

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

**YOSHIYUKI SUGAWARA MIRANDA**

**ESTUDO DE ESTABILIDADE DE ESTRUTURAS  $B_xC_yN_z$  E BOROFENO  $\beta_{12}$**

**JOÃO PESSOA**

**2022**

**YOSHIYUKI SUGAWARA MIRANDA**

**ESTUDO DE ESTABILIDADE DE ESTRUTURAS  $B_x C_y N_z$  E BOROFENO  $\beta_{12}$**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo

**JOÃO PESSOA**

**2022**

**Catálogo na publicação**  
**Divisão de Processos Técnicos**

M672e Miranda, Yoshiyuki Sugawara.  
Estudo de estabilidade de estruturas  $B_x C_y N_z$  e borofeno  $\beta_{12}$  / Yoshiyuki Sugawara Miranda. - João Pessoa, 2022.  
67 f. : il.

Orientação: Sérgio André Fontes Azevedo.  
Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN.

1. Física. 2. DFT. 3.  $B_x C_y N_z$ . 4. Borofeno. 5. Energia de formação. 6. Estrutura eletrônica. I. Azevedo, Sérgio André Fontes. II. Título.

UFPB/BC

CDU 53(043)



**Universidade Federal da Paraíba**  
**Centro de Ciências Exatas e da Natureza**  
**Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física**

---

Ata da Sessão Pública da Defesa de Tese de **Doutorado** do aluno **Yoshiyuki Sugawara Miranda**, candidato ao Título de Doutor em Física na Área de Concentração Física da Matéria Condensada.

1 Aos **vinte e cinco dias do mês de abril de dois mil e vinte e dois**, às dez horas, reuniram-  
2 se, na [Sala Virtual do Google Meet](#), os membros da Banca Examinadora constituída para  
3 examinar o candidato ao grau de Doutor em Física na área de Física da Matéria  
4 Condensada, **Yoshiyuki Sugawara Miranda**. A comissão examinadora foi composta  
5 pelos professores doutores: *Sérgio André Fontes Azevedo* (UFPB) - orientador e  
6 presidente da banca examinadora, *Jesús Pavón López* (UFPB), *Márcio Medeiros Soares*  
7 (UFPB), *Eduardo Costa Girão* (UFPI), *Suzana Nóbrega de Medeiros* (UFRN). Dando  
8 início aos trabalhos, o Professor Sérgio André Fontes Azevedo comunicou aos presentes  
9 a finalidade da reunião. A seguir, passou a palavra para que o candidato fizesse,  
10 oralmente, a exposição do trabalho de tese intitulado “*Estudo de Estabilidade de*  
11 *Estruturas BxCyNz e Borofeno  $\beta 12$* ”. Concluída a exposição, o candidato foi arguido pela  
12 Banca Examinadora, que emitiu o seguinte parecer: “**aprovado**”. Assim sendo, deve a  
13 Universidade Federal da Paraíba expedir o respectivo diploma de Doutor em Física na  
14 forma da lei. E para constar, eu, Maria do Socorro de Oliveira Souza, Assistente em  
15 Administração, lavrei a presente ata que será assinada por mim e pelos membros da Banca  
16 Examinadora.

---

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

---

Prof. Dr. Jesús Pavón López  
*PPGF/UFPB*

---

*Márcio Medeiros Soares*  
Prof. Dr. Márcio Medeiros Soares  
*PPGF/UFPB*

---

*Eduardo Costa Girão*  
Prof. Dr. Eduardo Costa Girão  
*UFPI*

---

*Suzana Nóbrega de Medeiros*  
Prof.<sup>ca</sup>. Dra. Suzana Nóbrega de Medeiros  
*UFRN*

---

Maria do Socorro de Oliveira Souza  
*Assistente em Administração*

Dedico este trabalho à minha mãe,  
Toshiko Sugawara.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Aline Beuttenmüller por estar sempre ao meu lado, ao meu orientador, Sergio Azevedo, pela sua paciência e confiança e a todos que me ajudaram ao longo deste caminho.

## RESUMO

A investigação das propriedades dos nanomateriais é imprescindível para a aplicação de tais materiais. Neste estudo foram analisados dois tipos de nanoestruturas bidimensionais: estruturas  $B_xC_yN_z$  e o borofeno  $\beta_{12}$ . Nesta análise foram utilizados cálculos de primeiros princípios, através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), implementado pelo código SIESTA. No estudo das estruturas  $B_xC_yN_z$  foi feita uma análise comparativa entre estruturas  $BCN_2$  e  $BC_2N$  com geometrias variando entre hexagonal e 4-8, variando o tipo de ambiente entre rico em boro e rico em nitrogênio, simulando diferentes ambientes de síntese. No estudo do borofeno  $\beta_{12}$ , foi realizado um processo de adsorção de flúor ou de hidrogênio na proporção de um átomo por célula unitária, variando o sítio de adsorção. Ambos os estudos analisaram a estabilidade das estruturas de acordo com o cálculo de energia de formação e as suas respectivas estruturas eletrônicas. Constatamos no estudo de estruturas  $B_xC_yN_z$  que as estruturas  $BCN_2$  em geometria 4-8 possuem valores de gap significativamente maiores que as estruturas  $BCN_2$  hexagonais, enquanto apresentam valores de estabilidade similares. Os resultados da análise da fase  $\beta_{12}$  do borofeno mostraram que as folhas de borofeno exibem a abertura de um pequeno gap a depender do sítio de adsorção e do elemento adsorvido. Todas as estruturas de borofeno calculadas apresentaram uma elevada quantidade de deformação perpendicular ao plano (buckling) devido à ligação ao átomo adsorvido. Apesar do buckling, não foi observado um impacto relevante na estabilidade das estruturas, evidenciando a flexibilidade do borofeno quanto às variações de hibridização.

**Palavras-chave:** DFT,  $B_xC_yN_z$ , Borofeno, Energia de formação, Estrutura Eletrônica

## ABSTRACT

The investigation of the properties of nanomaterials is essential for the application of such materials. In this study, two types of two-dimensional nanostructures were analyzed:  $B_xC_yN_z$  structures and borophene $\beta_{12}$ . In this analysis, first principles calculations were used, through the Density Functional Theory (DFT), implemented by the SIESTA code. In the study of the  $B_xC_yN_z$  structures, a comparative analysis was carried out between  $BCN_2$  and  $BC_2N$  structures with geometries varying between hexagonal and 4-8, varying the type of environment between boron-rich and nitrogen-rich environments, simulating different synthesis environments. In the study of borophene $\beta_{12}$ , a fluorine or hydrogen adsorption process was carried out in the proportion of one atom per unit cell, varying the adsorption site. Both studies analyzed the stability of the structures according to the calculation of formation energy and their respective electronic structures. We found in the study of  $B_xC_yN_z$  structures that the  $BCN_2$  structures within the 4-8 geometry have significantly higher gap values than the hexagonal  $BCN_2$  structures, while presenting similar stability values. The results of the analysis of the borophene $\beta_{12}$  phase showed that the borophene sheets might exhibit a small gap opening depending on the adsorption site and the adsorbed element. All borophene structures calculated showed a high amount of plane perpendicular deformation (buckling) due to binding to the adsorbed atom. Despite the buckling, a relevant impact on the stability of the structures was not observed, evidencing the flexibility of borophene in terms of hybridization variations.

**Keywords:** DFT,  $B_xC_yN_z$ , Borophene, Formation Energy, Electronic Structure

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquemática básica dos métodos de síntese top-down e bottom-up. O método top-down parte de um material em bulk enquanto o método bottom-up parte de átomos ou moléculas. . . . .	17
Figura 2 – Exemplos de estruturas 4-8 propostas. (a) grafeno 4-8. (b) BN 4-8. (c) Octa-nitrogênio. É possível observar que no caso (c), a estrutura apresenta buckling devido à hibridização $sp^3$ . . . . .	23
Figura 3 – Algoritmo do cálculo da densidade eletrônica utilizando as equações de Kohn-Sham . . . . .	30
Figura 4 – Segmentos utilizados para identificar as estruturas $B_xC_yN_z$ de geometria hexagonal e 4-8. Os identificadores (a, b, c, d, e, f) servem como identificadores para ambas as geometrias. Os átomos de cor azul correspondem à átomos de nitrogênio, os átomos de cor bege correspondem à átomos de boro e os átomos de cor cinza correspondem à átomos de carbono. . . . .	35
Figura 5 – Algoritmo de empilhamento para a formação das estruturas finais analisadas nesta seção. Neste esquema temos o segmento (c) de composição química $BC_2N$ dando origem à uma estrutura de geometria 4-8 e uma estrutura de geometria hexagonal. . . . .	36
Figura 6 – Esquemática da orientação dos vetores de rede das estruturas 4-8 (a) e hexagonal (b). Os vetores $\vec{a}$ e $\vec{b}$ são perpendiculares e residem no plano xy. O tamanho dos vetores de rede variam levemente de estrutura para estrutura devido ao processo de relaxamento realizado. . . . .	37
Figura 7 – Caminho percorrido nos cálculos de estrutura eletrônica para todas as estruturas. A imagem representa a primeira zona de Brillouin e os pontos $\Gamma$ , X e Y são pontos de alta simetria. . . . .	38
Figura 8 – Representação gráfica das estruturas 4-8 calculadas, os índices (a), (b), (c), (d), (e) e (f) correspondem às estruturas da tabela 2. Os parâmetros de rede “a” (e “b”) (mostrados na figura 6) em Å possuem os seguintes valores: (a) 9,70 (9,64), (b) 9,70 (9,74), (c) 9,51 ( 9,73) , (d) 9,86 (9,87), (e) 9,89 (9,75) e (f) 9,91 (9,87). . . . .	38

Figura 9 – Representação gráfica das estruturas hexagonais calculadas. Os índices (a), (b), (c), (d), (e), e (f) correspondem às estruturas da tabela 3. Os módulos dos vetores de rede $\vec{a}$ and $\vec{b}$ (mostrados na figura 6) dados em Å possuem os seguintes valores: (a) = 8,59   9,79, (b) = 8,62   9,82, (c) = 8,60   9,83, (d) = 8,76   10,02, (e) = 8,71   9,97, (f) = 8,80   9,94. . . . .	39
Figura 10 – Estruturas de banda calculados pelo SIESTA para os compostos de geometria 4-8. Os índices abaixo das imagens correspondem à nomenclatura exibida na figura 8. Nestes gráficos a energia de Fermi foi deslocada para $y=0$ . . . . .	45
Figura 11 – Estruturas de banda calculadas através do Quantum-Espresso para os compostos de geometria 4-8. Os índices (a), (b), (c), (d), (e), e (f) correspondem às estruturas da figura 8 . . . . .	46
Figura 12 – Estruturas de banda calculados pelo SIESTA para os compostos de geometria hexagonal. Os índices abaixo das imagens correspondem à nomenclatura exibida na figura 9. Nestes gráficos a energia de Fermi foi deslocada para $y=0$ . . . . .	47
Figura 13 – (a) Borofeno $\beta_{12}$ visto de dois ângulos diferentes e com as delimitações da célula unitária. A célula unitária possui 5,15 Å x 2,93 Å e a super-célula possui 10,3 Å x 5,86 Å. (b) Possíveis sítios de adsorção. As letras atreladas a cada sítio indica parte do nome da estrutura. Neste esquema, uma estrutura com átomos de flúor alternados no sítio A se chamaria A2. . . . .	51
Figura 14 – Ilustração do caminho percorrido na primeira zona de Brillouin nos cálculos realizados neste capítulo. O percurso começa e termina em $\Gamma$ , portanto temos o caminho $\Gamma - X - M - Y - \Gamma$ . . . . .	52
Figura 15 – Estruturas parâmetro utilizadas para calcular os potenciais químicos teoricamente calculados. (a) Borofeno $\beta_{12}$ , (b) $BF_3$ , (c) $BH_3$ . . . . .	53
Figura 16 – Ilustração do método de cálculo do buckling. Na imagem temos parte da estrutura B1. O buckling é obtido pela maior distância entre os centros de dois átomos vizinhos no sentido perpendicular aos plano. A distancia referente ao buckling é o segmento vermelho. . . . .	53
Figura 17 – Representação gráfica das estruturas adsorvidas por flúor. Seguindo a ordem alfabética temos: A1, A2, B1, B2, C1, C2. . . . .	55

Figura 18 – Estruturas de banda calculados pelo SIESTA para os compostos adsorvidos por flúor. Os índices abaixo das imagens correspondem ao caminho percorrido na primeira zona de Brillouin e seguem a representação da figura 14. Nestes gráficos a energia de Fermi foi deslocada para $y=0$ . Seguindo a ordem alfabética, os gráficos representam a estrutura eletrônica dos compostos A1, A2, B1, B2, C1, C2. . . . .	56
Figura 19 – Representação gráfica das estruturas adsorvidas por hidrogênio. Seguindo a ordem alfabética temos: hA1, hA2, hB1, hB2, hC1, hC2. . . . .	58
Figura 20 – Estruturas de banda calculados pelo SIESTA para os compostos adsorvidos por hidrogênio. Os índices abaixo das imagens correspondem ao caminho percorrido na primeira zona de Brillouin e seguem a representação da figura 14. Nestes gráficos a energia de Fermi foi deslocada para $y=0$ . Seguindo a ordem alfabética, os gráficos representam a estrutura eletrônica dos compostos hA1, hA2, hB1, hB2, hC1, hC2. . . . .	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Comprimento das ligações em Å para cada ligação possível dentro das possíveis geometrias e estruturas. A nomenclatura dos compostos está de acordo com as figuras 8 e 9 . . . . .	40
Tabela 2	– Energia de formação e gap de banda das estruturas 4-8. Os gaps de banda foram calculados por meio de LCAO ( $E_{gap}(eV)$ ) e por meio de ondas planas (QE $E_{gap}(eV)$ ). A nomenclatura das estruturas está de acordo com as marcações da figura 8. . . . .	42
Tabela 3	– Energia de formação e gap de banda das estruturas hexagonais. Os gaps de banda foram calculados por meio de LCAO, implementado através do SIESTA. A nomenclatura das estruturas está de acordo com as marcações da figura 9. . . . .	44
Tabela 4	– Energia de formação, gap de banda e buckling das estruturas estudadas. Os gaps de banda foram calculados por meio de LCAO, implementado através do SIESTA. A nomenclatura das estruturas está de acordo com a legenda das figuras 13 e 17. . . . .	54
Tabela 5	– Energia de formação, gap de banda e buckling das estruturas estudadas. Os gaps de banda foram calculados por meio de LCAO, implementado através do SIESTA. A nomenclatura das estruturas está de acordo com a legenda das figuras 13 e 19. . . . .	57

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>NANOMATERIAIS</b>	<b>15</b>
2.1	DEFINIÇÕES	15
2.2	PROPRIEDADES	16
2.3	MÉTODOS DE SÍNTESE	17
<b>2.3.1</b>	<b>Métodos Top-Down</b>	<b>17</b>
2.3.1.1	<i>Clivagem Mecânica</i>	17
2.3.1.2	<i>Esfoliação Líquida</i>	18
<b>2.3.2</b>	<b>Métodos Bottom-Up</b>	<b>18</b>
2.3.2.1	<i>Deposição de Vapor Químico (CVD)</i>	19
2.3.2.2	<i>Síntese Química Úmida</i>	19
2.4	GRAFENO	19
2.5	H-BN BIDIMENSIONAL	21
2.6	ESTRUTURAS $B_xC_yN_z$	22
2.7	ESTRUTURAS 4-8	23
2.8	BOROFENO	23
<b>3</b>	<b>TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE</b>	<b>25</b>
3.1	INTRODUÇÃO AO MÉTODO DE DFT	25
3.2	TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN	26
3.3	EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM	27
3.4	LDA E GGA	31
3.5	LIMITAÇÕES DO MÉTODO DFT	32
<b>4</b>	<b>ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ESTRUTURAS <math>B_xC_yN_z</math> EM GEOMETRIA 4-8</b>	<b>34</b>
4.1	INTRODUÇÃO DO PROBLEMA	34
4.2	DETALHES COMPUTACIONAIS	34
4.3	RESULTADOS	41
<b>4.3.1</b>	<b>Geometria 4-8</b>	<b>41</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Geometria Hexagonal</b>	<b>43</b>

4.4	DISCUSSÃO . . . . .	48
<b>5</b>	<b>ADSORÇÃO EM MONOCAMADA DE BOROFENO<math>\beta_{12}</math></b> . . . . .	<b>50</b>
5.1	INTRODUÇÃO DO PROBLEMA . . . . .	50
5.2	DETALHES COMPUTACIONAIS . . . . .	50
5.3	RESULTADOS . . . . .	53
<b>5.3.1</b>	<b>Adsorção de Flúor</b> . . . . .	<b>54</b>
<b>5.3.2</b>	<b>Adsorção de Hidrogênio</b> . . . . .	<b>57</b>
5.4	DISCUSSÃO . . . . .	60
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> . . . . .	<b>62</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>63</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Apesar do termo “nanoestrutura” ganhar notoriedade apenas nas últimas décadas, estudos teóricos exploram o assunto ao que se aproxima de um século, com o primeiro estudo teórico que descreve o que viria a ser chamado de grafeno em 1947 (WALLACE, 1947). Por outro lado, a comprovação experimental que viria a demonstrar a existência de tal nanoestrutura estável veio apenas em 2004 (NOVOSELOV et al., 2004). A comprovação experimental publicada por Novoselov et al. demonstrou a validade dos estudos teóricos a respeito do grafeno e trouxe à tona a discussão a respeito de estruturas bidimensionais. Desde a publicação do artigo, houve um crescimento expressivo na pesquisa de nanoestruturas, tanto na parte teórica, quanto nas observações experimentais.

Atualmente, parte dos estudos teóricos a respeito de nanoestruturas se baseiam em estudos de primeiros princípios, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Estes estudos têm ganhado força pelos resultados próximos da realidade e pelo custo relativamente baixo de implementação das pesquisas. Pesquisas baseadas em DFT têm apresentado bons resultados especialmente na caracterização das propriedades dos nanomateriais, na proposição de novas nanoestruturas e na previsão das propriedades das nanoestruturas após diversos processos como dopagem, introdução de defeitos, adsorção, etc.

Neste trabalho será feita uma breve revisão das nanoestruturas direta e indiretamente ligadas aos objetos centrais da pesquisa no capítulo 2. Além disso será feita uma revisão dos conceitos básicos de DFT no capítulo 3.

No capítulo 4 iremos estudar estruturas  $B_x C_y N_z$  em geometria 4-8. Analisaremos a estabilidade através do cálculo de energia de formação e a estrutura eletrônica das nanoestruturas. Os cálculos serão repetidos para estruturas em geometria hexagonal para que possamos ter um parâmetro comparativo.

No capítulo 5 estudaremos estruturas de borofeno  $\beta_{12}$  sob adsorção de flúor e hidrogênio em diferentes sítios, seguindo a proporção de 1 átomo por célula unitária. O estudo irá analisar a estabilidade através da energia de formação e as estruturas eletrônicas de cada estrutura.

Todos os dados obtidos foram obtidos através de primeiros princípios, utilizando DFT e implementado através do SIESTA, o programa de simulação.

## 2 NANOMATERIAIS

Este capítulo faz uma revisão de tópicos que estão diretamente e indiretamente ligados aos objetos centrais deste estudo (capítulos 4 e 5). Esta revisão tem como objetivo central contextualizar a pesquisa de maneira que o leitor esteja suficientemente familiarizado tanto com o objeto de estudo quanto com objetivo do estudo.

### 2.1 DEFINIÇÕES

Nanomateriais podem ser definidos como materiais que possuem dimensões entre 1 e 100 nanômetros. Como parâmetros comparativos podemos citar o átomo de carbono que possui um diâmetro de 0.25nm, moléculas de DNA que possuem um diâmetro de 25nm e o parvovírus, o menor vírus identificado, que possui 25nm de largura (DOLEZ, 2015). Em termos de classificação, existem diversas maneiras de se classificar nanomateriais, entre elas temos (DOLEZ, 2015):

- Origem: diferencia os nanomateriais de acordo com a origem, dividindo-se em origem natural ou origem antropogênica. Os nanomateriais de origem antropogênica podem ainda ser classificados como nanomateriais de origem acidental ou nanomateriais projetados.
- Composição química: como o nome sugere, essa classificação categoriza os nanomateriais de acordo com a natureza química de seus constituintes. De acordo com essa classificação, os nanomateriais podem ser divididos em: metálicos, óxido metálicos, semicondutores, silicatos, carbonatos, nitretos, nano-objetos de carbono e polímeros.
- Toxicidade potencial: classifica os nanomateriais de acordo com os potenciais riscos à saúde. Nesta categoria os nanomateriais são divididos em: nanomateriais tipo-fibra, nanomateriais granulares bio-persistentes com densidade menor que  $6000\text{kg}/\text{m}^3$  e por fim nanomateriais CMAR (carcinogênico, mutagênico, asmagênico, toxina reprodutiva).
- Dimensionalidade: classifica os nanomateriais de acordo com a quantidade de dimensões externas que o material possui em escala nanométrica, ou seja, entre 1 e 100nm. Nesta categorização os nanomateriais são classificados como 0D, 1D, 2D ou 3D. Podemos citar pontos quânticos para o caso 0D, nanotubos e nanofitas para o caso 1D, nanofilmes para o caso 2D e os nanocompostos para o caso 3D.

