paredes, já que as linhas não estão mais sobrepostas diretamente.

Para o caso dos $DWBNNC_{NNBB}$, os não rotacionados possuem uma maior energia de interação quando comparados com os rotacionados. Isso acontece exatamente pela mesma razão dos que possuem linhas semelhantes. Como temos no cone interno ligações B-B na sua linha de defeito e ligações N-N no nanocone exterior, a interação é maior quando eles estão mais próximos, o que não acontece quando há rotação. Além disso, podemos analisar pelo ponto de vista do empilhamento.

No h-BN, o empilhamento mais estável é o AA, ao invés do AB como acontece no grafite. A diferença é que os átomos em cada camada de múltiplas camadas de h-BN são alternados. Então a configuração mais estável ocorre quando temos um átomo de nitrogênio exatamente acima de um átomo de boro e vice-versa. O que reforça nossos resultados para os $DWBNNC_{BB}$ ou $DWBNNC_{NN}$ não rotacionados terem a maior energia de interação.

Para o último caso, temos o $DWBNNC_{CN}$ que possui comportamento semelhante ao $DWBNNC_{NNBB}$, onde as configurações não rotacionadas são mais estáveis e possuem uma maior energia de interação que as configurações com rotação. Isto se deve ao fato de que o custo energético para

rotacionar essas estruturas são maiores que para gerar os não rotacionados. Além disso, de forma geral, estruturas com ligações C-N são mais estáveis que as que apresentam ligações B-B e N-N.

Adicionalmente, vale ressaltar que para o caso dos nanocones de nitreto de boro com diferentes linhas de defeito a rotação não influencia na distância entre os ápices que minimizam a energia de interação entre as paredes.

3.3.2 Propriedades Eletrônicas

A densidade de estados foi calculada como uma função da distância entre os ápices dos nanocones, tanto para o com rotação máxima ($\theta = 36^\circ$) como para os não rotacionados. A figura 3.4 mostra a densidade de estados para os nanocones de parede simples. Em (a) $SWBNNC_{BB}$, (b) $SWBNNC_{CN}$ e (c) $SWBNNC_{NN}$.

A figura 3.5 mostra as densidades de estados para as configurações não rotacionadas de

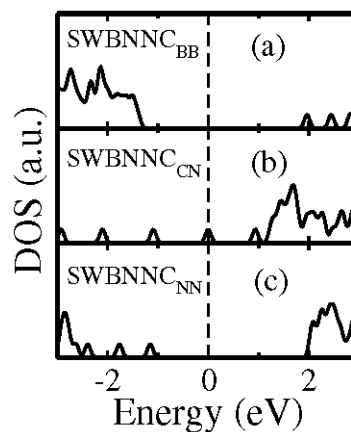


Figura 3.4 Densidade de estados para os SWBNNCs estudados. (a) e (c) são semicondutores enquanto que (b) é metálico.

DWBNNCs e a figura 3.6 mostra as mesmas estruturas onde o nanocone externo foi rotacionado de $\theta = 36^\circ$.

Em 3.5 (a), temos $DWBNNC_{BB}$, onde podemos ver um número de estados fortemente localizados próximos do nível de Fermi ocupando a banda de valência. Esses estados estão associados às ligações B-B presentes na linha de defeito dessas estruturas, o que são responsáveis por aumentar o número de buracos, ou falta de elétrons em uma estrutura onde seria formada apenas por ligações B-N. O mesmo comportamento é visto para os nanocones de camada simples. Quando comparamos as densidades de estados dos cones de camadas simples e duplas, vemos que no último caso, os estados são deslocados para valores maiores de energia, que tem dependência com a distância

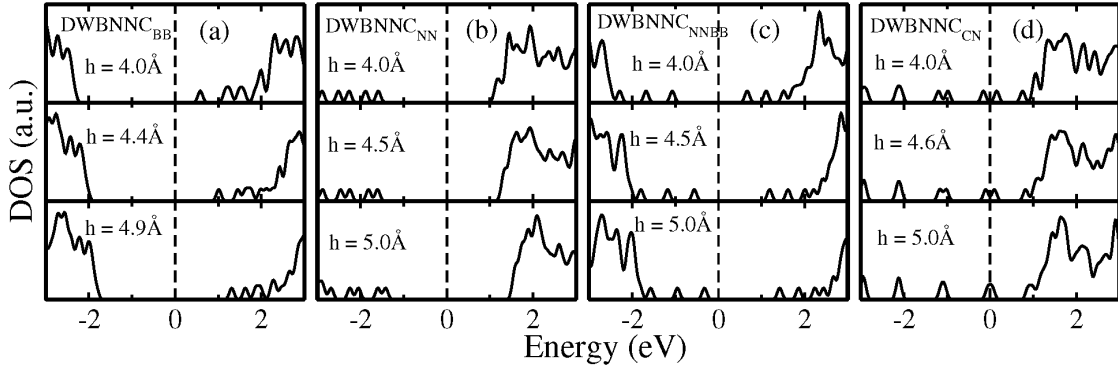


Figura 3.5 Densidade de estados dos DWBNNCs com rotação de ângulo 0° . (a) mostra $DWBNNC_{BB}$. (b) $DWBNNC_{NN}$. (c) $DWBNNC_{NNBB}$ e (d) $DWBNNC_{CN}$ com o aumento da distância entre os cones.

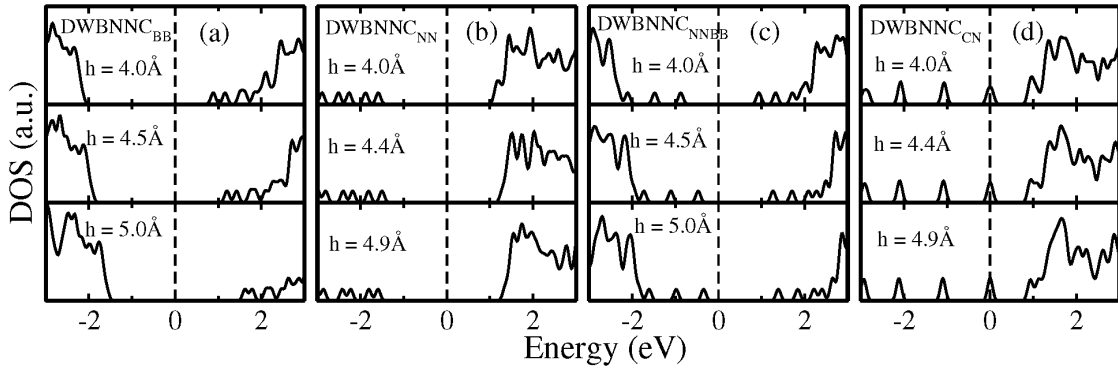


Figura 3.6 Densidade de estados dos DWBNNCs com rotação de ângulo 36° . (a) mostra $DWBNNC_{BB}$. (b) $DWBNNC_{NN}$. (c) $DWBNNC_{NNBB}$ e (d) $DWBNNC_{CN}$ com o aumento da distância entre os cones.

entre as paredes desses nanocones. O mesmo comportamento é apresentado para as configurações com rotação, entretanto, é possível verificar que, para o caso dos nanocones rotacionados, o desvio da energia é maior quando comparados com os não rotacionados. Esse acréscimo de energia é associado ao custo energético devido à rotação das estruturas.

Para os $SWBNNC_{NN}$, a linha de defeito formada por átomos de nitrogênio faz o sistema ter um excesso de elétrons quando comparado com ligações B-N. Esse excesso de elétrons localiza estados abaixo do nível de Fermi, onde são deslocados da banda de condução.

Na configuração $DWBNNC_{NN}$, há um grande deslocamento dos estados da banda de valência para o nível de Fermi em ambos os casos, rotacionados e sem rotação. Entretanto, quando a distância entre os ápices aumenta, os $DWBNNC_{NN}$ têm a tendência ao comportamento igual ao $SWBNNC_{NN}$.

Para as configurações tipo $DWBNNC_{NNBB}$ nas figuras 3.5 (c) e 3.6 (c), onde há uma linha de defeitos compostas por átomos de boro no cone interno e uma linha de átomos de nitrogênio no nanocone externo, nós temos a introdução de estados devido a buracos e elétrons simultaneamente,

como nos $SWBNNC_{BB}$ e $SWBNNC_{NN}$, respectivamente. Portanto, há o surgimento de estados localizados e deslocados da banda de condução devido ao número em excesso de buracos associados ao cone interior e há o surgimento de estados localizados e deslocados da banda de valência devido ao número em excesso de elétrons associado ao nanocone exterior. Com o crescimento da distância entre os ápices, todos os estados se movem de forma que os estados da banda de valência se aproximam do nível de Fermi e os estados da banda de condução se afastam. O nanocone interno sofre deformações devido a forças de interação das paredes externas que contribuem para o deslocamento dos estados em relação ao nível de Fermi.

No $SWBNNC_{CN}$, onde temos uma linha de defeitos formada por átomos de carbono ligados a átomos de nitrogênio, é possível ver que os átomos de nitrogênio geram estados na banda de valência devido ao excesso de elétrons e, devido ao número ímpar dos átomos de carbono, no orbital p_z , há um elétron desemparelhado resultando na presença de estados sobre o nível de Fermi. Analisando os $DWBNNC_{CN}$ nas figuras 3.5 (d) e 3.6 (d), as configurações, de forma geral, possuem o mesmo comportamento. Entretanto, para os nanocones não rotacionados, os estados sobre o nível de Fermi não estão sobrepostos. Podemos notar também que, quando a distância aumenta entre os ápices do nanocone, assim como nas outras configurações, a densidade de estados começa a ter comportamento similar ao do $SWBNNC_{CN}$.

A variação do gap de energia como uma função da variação da distância entre ápices, como

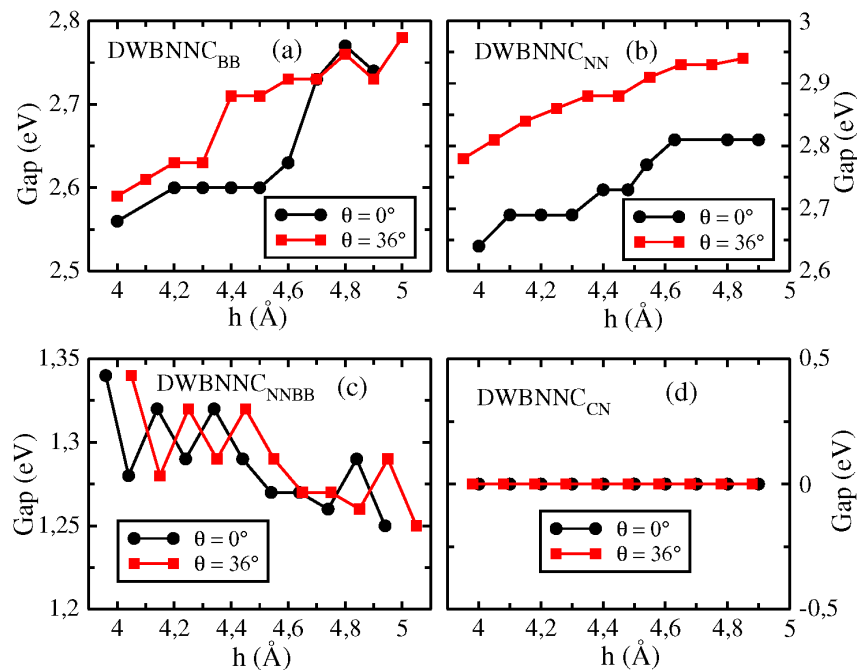


Figura 3.7 Variação do gap em função da distância entre os ápices. (a) e (b) mostram o mesmo comportamento, onde o gap aumenta com o aumento da distância. (c) $DWBNNC_{NNBB}$ há uma diminuição do gap com o aumento da distância e (d) $DWBNNC_{CN}$ consideramos o gap efetivo como nulo.

mostrado na figura 3.7. Como podemos ver nas figuras 3.7 (a) e (b), onde temos as configurações $DWBNNC_{BB}$ e $DWBNNC_{NN}$, ambos rotacionados e sem rotação, o gap de energia cresce com a distância. Esse comportamento pode estar associado à interação entre os átomos de boro presentes na linha de defeito de ambos os cones. Com isso, uma menor distância entre os ápices há uma maior interação, o que faz decrescer o gap. O mesmo acontece para os nanocones que possuem átomo de nitrogênio na linha de defeito.