## 2.2 PROPRIEDADES

Boa parte do interesse em nanomateriais pode ser atribuído às propriedades exclusivas à esse grupo de materiais. Propriedades estas que estão ligadas diretamente ao seu pequeno tamanho e sua relativamente grande área superficial (RODUNER, 2006). Nanomateriais existem num limite de tamanho onde efeitos quânticos passam a ser uma realidade que deve ser levada em conta. Para estes tipos de materiais os efeitos da gravidade e inércia passam a ser negligenciáveis em comparação às forças de Van der Waals e forças eletromagnéticas. A consequência desses efeitos pode ser observada nas diversas propriedades dos nanomateriais, como por exemplo nas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas.

No caso dos metais e semicondutores, as propriedades elétricas são regidas pelo fato das dimensões dos nanomateriais serem menores que o caminho livre médio do elétron (SCHODEK; FERREIRA; ASHBY, 2009). Uma consequência desta condição é o aumento de colisões com a superfície do nanomaterial ocasionando um aumento da resistividade do material. Além disso, o confinamento dos níveis de energia podem tornar metais como os bismuto em semicondutores e semicondutores como o silício em isolantes (DOLEZ, 2015).

Em termos de propriedades ópticas, nanomateriais podem ter uma alteração de coloração em relação à sua versão bulk. Nanoesferas de ouro podem se tornar azul ou vermelho e substâncias opacas podem se tornar transparentes, como é o caso do óxido de zinco e do cobre (DOLEZ, 2015).

Os nanomateriais tendem a apresentar um módulo de Young reduzido devido ao tamanho reduzido dos “grãos” que formam o material. O tamanho reduzido dos grãos aumenta a quantidade da superfície de contato entre os grãos, resultando numa menor quantidade de deslocamentos sofridos pelos grãos, finalmente resultando no aumento da resistência mecânica, dureza e resistência à abrasão (LU; LIAW, 2001). A alta resistência mecânica dos nanotubos de carbono são uma consequência da ausência de deslocamento dos grãos (DOLEZ, 2015).

As propriedades térmicas dos nanomateriais geralmente apresentam uma redução das temperaturas características do material em sua versão bulk (NANDA, 2009). Alguns nanomateriais apresentam resistência à chamas (KASHIWAGI et al., 2005) e passam essa característica para o material no qual estão dispersos. Nanopartículas também previnem a formação de bolhas durante a combustão e limitam a difusão de gases como o oxigênio. Alguns nanomateriais, como por exemplo nanotubos de carbono, favorecem a formação de uma camada de resíduo carbonáceo durante a combustão (DOLEZ, 2015).

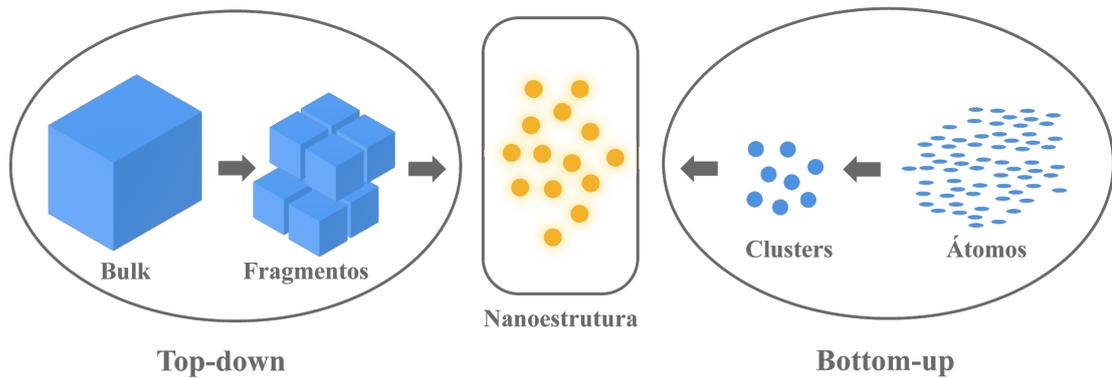


Figura 1 – Esquemática básica dos métodos de síntese top-down e bottom-up. O método top-down parte de um material em bulk enquanto o método bottom-up parte de átomos ou moléculas.

## 2.3 MÉTODOS DE SÍNTESE

Em termos de nanomateriais bidimensionais, existe uma grande quantidade de métodos de síntese propostos e aplicados. No entanto, a grande maioria destes métodos se resume à métodos top-down (de cima para baixo) ou métodos bottom-up (de baixo para cima) (POTTATHARA et al., 2019). Nesta seção iremos listar os principais métodos de síntese top-down e bottom-up.

### 2.3.1 Métodos Top-Down

O termo top-down, implica em um processo onde se parte de um material maior para um material menor, geralmente incluindo algum tipo de esmagamento ou moagem de um material em bulk. Nos métodos top-down, é possível a síntese de nanomateriais com poucas camadas ou até de monocamadas através da quebra das interações de van der Waals entre as camadas empilhadas do material em bulk. Abaixo iremos citar os principais tipos de método top-down implementados na síntese de nanomateriais.

#### 2.3.1.1 Clivagem Mecânica

O método de clivagem mecânica é um método de separação das camadas bidimensionais de um material bulk por meio mecânicos. Tecnicamente o processo pode ser descrito como a aplicação de uma força forte o suficiente para vencer as interações de van der Waals, tomando o cuidado de não romper as ligações covalentes do plano das camadas. Este método ficou bastante conhecido por ter sido utilizado na primeira síntese de grafeno publicada por Novoselov et al. em

2004 (NOVOSELOV et al., 2004). O método de clivagem mecânica popularizado por Novoselov se resume em aplicar uma fita scotch sobre uma pilha do nanomaterial desejado com o intuito de isolar uma camada de uma ou algumas folhas do nanomaterial. Após o trabalho de Novoselov et al., diversos materiais bidimensionais foram obtidos com a aplicação do método (LI et al., 2012; STALEY et al., 2009; LIU et al., 2016). No entanto, a síntese por clivagem mecânica não se resume apenas ao método da fita scotch, outros exemplos de métodos de síntese por clivagem mecânica conhecidos são o da moagem de bolas (LI et al., 2011), corte com lâmina de diamante (JAYASENA; SUBBIAH, 2011), entre outros.

### 2.3.1.2 *Esfoliação Líquida*

Inicialmente realizado em 2008 (HAN et al., 2008), a esfoliação líquida consiste geralmente em um processo de sonicação de pó do nanomaterial em uma variedade de soluções líquidas, onde a sonicação e a solução cumprem o papel de romper as ligações de van der Waals entre as camadas do nanomaterial. O método de esfoliação líquida tende a ser um método eficiente na produção de grandes quantidades de folhas de h-BN (ZHI et al., 2009). No entanto, o menor controle na quantidade de camadas, o tamanho pequeno dos flocos e a possível contaminação de superfície devido à escolha da solução utilizada na esfoliação apresentam problemas que devem ser resolvidos na implementação deste método em um sistema de produção em grande escala. O processo de esfoliação líquida pode ainda ser subclassificado dependendo do tipo de solução e, conseqüentemente, do mecanismo que realiza a esfoliação. Algumas dessas subclassificações são a esfoliação líquida por força mecânica (CIESIELSKI; SAMORÌ, 2014), esfoliação líquida por intercalação de íons (ZHENG et al., 2014) e troca de íons (LIANG et al., 2010), esfoliação líquida por oxidação (LI et al., 2008), etc (POTTATHARA et al., 2019).

### 2.3.2 **Métodos Bottom-Up**

Os métodos bottom-up seguem o caminho oposto dos métodos top-down, isso significa que a ideia por trás deste método é construir o material partindo das menores peças (átomos e moléculas) até chegar no material desejado. A maior parte dos materiais bidimensionais criados a partir de um método bottom-up são criados através de síntese química direta, tais quais são os métodos de deposição de vapor químico (CVD) e métodos de síntese química úmida.

### 2.3.2.1 *Deposição de Vapor Químico (CVD)*

Como o nome sugere, se trata da exposição de um substrato à um vapor rico no elemento que se deseja sintetizar. CVD é uma tecnologia amplamente utilizada na fabricação de nanomateriais bidimensionais e filmes finos sobre substratos sólidos. A exposição de um substrato ao vapor à altas temperaturas e à diferentes níveis de pressão ocasiona a decomposição de moléculas do vapor e propicia a formação de uma camada do material sobre o substrato. Diversos materiais já foram fabricados através deste método, como por exemplo o grafeno (SOMANI; SOMANI; UMENO, 2006), o h-BN (NAGASHIMA et al., 1995), algumas variantes de borofeno (TAI et al., 2015), entre outros. Este método apresenta vantagens quanto ao controle da quantidade de camadas, no entanto temperaturas e pressões tendem a introduzir defeitos que podem alterar as propriedades do material.

### 2.3.2.2 *Síntese Química Úmida*

O método de síntese química úmida lida com reações químicas utilizando soluções de precursores em condições experimentais ideais. Não existe uma regra geral que descreva essa rota de síntese devido ao fato dos tipos de síntese dentro deste método variarem bastante em seus processos. Assim como o método CVD, este método de síntese é uma alternativa viável em tentativas de síntese que não são possíveis através de método top-down. Uma desvantagem deste método é que devido ao crescimento do nanomaterial não ser completamente controlado, os materiais bidimensionais sintetizados através deste método não são monocamadas, e sim poucas camadas. Diversos materiais já foram sintetizados através deste método, entre eles temos metais bidimensionais (GAO et al., 2016), óxidos de metal (SUN et al., 2013), entre outros (POTTATHARA et al., 2019).

## 2.4 GRAFENO

O grafeno pode ser definido como um alótropo bidimensional do carbono configurado em uma geometria hexagonal. Inicialmente era tido como consenso que cristais bidimensionais, grafeno incluso, não seriam estáveis em temperaturas finitas (ALLEN; TUNG; KANER, 2010). No entanto, o grafeno foi obtido experimentalmente pela primeira vez em 2004 (NOVOSELOV et al., 2004) através do método de clivagem mecânica. Além do impacto de ser o primeiro nanomaterial bidimensional obtido em laboratório, as características peculiares do grafeno garan-

tiram um aumento considerável no interesse e, conseqüentemente, na pesquisa de nanomateriais bidimensionais.

Devido à flexibilidade apresentada pelo carbono em suas ligações, existem diversos alótropos de carbono, fato que também é observado em escala nanométrica. Se tratando dos nanoalótropos de carbono, é possível observar que o grafeno se relaciona de uma forma interessante com os outros alótropos. Fulerenos (0D) são moléculas de carbono em configuração esférica, e podem ser obtidos a partir do grafeno com a introdução de pentágonos em sua estrutura. Nanotubos (1D) de carbono podem ser obtidos enrolando fitas de grafeno e conectando as bordas. O grafite (3D) consiste de folhas de grafeno empilhadas. Portanto o entendimento das propriedades físicas do grafeno implica no entendimento das propriedades físicas dos outros nanoalótropos de carbono (NETO et al., 2009).

Os átomos do grafeno possuem uma hibridização  $sp^2$ , o que confere sua configuração plana. Os átomos de carbono formam ligações  $\sigma$  nos orbitais  $sp^2$  com uma distância de 1.42Å. O orbital  $p$  que é perpendicular ao plano forma uma ligação mais fraca  $\pi$  com um dos carbonos vizinhos. O quarto elétron de valência do carbono, referente ao orbital  $p$ , permite que outros materiais sejam sintetizados a partir do grafeno com a realização de uma quarta ligação  $\sigma$  a partir do carbono. Um exemplo de tal material é o grafano (SOFO; CHAUDHARI; BARBER, 2007), um material que consiste de uma versão com hibridização  $sp^3$  do grafeno completamente saturada de hidrogênio. Neste caso a fraca ligação  $\pi$  entre carbonos dá lugar à uma ligação  $\sigma$  entre carbono e hidrogênio e a hibridização  $sp^3$  introduz buckling à estrutura.

O grafeno possui características impressionantes. Além de ser um material bidimensional, tem sua física relevante, em baixas energias, descrita através de uma teoria efetiva que emula férmions de Dirac sem massa próximo aos pontos de Dirac (NOVOSELOV et al., 2005). O grafeno possui excelente condutividade térmica, da ordem de  $3000 \text{ WmK}^{-1}$  (BALANDIN et al., 2008), extrema resistência mecânica com módulo de Young da ordem de 1TPa e força intrínseca de 130GPa (LEE et al., 2008), alta resistência à permeação de gás (BUNCH et al., 2008), alta transmitância (NAIR et al., 2008) e em sua forma pura em monocamada é um excelente condutor, sendo classificado como um semiconductor de gap nulo. Entretanto, para que o grafeno possa ser aplicado em circuitos lógicos existe a necessidade de um gap não nulo, o que, devido a flexibilidade do grafeno em termos de suas ligações, não representa um grande problema. Existem diversos métodos e proposições de abertura de gap a partir do grafeno, entre eles podemos citar a adição de strain (NI et al., 2008), dopagem (SHINDE; KUMAR, 2011) e a

introdução de vacâncias (TOPSAKAL et al., 2008).

Apesar de ser um material com propriedades excepcionais, o fato do grafeno não possuir um gap de banda dificulta a sua aplicação. No entanto, mesmo com este possível empecilho, existem diversas possíveis aplicações propostas para o material (RANDVIIR; BROWNSON; BANKS, 2014).

Uma aplicação para o grafeno que tem sido amplamente explorada e até desenvolvida é a do transistor baseado em grafeno (MATTEVI et al., 2012). Existem também propostas de aplicação do grafeno em hardwares de armazenamento de dados que podem exibir um desempenho de até dez vezes maior do que outras soluções atuais do mercado (RANDVIIR; BROWNSON; BANKS, 2014). Super capacitores também são outra possível aplicação do grafeno devido à sua grande área de superfície interna de  $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (LIU et al., 2010). Células solares baseadas em grafeno podem ser uma solução devido ao baixo custo e sua excelente condutividade. A aplicação de grafeno em células solares poderia abaixar o peso e o custo sem reduzir a eficiência das células (WANG et al., 2013).

## 2.5 H-BN BIDIMENSIONAL

O nitreto de boro hexagonal bidimensional (2D-hBN ou simplesmente h-BN) é outro nanomaterial de interesse neste trabalho. Como o nome sugere, o h-BN se apresenta numa geometria hexagonal. Assim como no caso do grafeno, o h-BN possui hibridização  $sp^2$  e, portanto, é um material plano. Os átomos de boro e de nitrogênio são ligados por ligações covalentes  $\sigma$  e estão dispostos de maneira intercalada, ou seja, de maneira que não hajam ligações N-N ou B-B. As folhas de h-BN podem existir como monocamadas ou como camadas empilhadas. No caso das camadas empilhadas, as camadas são ligadas pelas forças de Van der Waals, podendo ser empilhadas nas conformações AA' ou AB (ZHANG et al., 2017).

O h-BN apresenta diversas características interessantes, entre elas temos: alta condutividade térmica (ZHOU et al., 2014), alta estabilidade térmica (LI et al., 2014) e uma excelente resistência mecânica (KUMAR; RAJASEKARAN; PARASHAR, 2016). A monocamada de h-BN é uma estrutura ultra-plana, sem ligações pendentes e com diferença de rede em relação ao grafeno menor que 2% (GIOVANNETTI et al., 2007), o que a torna uma excelente candidata à aplicações junto ao grafeno. Em termos de gap de banda o h-BN está no lado oposto do espectro de semicondutores em relação ao grafeno e possui um gap da ordem de  $5 \text{ eV}$ , sendo classificado como um semicondutor de gap largo.

Impulsionado pela descoberta do grafeno e pelo crescimento das áreas relacionadas a nanomateriais, o h-BN, sintetizado em sua versão monocamada pela primeira vez em 1995 (NAGASHIMA et al., 1995), tem sido bastante estudado nos últimos anos, rendendo o desenvolvimento de diversas técnicas de síntese. A capacidade de sintetizar o material desejado em grande escala e com um bom controle de qualidade é essencial e ainda é um objetivo a ser alcançado no caso dos nanomateriais, h-BN incluso.

Atualmente os estudos voltados ao h-BN se encontram em um estágio mais avançado, onde as perguntas realizadas a respeito do material começam a se encaminhar para processos mais complexos. Neste caso isso significa que os principais desafios enfrentados pela pesquisa relacionada ao h-BN são: desenvolver um método de crescimento e transferência de h-BN em grande escala com qualidade nas camadas, integração do h-BN em outros nanomateriais e desenvolvimento de estratégias eficientes na modulação da estrutura eletrônica (ZHANG et al., 2017).

## 2.6 ESTRUTURAS $B_xC_yN_z$

Os carbonitretos de boro,  $B_xC_yN_z$ , são um grupo de estruturas bidimensionais que podem ser consideradas um intermédio entre o grafeno e o nitreto de boro hexagonal. Como indicado pelos subscritos “x”, “y” e “z”, existe uma grande quantidade de combinações e, para cada uma delas, diferentes configurações possíveis. Para um material de fórmula  $B_xC_yN_z$  podemos ter uma configuração mais simples onde o material se divide em ilhas de grafeno e ilhas de h-BN, exibindo, em sua maioria, ligações B-N e ligações C-C. Podemos ter também uma configuração mais complexa onde o material apresenta um caráter mais homogêneo e se observa uma presença maior de ligações C-B e C-N. As propriedades de um certo material  $B_xC_yN_z$  vão depender então da sua configuração que por sua vez vai depender do método de síntese empregado em sua fabricação.

Apesar de ser um objeto de estudo recente, as estruturas  $B_xC_yN_z$  já possuem diversas rotas de síntese documentadas. Estruturas  $B_xC_yN_z$  foram obtidas pela decomposição de metano e borazano em substratos de cobre à 1000°C (CI et al., 2010). Folhas de grafeno foram convertidas em BCN através do aquecimento de pó de ácido bórico em um fluxo de gás de argônio e amônia à 1000°C (GONG et al., 2014). Uma configuração de  $B_{0.35}C_{0.30}N_{0.35}$  foi obtida através de uma síntese de fase gasosa pela reação de  $CH_4$  com amônia e  $BCl_3$  à temperaturas entre 400-700°C (KANER et al., 1987). Estruturas  $B_xC_yN_z$  podem ser sintetizadas através da reação de ureia e

ácido bórico com carbono (KUMAR et al., 2011).

Como discutido nas subseções anteriores, o grafeno é classificado como um semiconductor de gap nulo enquanto o h-BN é um semiconductor de gap largo, com gap da ordem de  $5eV$ . As estruturas  $B_xC_yN_z$  possuem um gap intermediário que depende da proporção de boro, carbono e nitrogênio (XU et al., 2010).

## 2.7 ESTRUTURAS 4-8

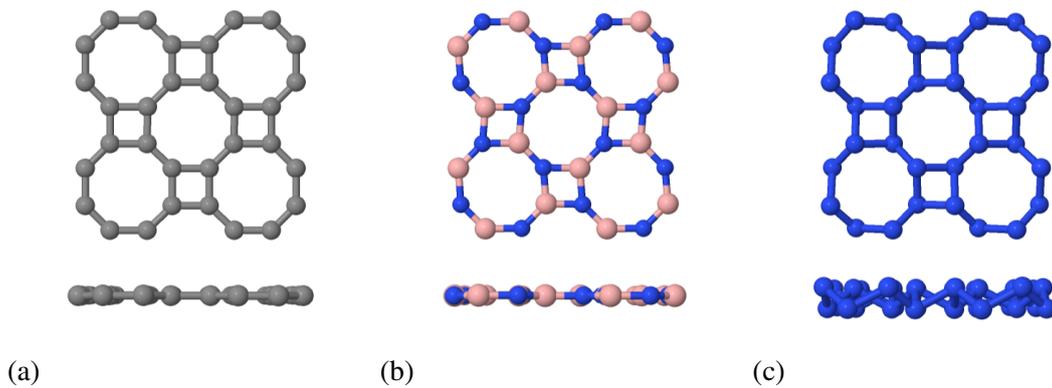


Figura 2 – Exemplos de estruturas 4-8 propostas. (a) grafeno 4-8. (b) BN 4-8. (c) Octanitrogene. É possível observar que no caso (c), a estrutura apresenta buckling devido à hibridização  $sp^3$ .

A geometria 4-8 se trata de uma geometria proposta para estruturas bidimensionais através de estudos baseados em teoria do funcional da densidade (DFT). Inicialmente proposta como a geometria de um possível alótropo do grafeno (ENYASHIN; IVANOVSKII, 2011), este tipo de geometria já foi estudada (através de DFT) para outros elementos, como os elementos da família do nitrogênio (ZHANG et al., 2015) e para o BN (GAIKWAD; KSHIRSAGAR, 2021), apresentando características que diferem de suas versões hexagonais.

Em termos estruturais, a geometria 4-8 possui octógonos ligados entre si através de quadrados, como pode ser observado na figura 2. Os estudos de estruturas com essa geometria são favoráveis à sua existência, inclusive argumentado através de cálculo de dispersão de fônons favorável (LIN et al., 2018).

## 2.8 BOROFENO

O borofeno pode ser definido como um alótropo bidimensional do boro. Devido à diferença de energia entre o boro em bulk e o borofeno, que chega a ser de  $555\text{meV}/\text{átomo}$

(WANG et al., 2019), o borofeno se torna um nanomaterial difícil de ser sintetizado. No entanto, nos últimos anos, diversas fases metálicas do borofeno ( $2 - Pmmn$ ,  $\beta_{12}$ ,  $\chi_3$  e hexagonal) foram sintetizadas sobre um substrato de prata ou alumínio sob ultra-alto vácuo (FENG et al., 2016; LI et al., 2018; MANNIX et al., 2015). Deste então, diversos estudos de caracterização de suas propriedades foram publicados (KONG; WU; CHEN, 2018; WANG et al., 2019).

O borofeno é suscetível à mudanças de propriedades mecânicas devido à modificações químicas. O módulo de Young da fase 2-Pmmn em direções perpendiculares são de 398 N/m em sua direção armchair e de 170 N/m em sua direção zigzag. Em um hidrogenização completa da fase 2-Pmmn os novos módulos de Young são de 172,24 e 110,59 N/m, respectivamente. Além disso, o comprimento das ligações B-B passam de 1,616 Å para 1,941 Å (WANG et al., 2016).

Apesar de ser uma estrutura plana, o borofeno  $\beta_{12}$  apresenta o que pode ser descrito como cumes atômicos. Tais cumes atômicos aumentam a densidade eletrônica em seus comprimentos. Os espaços entre os cumes podem ser utilizados com canais de transporte de íons em aplicações de estoque de energia (RANJAN et al., 2020). Esta característica de cumes atômicos e canais de transporte de íons faz do borofeno  $\beta_{12}$  um excelente candidato para, além de aplicações de estoque de energia, sensores moleculares que utilizam sinais eletrônicos (RANJAN et al., 2020). Além disso a alta densidade atômica nos cumes atômicos do borofeno  $\beta_{12}$  leva à melhores interações atômicas e ligações químicas mais fortes, por sua vez levando à uma melhora da condutividade térmica, módulo elástico e diversas propriedades (RANJAN et al., 2020).

### 3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

#### 3.1 INTRODUÇÃO AO MÉTODO DE DFT

A mecânica quântica é uma das teorias mais importantes da física moderna. Esta importância se dá pela capacidade de descrever a realidade na qual existimos de maneira complexa, porém, precisa. Vamos explorar esta capacidade de descrever a realidade através de um exemplo onde teremos a oportunidade de desenvolver os conceitos da Teoria do Funcional da Densidade.

Suponhamos um problema onde o objetivo do problema seja descrever as propriedades de um conjunto de átomos. Uma das propriedades fundamentais que gostaríamos de estudar seria a sua energia e como a energia varia com o movimento dos átomos ou com a mudança da posição dos átomos. Neste problema iremos definir a posição de um átomo como a posição do núcleo e a posição de seus elétrons. Neste ponto podemos nos utilizar da aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927). A aproximação de Born-Oppenheimer nos permite separar o problema total em dois problemas, o problema dos elétrons e o problema dos núcleos, mais precisamente poderemos tratar das funções de onda dos elétrons separadamente da função de onda dos núcleos. Essa separação é justificável pela diferença de massa entre os elétrons e os núcleos dos átomos, o que significa que os elétrons devem responder a quaisquer interações de maneira muito mais rápida que os núcleos. Nos utilizando desta aproximação iremos obter o menor estado energético para o conjunto de elétrons se movendo no campo de núcleos fixos, o estado fundamental dos elétrons. Para  $M$  núcleos em posições  $R_1, \dots, R_M$ , a energia do estado fundamental pode ser expressa como função das posições,  $E(R_1, \dots, R_M)$  (SHOLL; STECKEL, 2011). Uma vez que possamos calcular esta função poderemos descrever a energia dos elétrons com o movimento dos núcleos. Isto poderá ser feito resolvendo a equação de Schrödinger.

A equação de Schrödinger pode ser escrita, em sua versão independente do tempo e não-relativística, como a equação de autovalores:

$$H\Psi = E\Psi, \tag{1}$$

onde nesta equação de autovalores  $H$  é o operador hamiltoniano,  $\Psi$  é um conjunto de autoestados e  $E$  é um conjunto de autovalores. Se tratamos de um sistema não degenerado, para cada autoestado  $\Psi_n$ , teremos um autovalor associado  $E_n$  que satisfaça a equação (1). A forma do operador Hamiltoniano vai depender do sistema a ser estudado. Neste caso, em um problema com vários

núcleos e vários elétrons, a equação (1) deve tomar a forma:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(r_i, r_j) \right] \Psi = E\Psi. \quad (2)$$

Onde  $m$  é a massa do elétron e os três termos dentro de colchetes são, em ordem, a energia cinética de cada elétron, a interação entre cada elétron e os núcleos e a interação entre diferentes elétrons. Para o operador hamiltoniano escolhido,  $E$  representa a energia dos elétrons e  $\Psi$  representa a função de onda dos elétrons, que é uma função das posições<sup>1</sup> de cada um dos  $N$  elétrons, ou seja,

$$\Psi = \Psi(r_1, \dots, r_N). \quad (3)$$

### 3.2 TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN

Observando as equações (2) e (3) e dando ênfase ao terceiro termo da equação (2), podemos ver que o problema fica rapidamente mais complexo com o aumento de átomos, tendo em vista que, geralmente se tem vários elétrons para cada átomo. No entanto, DFT nos proporciona outra rota de solução do problema, de acordo com o teorema 1 de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964; MARTIN, 2020) temos:

- Teorema 1: Para Quaisquer sistemas de partículas interagentes num potencial externo  $V(r)$ , o potencial externo  $V(r)$  é determinado unicamente, a menos de uma constante, pela densidade de partículas do estado fundamental  $n(r)$ .
- Corolário 1: Desde que o hamiltoniano seja completamente determinado, a menos de uma constante, segue que as funções de onda para vários corpos para todos os estados (fundamental e excitados) são determinados. Portanto, todas as propriedades do sistema são completamente determinadas dado apenas a densidade do estado fundamental  $n(r)$ .

A densidade eletrônica pode ser escrita como:

$$n(r) = 2 \sum_i \Psi_i^*(r) \Psi_i(r), \quad (4)$$

onde o fator 2 aparece por conta do spin dos elétrons e as funções de onda  $\Psi_i(r)$  são funções de onda para um elétron individual e se relacionam com a função de onda da equação (3) através da

<sup>1</sup> Neste caso estamos omitindo o spin dos elétrons em nossa definição. Em uma definição completa, cada elétron é definido por três variáveis espaciais e seu spin.

aproximação conhecida como produto de Hartree:

$$\Psi = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2), \dots, \Psi_N(r_N) \quad (5)$$

Podemos compreender pelo teorema 1 que existe uma relação entre a função de onda do estado fundamental e a densidade eletrônica do estado fundamental e que devido a este fato podemos expressar a energia do estado fundamental  $E$  como um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental  $E[n_0(r)]$ . Este resultado nos oferece uma rota de solução do problema possivelmente mais simples. Deixamos de lidar com a equação de Schrödinger com  $3N$  variáveis para passar a lidar com o problema envolvendo a densidade eletrônica e o seu funcional.

No entanto o problema não está resolvido, apesar de sabermos da relação de funcional entre a energia do estado fundamental e a densidade eletrônica ainda não temos informações sobre o funcional. De acordo com o teorema 2 de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964; MARTIN, 2020), temos:

- Teorema 2: O funcional universal para a energia  $E[n]$  em termos da densidade  $n(r)$  pode ser definida, válido para qualquer potencial externo  $V(r)$ . Para qualquer  $V(r)$  em particular, a energia do estado fundamental do sistema é o valor mínimo global deste funcional, e a densidade  $n(r)$  que minimiza o funcional é exatamente a densidade do estado fundamental  $n_0(r)$
- Corolário 2: O funcional  $E[n]$  por si só é suficiente para determinar a energia e a densidade do estado fundamental. Em geral, estados excitados dos elétrons devem ser determinados por outros meios.

Seguindo a lógica exposta no teorema 2, se conhecermos o funcional teremos um caminho simples para obter energia do estado fundamental, bastando variar a densidade  $n(r)$  até que obtenhamos um mínimo global. Esta informação é importante para a resolução do problema, no entanto ainda estamos lidando com um problema bastante complexo.

### 3.3 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

Um meio de se prosseguir na resolução foi proposta por Kohn e Sham em 1965 (KOHN; SHAM, 1965). O método de Kohn-Sham consiste em resolver o problema para um sistema auxiliar ao invés de resolver o complicado sistema de muitos corpos. A escolha do sistema a ser

resolvido se baseia no *ansatz* de Kohn e Sham. O *ansatz* supõe que a densidade de partículas do estado fundamental do sistema interagente original é igual à densidade de partículas do estado fundamental de um sistema não interagente. Essa simples suposição nos leva à equações de partículas independentes no sistema não interagente que são solucionáveis numericamente enquanto os termos de muitos corpos são mantidos em um funcional de troca-correlação da densidade  $E_{XC}[\{n(r)\}]$ . A precisão do resultado final é limitada apenas pelas aproximações realizadas no funcional de troca-correlação (MARTIN, 2020).

A construção do sistema auxiliar de Kohn-Sham se baseia em duas suposições (MARTIN, 2020):

- A densidade do estado fundamental pode ser representada pela densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar de partículas não interagentes. Esta relação é chamada de “representabilidade V não interagente”. Apesar de não existirem provas rigorosas para sistemas reais, podemos supor sua validade.
- O hamiltoniano auxiliar é escolhido de maneira a possuir o operador cinético usual e o potencial local efetivo  $V_{eff}$  atuando em um elétron em um ponto  $r$ . O formato local não é essencial, no entanto é uma simplificação suficiente para a exposição dos conceitos.

Seguindo o método de Kohn-Sham, podemos dividir o funcional em duas partes, conectá-las à equação (4) e escrevê-las em termos das funções de onda para um elétron  $\Psi_i(r)$ .

$$E[\{\Psi_i\}] = E_{conhecido}[\{\Psi_i\}] + E_{XC}[\{\Psi_i\}], \quad (6)$$

onde

$$E_{conhecido}[\{\Psi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{m} \sum_i \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3 r + \int V(r) n(r) d^3 r + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3 r d^3 r' + E_{ion}. \quad (7)$$

Os termos da equação (7), em ordem, são: a energia cinética dos elétrons, as interações de Coulomb entre os elétrons e os núcleos, as interações de Coulomb da densidade eletrônica interagindo com ela mesma (energia de Hartree) e as interações de Coulomb entre pares de núcleos. O termo  $E_{XC}[\{\Psi_i\}]$  da equação (6) corresponde ao funcional de troca-correlação e é definido de maneira a incluir todos os efeitos quânticos não inclusos no termo  $E_{conhecido}[\{\Psi_i\}]$ , que se resumem a termos de interação entre os muitos corpos, além de termos de correção.

As soluções para o sistema auxiliar se resume então a um problema de minimização da equação (6). Temos, portanto, que o problema se reduz a satisfazer a seguinte relação:

$$\frac{\delta E[\{\Psi_i\}]}{2\delta\Psi_i^*(r)} = 0, \quad (8)$$

onde o termo 2 se deve à uma correção devido à omissão do spin. Aplicando a condição da equação (8) podemos obter as equações de Kohn-Sham para partículas não interagentes na seguinte forma:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r), \quad (9)$$

onde podemos identificar os termos

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r', \quad (10)$$

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\{\Psi_i\}]}{\delta n(r)}. \quad (11)$$

A partir das equações (9), (10) e (11) podemos dar uma interpretação aos potenciais de maneira análoga ao que foi feito em relação à equação (7). O primeiro potencial,  $V(r)$ , define a interação entre o elétron “i” e os núcleos atômicos. O segundo termo,  $V_H(r)$ , descreve a repulsão coulombiana entre o elétron “i” e a densidade eletrônica total do problema, que também envolve o elétron “i” em seu cálculo. Este fato implica em um termo de auto-interação que deve ser corrigido. Neste caso a correção é feita em um termo que deve ser levado em conta dentro do termo de troca-correlação  $V_{XC}(r)$ .

O problema se torna então uma série de equações não interagentes para um elétron. A solução deste problema se realiza de maneira iterativa, onde temos (SHOLL; STECKEL, 2011):

1. Definir uma densidade eletrônica inicial  $n(r)$ .
2. Resolver as equações de Kohn-Sham para partículas não interagentes utilizando a densidade eletrônica  $n(r)$ , resultando na obtenção das funções de onda  $\Psi_i(r)$
3. Utilizando as funções de onda  $\Psi_i(r)$ , calcular a densidade eletrônica definida na equação (4):  $n'(r) = 2\sum_i \Psi_i^*(r)\Psi_i(r)$
4. Neste momento temos duas densidades eletrônicas distintas, a densidade inicial obtida através de suposição  $n(r)$  e a densidade calculada  $n'(r)$ . Caso as densidades tenham valores suficientemente próximos, temos a densidade eletrônica do estado fundamental, caso as densidades sejam suficientemente diferentes, deve-se misturar as densidades  $n(r)$  e  $n'(r)$  e repetir a operação.

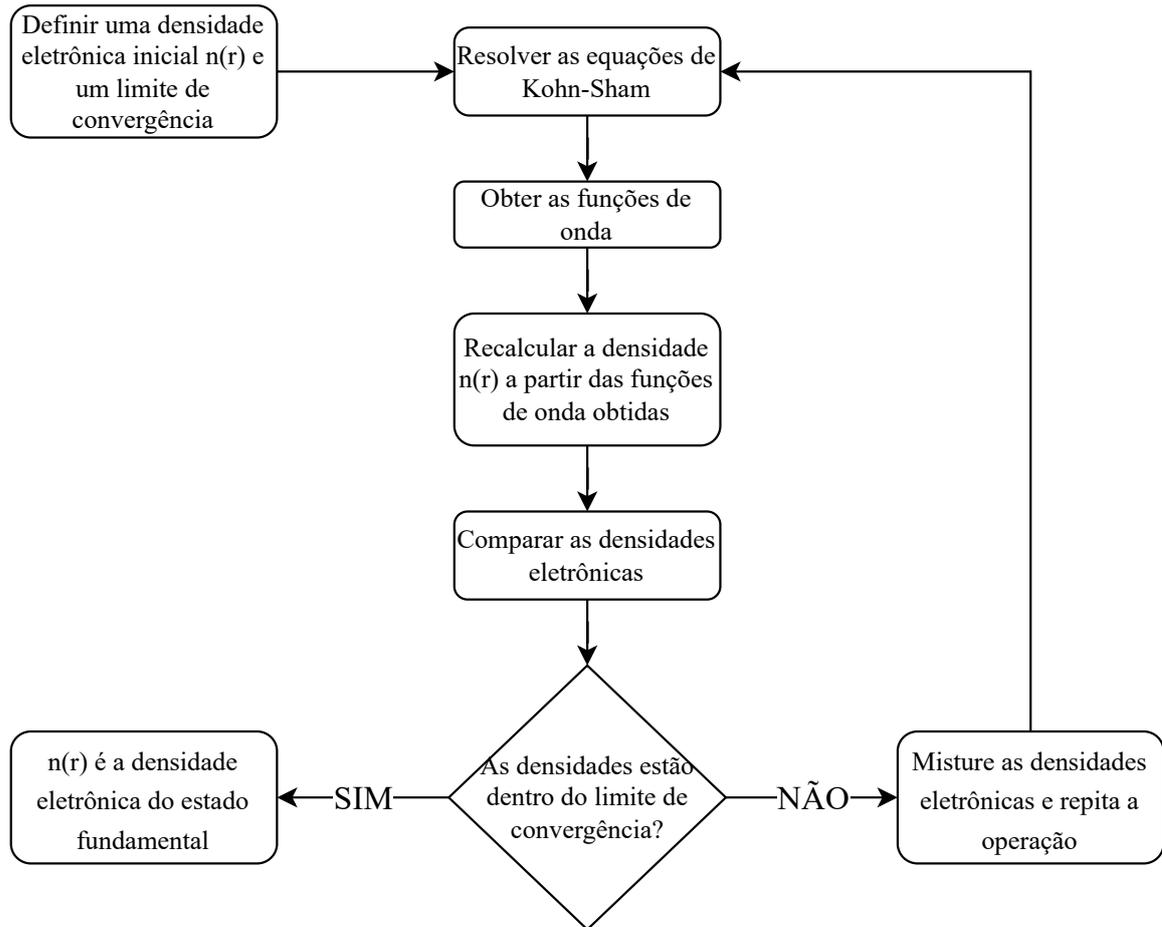


Figura 3 – Algoritmo do cálculo da densidade eletrônica utilizando as equações de Kohn-Sham

Este algoritmo iterativo está explicitado em forma de fluxograma na figura 3.

Através dos resultados de Hohenberg, Kohn e Sham desenvolvidos nesta seção, pudemos simplificar o problema de muitos corpos levantado no início desta seção. O problema inicial foi transformado em um problema que consiste em resolver um conjunto de equações para um elétron e que possui uma solução auto-consistente dadas as devidas aproximações. No entanto uma parte do problema que ignoramos até o momento foi a função de troca-correlação  $E_{XC}[\{\Psi_i\}]$ . A verdade é que a forma da função de troca-correlação  $E_{XC}[\{\Psi_i\}]$  e, conseqüentemente do potencial de troca-correlação  $V_{XC}(r)$ , é desconhecida. Esta última peça do quebra-cabeça é obtida através de aproximações. Existem diferentes tipos de funcionais de troca-correlação que podem ser utilizados em diferentes situações. Iremos fazer uma breve análise dos dois tipos de funcionais de troca-correlação mais conhecidos: LDA e GGA.

### 3.4 LDA E GGA

A aproximação da densidade local (LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA) podem ser considerados suficientemente precisos, mais especificamente em sistemas de banda larga. Essas aproximações se mostram eficazes em sistemas do grupo IV, em semicondutores dos grupos II-V, isolantes como o diamante, moléculas com ligações covalentes e/ou iônicas e em alguns casos onde os elétrons têm efeitos de correlação mais fortes, como por exemplo em metais de transição. No entanto, essas aproximações falham em alguns casos onde existe uma correlação mais forte, subestimando a banda ou até retornando banda nula em casos de isolantes antiferromagnéticos (IMADA; FUJIMORI; TOKURA, 1998; MARTIN, 2020).

A aproximação LDA se baseia em um sistema específico onde o funcional de troca-correlação pode ser derivado exatamente, que é o caso do gás uniforme de elétrons. Neste caso, a densidade de elétrons é constante em todos os pontos do espaço. A partir deste ponto, podemos definir o potencial de troca-correlação em cada posição como sendo o potencial de troca-correlação do gás uniforme de elétrons com a densidade de elétrons observada em dada posição (SHOLL; STECKEL, 2011):

$$V_{XC}(r) = V_{XC}^e[n(r)], \quad (12)$$

onde  $V_{XC}^e[n(r)]$  é o potencial de troca-correlação do gás. Este método de aproximação utiliza apenas a densidade local para definir o funcional de troca-correlação a ser utilizado nos cálculos e sua utilização é justificável em casos onde se espera uma pequena variação de densidade eletrônica entre pontos próximos no espaço.