Por outro lado, na configuração $DWBNNC_{NNBB}$, vemos um comportamento do tipo oscilatório dos dados obtidos para o gap de energia. O comportamento oscilatório está relacionado às diversas interações do sistema calculadas no código Siesta com os estados próximo do nível de Fermi, onde à variação da distância entre os cones levou a prevalência dos estados do cone interior por um momento e os estados do exterior por outro momento. Por isso, vamos investigar de forma qualitativa seu comportamento. Assim, para a $DWBNNC_{NNBB}$ mostrados na figura 3.7(c), em ambos os casos, rotacionados e sem rotação, o gap de energia decresce com o aumento da distância entre os ápices. Isso ocorre devido ao fato de que a interação entre os átomos de boro e nitrogênio nas linhas de defeito de cada cone aumenta o valor do gap de energia, como mostrado em[98].

Finalmente, a configuração $DWBNNC_{CN}$, como visto na figura 3.7 (d), nós consideramos o gap efetivo, onde o estado localizado devido ao átomo de carbono em cima do nível de Fermi leva a um gap nulo. Assim, em 3.7 (d) todos os nanocones possuem gap nulo. Dentre todas as estruturas investigadas, a que possui o maior valor do gap de energia é $DWBNNC_{NN}$ com a rotação de ângulo $\theta = 36^\circ$.

Agora vamos analisar o efeito da rotação na densidade de estados escolhendo ângulos que gerariam possivelmente o padrão de Moiré, como $\theta = 9^\circ$ e 18° . Utilizamos a menor distância entre os ápices para aplicar a rotação.

A figura 3.8(a) mostra a configuração $DWBNNC_{BB}$ onde, para $\theta = 0$ temos uma aproximação maior dos estados na banda de condução ao nível de Fermi. Para $\theta = 9^\circ$, alguns desses estados não estão bem definidos, diferente para os ângulos $\theta = 18^\circ$ e 36° , aos quais tendem a se assemelhar aos sistemas não rotacionados e ficam bem definidos novamente. Além disso, para o ângulo máximo de rotação, estes estados começam a se afastar do nível de Fermi. A figura 3.8 (b) mostra que para a configuração $DWBNNC_{NN}$ a rotação causa pouca diferença na estrutura eletrônica.

A configuração $DWBNNC_{NNBB}$ mostrado na figura 3.8 (c) tem um comportamento ao qual a rotação desloca os estados na banda de valência mais próximos ao nível de Fermi e os estados da banda de condução se afastam do nível de Fermi à medida que se aumenta o ângulo de rotação. Isto acontece devido ao aumento de energia entre os nanocones, visto que a rotação causa distorções maiores no nanocone interno de modo a afetar sua estrutura eletrônica.

Na figura 3.8(d), onde temos a configuração $DWBNNC_{CN}$, os estados não se sobrepõem para

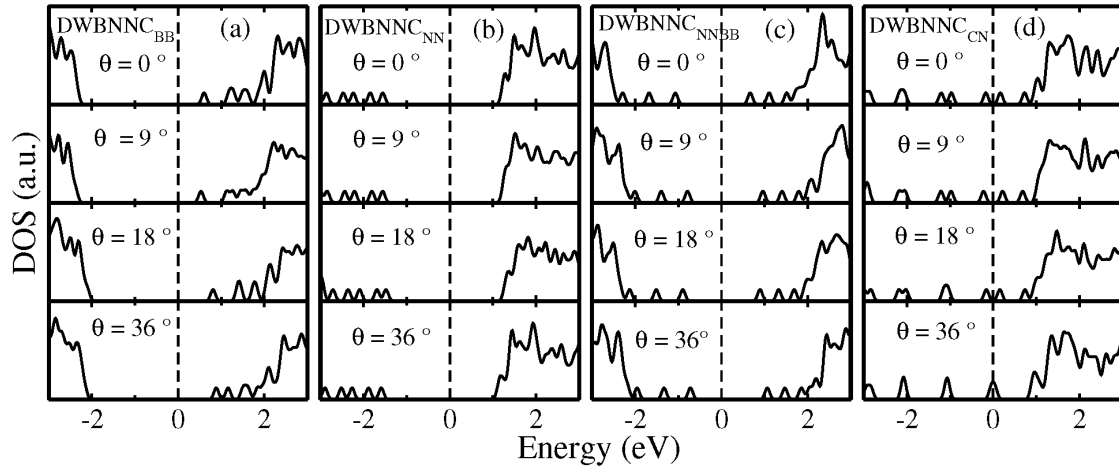


Figura 3.8 Densidade de estados dos DWBNNCs com diferentes ângulos de rotação. (a) $DWBNNC_{BB}$. (b) $DWBNNC_{NN}$. (c) $DWBNNC_{NNBB}$ e (d) $DWBNNC_{CN}$.

as rotações com os ângulos $\theta = 0^\circ$, 9° e 18° . De fato, eles se ficam mais próximos com o aumento do ângulo de rotação devido ao aumento da distância entre os átomos de carbono entre os nanocônes. Para $\theta = 36^\circ$, onde a distância entre os átomos de carbono entre os cones é similar à distância encontrada no empilhamento do tipo Bernal entre bicamadas, há a sobreposição dos estados no nível de Fermi.

As figuras 3.9(a) 3.9(c) mostram a densidade de estados localizada (local density of states,

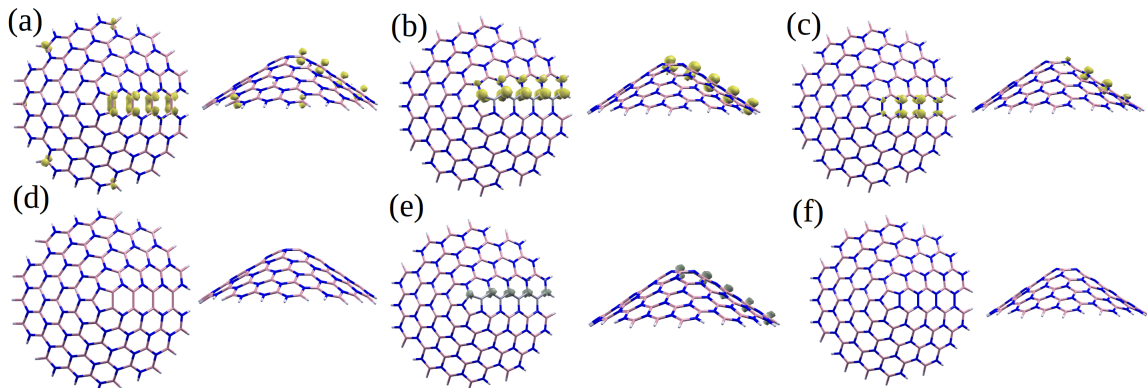


Figura 3.9 Densidade de estados localizada de (a) $SWBNNC_{BB}$, (b) $SWBNNC_{CN}$ e (c) $SWBNNC_{NN}$. (d), (e) e (f) mostram o valor líquido da densidade de carga de spin das mesmas estruturas.

LDOS) associada aos estados próximos ao nível de Fermi, que correspondem aos últimos estados da banda de valência e aos primeiros estados da banda de condução. Estes estados são gerados devido à linha de defeito presente nos nanocônes. Por simplicidade, na figura 3.9, nós apresentamos apenas um cone de cada configuração, desde que os nanocônes de mesma configuração possuem a

mesma LDOS, independentemente da posição relativa do outro nanocone.

Na figura 3.9(a), podemos ver que a maior concentração da densidade de carga se encontra devido aos átomos de boro. Para a figura 3.9(b) a concentração deve aos átomos de nitrogênio e carbono, porém com a uma maior contribuição dos átomos de carbono. Por último, na figura 3.9(c) vemos que os átomos de nitrogênio é que contribuem de forma mais significativa à LDOS.

Nós também calculamos a densidade de carga de spin para os estados próximos ao nível de Fermi, como pode ser visto nas figuras 3.9(d)-(f). A única configuração que mostra um valor líquido da densidade de spin é a $DWBNNC_{CN}$, já que é a única que apresenta o momento magnético diferente de zero. O valor encontrado foi $2\mu_B$, com a contribuição de $1\mu_B$ por nanocone. O valor líquido da densidade de spin é gerado devido ao átomo de carbono extra introduzido no sistema na substituição de átomos de boro por átomos de carbono devido ao orbital p_z .

Grafeno dopado com átomos de gálio

4.1 Motivação

A descoberta do grafeno [104] teve um grande impacto na ciência devido às suas propriedades eletrônicas únicas, onde seus elétrons se comportam como férmions de Dirac sem massa em um espaço-tempo de dimensão (2+1) relativístico [105] e também devido a outras propriedades interessantes e diferenciadas como rigidez[106], flexibilidade[107] e alta condutividade [108] que foram encontradas.

Sua estrutura 2D é feita de átomos de carbono dispostos em uma rede do tipo favo-de-mel com hibridização sp^2 e sua energia de dispersão fazem dele um promissor material para as novas gerações de dispositivos eletrônicos mais rápidos e cada vez menores [109]. Além disso, é um semicondutor de gap nulo [110]. Consequentemente, muitos métodos foram desenvolvidos para abrir o gap do grafeno, como a aplicação de tensão [111], de campo elétrico [112], campo magnético [113], e substituição química de átomos na estrutura [114].

A dopagem por meio de substituição química de átomos na estrutura do grafeno tem grande importância tecnológica pois permite o controle das propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas do material [115]. Para abrir o gap, em muitos casos é realizada a dopagem do tipo n, onde teremos um excesso de elétrons da estrutura dopada ou do tipo p, onde o átomo colocado no material possui menos elétrons que os átomos que compõem o material, deixando com falta de elétrons. Esse tipo de dopagem tem se mostrado um modo eficaz de controle das propriedades de nanomateriais[116].

Há muitos métodos de síntese desses nanomateriais como a deposição química a vapor (em inglês, chemical vapor deposition, CVD) [117, 118, 119], óxido de grafite reduzido (em inglês, RGO) [120], clivagem mecânica [121], crescimento epitaxial [122], e por meio de sistemas totalmente orgânicos[123].

Em relação às propriedades ópticas, o grafeno possui aplicações interessantes em muitos dispositivos, como eletrodos transparentes [124], lasers ultrarrápidos[125], polarizadores[126], foto detectores[127], e células solares [128]. A absorvância no grafeno é dominada por transições intrabandas em fótons de baixa energia, onde temos a região do infravermelho do espectro e transições para fótons com alta energia, que é a região ultravioleta[129]. Ele possui baixa eficiência na absorção da luz na região do visível, onde apenas cerca de 2.3% é absorvida e outros meios de controle

são realizados, onde procura-se uma modificação dessas propriedades[130, 131]. Entretanto, a introdução de átomos de outras espécies em uma rede de grafeno leva a uma quebra de simetria da rede que gera estados de impureza no nível de Fermi.

Nós propomos o estudos das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do grafeno com a introdução de átomos de gálio na estrutura.

4.2 Detalhe dos cálculos

Nós dopamos uma monocamada de grafeno com átomos de gálio em concentrações diferentes e em diferentes posições, partindo de um átomo até seis átomos de gálio na supercélula, como mostrado na figura 4.1.

Inicialmente nós encontramos a configuração de menor energia através do algoritmo de recozimento simulado via método de Monte Carlo[132, 133] em um algoritmo realizado separadamente do SIESTA, que é responsável por encontrar a posição dos átomos aos quais minimizem a energia da configuração dada. Em seguida realizamos cálculos *ab initio* para analisar a estrutura eletrônica por meio da densidade de estados (DOS) e das bandas de energia para cada configuração. Além disso, nós calculamos a absorbância e a condutividade para estudarmos suas propriedades ópticas. Os cálculos foram realizados por meio do código SIESTA.