A aproximação GGA se utiliza, além da densidade local, do gradiente local da densidade de elétrons. No entanto, pelo fato de existirem diversas maneiras de se incluir informação do gradiente da densidade eletrônica no funcional de troca-correlação, existem diversos funcionais pertencentes ao tipo GGA, sendo o mais conhecido o PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

Pode-se inferir que, pelo fato da aproximação GGA se utilizar de mais fontes de informação do que a aproximação LDA, logo a aproximação GGA deve ser mais precisa. No entanto essa conclusão nem sempre é verdadeira. Diferentes funcionais vão retornar diferentes resultados para diferentes sistemas, portanto existe a necessidade de se testar e comparar resultados com sistemas conhecidos na literatura que se aproximem da estrutura que se deseja estudar através da aproximação escolhida.

### 3.5 LIMITAÇÕES DO MÉTODO DFT

Finalizando esta seção dedicada à teoria DFT, vamos fazer uma breve discussão a respeito das limitações do método em sua aplicação. Tendo em vista a popularidade do método e o crescimento das áreas que fazem sua utilização, é importante entender os limites intrínsecos da teoria.

Primeiramente é importante entender que, pelo que foi discutido nesta seção, a aplicação da Teoria do Funcional da Densidade é algo aproximativo, podendo carregar erros que caracterizam o sistema de maneira errônea, portanto é necessário a utilização de resultados experimentais como um guia comparativo. Isso se deve fundamentalmente ao fato de não conhecermos a forma exata dos funcionais. No momento que utilizamos algum funcional aproximado aceitamos algum nível de erro. Neste sentido a aplicação de DFT se aproxima mais de física experimental, exigindo um bom conhecimento da literatura relacionada com o intuito de comparar resultados e observar desvios nas medições.

Além do erro intrínseco devido ao funcional, existem também casos onde a teoria DFT não descreve bem o sistema. Um desses sistemas onde DFT pode apresentar problemas é o cálculo de estados excitados. A motivação da falta de precisão nos resultados pode ser entendido a partir dos teoremas de Hohenberg-Kohn discutidos na seção 3.1.2, onde fica claro que os teoremas se aplicam ao estado fundamental (SHOLL; STECKEL, 2011). É possível realizar cálculos para estados excitados, no entanto se espera a introdução de erros devido ao estado do sistema. Outro tipo de sistema onde pode-se encontrar problemas é o caso de estados degenerados ou quase degenerados, tais quais surgem em metais de transição, quebra de ligações químicas e materiais altamente correlacionados (COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2008b).

Um ponto importante de se observar é o erro de deslocalização dos funcionais aproximados. Funcionais têm uma boa precisão na descrição de ligações químicas. No entanto, esta precisão tende a diminuir quando a molécula é esticada. Podemos considerar como um exemplo que ilustra essa situação o caso da molécula de  $H_2^+$  sendo esticada, como exemplificado em (COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2008b). No limite de dissociação, ou seja, no limite onde o elétron está deslocalizado entre os átomos, o resultado obtido através de funcionais aproximados é de dois átomos de hidrogênio com meio elétron cada e uma energia abaixo do obtido experimentalmente. A energia exata do átomo em função da carga é uma interpolação em linha reta entre os inteiros devido à natureza discreta dos elétrons (PERDEW et al., 1982; COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2008b). Em contrapartida, o resultado obtido através dos

funcionais aproximados têm uma forma curva entre os inteiros, prevendo uma energia diferente do esperado para as cargas fracionais.

O erro de deslocalização pode ser observado em termos de resultados nos seguintes casos (COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2008b):

- **Reações químicas:** Em reações químicas, o funcional aproximado prevê energias de estados de transição, ocasionando barreiras de reação que são menores que os obtidos experimentalmente (ZHAO; LYNCH; TRUHLAR, 2004).
- **Campo Elétrico Aplicado:** Em campos elétricos aplicados, o funcional aproximado retorna energias que são mais baixas que o esperado e uma polarizabilidade alta devido às cargas fracionais aparecerem nas bordas da molécula (MORI-SANCHEZ; WU; YANG, 2003)
- **Gap de banda:** As derivadas da energia em relação à carga fracional retornam a energia de ionização e a eletroafinidade (COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2008a). Funcionais aproximados (LDA e GGA) possuem um comportamento convexo, diferindo do comportamento linear entre números de elétrons do funcional exato, ocasionando erro nestas derivadas e por fim subestimando o gap. Em funcionais aproximados com comportamento côncavo da energia (Hartree-Fock), se observa o oposto (MORI-SÁNCHEZ; COHEN; YANG, 2008). Funcionais híbridos podem apresentar uma solução através de trechos convexos e côncavos que se cancelam.

## 4 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ESTRUTURAS $B_xC_yN_z$ EM GEOMETRIA 4-8

Como discutido no capítulo 2, os carbonitretos de boro, ou estruturas  $B_xC_yN_z$ , são estruturas de grande interesse para a área de nanoestruturas, mais especificamente para a subárea voltada para semicondutores. Neste capítulo iremos estudar materiais bidimensionais  $B_xC_yN_z$  em uma geometria octogonal, também chamada de “4-8”. Iremos analisar seis estruturas, sendo três estruturas com a composição química  $BCN_2$  e três estruturas com a composição química  $BC_2N$ . A análise terá foco na estabilidade das estruturas e terá um caráter comparativo, onde os resultados serão comparados à estruturas controle  $B_xC_yN_z$  em geometria hexagonal.

### 4.1 INTRODUÇÃO DO PROBLEMA

O interesse no estudo de carbonitretos de boro pode ser observado pela quantidade de artigos dedicados ao estudo de suas propriedades em suas diversas composições químicas. Tendo em vista que boa parte dos estudos realizados em cima de estruturas  $B_xC_yN_z$  tendem a se utilizar da já estabelecida e estável geometria hexagonal para focar na variação da proporção de boro, carbono e nitrogênio, a ideia deste estudo foi explorar uma possível variação na geometria. Como foi explorado no capítulo 2, já existe na literatura a proposta de estruturas estáveis de carbono na geometria 4-8, assim como estruturas de nitreto de boro e carbonitretos de boro.

Por se tratar de uma geometria não obtida experimentalmente, ou seja, de uma proposta baseada em DFT, mantivemos o estudo focado na estabilidade da geometria como prioridade da discussão. O estudo de estabilidade será feito através de análise da energia de formação de doze estruturas, sendo seis estruturas com geometria 4-8 e seis estruturas com geometria hexagonal. Entre as seis estruturas de cada geometria metade terá composição química  $BC_2N$  e a outra metade terá composição química  $BCN_2$ . A representação gráfica das estruturas analisadas neste estudo estão em evidência nas figuras 8 e 9. Uma vez realizada a análise das energias de formação iremos realizar uma discussão à respeito das estruturas eletrônicas das estruturas estudadas.

### 4.2 DETALHES COMPUTACIONAIS

O primeiro passo a ser dado é encontrar um meio simples de diferenciar as estruturas sendo discutidas. Neste caso resolvemos adotar um método similar ao que foi empregado por Mazzoni (MAZZONI et al., 2006). Iremos identificar as diferentes estruturas através de

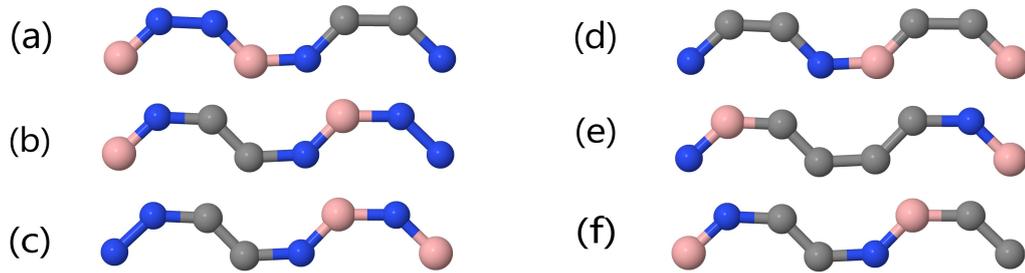


Figura 4 – Segmentos utilizados para identificar as estruturas  $B_xC_yN_z$  de geometria hexagonais e 4-8. Os identificadores (a, b, c, d, e, f) servem como identificadores para ambas as geometrias. Os átomos de cor azul correspondem à átomos de nitrogênio, os átomos de cor bege correspondem à átomos de boro e os átomos de cor cinza correspondem à átomos de carbono.

segmentos de átomos compostos por oito átomos como representado na figura 4.

Teoricamente as estruturas serão “montadas” através de empilhamento dos segmentos apresentados na figura 4. Através dos segmentos apresentados na figura 4 iremos aplicar um algoritmo de empilhamento dos segmentos de átomos específico para cada geometria. O algoritmo de cada geometria está especificado na figura 5. Uma vez que os segmentos apresentados na figura 4 são empilhados de acordo com um dos algoritmos apresentados na figura 5, temos como estrutura resultante uma das estruturas das figuras 8 e 9. As estruturas são enfim relaxadas durante o cálculo de DFT para se obter uma conformação mais estável, o que gera leves discrepâncias entre as estruturas, como por exemplo o tamanho médio das ligações entre os átomos, como representado na tabela 1

Por se tratar de um estudo comparativo entre estruturas de diferentes geometrias, é importante entender que não existe uma relação comparativa direta entre estruturas de geometria diferente formadas por empilhamento do mesmo segmento. A estrutura 4-8 formada pelo segmento (a) e a estrutura hexagonal formada pelo segmento (a) não possuem uma relação de comparação direta. Isso implica que os resultados de cada geometria devem ser analisados como um todo.

Os dados utilizados para a produção dos resultados apresentados neste capítulo foram obtidos através da utilização de teoria do funcional da densidade (DFT) (KOHN; SHAM, 1965), implementado através do programa SIESTA (SÁNCHEZ-PORTAL et al., 1997). Nos cálculos realizados foram utilizados pseudo-potenciais “norm-conserving” Troullier-Martins (TROUL-

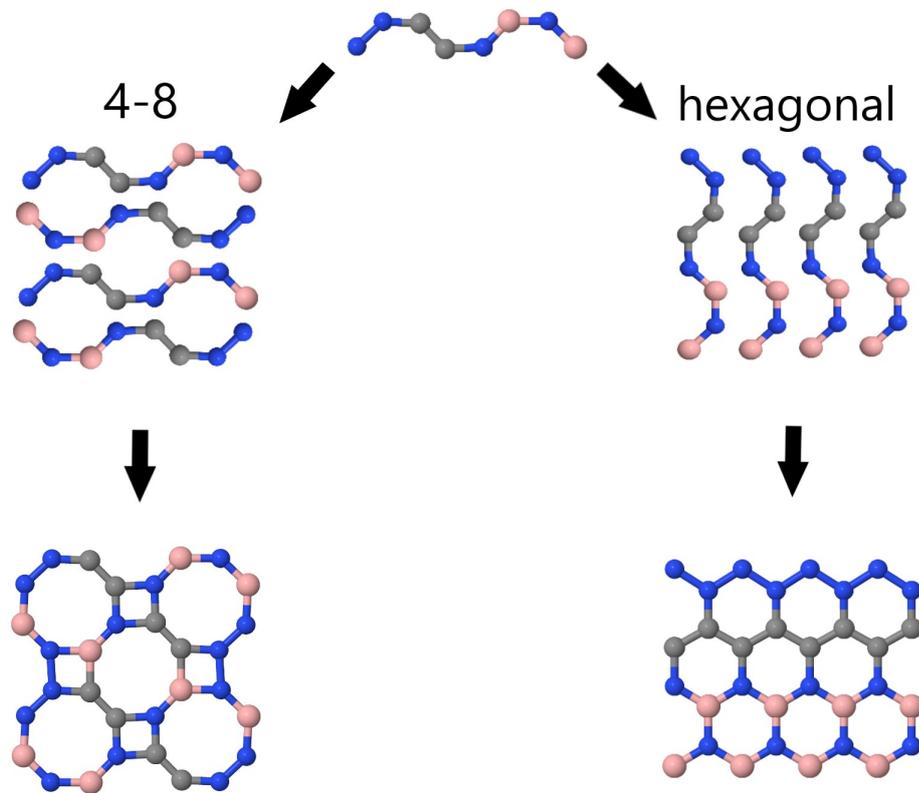


Figura 5 – Algoritmo de empilhamento para a formação das estruturas finais analisadas nesta seção. Neste esquema temos o segmento (c) de composição química  $BC_2N$  dando origem à uma estrutura de geometria 4-8 e uma estrutura de geometria hexagonal.

LIER; MARTINS, 1991) na forma fatorada Kleinman-Bylander (KLEINMAN; BYLANDER, 1982), além de uma base DZ (double- $\zeta$ ) composto por orbitais atômicos numéricos de alcance finito. O potencial de troca-correlação utilizado foi o GGA (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Todas as estruturas representadas neste estudo foram relaxadas completamente, com forças residuais menores que  $0.01 \text{ eV/\text{Å}}$ . Com o objetivo de evitar interações entre as monocamadas de  $B_xC_yN_z$  estudadas, foi introduzido um vácuo de  $20\text{Å}$  entre as monocamadas no plano perpendicular. As estruturas estudadas estão listadas graficamente através de suas super-células de 32 átomos nas figuras 8 e 9 e seus vetores de rede estão explicitados na figura 6.

Como meio de reforçar os resultados obtidos para as estruturas 4-8, além dos cálculos realizados através da implementação do SIESTA, também foi realizado uma segunda bateria de cálculos para a estrutura eletrônica dos compostos 4-8. Estes resultados de confirmação foram obtidos através de cálculos auto-consistentes de primeiros princípios utilizando o método de pseudopotenciais de onda plana de acordo com a teoria do funcional da densidade (DFT)

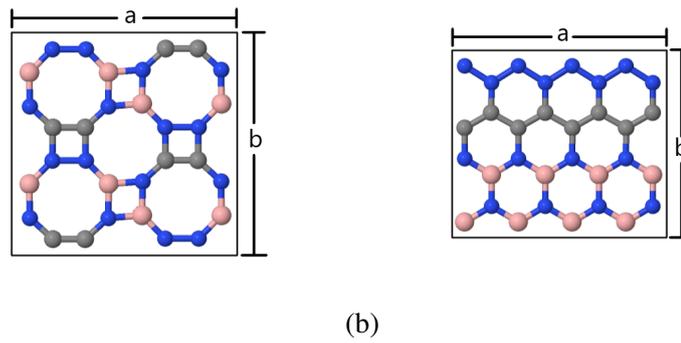


Figura 6 – Esquemática da orientação dos vetores de rede das estruturas 4-8 (a) e hexagonal (b). Os vetores  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$  são perpendiculares e residem no plano  $xy$ . O tamanho dos vetores de rede variam levemente de estrutura para estrutura devido ao processo de relaxamento realizado.

implementado no Quantum Espresso (GIANNOZZI et al., 2009; GIANNOZZI et al., 2017). Para estes cálculos foram utilizados pseudopotenciais ultrasoft (VANDERBILT, 1990; GARRITY et al., 2014) no tratamento de interações entre os núcleos atômicos e os elétrons de valência. Foi utilizado a aproximação GGA para obter o potencial de troca-correlação. As integrais no espaço dos momentos foram aproximadas por uma soma numa rede  $3 \times 3 \times 1$  do tipo Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976) dentro da primeira zona de Brillouin. As funções de onda dos elétrons foram expandidas num conjunto de base de ondas planas utilizando a energia de corte de 40 Ry para a energia cinética. Nas configurações otimizadas, as forças sobre os átomos foi menor que  $0.002 \text{ eV}/\text{Å}$ , e os desvios do tensor estresse da forma hidrostática diagonal foram menor que 0.5 kbar (0.05 GPa). Os limites de convergência na energia total para minimização iônica e para iteração auto-consistente foram de  $10^{-5} \text{ eV}$  e  $10^{-9} \text{ eV}$ , respectivamente. Para simular a configuração atômica dos compostos 4-8, foram utilizadas as mesmas supercélulas utilizadas nos cálculos realizados através do SIESTA e representados na figura 8 (MIRANDA; PAIVA; AZEVEDO, 2021). Por motivos de compatibilidade dos resultados, todos os cálculos de estrutura eletrônica realizados utilizaram o mesmo caminho na primeira zona de Brillouin,  $\Gamma - X - Y$ , explicitado na figura 7

A estabilidade relativa dos materiais estudados foi obtido através do cálculo da energia de formação. Através deste método é possível ter uma previsão teórica das estruturas mais estáveis. Além disso é possível fazer a previsão das estruturas mais estáveis dentro de diferentes métodos de síntese. Este cálculo pode ser realizado através da introdução da condição de equilíbrio termodinâmico:

$$\mu_N + \mu_B = \mu_{BN}, \quad (13)$$

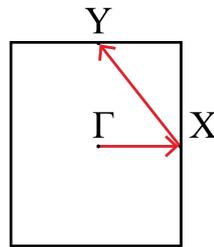


Figura 7 – Caminho percorrido nos cálculos de estrutura eletrônica para todas as estruturas. A imagem representa a primeira zona de Brillouin e os pontos  $\Gamma$ , X e Y são pontos de alta simetria.

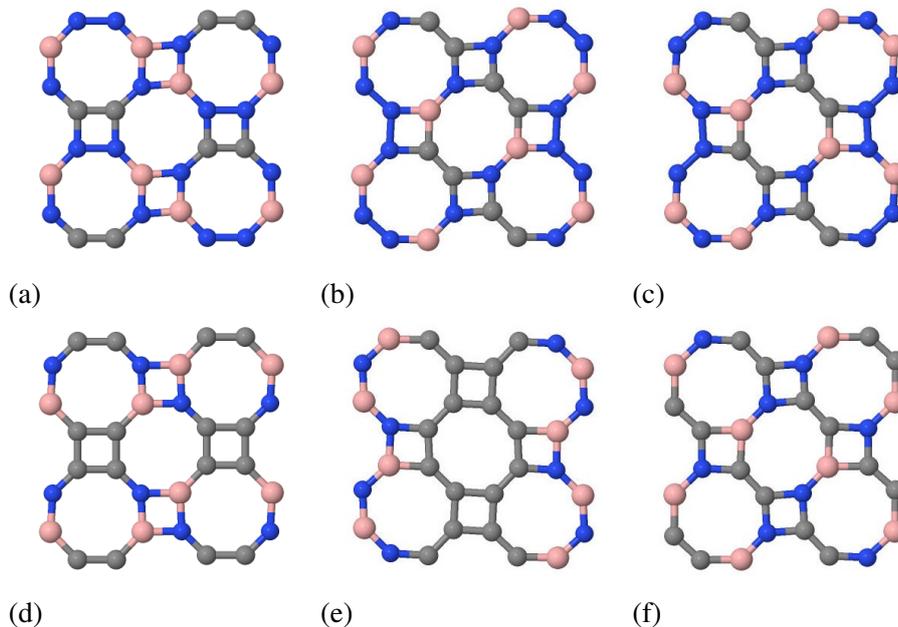


Figura 8 – Representação gráfica das estruturas 4-8 calculadas, os índices (a), (b), (c), (d), (e) e (f) correspondem às estruturas da tabela 2. Os parâmetros de rede “a” (e “b”) (mostrados na figura 6) em  $\text{Å}$  possuem os seguintes valores: (a) 9,70 (9,64), (b) 9,70 (9,74), (c) 9,51 (9,73), (d) 9,86 (9,87), (e) 9,89 (9,75) e (f) 9,91 (9,87).

onde os potenciais químicos vão depender do tipo de ambiente onde é realizado o processo de síntese (rico em nitrogênio ou rico em boro).

O cálculo de energia de formação é realizado se utilizando de estruturas parâmetro, ou seja, estruturas geralmente mais estáveis que assumem o valor nulo de energia de formação ( $E_F = 0$ ). Pelo fato das estruturas hexagonais e 4-8 terem geometrias muito diferentes, serão utilizados dois conjuntos de estruturas parâmetro, um conjunto para a geometria hexagonal e um conjunto para a geometria 4-8. Cada conjunto de estruturas parâmetro irá gerar seus potenciais químicos

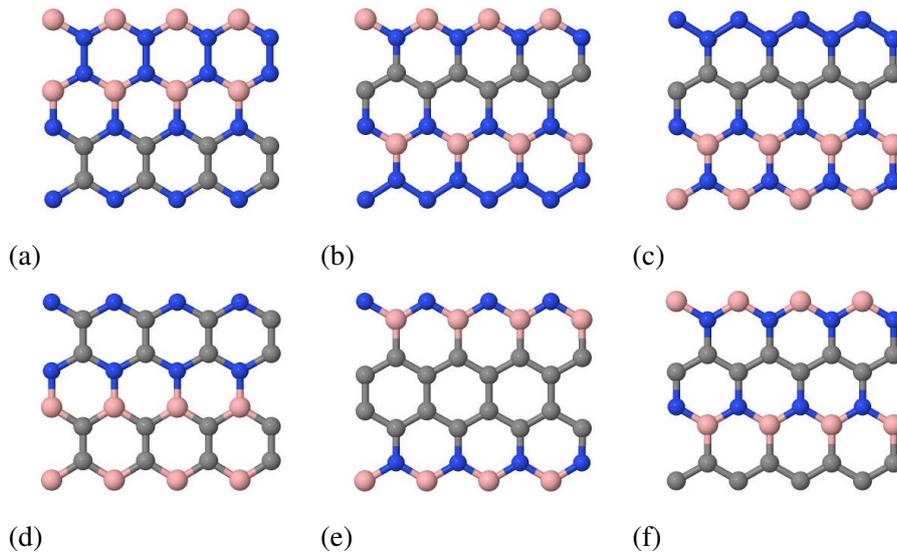


Figura 9 – Representação gráfica das estruturas hexagonais calculadas. Os índices (a), (b), (c), (d), (e), e (f) correspondem às estruturas da tabela 3. Os módulos dos vetores de rede  $\vec{a}$  and  $\vec{b}$  (mostrados na figura 6) dados em Å possuem os seguintes valores: (a) = 8,59 | 9,79, (b) = 8,62 | 9,82, (c) = 8,60 | 9,83, (d) = 8,76 | 10,02, (e) = 8,71 | 9,97, (f) = 8,80 | 9,94.

$\mu_C$ ,  $\mu_B$ ,  $\mu_N$  e  $\mu_{BN}$ . Junto da condição de equilíbrio termodinâmico apresentada será possível calcular as energias de formação para cada geometria. As energias de formação calculadas foram obtidas seguindo a seguinte fórmula:

$$E_f = E_{total} - n_B\mu_B - n_N\mu_N - n_C\mu_C, \quad (14)$$

onde  $n_X$  é a quantidade de átomos do elemento “X” na super-célula,  $\mu_X$  é o potencial químico de “X” teoricamente calculado a partir das estruturas parâmetro,  $E_f$  é a energia de formação e  $E_{total}$  é a energia total da super-célula.

As estruturas parâmetro utilizadas para a comparação das energias de formação devem ser escolhidas de maneira cautelosa. O intuito nesta comparação é analisar a estabilidade das estruturas propostas e isto só é possível com estruturas parâmetro similares às estruturas propostas e, se possível, já sintetizadas ou bem caracterizadas na literatura. Para o grupo de estruturas propostas de geometria 4-8 foram utilizadas para o cálculo dos potenciais químicos as seguintes estruturas: borofeno  $\beta_{12}$  (FENG et al., 2016), nitrogênio octogonal (ZHANG et al., 2015), grafeno 4-8 (ENYASHIN; IVANOVSKII, 2011) e 4-8 BN (SHENG et al., 2012). Aplicando a equação 14 no cálculo realizado através do SIESTA para cada uma das estruturas parâmetro e fazendo  $E_f = 0$ , obtivemos os seguintes potenciais químicos teoricamente calculados:

Tabela 1 – Comprimento das ligações em Å para cada ligação possível dentro das possíveis geometrias e estruturas. A nomenclatura dos compostos está de acordo com as figuras 8 e 9

Estrutura	C-C	C-N	C-B	B-N	N-N
4-8 (a)	1.38	1.40	N/A	1.47	1.44
4-8 (b)	1.35	1.43	1.52	1.45	1.43
4-8 (c)	1.35	1.45	1.51	1.45	1.47
4-8 (d)	1.47	1.33	1.49	1.49	N/A
4-8 (e)	1.42	1.45	1.54	1.43	N/A
4-8 (f)	1.37	1.43	1.56	1.43	N/A
hexagonal (a)	1.36	1.44	N/A	1.43	1.42
hexagonal (b)	1.41	1.42	N/A	1.43	1.46
hexagonal (c)	1.41	1.40	N/A	1.44	1.45
hexagonal (d)	1.40	1.44	1.49	1.47	N/A
hexagonal (e)	1.44	1.39	1.54	1.45	N/A
hexagonal (f)	1.43	1.40	1.55	1.45	N/A

$$\begin{aligned}
 \mu_B(max) &= -103,26eV \\
 \mu_C &= -161,82eV \\
 \mu_N(max) &= -278,34eV \\
 \mu_{BN} &= -386,03eV,
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

onde  $\mu_B(max)$  e  $\mu_N(max)$  são os potenciais químicos em ambientes ricos em boro e nitrogênio respectivamente. Estes potenciais químicos em específico representam o limite superior do potencial químico, obtido em um ambiente rico no átomo em questão. Isto significa que os potenciais  $\mu_B$  e  $\mu_C$  utilizados nos cálculos realizados são valores ajustados a partir de  $\mu_B(max)$  e  $\mu_N(max)$  dependendo do elemento predominante no ambiente de síntese e da condição de equilíbrio termodinâmico exibida na equação 13.

O processo de cálculo de potenciais químicos foi repetido para as estruturas hexagonais. No caso desta geometria utilizamos como estruturas parâmetro as seguintes estruturas: borofeno  $\beta_{12}$ , grafeno, h-BN e nitrogene hexagonal (LI; WANG; YAO, 2016). Obtivemos como potenciais químicos os seguintes valores:

$$\begin{aligned}
 \mu_B(max) &= -103,26eV \\
 \mu_C &= -162,34eV \\
 \mu_N(max) &= -278,75eV \\
 \mu_{BN} &= -386,71eV.
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

Pode-se observar que houve variação nos valores de potenciais químicos. Com exceção do potencial químico do boro, pelo fato da estrutura parâmetro ser a mesma, todos outros potenciais químicos sofreram leve variação abaixo de 0,5%.

### 4.3 RESULTADOS

Como um meio de simplificar a compreensão dos dados obtidos e gerar uma discussão mais focada, os dados de cada geometria serão apresentados de maneira isolada. Nesta seção iremos apreciar os resultados obtidos para os cálculos de energia de formação e faremos uma breve análise das estruturas eletrônicas obtidas para cada um dos compostos representados nas figuras 8 e 9. Após a devida apreciação de cada grupo de resultados iremos realizar uma breve discussão levando em conta todos os resultados e realizando as devidas comparações quando cabível.

#### 4.3.1 Geometria 4-8

Os resultados de energia de formação obtidos para as estruturas 4-8 e representados na tabela 2 apontam que dentro das estruturas observadas, os compostos  $BCN_2$  possuem uma maior estabilidade dentro de um ambiente rico em nitrogênio. Este resultado era esperado pelo fato destes compostos possuírem uma maior concentração de nitrogênio em relação às estruturas  $BC_2N$ . Dentre as estruturas  $BCN_2$ , a estrutura com menor energia de formação, seguindo a nomenclatura da figura 8, foi a estrutura (a). Podemos observar que o composto  $BCN_2$ (a) não apresenta clusters formados por mais de dois átomos de nitrogênio enquanto as estruturas (b) e (c) ambas apresentam agrupamentos de três átomos de nitrogênio. Átomos de nitrogênio possuem cinco elétrons na camada de valência, realizando três ligações e assumindo, neste caso, uma hibridização  $sp^3$ , o que vai contra a hibridização plana dos átomos de carbono e de boro. Agrupamentos de átomos de nitrogênio tendem a causar deformações no plano que resultam numa redução de estabilidade.

Todos os compostos  $BCN_2$  da geometria 4-8 apresentaram uma baixa energia de formação em um ambiente rico em nitrogênio, estando todos abaixo de 0,1 eV/átomo. Através deste resultado podemos inferir que em um ambiente de síntese rico em nitrogênio deve existir uma maior probabilidade de formação dos compostos  $BCN_2$  onde os átomos de nitrogênio tendem a se espalhar pelo material ao invés de formar clusters.

Em um ambiente rico em boro, as estruturas  $BC_2N$  exibem uma energia de formação

Tabela 2 – Energia de formação e gap de banda das estruturas 4-8. Os gaps de banda foram calculados por meio de LCAO ( $E_{gap}(eV)$ ) e por meio de ondas planas (QE  $E_{gap}(eV)$ ). A nomenclatura das estruturas está de acordo com as marcações da figura 8.

Estrutura	$E_f/\text{átomo (N)}$	$E_f/\text{átomo (B)}$	$E_{gap}(eV)$	QE $E_{gap}(eV)$
$BCN_2(a)$	-0.143 eV	0.964 eV	1.13	1.20
$BCN_2(b)$	0.083 eV	1.191 eV	1.51	1.55
$BCN_2(c)$	0.075 eV	1.183 eV	1.05	1.08
$BC_2N(d)$	0.298 eV	0.298 eV	0.00	0.00
$BC_2N(e)$	0.134 eV	0.134 eV	0.74	0.77
$BC_2N(f)$	0.467 eV	0.467 eV	0.06	0.07

menor que os compostos  $BCN_2$ . Como pode ser observado na tabela 2, a energia de formação dos compostos  $BC_2N$  varia entre 0.134 eV/átomo e 0.467 eV/átomo. Em termos do posicionamento dos átomos dentro da estrutura, podemos observar bastante variedade entre os compostos  $BC_2N$  4-8. A estrutura  $BC_2N(d)$  apresenta átomos de carbono agrupados em grupos de 4, formando quadrados. A estrutura  $BC_2N(e)$  apresenta fitas intercaladas de grafeno 4-8 e BN 4-8. Por fim a estrutura  $BC_2N(f)$  apresenta átomos de carbono agrupados em pares. Levando em conta que não existem, entre as estruturas  $BC_2N$  em geometria 4-8, ligações B-B e N-N, podemos inferir que a diferença de energia de formação entre os compostos se deve à maneira como os átomos de carbono estão dispostos dentro das estruturas. Neste caso isto significa que um agrupamento maior de átomos de carbono tende a aumentar a estabilidade dos compostos.

Foram obtidos, além das energias de formação, as estruturas eletrônicas dos compostos estudados. As estruturas eletrônicas foram obtidas através de combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO) implementado através do SIESTA e no caso específico das estruturas 4-8, foi feito um cálculo de confirmação utilizando ondas planas implementado através do Quantum Espresso. As estruturas eletrônicas foram calculadas a partir das supercélulas de 32 átomos exibidas na figura 8. Para a realização dos cálculos de estruturas de banda foi escolhido o caminho  $\Gamma - X - Y$ , representado graficamente na figura 7. As estruturas eletrônicas da geometria 4-8 estão representadas na figura 10 que mostram, além da estrutura eletrônica, a densidade de estados projetados (PDOS) e também estão representadas na figura 11 que mostra apenas a estrutura de banda sem a densidade de estados projetados.

Primeiramente, em relação às estruturas eletrônicas representadas nas figuras 10 e 11, podemos observar, apesar de métodos de cálculo diferentes, uma similaridade nas estruturas eletrônicas apresentadas. Os métodos baseados em LCAO e ondas planas ambas retornaram resultados muito parecidos, reforçando a validade dos mesmos e reduzindo possibilidade de erro

devido ao código implementado.

Em termos dos valores do gap de banda obtidos para as estruturas 4-8, podemos observar que existe uma tendência de se apresentar um gap maior para as estruturas  $BCN_2$  em relação aos compostos  $BC_2N$ . De acordo com os dados obtidos e apresentados na tabela 2, os valores de gap para as estruturas  $BCN_2$  variam entre 1,05 eV e 1,51 eV, enquanto entre os compostos  $BC_2N$  estes valores variam entre 0 eV (sem gap) e 0,74 eV. Estes valores demonstram que uma maior concentração de átomos de nitrogênio nas estruturas 4-8 possuem o efeito de abertura de gap. No entanto, não foi observado uma correlação entre tamanho do gap e agrupamento de átomos de nitrogênio. Nas estruturas  $BC_2N$ , apenas a estrutura  $BC_2N(e)$  apresentou um valor de gap relevante, podendo-se atribuir a abertura do gap ao caráter de fitas bidimensionais alternadas entre BN 4-8 e grafeno 4-8.

Estudando a densidade de estados projetados exibida na figura 10, podemos observar que nas estruturas  $BCN_2$  existe uma maior presença de estados de nitrogênio próximo ao gap, mais especificamente abaixo da energia de Fermi. Já nas estruturas  $BC_2N$ , observa-se uma presença maior de estados de carbono próximos à energia de Fermi, com estados de boro e nitrogênio surgindo à alguns eV abaixo da energia de Fermi.

### 4.3.2 Geometria Hexagonal

Os resultados obtidos para a energia de formação das estruturas hexagonais estão representados na tabela 3. Em um ambiente rico em nitrogênio, os compostos  $BCN_2$  apresentaram um menor valor para a energia de formação por átomo, com os valores de energia de formação variando entre  $-0,018$  eV/átomo e  $0,136$  eV/átomo. Estes valores sugerem maior estabilidade das estruturas, e conseqüentemente, uma maior probabilidade de síntese neste ambiente quando comparado às estruturas  $BC_2N$ . Em termos de configuração atômica, os compostos  $BCN_2$  apresentam duas principais variantes, sendo elas: agrupamento de átomos de nitrogênio e carbono em pares ( $BCN_2(a)$ ) e agrupamento de átomos de nitrogênio e carbono em segmentos em zigue-zague ( $BCN_2(b)$  e  $BCN_2(c)$ ). A partir deste detalhe, e levando em conta a diferença de hibridização entre os átomos de nitrogênio e os átomos de carbono e boro nestes compostos, podemos inferir que a diferença de estabilidade entre as estruturas  $BCN_2$  hexagonais pode ser atribuída, em parte, à longa cadeia de átomos de nitrogênio presente nos compostos  $BCN_2(b)$  e  $BCN_2(c)$ , como pode ser observado na figura 9.

O ambiente rico em boro é mais propício para as estruturas  $BC_2N$ , apresentando energias

Tabela 3 – Energia de formação e gap de banda das estruturas hexagonais. Os gaps de banda foram calculados por meio de LCAO, implementado através do SIESTA. A nomenclatura das estruturas está de acordo com as marcações da figura 9.

Estrutura	$E_f/\text{átomo (N)}$	$E_f/\text{átomo (B)}$	$E_{gap}(\text{eV})$
$BCN_2(a)$	-0.018 eV	1.157 eV	0.81
$BCN_2(b)$	0.105 eV	1.280 eV	0.21
$BCN_2(c)$	0.136 eV	1.311 eV	0.21
$BC_2N(d)$	0.701 eV	0.701 eV	0.00
$BC_2N(e)$	0.150 eV	0.150 eV	1.12
$BC_2N(f)$	0.297 eV	0.297 eV	0.01

de formação que variam entre 0,150 eV/átomo e 0.701 eV/átomo. Em termos de configuração dos átomos dentro da estrutura, podemos observar uma boa variedade. O composto que apresentou a menor energia de formação em um ambiente rico em boro ( $BC_2N(e)$ ), apresentou também sua estrutura dividida em fitas de grafeno e h-BN intercaladas. A segunda estrutura mais estável ( $BC_2N(f)$ ) apresentou segmentos zigue-zague de carbono e BN. Por sua vez a estrutura menos estável entre as estruturas  $BC_2N$  ( $BC_2N(e)$ ) apresentou carbono agrupado em pares.

Como discutido anteriormente, os cálculos de estrutura eletrônica dos compostos de geometria hexagonal diferem dos cálculos da geometria 4-8 pela ausência dos cálculos de confirmação. Pelo fato da geometria hexagonal já ser bem estabelecida na literatura em diversos compostos, não houve a necessidade de confirmar os resultados através de cálculos adicionais realizados por meio de ondas planas. Neste caso as estruturas foram calculadas através de LCAO apenas, implementado através do SIESTA e seguindo o caminho  $\Gamma - X - Y$ . Além das estruturas eletrônicas, também foi feito o cálculo das densidades de estados projetados (PDOS). As estruturas eletrônicas e as densidades de estados projetados estão representadas graficamente na figura 12.

De acordo com os resultados exibidos na tabela 3 e na figura 12, podemos observar que há uma pequena abertura de gap presente nas estruturas  $BCN_2$  com valores abaixo de 1 eV. Entre as estruturas  $BC_2N$  pode-se observar uma abertura de gap considerável apenas no composto  $BC_2N(e)$ , o a mesma apresenta um gap de 1,12 eV, sendo o maior gap calculado entre as estruturas hexagonais.

Em termos de densidade de estados, o cálculo de PDOS mostra que existe uma maior presença de estados de nitrogênio em torno da energia de Fermi entre as estruturas  $BCN_2$ . Entre as estruturas  $BC_2N$  a maior presença em torno da energia de Fermi se deve aos estados do carbono.

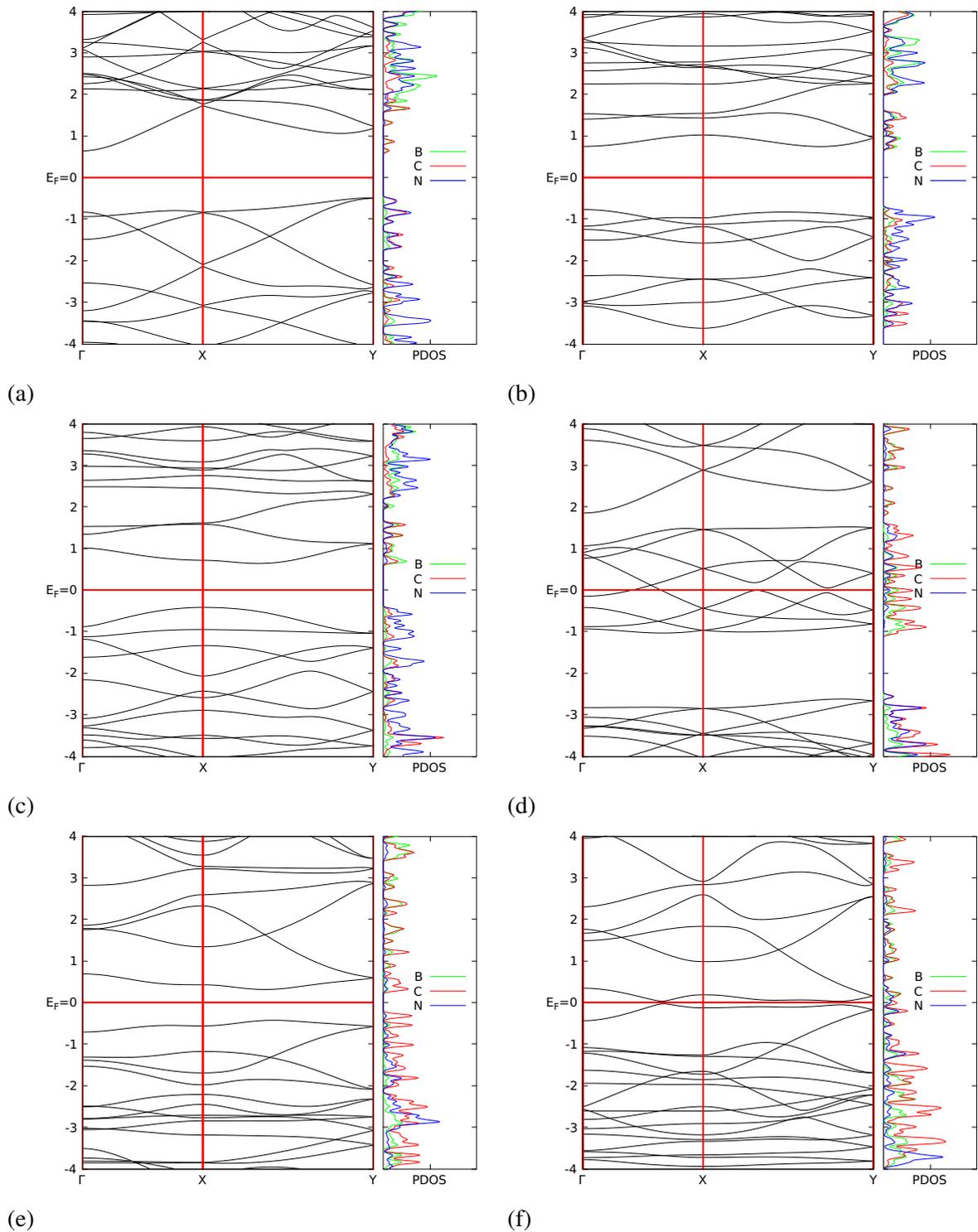


Figura 10 – Estruturas de banda calculados pelo SIESTA para os compostos de geometria 4-8. Os índices abaixo das imagens correspondem à nomenclatura exibida na figura 8. Nestes gráficos a energia de Fermi foi deslocada para  $y=0$ .