A figura 4.1 mostra as estruturas relaxadas após os cálculos *ab initio*.

Na figura 4.1(a), a monocamada de grafeno puro foi relaxada e tomamos como referência na comparação com as estruturas dopadas. Nas figuras 4.1(b)-(g), a monocamada foi dopada com diferentes concentrações de átomos de gálio, que foram 0.62%, 1.25%, 1.87%, 2.50%, 3.12% e 3.75% respectivamente. As posições dos átomos de gálio foram postas de forma aleatória de acordo com o método de recozimento simulado e então os cálculos *ab initio* foram realizados.

4.3 Resultados e Discussões

4.3.1 Estabilidade Estrutural

Para analisar a estabilidade e outras propriedades como a estrutura eletrônica, nós calculamos o comprimento médio das ligações dos átomos da região de dopagem após o processo de relaxação das estruturas estudadas. Inicialmente, todas as estruturas tiveram a tendência a maximizar a quan-

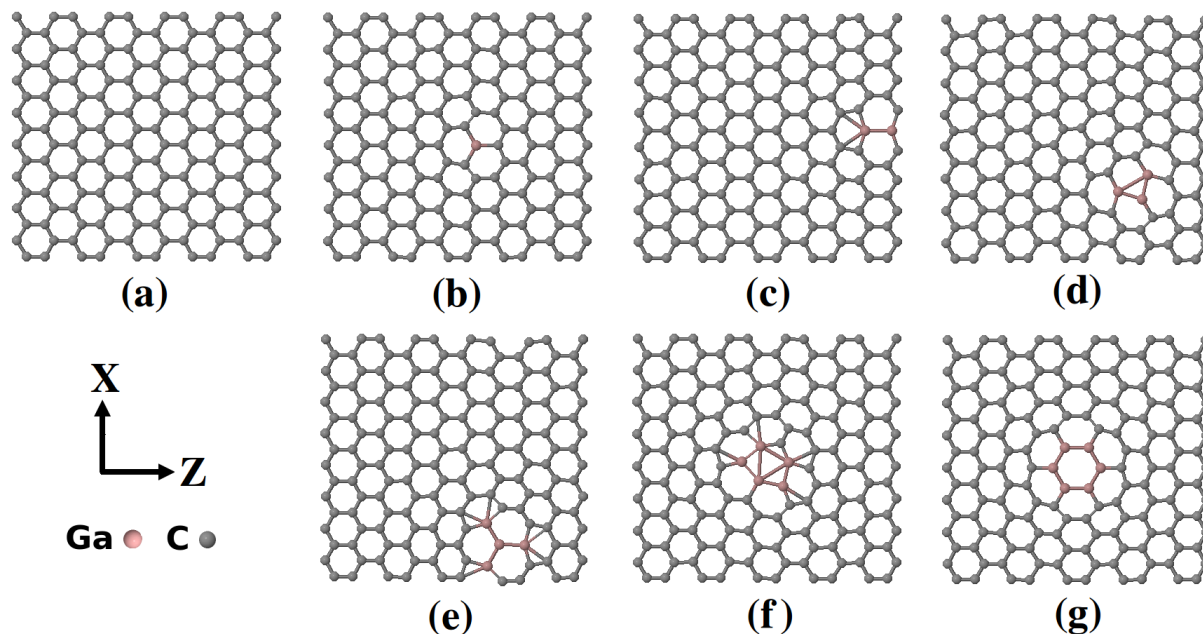


Figura 4.1 Todas as configurações estudadas. Em (a) temos o grafeno puro. Todas as outras configurações foram dopadas com átomos de gálio em diferentes concentrações. (b) 0.62%, (c) 1.25%, (d) 1.87%, (e) 2.50%, (f) 3.12% e (g) 3.75%

tidade de ligações Ga-Ga e C-C [134, 135, 136], e nós usamos as medidas do comprimento médio das ligações Ga-Ga, Ga-C e C-C encontrados por (44) com o objetivo de servir de comparação com os nossos resultados.

A tabela 4.1 mostra os valores médios dos comprimentos das ligações Ga-Ga, Ga-C e C-C presentes na região onde ocorreu a dopagem. Para as ligações C-C, nós analisamos os primeiros e segundos vizinhos dos átomos de carbono para termos uma maior noção da distorção da rede. O aumento no número de átomos de gálio leva a uma maior diferença entre o comprimento médio das ligações em todas as estruturas devido ao raio atômico maior do gálio e seu comprimento de ligação molecular característico.

A estrutura mostrada na figura 4.1(e) foi a que teve maior diferença entre os comprimentos de ligação Ga-C quando comparado com as outras estruturas. Como os átomos de gálio são muito maiores que os átomos de boro e nitrogênio devido ao raio atômico, há uma maior deformação da rede.

Para a estrutura apresentada em figura 4.1(g) nós encontramos a maior diferença do comprimento médio das ligações Ga-Ga, sendo $d_{Ga-Ga} = 0.61\text{Å}$ e Ga-C $d_{Ga-C} = 0.35\text{Å}$ quando comparados com os valores de referência. Essa configuração possui a maior quantidade de átomos de gálio e, devido ao seu maior tamanho, a distorção da supercélula é o maior dentre as configurações estudadas.

Structure\Bond(Å)	av(Ga-Ga)	av(Ga-C)	av(C-C)
Ga2	2.44	-	-
Ga-C	-	1.98	-
C-C	-	-	1.42
(a)	-	-	1.42
(b)	-	1.71	1.46
(c)	2.06	1.66	1.39
(d)	2.16	1.69	1.39
(e)	1.94	1.93	1.41
(f)	2.21	1.78	1.42
(g)	1.83	1.63	1.41

Tabela 4.1 O valor médio dos comprimentos das ligações Ga-Ga, os primeiros vizinhos Ga-C e segundos vizinhos C-C medidos em angstroms.

4.3.2 Propriedades Eletrônicas

Para entender o comportamento das propriedades eletrônicas, nós calculamos a estrutura de bandas e a densidade de estados (DOS) para todas as configurações mostradas na figura 4.2. Podemos ver de um modo geral uma mudança na estrutura de bandas e a dissolução do cone de Dirac após a adição dos átomos de gálio na rede de grafeno. Isto ocorre devido ao estado de buraco da dopagem tipo p gerada pelos átomos de gálio e a dopagem induz à quebra de simetria da rede.

Na figura 4.2(a), o comportamento da monocamada de grafeno é apresentado com a presença do cone de Dirac no nível de Fermi no ponto K correspondente. Quando o grafeno é dopado com átomos de gálio em quantidades ímpares, como nas figuras 4.2 (b), 4.2 (d) e (f), estados eletrônicos surgem sobre o nível de Fermi, levando essas estruturas a um comportamento metálico. Contudo, na figura 4.2(b), o único átomo de gálio quebra a simetria de translação da estrutura periódica do grafeno, enquanto que em 4.2 (d) temos um número par em uma sub-rede do grafeno e um número ímpar na outra sub rede. Essa desigualdade leva ao surgimento desse estado sobre o nível de Fermi. O mesmo acontece para a figura 4.2 (f), só que agora com três átomos de gálio em uma sub-rede e dois átomos em outra sub-rede.

A dopagem com números pares de gálio apresentados nas figuras 4.2 (c), (e) e (g) foi construída com os átomos localizados em diferentes sub-redes com iguais quantidades e, como consequência, ocorreu um equilíbrio entre essas sub-redes, fazendo surgir um gap entre as bandas,

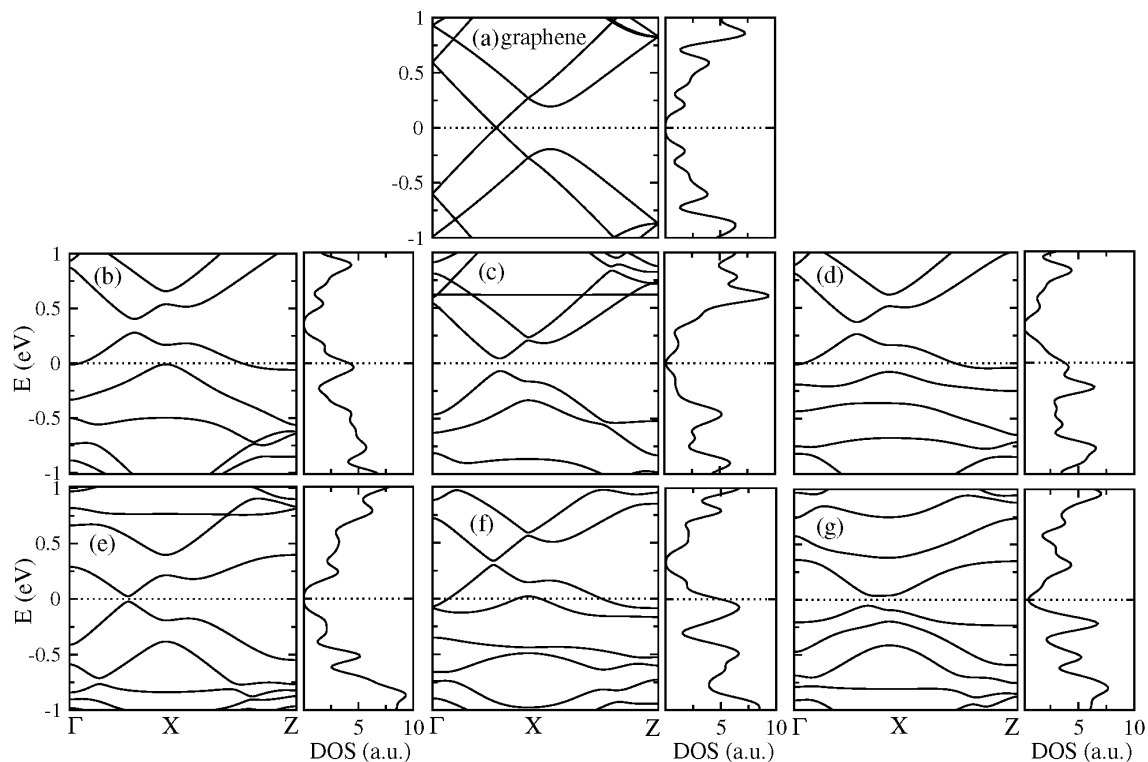


Figura 4.2 Densidade de estados e estrutura de bandas das configurações estudadas que mostram a diferença entre a dopagem com números pares e ímpares de átomos de gálio. A linha tracejada indica o nível de Fermi

dando um caráter semicondutor ao grafeno dopado.

Na figura 4.2(c), o grafeno foi dopado com dois átomos de gálio e houve pouca deformação da estrutura, levando a um gap de 0.5 eV. Para a dopagem com quatro átomos de gálio, como mostrado na figura 4.2 (e), o aumento do comprimento das ligações Ga-C próximos à borda da supercélula levaram a uma maior deformação da monocamada de grafeno quando comparada com outras estruturas dopadas com números pares de átomos de gálio, e isso resultou em um valor de gap de 0.2 eV. Para a dopagem com seis átomos de gálio na estrutura, onde temos três átomos em uma sub-rede e três na outra sub-rede, como mostrado na figura 4.2(g), ocorreu a maior redução do comprimento das ligações Ga-Ga $d_{Ga-Ga} = 0.61\text{Å}$ e Ga-C $d_{Ga-C} = 0.35\text{Å}$. Além disso, devido à uma maior distância da bora da supercélula, esta foi a estrutura que sofreu a menor deformação, levando a um gap no valor de 0.35 eV.

4.3.3 Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas são de grande interesse pois conseguem detalhar informações sobre a estrutura interna dos materiais e, com a possível manipulação do gap de energia eles possuem uma importância especial no desenvolvimento de nano-dispositivos.