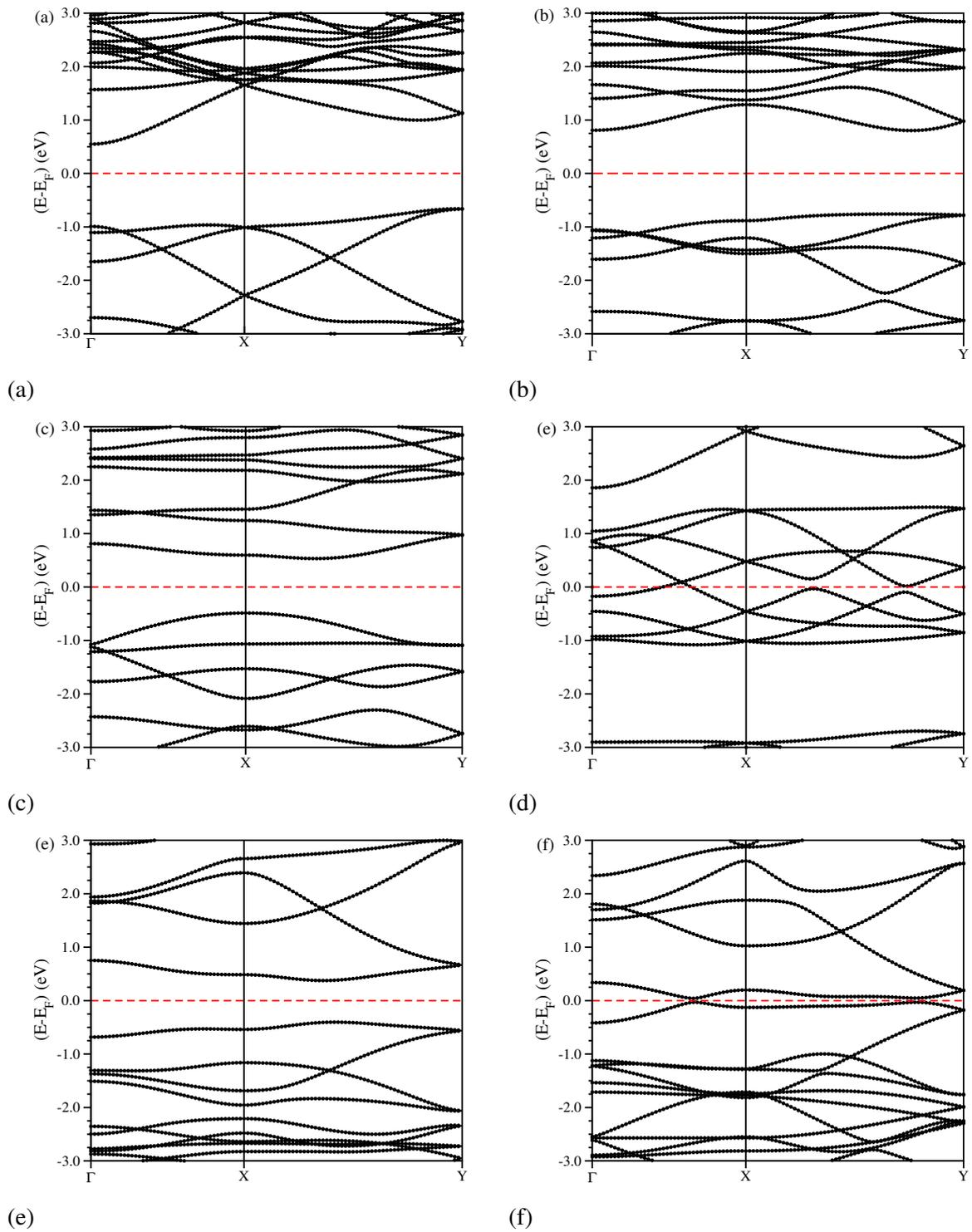


Figura 11 – Estruturas de banda calculadas através do Quantum-Espresso para os compostos de geometria 4-8. Os índices (a), (b), (c), (d), (e), e (f) correspondem às estruturas da figura 8

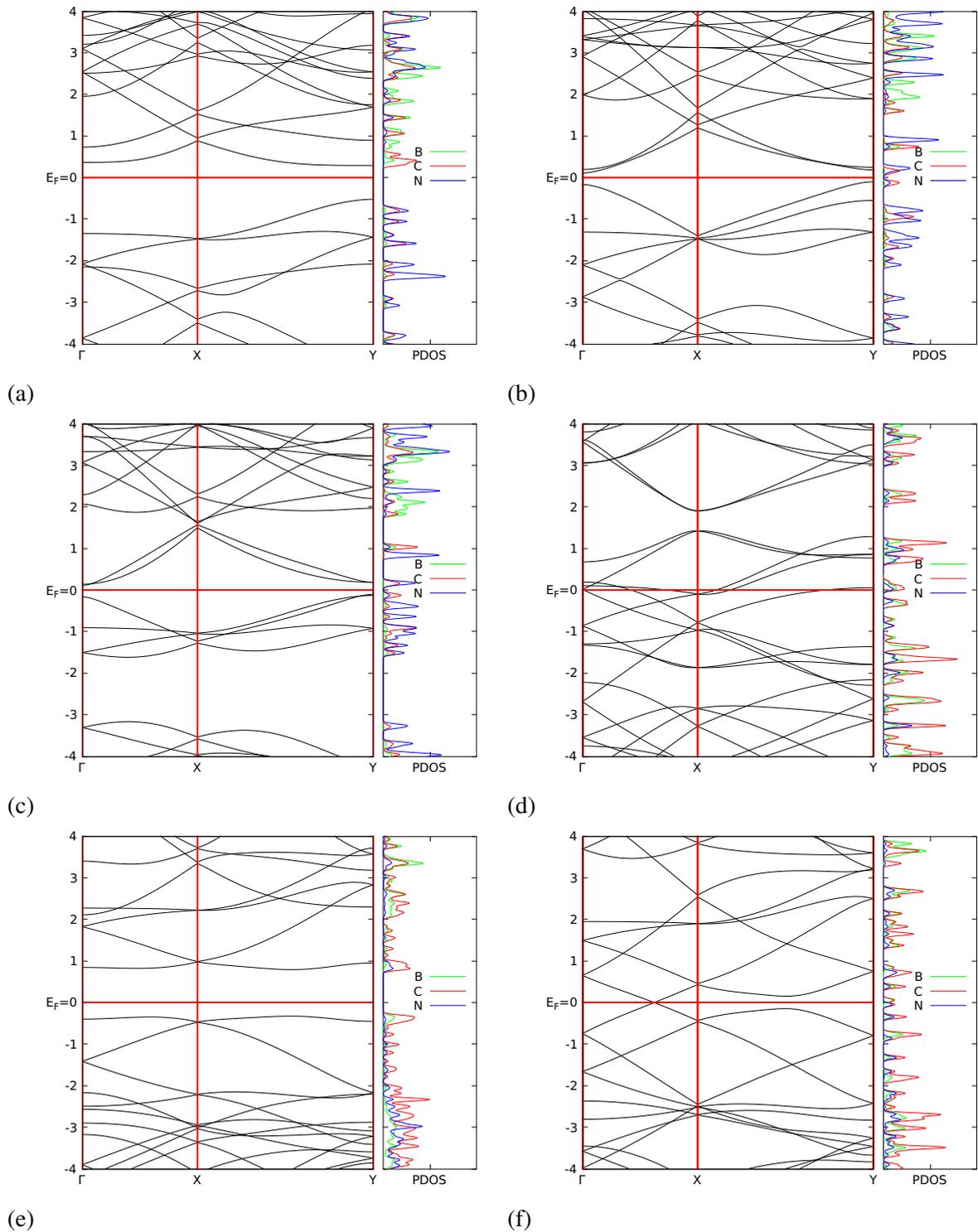


Figura 12 – Estruturas de banda calculados pelo SIESTA para os compostos de geometria hexagonal. Os índices abaixo das imagens correspondem à nomenclatura exibida na figura 9. Nestes gráficos a energia de Fermi foi deslocada para  $y=0$ .

#### 4.4 DISCUSSÃO

Os detalhes computacionais e os resultados para cada uma das geometrias estudadas foram exibidos nas seções anteriores, nos resta agora realizar uma breve discussão a respeito dos resultados gerais que podem ser comparados. É importante lembrar que neste estudo não cabe uma comparação direta entre estruturas de mesmo nome e geometria diferente pelo fato das diferentes geometrias apresentarem algoritmo de empilhamento diferente, e conseqüentemente, ligações diferentes e configurações atômicas diferentes.

Pela análise da energia de formação não é possível observar uma diferença relevante entre os compostos  $BCN_2$  de diferentes geometrias. Apesar das estruturas  $BCN_2$  4-8 apresentarem energias de formação levemente inferiores às energias de formação das estruturas  $BCN_2$  hexagonais, pode-se atribuir esta diferença às estruturas parâmetro utilizadas para calcular os potenciais químicos utilizados na equação de energia de formação (eq 14).

As estruturas  $BC_2N$ , em ambas as geometrias, não apresentaram valores interessantes para a energia de formação, com o valor mais baixo de 0,134 eV apresentado pela estrutura  $BC_2N$  4-8. Este resultado indica que pode haver dificuldade em se obter um destes compostos através de síntese em ambientes ricos em nitrogênio ou boro.

Em relação às estruturas de banda calculadas pode-se observar que as estruturas  $BCN_2$  da geometria 4-8 possuem gaps notavelmente maiores que os gaps das estruturas  $BCN_2$  hexagonais. Este resultado indica um caminho para a abertura de gap em estruturas  $B_xC_yN_z$  para compostos de geometria 4-8, tendo em vista que não se observa o mesmo efeito no gap de banda nas estruturas hexagonais.

As aberturas de gap encontradas entre os compostos  $BC_2N$  dificilmente podem ser atribuídas à geometria implementada, tendo em vista que os compostos que apresentaram um valor de gap relevante apresentaram também uma estrutura dividida entre fitas de grafeno (grafeno 4-8) e h-BN (BN 4-8).

Finalmente é importante levar em conta que os resultados obtidos para as estruturas eletrônicas devem possivelmente subestimar o valor real do gap (MARQUES et al., 2011), como é comumente observado em cálculos de DFT utilizando a aproximação GGA para o potencial de troca-correlação. Para atribuir valores numéricos à possível subestimação do gap de banda, algumas fontes indicam na literatura que é esperado que o método DFT-GGA subestime o gap em torno de 40% (PERDEW, 1985).

Pelos resultados obtidos é possível afirmar que existe um impacto positivo na implemen-

tação da geometria 4-8 nas estruturas  $B_xC_yN_z$  em relação à abertura de gap. No entanto existe uma grande abertura para a exploração das possibilidades dentro desta geometria.

## 5 ADSORÇÃO EM MONOCAMADA DE BOROFENO $\beta_{12}$

A descoberta do grafeno em 2004 trouxe interesse para a área de nanoestruturas e resultou na síntese de diversas nanoestruturas. Uma dessas estruturas é o boro bidimensional, que na verdade é um grupo de estruturas que apresenta diversas fases devido à falta de um elétron em relação ao carbono (RANJAN et al., 2020). Cada uma dessas fases do boro bidimensional tem suas propriedades diferenciadas e características únicas, o que faz esse grupo atrair bastante interesse. Neste estudo focaremos no alótropo  $\beta_{12}$  do borofeno.

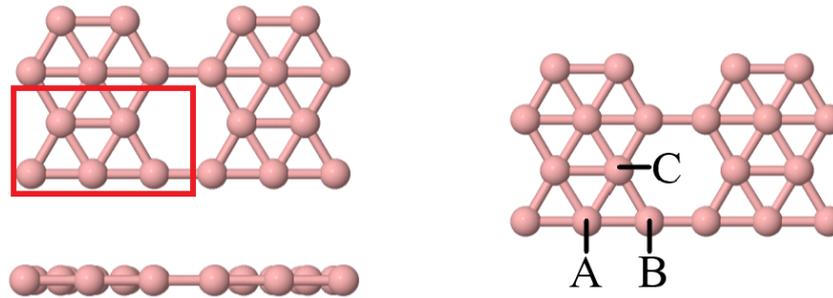
### 5.1 INTRODUÇÃO DO PROBLEMA

Existem diversas propostas de monocamadas de boro estáveis e monocamadas já sintetizadas, no entanto, entre as fases do borofeno já sintetizadas escolhemos estudar o borofeno $\beta_{12}$ . Pelo seu potencial devido à sua alta densidade atômica na sua borda (RANJAN et al., 2020), decidimos estudar seu comportamento em relação à adsorção de átomos de flúor e de hidrogênio.

O objetivo deste estudo é observar o comportamento da estrutura em relação à estabilidade e à estrutura eletrônica. Para ter a possibilidade de apreciar os resultados de maneira mais isolada e concisa, foi decidido realizar os processos de adsorção para um tipo de átomo de cada vez, sendo assim teremos dois grupos de resultados que não se comparam diretamente. Este estudo não se trata de uma hidrogenação ou fluorinação completa das folhas de borofeno. As folhas de borofeno serão adsorvidas de um átomo por célula unitária, como será explicado melhor na seção de detalhes computacionais.

### 5.2 DETALHES COMPUTACIONAIS

A célula unitária do borofeno $\beta_{12}$  consiste em cinco átomos de boro em formato de "M", como pode ser observado na figura 13a. A ideia central do estudo é observar o comportamento do borofeno $\beta_{12}$  ao adsorver átomos de flúor ou hidrogênio na proporção de um átomo por célula unitária. O fato do material possuir uma simetria em sua célula unitária significa que, neste caso, existem três possibilidades de sítio de adsorção, como esquematizado na figura 13b. Além das possibilidades de sítio de adsorção, temos também a variação da adsorção em relação ao eixo perpendicular ao plano. Neste caso temos a possibilidade de todos os átomos adsorvidos se encontrarem do mesmo lado do material, assim como temos a possibilidade de encontrar os átomos adsorvidos em lados alternados do material. Desta maneira o estudo contempla doze



(a)

(b)

Figura 13 – (a) Borofeno  $\beta_{12}$  visto de dois ângulos diferentes e com as delimitações da célula unitária. A célula unitária possui  $5,15 \text{ \AA} \times 2,93 \text{ \AA}$  e a super-célula possui  $10,3 \text{ \AA} \times 5,86 \text{ \AA}$ . (b) Possíveis sítios de adsorção. As letras atreladas a cada sítio indica parte do nome da estrutura. Neste esquema, uma estrutura com átomos de flúor alternados no sítio A se chamaria A2.

estruturas finais, sendo seis com flúor e seis com hidrogênio.

A nomenclatura escolhida está de acordo com o esquema apresentado na figura 13b, onde a estrutura recebe como nome a letra destacada na figura 13b. Além da letra, a estrutura recebe o número 1 caso todos os átomos adsorvidos estejam do mesmo lado, ou o número 2 caso estejam alternados. Caso a o elemento adsorvido seja o hidrogênio, se adiciona um “h” antes do nome da estrutura. Para que pudesse ser possível realizar os cálculos de adsorção alternada, utilizamos uma super-célula composta por quatro células unitárias, totalizando vinte e quatro átomos, sendo vinte átomos de boro e quatro do elemento adsorvido.

Os dados utilizados para a produção dos resultados apresentados neste capítulo foram obtidos através da utilização de teoria do funcional da densidade (DFT) (KOHN; SHAM, 1965), implementado através do programa SIESTA (SÁNCHEZ-PORTAL et al., 1997). Nos cálculos realizados foram utilizados pseudo-potenciais “norm-conserving” Troullier-Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991) na forma fatorada Kleinman-Bylander (KLEINMAN; BYLANDER, 1982), além de uma base DZ (double- $\zeta$ ) composto por orbitais atômicos numéricos de alcance finito. O potencial de troca-correlação utilizado foi o GGA (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). As integrais no espaço dos momentos foram aproximadas por uma soma numa rede  $8 \times 8 \times 1$  do tipo Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976) dentro da primeira zona de Brillouin. Todas as estruturas representadas neste estudo foram relaxadas completamente, restando forças residuais menores que  $0,01 \text{ eV/\AA}$  as folhas de borofeno foram separadas por um vácuo de  $30 \text{ \AA}$

para garantir que não houvesse interação entre as monocamadas. Para que os resultados sigam um padrão e possam ser melhor apreciados, todos cálculos de estrutura eletrônica seguem o caminho  $\Gamma - X - M - Y - \Gamma$  na primeira zona de Brillouin, como ilustrado na figura 14.

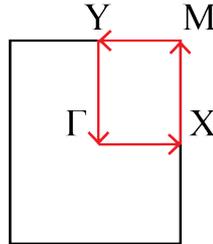


Figura 14 – Ilustração do caminho percorrido na primeira zona de Brillouin nos cálculos realizados neste capítulo. O percurso começa e termina em  $\Gamma$ , portanto temos o caminho  $\Gamma - X - M - Y - \Gamma$ .

O estudo de estabilidade das estruturas foi realizado através do cálculo de energia de formação, de maneira análoga ao estudo realizado no capítulo anterior. No entanto, pelo fato de estarmos observando estruturas compostas por elementos químicos diferentes, temos como base estruturas parâmetro diferentes. Neste estudo utilizamos como estruturas parâmetro o borofeno  $\beta_{12}$ , o  $BF_3$  e o  $BH_3$ . As estruturas parâmetro utilizadas estão representadas graficamente na figura 15. Através destas estruturas foram obtidos os seguintes potenciais químicos:

$$\begin{aligned}\mu_B &= -103,26eV \\ \mu_F &= -670,42eV \\ \mu_H &= -15,53eV.\end{aligned}\tag{17}$$

A partir destes potenciais químicos teoricamente calculados é possível calcular a energia de formação aplicando os potenciais em uma das seguintes fórmulas:

$$\begin{aligned}E_f &= E_{total} - n_B\mu_B - n_F\mu_F && \text{(Adsorção de flúor),} \\ E_f &= E_{total} - n_B\mu_B - n_H\mu_H && \text{(Adsorção de hidrogênio).}\end{aligned}\tag{18}$$

onde  $n_i$  é a quantidade de átomos do elemento "i",  $\mu_i$  é o potencial químico teoricamente calculado do elemento "i",  $E_{total}$  é a energia total da estrutura calculada através de DFT e  $E_f$  é a energia de formação.

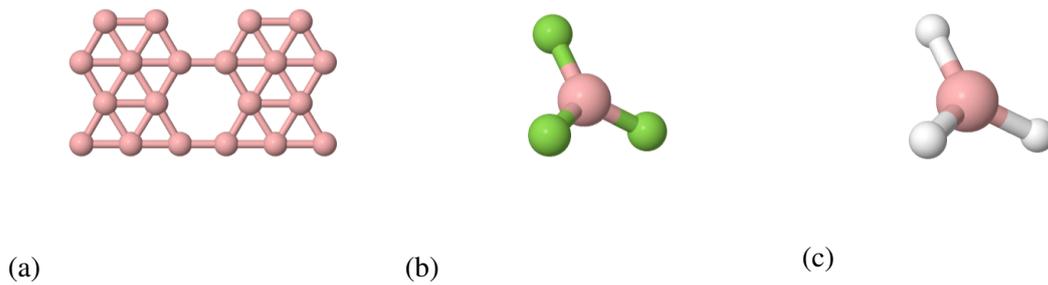


Figura 15 – Estruturas parâmetro utilizadas para calcular os potenciais químicos teoricamente calculados. (a) Borofeno  $\beta_{12}$ , (b)  $BF_3$ , (c)  $BH_3$ .

A adsorção de flúor e hidrogênio teve um expressivo efeito deformador na estrutura original do borofeno  $\beta_{12}$ , de maneira mais acentuada no sentido perpendicular ao plano. Devido a este fato observado, foi documentado o "buckling" de cada composto observado, como exibido nas tabelas 4 e 5. O buckling calculado leva em conta a distância máxima no sentido perpendicular ao plano entre dois átomos de boro vizinhos, como representado graficamente na figura 16.

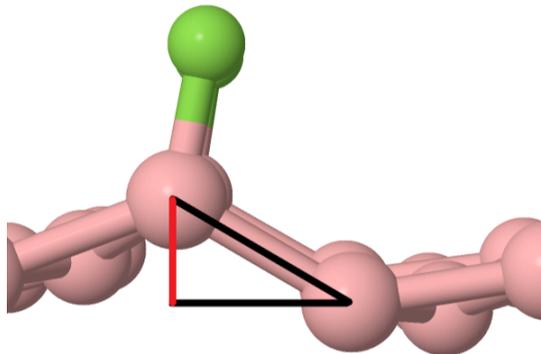


Figura 16 – Ilustração do método de cálculo do buckling. Na imagem temos parte da estrutura B1. O buckling é obtido pela maior distância entre os centros de dois átomos vizinhos no sentido perpendicular aos plano. A distancia referente ao buckling é o segmento vermelho.

### 5.3 RESULTADOS

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos através de DFT. Os resultados serão separados em duas subseções, uma com as estruturas adsorvidas por flúor e outra com as estruturas adsorvidas por hidrogênio. Esta separação permite que seja realizada uma primeira análise mais coerente. Ao final desta seção será feita uma breve discussão onde serão feitas algumas comparações, onde cabível, entre os dois grupos de compostos.

Tabela 4 – Energia de formação, gap de banda e buckling das estruturas estudadas. Os gaps de banda foram calculados por meio de LCAO, implementado através do SIESTA. A nomenclatura das estruturas está de acordo com a legenda das figuras 13 e 17.

Estrutura	$E_f/\text{átomo}$	Buckling(Å)	$E_{gap}$ (eV)
A1	0,140 eV	0,83	0,0
A2	0,093 eV	0,86	0,0
B1	0,090 eV	0,90	0,0
B2	0,116 eV	0,83	0,244
C1	0,124 eV	0,73	0,0
C2	0,035 eV	0,84	0,0

### 5.3.1 Adsorção de Flúor

Os resultados obtidos para o cálculo de energia de formação para as estruturas com adsorção de flúor estão representados na tabela 4. As energias de formação, para o caso das estruturas com adsorção de flúor, variam entre 0,035 eV e 0,140 eV. Não foi possível observar nenhuma correlação entre a variação do valor do buckling ou do valor do gap e a energia de formação. Foi possível observar, no entanto, que a estrutura menos estável, em termos de energia de formação foi a estrutura A1, e a mais estável a estrutura C2.

Em relação ao buckling calculado e representado nos cortes transversais da figura 17 e na tabela 4, podemos observar que todas as estruturas apresentam um buckling elevado, e que a adsorção de flúor interfere na hibridização do boro adsorvente. Pode-se observar que o boro adsorvente tende a sair do plano, assumindo uma hibridização  $sp^3$ . A estrutura com maior valor de buckling foi a B1 com 0,90 Å e a estrutura com o menor valor de buckling foi a estrutura C1 com 0,73 Å.

Em relação aos resultados das estruturas com adsorção de flúor foram obtidos alguns resultados interessantes relacionados às estruturas eletrônicas calculadas. Através da adsorção de flúor foi possível abrir um pequeno gap de banda de 0,244 eV no composto B2.

Os gráficos das densidades de estados projetados nos mostra que existem estados de boro por toda vizinhança da energia de Fermi. No entanto os átomos de flúor apresentam, na vizinhança da energia de Fermi, estados que se manifestam a partir da energia de Fermi e abaixo ou, em alguns casos, apenas abaixo da energia de Fermi. Além disso pode-se observar que, nas estruturas observadas, os estados referentes aos átomos de flúor apresentam maior presença em torno de -3 eV (a partir da energia de Fermi) e abaixo.

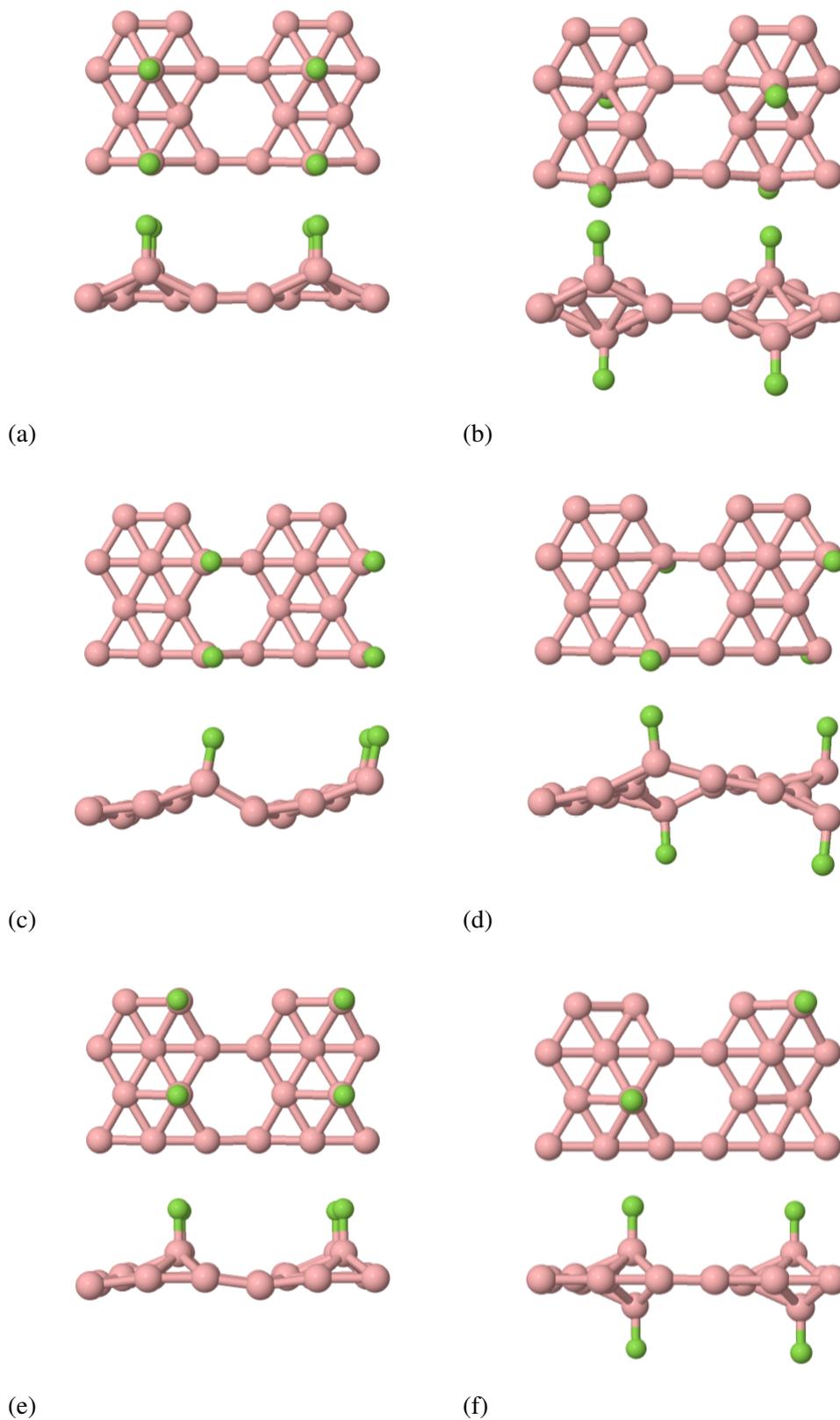


Figura 17 – Representação gráfica das estruturas adsorvidas por flúor. Seguindo a ordem alfabética temos: A1, A2, B1, B2, C1, C2.

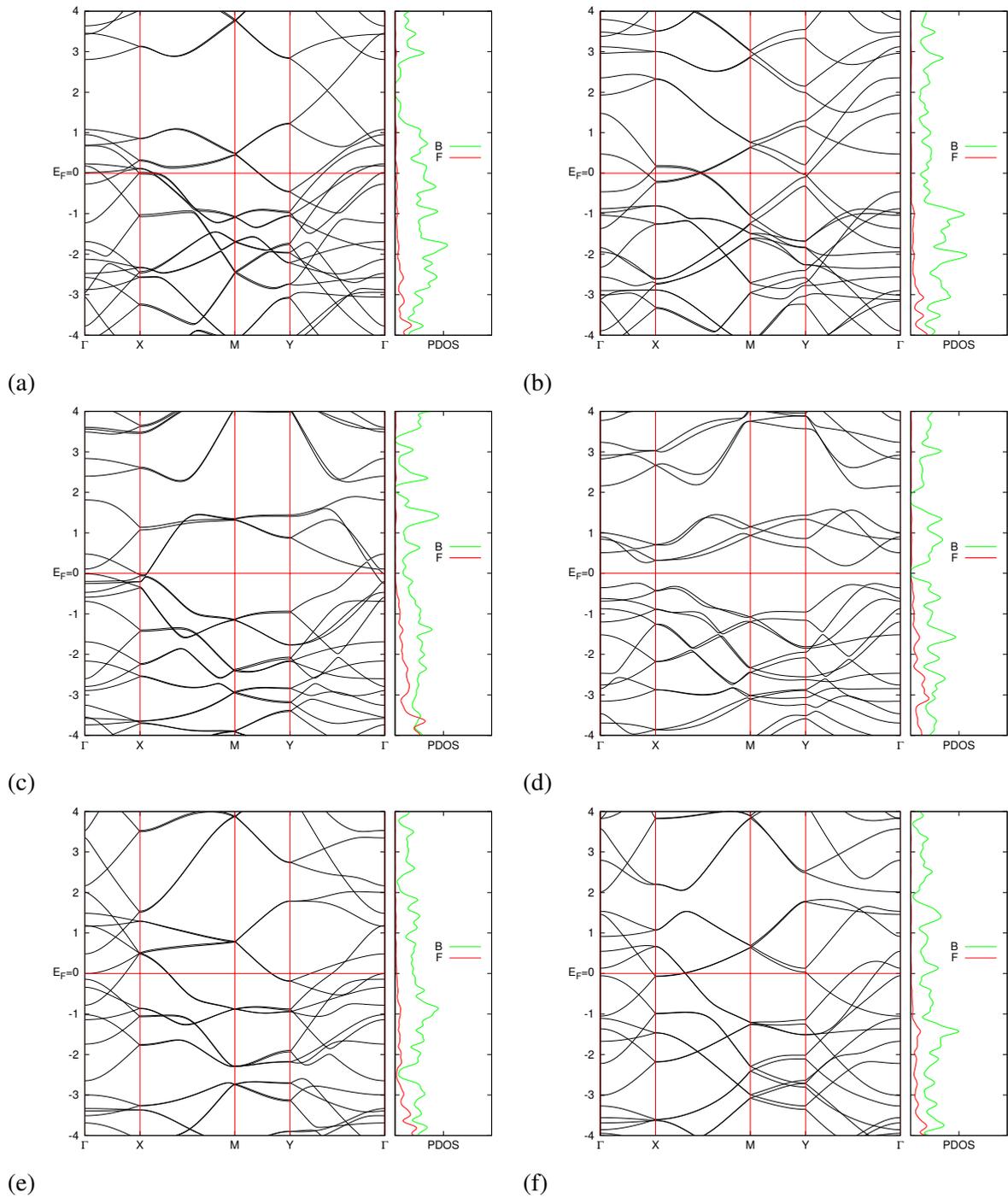


Figura 18 – Estruturas de banda calculados pelo SIESTA para os compostos adsorvidos por flúor. Os índices abaixo das imagens correspondem ao caminho percorrido na primeira zona de Brillouin e seguem a representação da figura 14. Nestes gráficos a energia de Fermi foi deslocada para  $y=0$ . Seguindo a ordem alfabética, os gráficos representam a estrutura eletrônica dos compostos A1, A2, B1, B2, C1, C2.

Tabela 5 – Energia de formação, gap de banda e buckling das estruturas estudadas. Os gaps de banda foram calculados por meio de LCAO, implementado através do SIESTA. A nomenclatura das estruturas está de acordo com a legenda das figuras 13 e 19.

Estrutura	$E_f/\text{átomo}$	Buckling(Å)	$E_{gap}$ (eV)
hA1	0,068 eV	0,82	0,0
hA2	0,008 eV	0,84	0,57
hB1	-0,088 eV	0,53	0,0
hB2	-0,085 eV	0,40	0,0
hC1	-0,049 eV	0,36	0,294
hC2	-0,060 eV	0,54	0,295

### 5.3.2 Adsorção de Hidrogênio

As energias de formação calculadas para as estruturas com adsorção de hidrogênio se encontram na tabela 5. Os valores da energia de formação se encontram entre -0,088 eV e 0,068 eV, ou seja, os átomos de hidrogênio adsorvidos causam uma perturbação muito baixa à estrutura do borofeno $\beta_{12}$ . Apesar de existir uma variação pequena é possível notar que as estruturas menos estáveis são as que possuem ligações no sítio A e as mais estáveis são as que possuem ligações no sítio B.

De acordo com os resultados para o buckling, podemos observar que as estruturas que apresentam maior deformação no eixo perpendicular ao plano são as estruturas com ligações no sítio A com valores de buckling entre 0,82 Å e 0,84 Å. As estruturas restantes apresentam valores mais baixos variando entre 0,36 Å e 0,54 Å. Não foi possível detectar relação entre a estabilidade calculada através da energia de formação e a deformação da estrutura, calculada através do buckling.

Em termos de estrutura eletrônica, podemos observar que a adsorção com átomos de hidrogênio se mostra eficaz na abertura de gaps de banda. Neste grupo de compostos podemos observar, de acordo com a figura 19 e os dados da tabela 5, a abertura de pequenos gaps de banda nos compostos hA1, hC1 e hC2, com gaps de 0,57 eV, 0,294 eV e 0,295 eV, respectivamente.

Os resultados das densidades de estados projetados (PDOS) exibidos na figura 19 nos mostra que os átomos de boro possuem a grande maioria dos estados nos arredores da energia de Fermi. Pode-se observar também que os estados de hidrogênio se apresentam de maneira uniforme por toda a vizinhança da energia de Fermi. Além disso os estados de boro tendem a estar mais agrupados em certas energias formando picos e vales ao invés de um padrão mais uniforme.

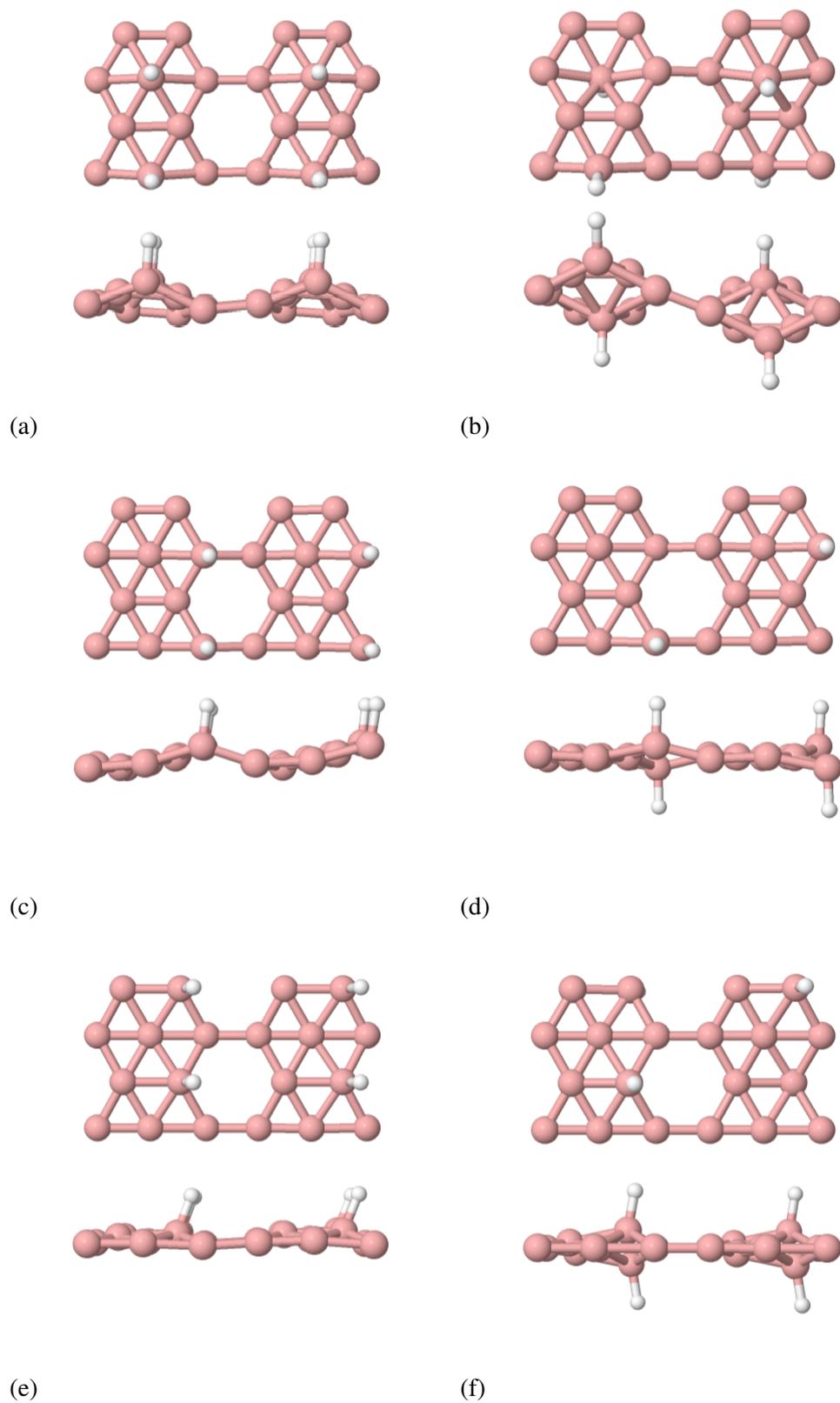


Figura 19 – Representação gráfica das estruturas adsorvidas por hidrogênio. Seguindo a ordem alfabética temos: hA1, hA2, hB1, hB2, hC1, hC2.

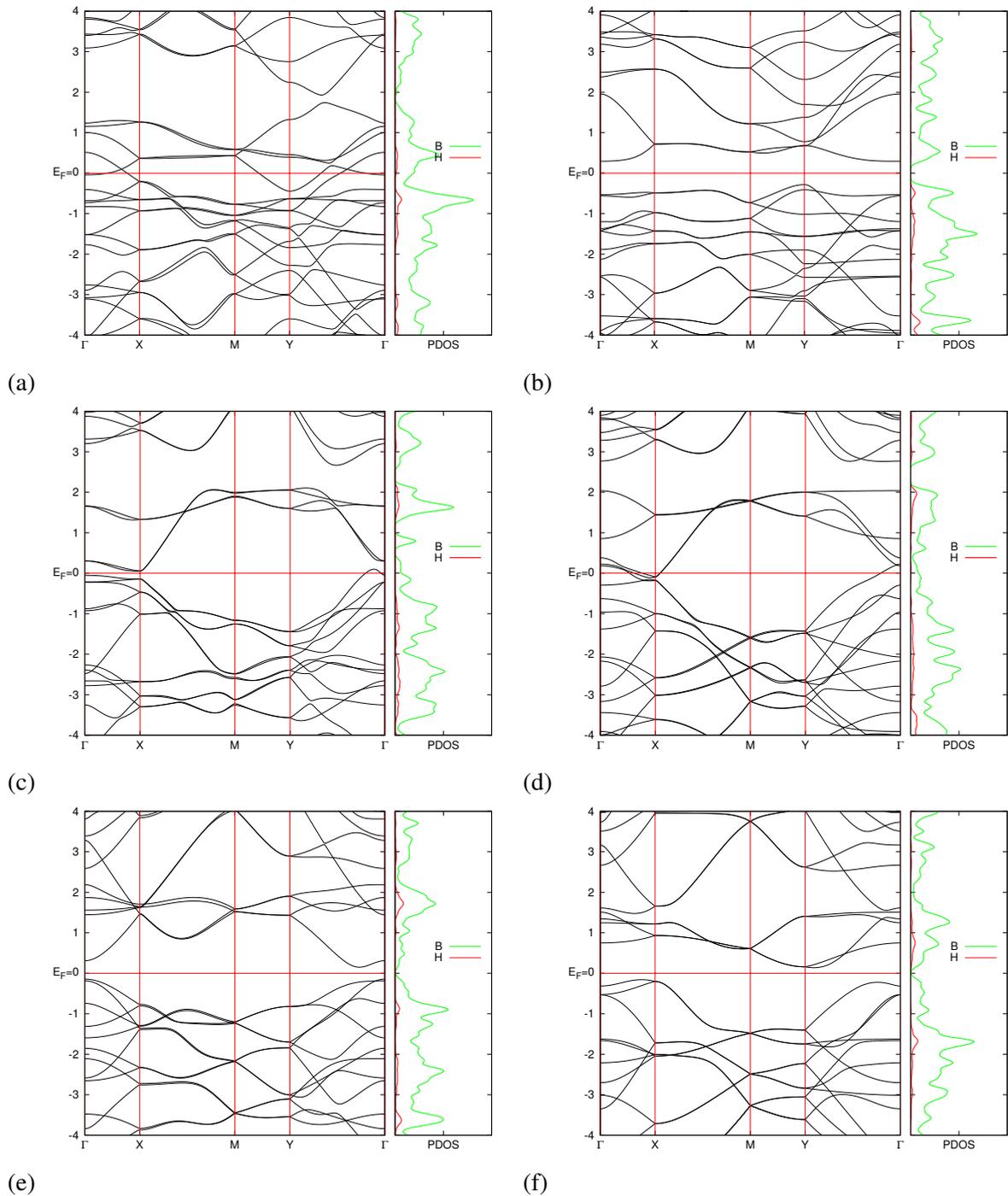


Figura 20 – Estruturas de banda calculados pelo SIESTA para os compostos adsorvidos por hidrogênio. Os índices abaixo das imagens correspondem ao caminho percorrido na primeira zona de Brillouin e seguem a representação da figura 14. Nestes gráficos a energia de Fermi foi deslocada para  $y=0$ . Seguindo a ordem alfabética, os gráficos representam a estrutura eletrônica dos compostos hA1, hA2, hB1, hB2, hC1, hC2.