Na figura 4.3 nós mostramos a dependência da absorbância óptica e da condutividade com

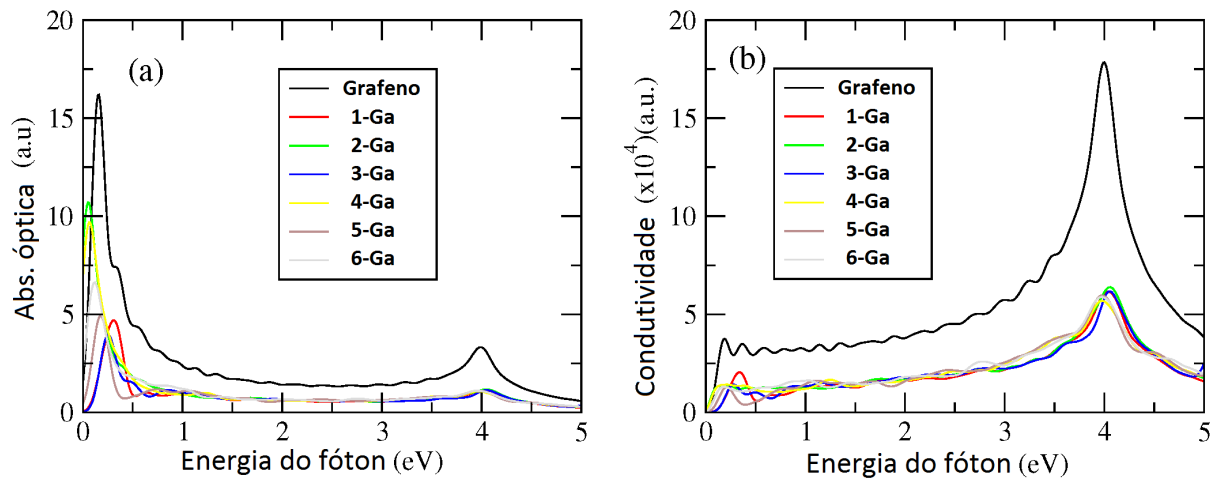


Figura 4.3 Propriedades ópticas para o grafeno e as configurações dopadas. (a) mostra a absorbância da luz nas regiões do infravermelho e ultravioleta. (b) mostra a redução na região do ultravioleta.

a frequência por meio dos valores de energia para todas as configurações calculadas, incluindo a monocamada de grafeno.

Para a absorbância, na figura 3 (a), os picos encontrados para o grafeno estão diretamente relacionados aos picos mais acentuados na densidade de estados, próximo da região do infravermelho, o que caracteriza o comportamento semi-metálico e tem relação com a transição entre bandas π - π^* . Na região ultravioleta, por volta de 4eV, temos picos na singularidade do ponto sela próximos do ponto M de alta simetria.

Todas as estruturas dopadas apresentaram baixa absorbância quando comparadas com o grafeno tanto na região do infravermelho quanto na região do ultravioleta. Isso ocorre devido à dopagem tipo p, que possuem estados devido aos buracos que quebram a transição entre bandas π - π^* e os picos são menos acentuados quando comparados ao grafeno.

Para dopagem com números ímpares de átomos de gálio, os picos de absorbância na região do infravermelho são muito baixos quando comparados com as estruturas que possuem dopagem com números pares de gálio. Como discutimos na sessão sobre estrutura eletrônica, a quebra de simetria e o desequilíbrio na quantidade de átomos de gálio em cada sub-rede do grafeno são responsáveis pela redução da absorbância, incluindo o tipo de dopagem, que põe estados devido aos buracos sobre o nível de Fermi e deslocam outros estados de forma a reduzir os picos em relação

ao grafeno.

No caso da dopagem com números pares de átomos de gálio, as mudanças na região do gap de energia deslocam os picos da região do infravermelho próximos à zero e não causam mudanças significativas à região ultravioleta.

Analisando a condutividade elétrica, as configurações dopadas sofreram um decréscimo na sua condutividade em relação ao grafeno. Como mostrado na figura 4.3 (b), todas as estruturas mostraram picos da condutividade nas regiões do infravermelho e ultravioleta, que possuem um pico largo ao redor de 4eV. Para todas as concentrações de átomos de gálio resultaram em um mesmo valor de condutividade, o que é possível ver que com uma dopagem com baixa concentração de átomos de gálio é possível controlar a condutividade do grafeno e desenvolver dispositivos semi-condutores controlados[138].

Monocamada de nitreto de boro dopada com átomos de gálio

5.1 Motivação

Materiais em duas dimensões são nanoestruturas que estão na fronteira das pesquisas em nanomateriais desde a descoberta experimental do grafeno [104], assim como outros tipos de monocamadas cristalinas como nitreto de boro hexagonal (h-BN) [105]. O nitreto de boro é um composto sintético que foi descoberto por meio da reação do óxido bórico com cianeto de potássio [139] e seus monocristais em pó são muito usados como lubrificante e como revestimento químico devido à sua alta inércia química nos processos que envolvem alta temperatura.

O nitreto de boro hexagonal (h-BN) consiste de um arranjo planar de átomos de boro e nitrogênio em anéis hexagonais. Ele é um material anisotrópico e isto afeta suas propriedades. Além disso, devido ao seu comportamento semicondutor, há um indicativo para a possibilidade da sua utilização como substrato para o grafeno [140]. Na óptica e optoeletrônica, o h-BN tem propriedades interessantes envolvendo os éxcitons [141] como a presença de éxcitons de Frenkel e pode ser utilizado como armadilha de éxcitons [142]. Além disso, os *mid – gaps*, que são estados que surgem entre as bandas de condução e valência, gerando um gap efetivo surgem devido aos pares de Frenkel, podendo considerá-los como fonte de emissão de um único elétron [143]. A forte emissão na região ultravioleta torna o nitreto de boro um material adequado para desenvolver dispositivos eletrônicos em condições extremas [144].

Muitas técnicas que são conhecidas e utilizadas no crescimento de materiais de carbono estão sendo modificadas para sintetizar materiais de nitreto de boro. Dentre elas temos a descarga de arco [145], ablação laser [146], alguns métodos carbotérmicos [147], moagem de partículas [148], e deposição química a vapor [149, 117, 118, 119]. Além do mais, muitos métodos são utilizados também para modificar suas propriedades e, dentre os mais usados está o método de substituição química de átomos.

A substituição química de átomos, no h-BN, tem grande importância em aplicações tecnológicas, devido à habilidade de controle das propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas [150]. Por exemplo, para fecharmos o gap do h-BN, em muitos casos, fazemos por meio de dopagens tipo

n, com excesso de elétrons ou tipo p, com falta de elétrons. Neste caso, dopamos o material com átomos diferentes e substituímos na rede do h-BN. Esse método tem se mostrado um modo eficaz de controle [151].

Com o propósito de modificarmos as propriedades do h-BN por meio da substituição química de átomos, nós buscamos um material muito conhecido, como o arseneto de gálio (GaAs). Para melhorar as propriedades ópticas e eletrônicas das nossas estruturas. Pois, depois do silício, o arseneto de gálio é provavelmente o semiconductor mais estudado e utilizado na criação de uma variedade de materiais [152].

Dentre as possíveis aplicações, temos sensores luminosos [153], células de filmes finos para aplicações espaciais [154, 155, 156], guias de onda ópticas ou fibras que são usadas como portadores de carga que distribuem e entregam sinais de micro-ondas que guiam e controlam a fase de antenas [157]. Além disso, as propriedades ópticas [158] características para o transporte em portadores de carga em heteroestruturas baseadas em materiais semicondutores do tipo III-V são amplamente estudadas por diversos cientistas em anos recentes [159]. Além do interesse devido à materiais auto-montáveis do tipo (In, Ga)As em pontos quânticos e fios quânticos, eles possuem a perspectiva de se tornarem bons candidatos para aplicações em novas sistemas eletrônicos e optoeletrônicos, como lasers semicondutores [160], fotodetectores infravermelho [161] e células solares [162, 163].

É interessante que em 2017, Javan e colaboradores [164] estudaram os efeitos da dopagem de átomos de gálio em nanotubos de nitreto de boro e constataram que quando absorvidos, as propriedades ópticas afetavam diretamente os nanotubos, enquanto que, para os átomos de gálio adsorvidos, essas mesmas propriedades não eram afetadas.

5.2 Detalhes dos Cálculos

Neste trabalho, nós dopamos uma monocamada de h-BN com átomos de gálio em diferentes concentrações, posições e átomos substituídos, partindo de um até quatro átomos de gálio na supercélula. Inicialmente, encontramos a configuração de menor energia de acordo com o algoritmo de recozimento simulado, que é uma abordagem baseada no método de Monte Carlo[132, 133], a partir do qual encontramos a posição dos átomos que minimizam a energia da configuração. Em seguida realizamos cálculos *ab initio* para analisar as propriedades eletrônicas por meio da densidade de estados (DOS) e bandas de energia de cada configuração. Além disso, calculamos as propriedades ópticas, como absorção e condutividade para um maior entendimento da estrutura interna do material.

A figura 5.1 mostra todas as estruturas relaxadas após os cálculos *ab initio*. Na Figura 5.1 (a) temos uma monocamada de h-BN pura, sem dopagem, utilizada para comparação. Da figura 5.1 (b) até 5.1 (g) a monocamada foi dopada com diferentes concentrações de átomos de gálio, que são 0.62%, 1.25%, 1.87% e 2.50%. As posições dos átomos de gálio são definidas de forma aleatória de acordo com processo de recozimento simulado.

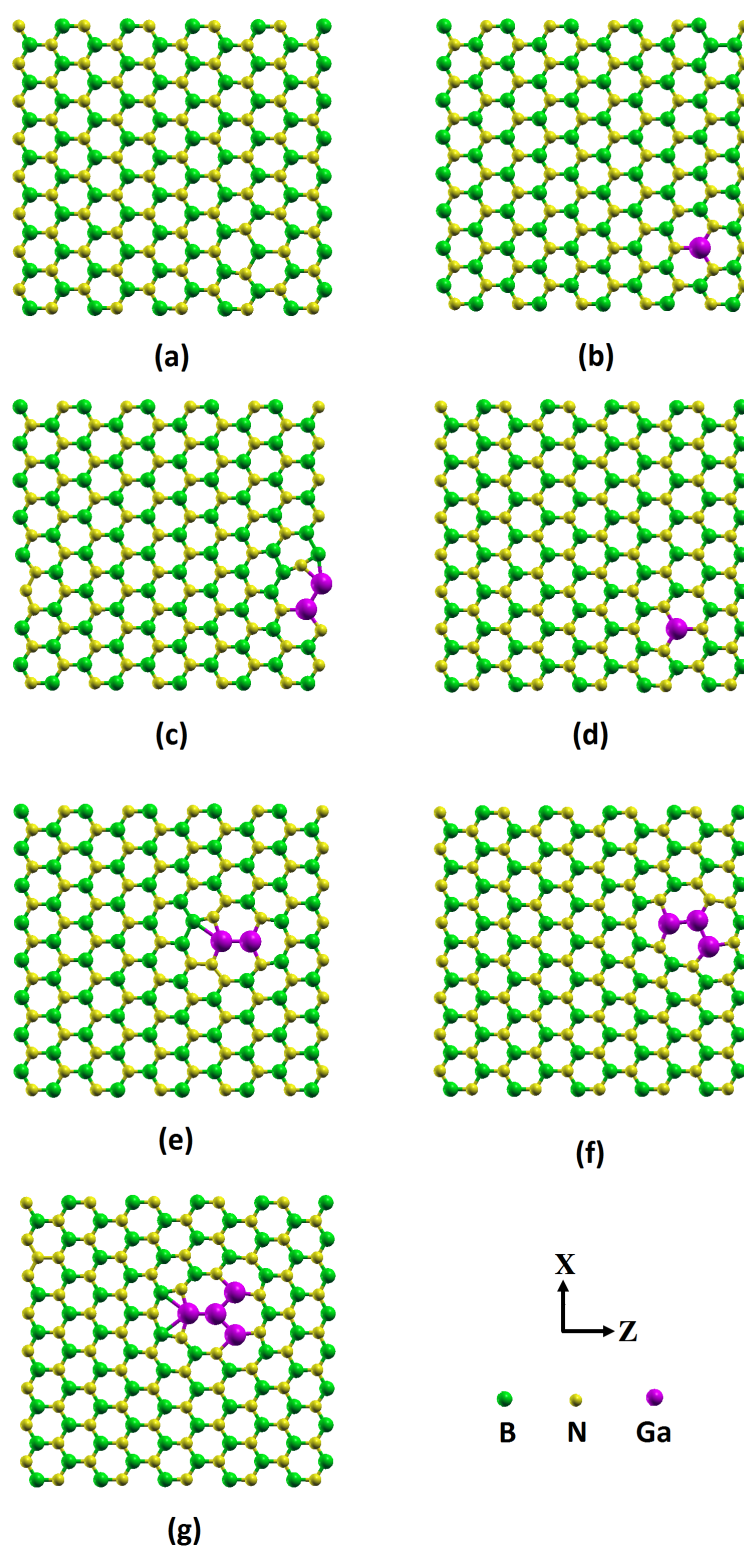


Figura 5.1 As configurações estudadas. Em (a) temos a monocamada de h-BN pura. Todas as outras configurações foram dopadas com átomos de gálio em diferentes posições e concentrações. (b) 0,62% - N, (c) 1,25% - B-N, (d) 0,62% - B , (e) 1,25% - B , (f) 1,87% - B and (g) 2,50% - B.