## 5.4 DISCUSSÃO

O estudo de adsorção em folhas de borofeno  $\beta_{12}$  trouxe alguns resultados interessantes. No entanto, antes de começar a discussão é importante lembrar que devido ao de estarmos lidando com compostos diferentes e, por consequência, com estruturas parâmetro diferentes, nem todo tipo de comparação é cabível nesta discussão. As comparações diretas e absolutas em termos de energia de formação são cabíveis apenas dentro de cada grupo de compostos.

Primeiro vamos fazer algumas observações em relação ao buckling. Todas as estruturas apresentaram algum buckling, variando entre 0,36 Å e 0,9Å. Comparativamente, foi observado diferença de buckling entre as estruturas com adsorção de hidrogênio e as estruturas com adsorção de flúor nos casos dos sítios B e C. Os resultados para o buckling no sítio A apresentou diferenças negligenciáveis. Nos sítios B e C a diferença de buckling entre as estruturas com adsorção de flúor e as estruturas com adsorção de hidrogênio varia entre 0,3 Å e 0,4 Å, com os menores valores de buckling pertencendo às estruturas com adsorção de hidrogênio.

Em termos de estabilidade, não foi possível observar nenhuma relação entre o buckling e a energia de formação. Além disso não foi possível observar algum padrão relativo ao sítio e a energia de formação. Estes resultados obtidos mostram que o borofeno apresenta uma alta flexibilidade no sentido de manter a estabilidade mesmo com variação de hibridização dentro da estrutura, com os átomos de boro adsorventes assumindo hibridização  $sp^3$  enquanto o resto da estrutura se mantém  $sp^2$ .

Os resultados dos cálculos de estrutura eletrônica evidenciaram que a adsorção de hidrogênio se mostra mais eficaz na abertura de gap, com três estruturas exibindo gap enquanto dentre as estruturas de flúor apenas um composto exibiu abertura de gap. Em termos de sítio de adsorção, duas das aberturas de gap ocorreram no sítio C, uma em B e uma em A. Os resultados em relação ao tipo de adsorção (mesma superfície ou superfície alternada) mostram que as aberturas de gap ocorrem mais com adsorção em superfície alternada com três aberturas de gap contra um, além de exibir o maior gap de 0,57 eV. Na análise das quatro estruturas que apresentaram abertura de gap não foi observado um padrão entre energia de formação e abertura de gap, assim como não foi observado nenhum padrão que relacione buckling e abertura de gap. A abertura de gap foi observada em um composto com o menor buckling calculado assim como na estrutura com terceiro maior buckling calculado.

Finalmente, assim como foi observado no capítulo anterior, é importante levar em conta que os resultados obtidos para as estruturas eletrônicas devem possivelmente subestimar o valor

real do gap (MARQUES et al., 2011). Para atribuir valores numéricos à possível subestimação do gap de banda, algumas fontes indicam na literatura que é esperado que o método DFT-GGA subestime o gap em torno de 40% (PERDEW, 1985), o que levaria os valores de gaps calculados a, no máximo, variarem entre 0,4 e 0,8 eV.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram utilizadas técnicas baseadas em DFT, através do SIESTA, para a realização de cálculos acerca da estabilidade, utilizando cálculo de energia de formação, e da estrutura eletrônica de diversos compostos baseados em estruturas  $B_xC_yN_z$  e borofeno $\beta_{12}$ .

No estudo de estruturas  $B_xC_yN_z$ , através da variação dos potenciais químicos, a simulação de diferentes ambientes de síntese (rico em boro e rico em nitrogênio) trouxe resultados importantes. De acordo com os resultados foi possível observar que não há, em termos de estabilidade, diferença relevante entre as estruturas  $B_xC_yN_z$  hexagonais e as estruturas  $B_xC_yN_z$  4-8 estudadas, evidenciando a estabilidade da geometria 4-8, tendo em vista que estruturas  $B_xC_yN_z$  hexagonais são bem estabelecidas na literatura. Em termos de estrutura eletrônica foi observado um gap maior dentre as estruturas  $BCN_2$  4-8 com as 3 estruturas apresentando gap acima de 1 eV, abrindo a possibilidade da geometria 4-8 ser mais uma rota para a abertura de gap nestes compostos. Como meio de confirmar os resultados para abertura de gap os resultados foram calculados através de LCAO via SIESTA e recalculados através de onda plana via Quantum Espresso.

O estudo de adsorção em folhas de borofeno $\beta_{12}$  evidenciou a estabilidade do borofeno através do cálculo de energia de formação. A presença de dois tipos de hibridização na estrutura, sendo 4 átomos de boro com hibridização  $sp^3$  e 16 átomos com hibridização  $sp^2$ , causando altos valores de buckling (variando entre 0,36 Å e 0,9 Å) não afetou a energia de formação. Além de ficar evidente a estabilidade do borofeno $\beta_{12}$ , foram observadas algumas rotas de abertura de gap. Nos cálculos realizados foi observada a abertura de gap por adsorção de flúor e de hidrogênio na proporção de 1 átomo por célula unitária. Também foi observada a abertura de gap através de adsorção em cada um dos 3 sítios de adsorção e através dos métodos de adsorção na mesma superfície e em superfície alternada.

## REFERÊNCIAS

- ALLEN, Matthew J; TUNG, Vincent C; KANER, Richard B. Honeycomb carbon: a review of graphene. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 110, n. 1, p. 132–145, 2010. Citado na página 19.
- BALANDIN, Alexander A et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano letters**, ACS Publications, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008. Citado na página 20.
- BORN, Max; OPPENHEIMER, Robert. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der physik**, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Citado na página 25.
- BUNCH, J Scott et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets. **Nano letters**, ACS Publications, v. 8, n. 8, p. 2458–2462, 2008. Citado na página 20.
- CI, Lijie et al. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains. **Nature materials**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 5, p. 430–435, 2010. Citado na página 22.
- CIESIELSKI, Artur; SAMORÌ, Paolo. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 1, p. 381–398, 2014. Citado na página 18.
- COHEN, Aron J; MORI-SÁNCHEZ, Paula; YANG, Weitao. Fractional charge perspective on the band gap in density-functional theory. **Physical Review B**, APS, v. 77, n. 11, p. 115123, 2008. Citado na página 33.
- COHEN, Aron J; MORI-SÁNCHEZ, Paula; YANG, Weitao. Insights into current limitations of density functional theory. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5890, p. 792–794, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.
- DOLEZ, Patricia I. Nanomaterials definitions, classifications, and applications. In: **Nanoengineering**. [S.l.]: Elsevier, 2015. p. 3–40. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- ENYASHIN, Andrey N; IVANOVSKII, Alexander L. Graphene allotropes. **physica status solidi (b)**, Wiley Online Library, v. 248, n. 8, p. 1879–1883, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 39.
- FENG, Baojie et al. Experimental realization of two-dimensional boron sheets. **Nature chemistry**, Nature Publishing Group, v. 8, n. 6, p. 563–568, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 39.
- GAIKWAD, Prashant Vijay; KSHIRSAGAR, Anjali. Hybrid assemblies of octagonal c and bn monolayers and their electronic properties. **AIP Advances**, AIP Publishing LLC, v. 11, n. 5, p. 055114, 2021. Citado na página 23.
- GAO, Shan et al. Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 529, n. 7584, p. 68–71, 2016. Citado na página 19.
- GARRITY, Kevin F et al. Pseudopotentials for high-throughput dft calculations. **Computational Materials Science**, Elsevier, v. 81, p. 446–452, 2014. Citado na página 37.
- GIANNOZZI, Paolo et al. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. **Journal of physics: Condensed matter**, IOP Publishing, v. 29, n. 46, p. 465901, 2017. Citado na página 37.

GIANNOZZI, Paolo et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of physics: Condensed matter**, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009. Citado na página 37.

GIOVANNETTI, Gianluca et al. Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations. **Physical Review B**, APS, v. 76, n. 7, p. 073103, 2007. Citado na página 21.

GONG, Yongji et al. Direct chemical conversion of graphene to boron-and nitrogen-and carbon-containing atomic layers. **Nature communications**, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 1–8, 2014. Citado na página 22.

HAN, Wei-Qiang et al. Structure of chemically derived mono-and few-atomic-layer boron nitride sheets. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 93, n. 22, p. 223103, 2008. Citado na página 18.

HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 27.

IMADA, Masatoshi; FUJIMORI, Atsushi; TOKURA, Yoshinori. Metal-insulator transitions. **Reviews of modern physics**, APS, v. 70, n. 4, p. 1039, 1998. Citado na página 31.

JAYASENA, Buddhika; SUBBIAH, Sathyan. A novel mechanical cleavage method for synthesizing few-layer graphenes. **Nanoscale research letters**, Springer, v. 6, n. 1, p. 1–7, 2011. Citado na página 18.

KANER, RB et al. Boron-carbon-nitrogen materials of graphite-like structure. **Materials research bulletin**, Elsevier, v. 22, n. 3, p. 399–404, 1987. Citado na página 22.

KASHIWAGI, Takashi et al. Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites. **Nature materials**, Nature Publishing Group, v. 4, n. 12, p. 928–933, 2005. Citado na página 16.

KLEINMAN, Leonard; BYLANDER, DM. Efficacious form for model pseudopotentials. **Physical Review Letters**, APS, v. 48, n. 20, p. 1425, 1982. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 51.

KOHN, Walter; SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado 3 vezes nas páginas 27, 35 e 51.

KONG, Longjuan; WU, Kehui; CHEN, Lan. Recent progress on borophene: Growth and structures. **Frontiers of Physics**, Springer, v. 13, n. 3, p. 1–11, 2018. Citado na página 24.

KUMAR, Nitesh et al. Remarkable uptake of co<sub>2</sub> and ch<sub>4</sub> by graphene-like borocarbonitrides, bxcynz. **ChemSusChem**, Wiley Online Library, v. 4, n. 11, p. 1662–1670, 2011. Citado na página 23.

KUMAR, Rajesh; RAJASEKARAN, G; PARASHAR, Avinash. Optimised cut-off function for tersoff-like potentials for a bn nanosheet: a molecular dynamics study. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 27, n. 8, p. 085706, 2016. Citado na página 21.

LEE, Changgu et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **science**, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008. Citado na página 20.

- LI, Dan et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 3, n. 2, p. 101–105, 2008. Citado na página 18.
- LI, Hai et al. Fabrication of single- and multilayer mos<sub>2</sub> film-based field-effect transistors for sensing no at room temperature. **small**, Wiley Online Library, v. 8, n. 1, p. 63–67, 2012. Citado na página 18.
- LI, Jie-Sen; WANG, Wei-Liang; YAO, Dao-Xin. Band gap engineering of two-dimensional nitrogene. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 1, p. 1–8, 2016. Citado na página 40.
- LI, Lu Hua et al. Strong oxidation resistance of atomically thin boron nitride nanosheets. **ACS nano**, ACS Publications, v. 8, n. 2, p. 1457–1462, 2014. Citado na página 21.
- LI, Lu Hua et al. Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling. **Journal of materials chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 32, p. 11862–11866, 2011. Citado na página 18.
- LI, Wenbin et al. Experimental realization of honeycomb borophene. **Science Bulletin**, Elsevier, v. 63, n. 5, p. 282–286, 2018. Citado na página 24.
- LIANG, Jianbo et al. Topochemical synthesis, anion exchange, and exfoliation of co- ni layered double hydroxides: a route to positively charged co- ni hydroxide nanosheets with tunable composition. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 22, n. 2, p. 371–378, 2010. Citado na página 18.
- LIN, Wanxing et al. Electronic structure and band gap engineering of two-dimensional octagon-nitrogene. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 1–8, 2018. Citado na página 23.
- LIU, Chenguang et al. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density. **Nano letters**, ACS Publications, v. 10, n. 12, p. 4863–4868, 2010. Citado na página 21.
- LIU, Fucai et al. Optoelectronic properties of atomically thin resse with weak interlayer coupling. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 11, p. 5826–5834, 2016. Citado na página 18.
- LU, Yulin; LIAW, Peter K. The mechanical properties of nanostructured materials. **Jom**, Springer, v. 53, n. 3, p. 31–35, 2001. Citado na página 16.
- MANNIX, Andrew J et al. Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 350, n. 6267, p. 1513–1516, 2015. Citado na página 24.
- MARQUES, Miguel AL et al. Density-based mixing parameter for hybrid functionals. **Physical Review B**, APS, v. 83, n. 3, p. 035119, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 61.
- MARTIN, Richard M. **Electronic structure: basic theory and practical methods**. [S.l.]: Cambridge university press, 2020. Citado 4 vezes nas páginas 26, 27, 28 e 31.
- MATTEVI, Cecilia et al. Solution-processable organic dielectrics for graphene electronics. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 23, n. 34, p. 344017, 2012. Citado na página 21.
- MAZZONI, Mário SC et al. Electronic structure and energetics of b x c y n z layered structures. **Physical Review B**, APS, v. 73, n. 7, p. 073108, 2006. Citado na página 34.

MIRANDA, YS; PAIVA, R de; AZEVEDO, S. Electronic properties and stability of 4–8 bxcynz monolayers. **Solid State Communications**, Elsevier, v. 326, p. 114174, 2021. Citado na página 37.

MONKHORST, Hendrik J; PACK, James D. Special points for brillouin-zone integrations. **Physical review B**, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 51.

MORI-SÁNCHEZ, Paula; COHEN, Aron J; YANG, Weitao. Localization and delocalization errors in density functional theory and implications for band-gap prediction. **Physical review letters**, APS, v. 100, n. 14, p. 146401, 2008. Citado na página 33.

MORI-SANCHEZ, Paula; WU, Qin; YANG, Weitao. Accurate polymer polarizabilities with exact exchange density-functional theory. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 119, n. 21, p. 11001–11004, 2003. Citado na página 33.

NAGASHIMA, AYATO et al. Electronic dispersion relations of monolayer hexagonal boron nitride formed on the ni (111) surface. **Physical Review B**, APS, v. 51, n. 7, p. 4606, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 22.

NAIR, Rahul Raveendran et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 320, n. 5881, p. 1308–1308, 2008. Citado na página 20.

NANDA, KK. Size-dependent melting of nanoparticles: Hundred years of thermodynamic model. **Pramana**, Springer, v. 72, n. 4, p. 617–628, 2009. Citado na página 16.

NETO, AH Castro et al. The electronic properties of graphene. **Reviews of modern physics**, APS, v. 81, n. 1, p. 109, 2009. Citado na página 20.

NI, Zhen Hua et al. Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening. **ACS nano**, ACS Publications, v. 2, n. 11, p. 2301–2305, 2008. Citado na página 20.

NOVOSELOV, Kostya S et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 14, 18 e 19.

NOVOSELOV, Kostya S et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. **nature**, Nature Publishing Group, v. 438, n. 7065, p. 197–200, 2005. Citado na página 20.

PERDEW, John P. Density functional theory and the band gap problem. **International Journal of Quantum Chemistry**, Wiley Online Library, v. 28, n. S19, p. 497–523, 1985. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 61.

PERDEW, John P; BURKE, Kieron; ERNZERHOF, Matthias. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. Citado 3 vezes nas páginas 31, 36 e 51.

PERDEW, John P et al. Density-functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy. **Physical Review Letters**, APS, v. 49, n. 23, p. 1691, 1982. Citado na página 32.

POTTATHARA, Yasir Beeran et al. **Nanomaterials synthesis: design, fabrication and applications**. [S.l.]: Elsevier, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 17, 18 e 19.

- RANDVIIR, Edward P; BROWNSON, Dale AC; BANKS, Craig E. A decade of graphene research: production, applications and outlook. **Materials Today**, Elsevier, v. 17, n. 9, p. 426–432, 2014. Citado na página 21.
- RANJAN, Pranay et al. Borophene: New sensation in flatland. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 32, n. 34, p. 2000531, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 50.
- RODUNER, Emil. Size matters: why nanomaterials are different. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 35, n. 7, p. 583–592, 2006. Citado na página 16.
- SÁNCHEZ-PORTAL, Daniel et al. Density-functional method for very large systems with lcao basis sets. **International journal of quantum chemistry**, Wiley Online Library, v. 65, n. 5, p. 453–461, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 51.
- SCHODEK, Daniel L; FERREIRA, Paulo; ASHBY, Michael F. **Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2009. Citado na página 16.
- SHENG, Xian-Lei et al. Octagraphene as a versatile carbon atomic sheet for novel nanotubes, unconventional fullerenes, and hydrogen storage. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 112, n. 7, p. 074315, 2012. Citado na página 39.
- SHINDE, Prashant P; KUMAR, Vijay. Direct band gap opening in graphene by bn doping: Ab initio calculations. **Physical Review B**, APS, v. 84, n. 12, p. 125401, 2011. Citado na página 20.
- SHOLL, David; STECKEL, Janice A. **Density functional theory: a practical introduction**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 25, 29, 31 e 32.
- SOFO, Jorge O; CHAUDHARI, Ajay S; BARBER, Greg D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. **Physical Review B**, APS, v. 75, n. 15, p. 153401, 2007. Citado na página 20.
- SOMANI, Prakash R; SOMANI, Savita P; UMENO, Masayoshi. Planer nano-graphenes from camphor by cvd. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 430, n. 1-3, p. 56–59, 2006. Citado na página 19.
- STALEY, Neal E et al. Electric field effect on superconductivity in atomically thin flakes of nbse 2. **Physical Review B**, APS, v. 80, n. 18, p. 184505, 2009. Citado na página 18.
- SUN, Yongfu et al. Pits confined in ultrathin cerium (iv) oxide for studying catalytic centers in carbon monoxide oxidation. **Nature communications**, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 1–8, 2013. Citado na página 19.
- TAI, Guoan et al. Synthesis of atomically thin boron films on copper foils. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 54, n. 51, p. 15473–15477, 2015. Citado na página 19.
- TOPSAKAL, M et al. First-principles approach to monitoring the band gap and magnetic state of a graphene nanoribbon via its vacancies. **Physical Review B**, APS, v. 78, n. 23, p. 235435, 2008. Citado na página 21.
- TROULLIER, Norman; MARTINS, José Luís. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical review B**, APS, v. 43, n. 3, p. 1993, 1991. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 51.

VANDERBILT, David. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical review B**, APS, v. 41, n. 11, p. 7892, 1990. Citado na página 37.

WALLACE, Philip Richard. The band theory of graphite. **Physical review**, APS, v. 71, n. 9, p. 622, 1947. Citado na página 14.

WANG, Hui et al. 3d honeycomb-like structured graphene and its high efficiency as a counter-electrode catalyst for dye-sensitized solar cells. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 52, n. 35, p. 9210–9214, 2013. Citado na página 21.

WANG, Zhiqiang et al. High anisotropy of fully hydrogenated borophene. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 46, p. 31424–31430, 2016. Citado na página 24.

WANG, Zhi-Qiang et al. Review of borophene and its potential applications. **Frontiers of Physics**, Springer, v. 14, n. 3, p. 1–20, 2019. Citado na página 24.

XU, B et al. Density functional theory study of bn-doped graphene superlattice: role of geometrical shape and size. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 108, n. 7, p. 073711, 2010. Citado na página 23.

ZHANG, Kailiang et al. Two dimensional hexagonal boron nitride (2d-hbn): synthesis, properties and applications. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 46, p. 11992–12022, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.

ZHANG, Yu et al. Two-dimensional octagon-structure monolayer of nitrogen group elements and the related nano-structures. **Computational Materials Science**, Elsevier, v. 110, p. 109–114, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 39.

ZHAO, Yan; LYNCH, Benjamin J; TRUHLAR, Donald G. Development and assessment of a new hybrid density functional model for thermochemical kinetics. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 108, n. 14, p. 2715–2719, 2004. Citado na página 33.

ZHENG, Jian et al. High yield exfoliation of two-dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide. **Nature communications**, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 1–7, 2014. Citado na página 18.

ZHI, Chunyi et al. Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 21, n. 28, p. 2889–2893, 2009. Citado na página 18.

ZHOU, Haiqing et al. High thermal conductivity of suspended few-layer hexagonal boron nitride sheets. **Nano Research**, Springer, v. 7, n. 8, p. 1232–1240, 2014. Citado na página 21.