5.3 Resultados e Discussões

5.3.1 Propriedades Estruturais

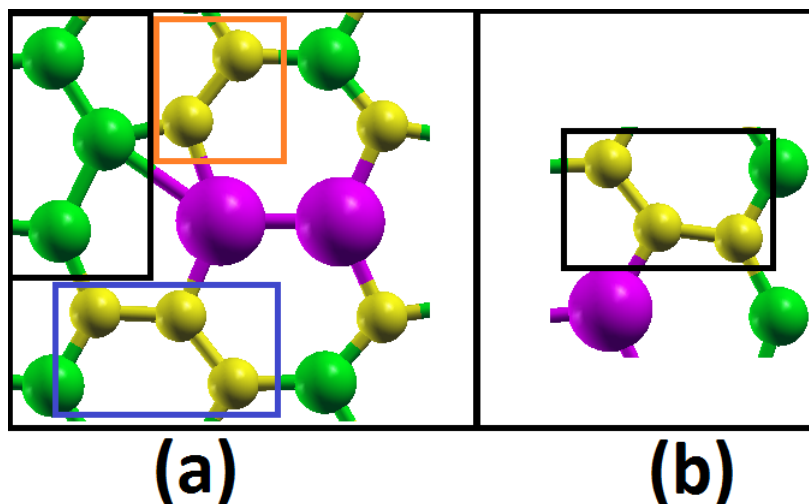


Figura 5.2 Ligações monoatômicas formadas durante os cálculos com o algoritmo de recozimento simulado. Em (a) temos B-B-B, N-N, Ga-Ga. Em (b) N-N-N.

Nossos resultados, após a realização dos cálculos por meio do algoritmo de recozimento simulado mostram que, para a configuração mais provável de cada estrutura, os átomos de gálio têm a tendência de se ligarem uns aos outros. Além disso, eles preferem fazer ligação com o N, pois o Ga tem o mesmo número de elétrons de B. Consequentemente, ligações do tipo B-B e N-N surgem, modificando a rede. As ligações são mostradas na figura 5.2.

O surgimento de ligações entre átomos da mesma espécie, adicionado à dopagem por átomos de gálio nas monocamadas de h-BN causa mudanças nas propriedades ópticas e eletrônicas quando comparamos com a folha pura do nitreto de boro.

Após os cálculos *ab initio*, as estruturas dopadas com dois ou mais átomos de gálio que substituíram apenas átomos de nitrogênio levaram a grandes distorções na supercélula e ocorreu dissociação dos átomos da estrutura. A recombinação da rede faz surgir na estrutura ligações B-B e N-N. Como consequência o gálio, que pertence à mesma família do boro, tem preferência por ligar-se aos átomos de nitrogênio, o que implica na formação das ligações monoatômicas. Na substituição de um par de Ga por um par B-N, podemos ver que as ligações se invertem para estabilizar a estrutura. Para as configurações onde houve a substituição de átomos de boro, a recombinação ocorreu devido à tendência dos átomos de gálio a ficarem ligados entre si. Além disso, seu maior tamanho gerou mais distorções na rede.

Para a estabilidade, nós investigamos as distorções devido à presença de átomos de gálio

Structure \ Bond(Å)	av(Ga-Ga)	av(Ga-N)	av(Ga-B)
Ga-Ga	2.44	-	-
Ga-N	-	1.95	-
Ga-B	-	-	2.33
(a)	-	-	-
(b)	-	1.69	-
(c)	1.99	1.76	1.98
(d)	-	1.70	-
(e)	1.93	1.69	2.30
(f)	1.90	1.69	-
(g)	1.89	1.70	2.27

Tabela 5.1 O valor médio das ligações Ga-Ga, Ga-N e Ga-B para todas as configurações medidas em angstroms.

medidos através do comprimento médio das ligações Ga-Ga, Ga-N e Ga-B mostrados na tabela 5.1. Como podemos ver, a estrutura 5.1 (b), onde nós temos um átomo de gálio substituindo um átomo de nitrogênio, o comprimento médio da ligação Ga-N $d_{Ga-N} = 1.69\text{Å}$ é o menor quando comparado com as medidas das referências[165, 166, 167]. Consequentemente, a ligação Ga-B é a que mais distorce a rede.

Em 5.1(c) temos o par de átomos de gálio substituindo o par B-N e encontramos o valor médio do comprimento das ligações como $d_{Ga-Ga} = 1.99\text{Å}$, que é o mais próximo dos valores de referência mostrados na tabela 5.1 em relação às outras estruturas. Entretanto, a ligação Ga-B gera instabilidade à estrutura com $d_{Ga-N} = 1.98\text{Å}$. Além disso, os átomos Ga-Ga estão próximos da borda da supercélula e, apesar dos cálculos *ab initio* serem realizados para um plano infinito, a posição dos átomos de gálio influenciam nos cálculos da dinâmica molecular e da interação com as outras supercélulas no momento da replicação, causando uma instabilidade a esta estrutura.

Para as estruturas onde substituímos átomos de gálio por átomos de boro (d)-(g), obtivemos os valores médios dos comprimentos das ligações próximos entre si, o que resultou em menores distorções e mostrou que essa substituição é a mais estável dentre as escolhas feitas para este trabalho.

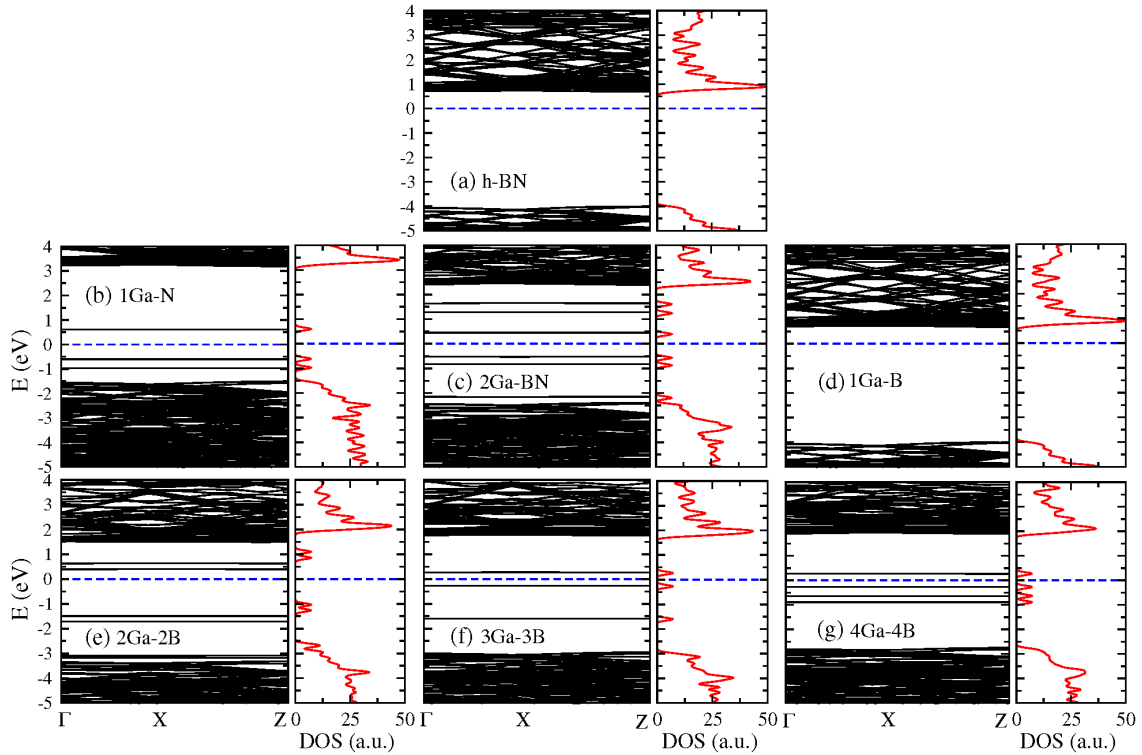


Figura 5.3 Estrutura de bandas e densidade de estados para as configurações estudadas mostrando a diferença de comportamento entre as substituições por boro e por nitrogênio. A energia de referência é dada pelo nível de Fermi (linha tracejada).

5.3.2 Propriedades Eletrônicas

Para investigarmos como a dopagem com átomos de gálio em monocamadas de nitreto de boro alteram as propriedades eletrônicas nós analisamos o comportamento eletrônico por meio da densidade de estados (DOS) e a estrutura de bandas de cada estrutura mostrada na figura 5.3. Além disso, para entendermos onde estão localizados os estados da região do gap na estrutura, nós calculamos a densidade eletrônica mostrada em 5.4.

Houve uma redução do gap nas estruturas dopadas. Com excessão da dopagem de um átomo de gálio substituindo um átomo de boro, as configurações sofreram redução do gap devido aos estados presentes no intervalo entre a banda de valência e a banda de condução. Esses estados surgem devido à recombinação da rede com a presença do Ga, que leva à formação de ligações B-B, N-N-N, e a localização desses estados nas estruturas podem ser vistos na figura 5.4, onde temos a densidade eletrônica mostrada com o objetivo de localizarmos os estados responsáveis pela redução do gap. Em 5.3 (b), temos um gap de 1,2 eV, em 5.3 (c) e um gap de 1eV. Para as configurações onde houve troca de átomos de boro por átomos de gálio, temos que a redução do gap teve início a partir da troca de dois átomos. Em 5.3 (e), temos 1.9 eV, em 5.3 (f) 0.55 eV e

em 5.3 (g) 0.6 eV. A recombinação da rede alterou de forma acentuada o gap de cada configuração dopada.

Tomando como referência o nível de Fermi deslocado para o zero em todos os casos, temos que em 5.3 (b), com a substituição de N por Ga, ligações B-B foram recombinadas e temos os estados degenerados associados aos orbitais híbridos sp^2 preenchidos vistos em 5.4 (a), e o orbital p_z das ligações B-B permanecem vazios[168]. Em 5.3 (c), temos estados das ligações sp^2 em B-B e estados devido às ligações N-N, onde estes possuem um caráter tipo π e a maior concentração eletrônica é devido ao par solitário destes estados presentes na região do gap, visto em 5.4 (b). Em 5.3 (d) há o mesmo comportamento de 5.3 (a), pois o Ga possui a mesma quantidade de elétrons de valência que o B. Em 5.3 (e)-(g), os estados eletrônicos na região do gap estão associados principalmente às ligações N-N, onde temos o par solitário no átomo central em uma ligação N-N-N e em 5.3 (f) e 5.3 (G), há a contribuição das ligações Ga-Ga, como podemos ver em 5.4 (d) e 5.4 (e).

5.3.3 Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas fornecem informações detalhadas sobre a estrutura interna do material e o controle dessas propriedades têm uma importância especial no desenvolvimento e análise de nanodispositivos.

Na figura 5.5 nós analisamos as propriedades ópticas das estruturas investigadas. Nós calculamos a condutividade e as partes real e imaginária da resposta dielétrica, que são o índice de refração e a absorção óptica.

Na figura 5.5 (a), todas as estruturas dopadas mostraram uma redução na absorção quando comparadas com a absorção da monocamada de h-BN na região ultravioleta. Entretanto, para dopagem a partir de dois átomos de gálio, picos de absorção na região do visível apareceram. Isto ocorre devido à dopagem e às ligações monoatômicas que surgem durante a formação das diferentes configurações no processo e fazem surgir esses estados na região do visível, que são os mesmos que estão próximos ao nível de Fermi vistos na estrutura de bandas. Isso está de acordo com [169].

A parte real da resposta dielétrica, ou seja, o índice de refração, mostrada em 5.5 (b), podemos ver que apenas para o h-BN puro temos as regiões de dispersão normal e dispersão anômala bem definidas. Para todas as estruturas dopadas, há um alargamento da região de dispersão anômala quando comparadas com o comportamento da monocamada de nitreto de boro. Os surgimentos das ligações monoatômicas geram esse alargamento. Na região da dispersão normal, essas ligações geram picos na região do visível. A condutividade mostra o mesmo comportamento da absorção óptica, onde temos uma redução para todas as estruturas dopadas em relação ao h-BN puro e o surgimento de picos na região do visível em sistemas com dopagem com dois ou mais átomos de gálio.

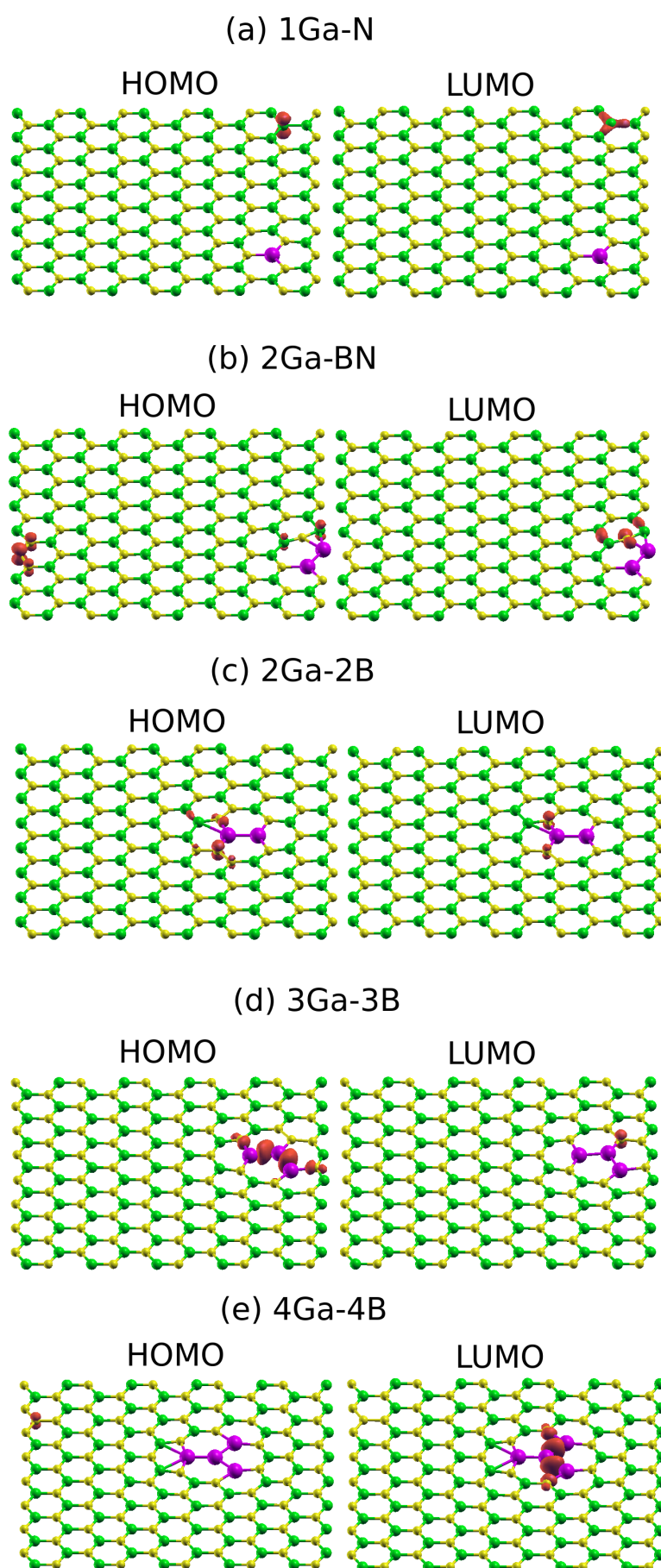


Figura 5.4 Densidade eletrônica dos estados presentes na região do gap das estruturas calculadas.

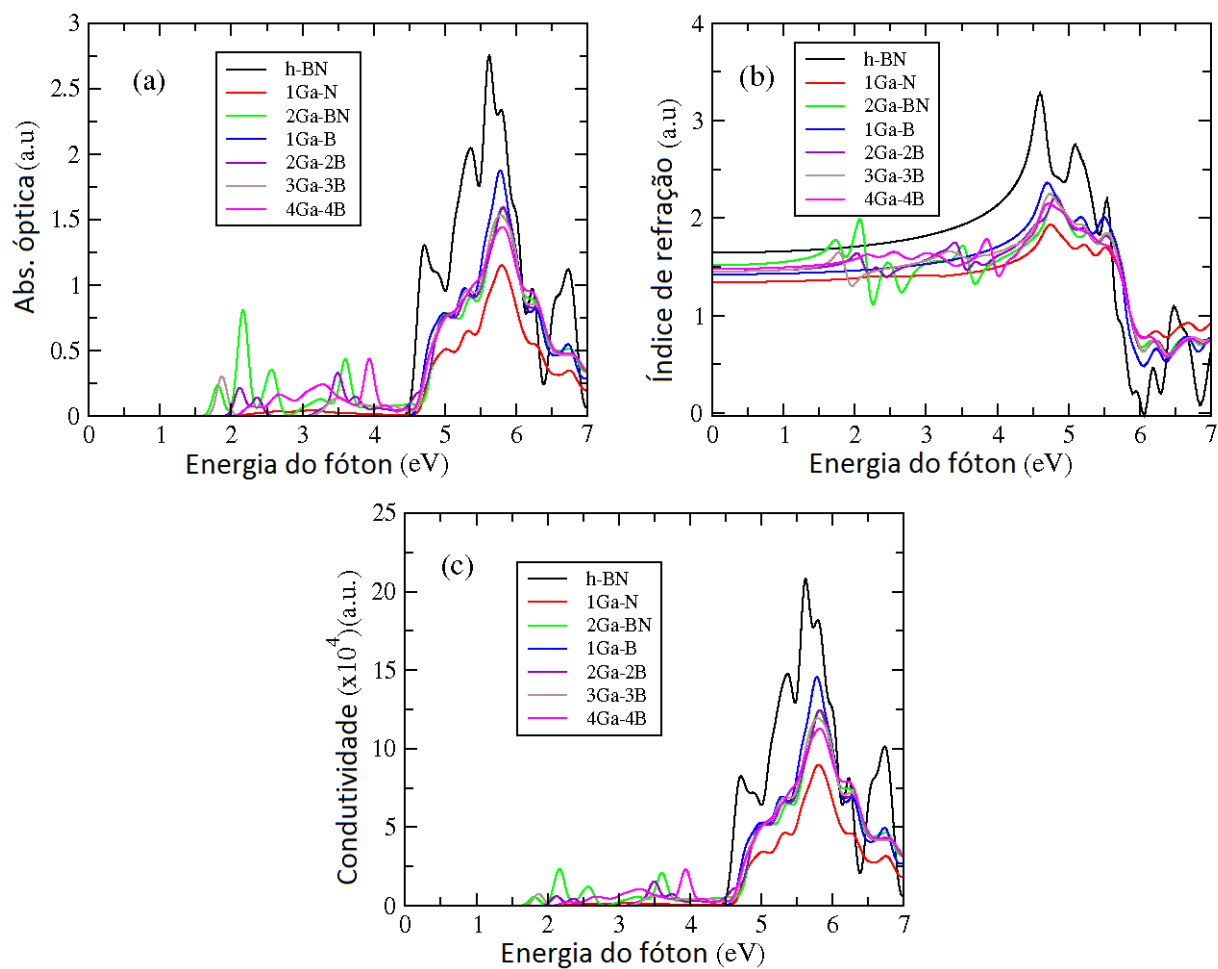


Figura 5.5 Propriedades ópticas para o h-BN e as configurações dopadas com átomos de gálio. (a) Mostra o índice de refração com uma larga região de dispersão anômala. (b) A absorção óptica com picos na região do visível. (c) A condutividade mais concentrada na região do ultravioleta.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho utilizamos cálculos via DFT para investigarmos o comportamento das propriedades de nanocones e monocamadas dopados com átomos de gálio.

Inicialmente investigamos a estabilidade e estrutura eletrônica de nanocones de carbono de paredes duplas com diferentes ângulos de rotação com o objetivo de gerar o padrão de Moiré.

Primeiramente, dentre todas as estruturas investigadas, o nanocone mais estável foi com a configuração $60^\circ 60^\circ$ com a rotação máxima para o ângulo 36° , ao qual se assemelha ao empilhamento Bernal. A distância de maior interação foi para 4.2 \AA .

A concentração de carga eletrônica foi localizada no pentágono desses nanocones e o valor líquido do spin total é igual à soma dos valores para os cones individuais, sendo $S = 1$. O Acúmulo de carga no topo dos nanocones sugere aplicações em spintrônica e outros dispositivos que possam projetar nanomateriais formados por redes de nanocones.

Em seguida investigamos a estabilidade energética e estrutura eletrônica de diferentes configurações de nanocones de nitreto de boro com diferentes linhas de defeitos.

Primeiramente notamos que o comportamento relativo à estabilidade energética das configurações $DWBNNC_{BB}$ e $DWBNNC_{NN}$ se mostraram mais estáveis aquelas que sofreram rotação. Por outro lado, para as configurações $DWBNNC_{CN}$ e $DWBNNC_{NNBB}$, uma maior estabilidade foi encontrada para as estruturas não-rotacionadas. Além disso, em relação à estrutura eletrônica, com exceção da configuração $DWBNNC_{CN}$, todas as outras estruturas mostraram comportamento semicondutor.

A configuração $DWBNNC_{CN}$ possui, em cada nanocone um estado devido ao orbital p_z do número ímpar de átomos de carbono no nível de Fermi.

Vimos que a rotação causa alteração nas propriedades eletrônicas como mostrado na densidade de estados, devido à separação das linhas de defeito de cada cone. A densidade localizada de estados de todos os $DWBNNC$ s estão presentes na linha de defeitos.

As modificações apresentadas devido às interações entre as paredes, dentre elas uma tensão no sentido do eixo dos nanocones, somados aos efeitos devido à rotação dá indícios de uma possibilidade de controle dessas propriedades para construção de possíveis dispositivos eletrônicos.

Investigamos Também as propriedades eletrônicas e ópticas de monocamadas de grafeno dopadas com átomos de gálio com diferentes concentrações.

Inicialmente, nós vimos que a dopagem tipo p e a diferença entre números pares e ímpares na dopagem afeta o comportamento de forma a serem semicondutores ou metálicos, respectivamente.

Para estruturas com números ímpares de átomos de gálio, números diferentes em cada sub-rede do grafeno levam ao surgimento de um estado sobre o nível de Fermi. Nas configurações com números pares de átomos de gálio, há uma igual distribuição de átomos de gálio em cada sub-rede, o que faz abrir o gap de energia.

Nas propriedades ópticas, todas as estruturas mostraram uma diminuição na condutividade e na absorção óptica quando comparadas ao grafeno puro para as regiões infravermelho e ultravioleta. O aumento do número de átomos de gálio não altera o comportamento da condutividade para as configurações dopadas. Isto indica que é preciso um baixo custo energético para dopagem do grafeno com poucos átomos e que com isso é possível um controle da condutividade e das outras propriedades discutidas, tornando essas estruturas como potenciais dispositivos factíveis.

Por último nós estudamos as propriedades eletrônicas e ópticas além da estabilidade energética de monocamadas de h-BN puro e dopados com átomos de gálio.

Em nossos resultados para a estabilidade, o algoritmo de recozimento simulado mostrou que os átomos de gálio têm a tendência para fazer ligações entre si e a depender da quantidade formam ilhas de gálio na estrutura. Essa tendência gera distorções na rede da supercélula e, para manter a estabilidade energética, ligações monoatômicas do tipo B-B e N-N são criadas, o que afeta as outras propriedades.

Para as propriedades eletrônicas, estas modificações na supercélula põe estados de buracos e estados próximos do nível de Fermi, criando um mid-gap para todas os sistemas.

O gap de energia sofreu uma redução devido ao surgimento das ligações monoatômicas causados pela dopagem com átomos de gálio. As propriedades ópticas são afetadas de forma que picos surgem na região do visível devido às novas ligações formadas nas estruturas. Além disso, a absorção óptica e a condutividade tiveram um decréscimo e como o h-BN pode ser uma fonte de um único elétron, esta é uma possibilidade de controle dessas propriedades com uma dopagem utilizando poucos átomos de gálio em cada sistema.

Referências Bibliográficas

- [1] Feynmann, R.P. Journal of Microelectromechanical Systems, v.1, p.60, 1992.
- [2] Drexler, E. Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation. PNAS, v.78, no.9, p.5275-5278, 1981.
- [3] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, R. F., Curl, R. F., Smalley R. E. C60: Buckminsterfullerene. Nature, 318:162163, 1985.
- [4] https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2016/
- [5] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, v.354, p.56-58, 1991.
- [6] Medeiros, Marcelo Henrique Farias de, Dranka, Francielle, Mattana, Alécio Júnior, Costa, Marianne do Rocio de Mello Maron da. (2015).
- [7] Rost, J.M. Physical Review Letters, 106(153002) 2011.
- [8] Mirzaei, M., Nouri, A., Giahi, M., Meskinfam, M., Monatsh Chem. 141(305-307) 2010.
- [9] Lee, S.H., Zhang, X.-G., Smith, B., Seo S. S. A., Xu, J., Applied Physics Letters. 96(193116) 2010.
- [10] Zhu, J., Chi, Y. Nanocones as antireflection coating. SPIE, Newsroom 2009.
- [11] Terrones, H., Terrones, New Journal of Physics, 5:126.1126.37, 2003.
- [12] Liu, W.K., Yu M., Ruoff, Applied Mechanics Review, 55(6) 2002.
- [13] Soh, A.K., Zheng, G.P., Computational Material Science, 43(823-828) 2008.
- [14] Raffaele, R.P., Landi, B.J., Hepp, A.F. Materials Science and Engineering B, 116(223-243) 2005.
- [15] M. Mahan. Química; um curso universitário. Editora Edgard Blucher LTDA, 1987.
- [16] J. B. Russell; Química Geral. Editora McGraw Hill Ltda. São Paulo, 1981.

- [17] F. Santos, Z. Coura, O. Dantas and M. Barone; Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica. *Editora Livraria da Física*, 2003.
- [18] Kelly, B. T. *Physics of graphite*. (1981).
- [19] Andre Geim and Konstantin Novoselov; Nobel de Física vai para estudo do grafeno, material semiconductor. <http://g1.globo.com/ciencia-e-saude/noticia/2010/10/nobel-de-fisica-vai-para-andre-geim-e-konstantin-novoselov.html>.
- [20] Fuchs, Jean-Noel, and Mark Oliver Goerbig; Introduction to the physical properties of graphene *Lecture Notes* (2008).
- [21] L. Y. Chen, L. Y. Gu, L. Shi, Z. H. Yang, J. H. Ma, Y. T. Qian; A room-temperature approach to boron nitride hollow spheres. *Solid State Communications* **130**, 537 (2004).
- [22] Y. Legodec, D. Martinez-Garcia, V. Solozhenko, M. Mezouar, G. Syfosse, J. Besson; Compression and thermal expansion of rhombohedra boron nitride at high pressures and temperatures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 1935 (2000).
- [23] Wills, R. R; Wurtzitic Boron Nitride. *A Review*. *International Journal of High Technology Ceramic* **1**, 139 (1985).
- [24] <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010160020827> *Dureza de novo material se aproxima do diamante*.
- [25] L. Gao and J. Li; Preparation of Nanostructured Hexagonal Boron Nitride Powder. *Journal of the American Ceramic Society* **86**, 1982 (2003).
- [26] D. Golberg, Y. Bando, O. Stephan, And K. Kurashima; Octahedral boron nitride fullerenes formed by electron beam irradiation. *Applied Physics Letters* **73**, 2441 (1998).
- [27] T. Oku, M. Kuno, H. Kitahara; Formation, atomic structures and properties of boron nitride and carbon nanocage fullerene materials. *International Journal of Inorganic Materials* **3**, 597 (2001).
- [28] <http://science-wired.blogspot.com/2010/03/individual-light-atoms-such-as-carbon.html> *Individual Light Atoms, Such as Carbon and Oxygen, Identified With New Microscope*.
- [29] D. Golberg, W. Han, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima and T. Sato; Fine structure of boron nitride nanotubes produced from carbon nanotubes by a substitution reaction. *Journal of Applied Physics* **86**, 2364, (1999).

- [30] G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, Vincent H. Crespi, Marvin L. Cohen, Steven G. Louie and A. Zettl; Boron Nitride Nanotubes. *Science*, v. 269 p. 966-967, 1995.
- [31] D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima and T. Sato; Ropes of BN multi-walled nanotubes. *Solid State Communications* **116**, 1 (2000).
- [32] G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, Vincent H. Crespi, Marvin L. Cohen, Steven G. Louie, and A. Zettl; Boron Nitride Nanotubes. *Science* **269**, 966 (1995).
- [33] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug and H. Pascard; Boron Nitride Nanotubes with Reduced Numbers of Layers Synthesized by Arc Discharge. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4737 (1996).
- [34] D. Golberg, Y. Bando, C. Tang, And C. Zni; Boron nitride nanotubes. *Advanced Materials* **19**, 2413 (2007).
- [35] R. Arenal, X. Blase and A. Loiseau; Recent advancements in boron nitride nanotubes. *Adv. Phys.* **59**, 101 (2010).
- [36] Jaszczak, J.A., Robinson, G.W., Gogotsi, Y. Naturally occurring graphite cones. *Carbon*, 41(2085-2092) 2003.
- [37] Pedreira, D., Azevedo, S., Machado, M. fields. *Physical Review B*, 78(085427) 2008.
- [38] Ma, R., Bando, Y., Sato, T. *Chemical Physics Letters*, 337(61-64) 2001.
- [39] Loiseau, A., Hug, G., Pascard, H. *Physical Review Letters*, 76(25) 1996.
- [40] Simon H. et al. *Journal Of The American Chemical Society*, 115(15):65066509, 1993.
- [41] Krishnnan,A., et al. *Nature*, 388:451454, 1997.
- [42] Katanaev, M. O.;Volovich, I. V. *Annals of Physics* 216,1 (1992).
- [43] Furtado, C., Carvalho, A.M.M., Ribeiro, C.A. arxiv:cond-mat/0601077v1, 2006.
- [44] Furtado, C.; Ribeiro, L. R.; Nascimento, J.R., Landau Levels Analog to Electric Dipole, arxiv 2005.
- [45] Guedes, J.P. Propriedades Estruturais e Eletrônicas de defeitos do Tipo vacâncias em nanocones de Carbono e de Nitreto de Boro. 2010.
- [46] Puntigam, R. A.;Soleng, H. H.,Clas. *Quantum Grav.* 14, 1129 (1997).
- [47] Mazzoni, M.S.C., Nunes, R.W., Azevedo, S., Chamcham, *Physical Review B* 73(073108)2006

- [48] Carrol, D. L., Redlich, P., Ajayan, P. M., Charlier, J. C., De Vita, A., *Physical Review Letters*, 78(14)28112814, 1997.
- [49] Robert Martin Eisberg; *Fundamentos de Física Moderna*. Editora Guanabara DOIS S. A. Rio de Janeiro, 1979.
- [50] José David M. Vianna, Adalberto Fazzio, and Sylvio Canuto; *Teoria Quântica de Moléculas e sólidos. Simulação computacional*. Editora Livraria da Física. São Paulo, 2004.
- [51] N. H. Morgon and R. Custodio; Teoria do funcional da densidade. *Química Nova* **18**, 44 (1995).
- [52] W. Kohn and L. J. Sham; Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* **140**, 1133 (1965).
- [53] W. Kohn and P. Hohenberg; Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* **136**, 864 (1964).
- [54] D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang; Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letter* **43**, 1494 (1979).
- [55] G. P. Kerker; Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal of Physics C. Solid State Physics* **13**, 189 (1980).
- [56] SIESTA web page. <http://departments.icmab.es/leem/siesta/>
- [57] Leonard Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical review Letters* **48**, 1425 (1982).
- [58] H. A. Kramers. *Atti Cong. Intern. Fisici*, (Transactions of Volta Centenary Congress) Como. 2: 545?557. (1927).
- [59] R. de L. Kronig. *J. Opt. Soc. Am.* 12: 547?557 (1926).
- [60] S. Kirkpatrick, C.D. Gelatt Jr, and M.P. Vecchi, "Optimization by Simulated Annealing," *Science*, vol. 220, no. 4598, pp. 671-680, May 1983.
- [61] V. Cerny, "Thermodynamical Approach to the Traveling Salesman Problem: an Efficient Simulation Algorithm," *J. Opt. Theory Appl.*, vol. 45, pp. 41-45, 1985.
- [62] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, and A. H. Teller, "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, no. 6, June 1953.

- [63] S. Iijima, *Nature (London)*, **354**, 56 (1991).
- [64] N.G. Chopra, R.L. Luyken, K. Cherrey, V.H. Crespi, M.L.Cohen, S.G. Louie, A. Zettl, *Science* **269**, 966 (1995).
- [65] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [66] J. C. Charlier and G. M. Rignanese, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5970 (2001).
- [67] R. Pincak and V. Osipov, *Phys. Lett. A*, **314**, 315 (2003).
- [68] L. R. Baylor, V. I. Merkulov, E. D. Ellis, M. A. Guillorn, D. H. Lowndes, A. V. Melechko, M. L. Simpson, and J. H. Whealton, *J. Appl. Phys.*, **91**, 4602 (2002).
- [69] K. A. Dean and B. R. Chamala, *J. Appl. Phys.*, **85**, 3832 (1999).
- [70] S. Iijima, T. Ichihashi, and Y. Ando, *Nature (London)*, **356**, 776 (1992).
- [71] M. Ge and K. Sattler, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 710 (1994).
- [72] M. Ge and K. Sattler, *Chem. Phys. Lett.*, **220**, 192 (1994).
- [73] Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Osawa, M. Endo and M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.*, **367**, 537 (2003).
- [74] W. H. Wang, Y. T. Lin and C. T. Kuo, *Diamond and related materials*, **14**, 907 (2005).
- [75] S. N. Naess, A. Elgsaeter, G. Helgesen and K. D. Knudsen, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, 065002 (2009).
- [76] A. I. Cocemasov, D. L. Nika and A. A. Balandin, *Phys. Rev. B* **88**, 035428 (2013).
- [77] S. Hennrik, C. R. Johannes, S. Dmitri, J. H. Rolf, *Nat Commun*, **5**, 5742 (2014).
- [78] E. S. Morell, J. D. Correa, P. Vargas, M. Pacheco and Z. Barticevic, *Phys. Rev. B*, **82**, 121407 (2010).
- [79] L. A. Ponomarenko et al, *Nature*, **497**, 594 (2013).
- [80] B. Hunt, J. D. Sanchez-Yamagishi, A. F. Young, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Moon, M. Koshino, P. Jarillo-Herrero and R. C. Ashoori, *Science*, **340**, 1427 (2013).
- [81] W. Yang et al, *Nature Mater.*, **12**, 792 (2013).
- [82] G. Li, A. Luican, S. J. M. B. Lopes, N. A. H Castro, A. Reina, J. Kong and E. Y. Andrei, *Nature Phys.*, **6** 109 (2010).

- [83] S. Azevedo, M. S. Mazzoni, R. W. Nunes, H. Chacham, Phys. Rev. B **70**, 205412 (2004).
- [84] S. S. Alexandre, H. Chacham and R. W. Nunes, Phys. Rev. B **63**, 045402 (2001).
- [85] X. Zhong, Y. K. Yap, R. Pandey and S. P. Karna, Phys. Rev. B **83**, 193403 (2011).
- [86] A. Krishnan, E. Dujardin, M. M. J. Treacy, J. Hugdahl, S. Lynum and T. W. Ebbesen. Nature **388**, 451 (1997).
- [87] L. Bourgeois, Y. Bando, W. Q. Han, and T. Sato. Phys. Rev. B **61**, 7686 (2000).
- [88] D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, and T. Sasaki. Appl. Phys. Lett. **72**, 2108 (1998).
- [89] L. R. Baylor et al. J. Appl. Phys. **91**, 4602 (2002).
- [90] C. Q. Qu et al. Solid State Communications **146**, 399 (2008).
- [91] S. Azevedo et al. Appl. Phys. Lett. **82**, 2323 (2003).
- [92] F. Jensen and H. Toftlund. Chem. Phys. Lett. **201**, 89 (1992).
- [93] A. Nishiwaki and T. Oku. J. Electron Microsc. **54**, 9 (2005).
- [94] Brito, E., Freitas, A., Silva, T. et al. Eur. Phys. J. B **88**, 153 (2015).
- [95] X. Zhong, Y.K. Yap, R. Pandey, S.P. Karna, Phys. Rev. B **83**, 19 (2011).
- [96] Choi S-M, Jhi S-H and Son Y-W Nano Lett. **10** 3486 (2010).
- [97] Bhattacharya A, Bhattacharya S and Das G P Phys. Rev. B **84** 075454 (2011).
- [98] T.S. Silva, B. de Lima Bernardo, S. Azevedo, Mater. Res. Express **2**, 045007 (2015).
- [99] Minot E D, Yaish Y, Sazonova V, Park J-Y, Brink M and McEuen P L Phys. Rev. Lett. **90** 156401 (2003).
- [100] Sreekala S, Peng X-H, Ajayan P M and Nayak S K Phys. Rev. B **77** 155434 (2008).
- [101] S. S. Alexandre, H. Chacham and R. W. Nunes, Phys. Rev. B **63**, 045402 (2001).
- [102] J. P. Guedes, S. Azevedo and M. Machado, Eur. Phys. J. B **80**, 127 (2011).
- [103] L. C. Gomes *et al.* Phys. Chem. C **117**, 11770 (2013).
- [104] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Science **306**, 666 (2004).

- [105] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* 438, 197 (2005).
- [106] H. Jang, Y. J. Park, X. Chen, T. Das, M. Kim and J. Ahn. *Adv. Mater.* 2016, 28, 4184-4202
- [107] A. Zandiatashbar, G. Lee, S. An, S. Lee, N. Mathew, M. Terrones, T. Hayashi, C. R. Picu, J. Hone and N. Koratkar. *Nature Communications* 5, 3186 (2014)
- [108] Zhang, Y., Geng, M., Zhang, H. et al. *Chin. Sci. Bull.* 57: 3086. (2012)
- [109] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat Mater* 6, 183 (2007).
- [110] S. S. Yamijala, A. Bandyopadhyay, and S. K. Pati, *The Journal of Physical Chemistry C* 117, 23295 (2013).
- [111] C. Si, Z. Suna and F. Liu, *Nanoscale*, 8, 3207-3217 (2016)
- [112] Y. Yu, Y. Zhao, S. Ryu, L. E. Brus, K. S. Kim and P. Kim. *Nano Lett.*, 9 (10), pp 3430-3434 (2009)
- [113] S. V. Kryuchkov, E. I. Kukhar. *Journal of Modern Physics*, 3, 994-1001 (2012)
- [114] L. S. Panchakarla, K. S. Subrahmanyam, S. K. Saha, A. Govindaraj, H. R. Krishnamurthy, U. V. Waghmare, and C. N. R. Rao, *Advanced Materials* 21, 4726 (2009).
- [115] T. Alonso-Lanza, A. Ayuela and F. Aguilera-Granja. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 21913-21920 (2016)
- [116] R. Nascimento, J. d. R. Martins, R. J. C. Batista, and H. Chacham, *J. Phys. Chem. C* 119, 5055 (2015).
- [117] Yi Zhang, L. Zhang and C. Zhou. *Chem. Res.*, 46 (10), pp 2329-2339 (2013)
- [118] Zhang, Y., Zhang, L. Y., Zhou, C. W. *Accounts of Chemical Research*, 46, 2329-2339. (2013)
- [119] Reina, A., Jia, X. T., Ho, J., Nezich, D., Son, H. B., Bulovic, V., Dresselhaus, M. S., Kong, J. *Nano Letters*, 9, 30-35. (2009)
- [120] S. Sadhukhana, T. K. Ghosha, D. Ranad, I. Roya, A. Bhattacharyya, G. Sarkara, M. Chakraborty, D. Chattopadhyaya, *Materials Research Bulletin*. Vol 79, 41-51. (2016)
- [121] Soldano, C., Mahmood, A., Dujardin, E. *Carbon*, 48, 2127-2150. (2010)

- [122] Berger, C., Song, Z. M., Li, X. B., Wu, X. S., Brown, N., Naud, C., Mayou, D., Li, T. B., Hass, J., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H., First, P. N., de Heer, W. A. *Science*, 312, 1191-1196. (2006)
- [123] Yang, X. Y., Dou, X., Rouhanipour, A., Zhi, L. J., Rader, H. J., Mullen, K. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 4216-4217. (2008)
- [124] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, *Nat. Photon.* 4, 611 (2010).
- [125] P. Avouris and F. Xia, *MRS Bulletin* 37, 1225 (2012).
- [126] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, *Nature* 490, 192 (2012).
- [127] F. H. L. Koppens, T. Mueller, P. Avouris, A. C. Ferrari, M. S. Vitiello, and M. Polini, *Nat Nano* 9, 780 (2014).
- [128] Q. Tang, X. Wang, P. Yang and B. He. *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 5243-5246 (2016)
- [129] K. Mak, L. Ju, F. Wang, T. F. Heinz. *Solid State Communications* 152 1341-1349. (2012)
- [130] G. Pirruccio, L. M. Moreno, G. Lozano, and J. G. Rivas, *ACS Nano* 7, 4810 (2013).
- [131] P. Avouris and F. Xia, *MRS Bulletin* 37, 1225 (2012).
- [132] J. da Rocha Martins and H. Chacham. *American Chemical Society*. Vol. 5. No. 1. 385-393. 2011
- [133] Kirkpatrick, S.; Gelatt, C. D.; Vecchi, M. P. *Science*, 220, 671-680. (1983).
- [134] S. Azevedo, *Physics Letters A* 351, 109 (2006).
- [135] J. P. Guedes, S. Azevedo, and M. Machado., *The European Physical Journal B* 80, 127 (2011).
- [136] R.D. Gonçalves, S. Azevedo, M. Machado. *Solid State Communications* 175-176 132-138. (2013).
- [137] W. Uhl, C. Stefaniak and M. Layh. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2017)
- [138] S. Azevedo, F. Moraes, and B. Lima Bernardo, *Applied Physics A* 117, 2095 (2014).
- [139] W; Balmain. *Journal fuer Praktische Chemie.* 27:422-430 (1842)

- [140] Ayala, P., Arenal, R., Loiseau, A., Rubio, A. Pichler, T. *Rev. Mod. Phys.* 82, 1843-1885 (2010)
- [141] G. Pirruccio, L. M. Moreno, G. Lozano, and J. G. Rivas, *ACS Nano* 7, 4810 (2013)
- [142] Arenal, R., Blase, X. Loiseau, A. *Adv. Phys.* 59, 101-179 (2010)
- [143] Ci, L. et al. *Nat. Mater.* 9, 430-435 (2010)
- [144] Liu, A. Y., Wentzcovitch, R. M. Cohen, M. L. *Phys. Rev. B* 39, 1760-1765 (1989)
- [145] Chopra NG, Luyken RJ, Cherrey K, Crespi VH, Cohen ML, Louie SG, Zettl A. *Science*. 269(5226):966-7 (1995)
- [146] Hideo Kohno and Seiji Takeda *Appl. Phys. Lett.* 73, 3144 (1998)
- [147] Weiqiang Han, Yoshio Bando, Keiji Kurashima, and Tadao Sato *Appl. Phys. Lett.* 73, 3085 (1998)
- [148] Y. Chena, b, , J. Fitz Gerald, J.S. Williams, S. Bulcock *Vol. 299, 3, P 260-264* (1999)
- [149] Oleg R. Lourie, Carolyn R. Jones, Bart M. Bartlett, Patrick C. Gibbons, Rodney S. Ruoff, William E. Buhro *Chem. Mater* 12 (7), pp 1808-1810 (2000)
- [150] P. A. Schultz. *J. Phys. Condens. Matter.* 27 075301 (2015)
- [151] E. Klovasolov, et. al. *Nanoscale Research Letter.* 12; 192 (2017)
- [152] Oleg V. Vakulenko, Yuriy I. Mazur, Mourad Benamara, Euclides Marega, Jr, and Gregory J. Salamo *Nanoscale Res Lett.* 12: 183 (2017)
- [153] K. M. A. Saron, M. R. Hashim, N. Naderi and Nageh K. Allam. *Journal of Applied Physics* 114, 134510 (2013)
- [154] P.M. Stella, R.M. Kurl. H.G. Mesch, 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf. Rec. p.21 (1993)
- [155] L. Castaner, J. Calderer. *Sol. Cells (Switzerland)* vol. 15 p.329 (1985)
- [156] C. Hardingham et al. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf. Rec. p.1399 (1993)
- [157] R. Simons. *Optical Control of Microwave Devices* (Artech House 1990)
- [158] M Yahyaoui, K Sellami, S Ben Radhia, K Boujdaria, M Chamarro, B Eble, C Testelin and A Lemaître *Semiconductor Science and Technology*, Volume 29, Number 7 (2014)

- [159] A. Chantre, G. Vincent, and D. Bois Phys. Rev. B 23, 5335
- [160] David Parrain Vol. 23, No. 15 OPTICS EXPRESS 19656
- [161] Takahiro Numai Fundamentals of Semiconductor Lasers. Vol 93 (2015)
- [162] Masafumi Yamaguchi Solar Energy 82(2):173-180
- [163] A D B Maia, E C F da Silva, A A Quivy, V Bindilatti, V M de Aquino and I F L Dias Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 45, Number 22 (2012)
- [164] M. B. Javan, et. al. Appl. Surf. Sci. 411. 1-10 (2017).
- [165] H. Wei, M. Li, Z. Ye, Z. Yang, Y. Zhang. Materials Letters 65 427-429 (2011).
- [166] S. Azevedo, Physics Letters A 351, 109 (2006).
- [167] P. Rania and V. K. Jindal. RSC Adv.,3, 802-812 (2013)
- [168] S. Azevedo, J.R. Kaschny, C.M.C. de Castilho, and F. de Brito Mota. Eur. Phys. J. B 67, 507-512 (2009)
- [169] Romain Bourrellier. et al. ACS Photonics, 1 (9), pp 857-862 (2014)

