



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

THIAGO DE SOUSA SILVA

**ESTUDO TEÓRICO DE BICAMADAS HÍBRIDAS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JOÃO PESSOA, PB  
FEVEREIRO, 2013

THIAGO DE SOUSA SILVA

## **ESTUDO TEÓRICO DE BICAMADAS HÍBRIDAS**

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

Orientador:

*Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo*

JOÃO PESSOA, PB

FEVEREIRO, 2013

S586e Silva, Thiago de Sousa.  
Estudo teórico de bicamadas híbridas / Thiago de Sousa  
Silva.-- João Pessoa, 2013.  
76f.  
Orientador: Sérgio André Fontes Azevedo  
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN  
1. Física. 2. Primeiros Princípios. 3. Híbridos. 4. Grafeno.  
5. Nitreto de Boro.

UFPB/BC

CDU: 53(043)

THIAGO DE SOUSA SILVA

## ESTUDO TEÓRICO DE BICAMADAS HÍBRIDAS

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

Data de aprovação: \_\_\_ / \_\_\_ / \_\_\_\_

### BANCA EXAMINADORA

---

*Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo*

Departamento de Física - UFPB

---

*Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio Morais*

Departamento de Física - UFPB

---

*Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz*

Departamento de Física - UFMA

*À Tiana de Jesus Araújo Borba*

## Agradecimentos

Inicialmente gostaria de agradecer o Professor Sérgio Azevedo por sua orientação, por ser uma pessoa honesta e trabalhadora, por sua dedicação e, claro, também, por sua amizade.

Agradeço à meu pai Jademilson, por ter sido sempre um exemplo em minha vida, pois eu sempre disse que se um dia eu puder ser metade do homem que ele é, eu estarei satisfeito, e claro, por seu amor também. Minha mãe Elma, por todo seu carinho e amor, seus conselhos e sua força de vontade. Meu irmão Daniel, que eu sei que está sempre do meu lado, pelas brincadeiras e conversas, pelas partidas de futebol e pelo seu amor também.

À minha namorada Tiana, à quem dedico esta dissertação, por todo amor, os momentos que passamos juntos, as lutas e vitórias que já tivemos e ainda teremos pela frente. Obrigado por todo carinho, compreensão e por entender que eu prefiro ficar em casa jogando video game, do que sair por aí.

À toda minha família, sempre muito unida e feliz.

Todos os meus amigos, tanto da universidade quanto fora dela: Saulo, Fagner, Jair, Gabriel, Paulo, Felipe, Amaro, Suenia, Anderson, Jardson, Jilvan, Danilo, Lilika, Márcio, Elias, Júlio, Jurandir, Bruno, Nissi, Aklécio, Rebeca, e se eu esqueci de alguém, por favor me desculpe.

Agradeço, também, à UFPB e o apoio financeiro do Cnpq.

*"Um homem escolhe, um escravo obedece."*

—ANDREW RYAN

## Resumo

No presente trabalho, usamos cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade, como implementado no código SIESTA, para investigar as modificações na estabilidade e nas propriedades eletrônicas de bicamadas híbridas compostas por duas monocamadas de grafeno com um nanodomínio de  $B_3N_3$ , devido à tensão mecânica. Os cálculos foram realizados com duas aproximações diferentes para o funcional de troca e correlação, a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA) e Funcional da Densidade de Van der Waals (*Van der Waals Density Functional*) (VDW-DF). Foram feitas bicamadas com seis tipos de configurações: três configurações para o empilhamento da bicamada com os átomos de uma camada sobre os átomos da segunda camada (como h-BN) e três configurações para o empilhamento da bicamada com um átomo de uma camada sobre o centro de um hexágono da segunda camada (como grafite). As três configurações para os dois tipos de empilhamento são: AA, onde os átomos de B e N ficam sobre os átomos de B e N respectivamente, AB, onde os átomos de B e N ficam sobre átomos de N e B respectivamente e AC, onde os átomos de B e N ficam sobre átomos de C. A investigação da estabilidade estrutural das nanoestruturas foi baseada em cálculos da energia de formação, interação e coesão. Os resultados mostram a estrutura de configuração 2 AA como mais estável, e também condutora. Podemos observar que as duas aproximações usadas nos cálculos apresentam os mesmo resultados para as propriedades eletrônicas de todas as estruturas. Os estudos dos efeitos da tensão mecânica foram realizados somente na estrutura que se mostrou mais estável. A tensão mecânica foi representada pela variação da distância entre as monocamadas. Através destes estudos podemos identificar a distâncias interplanar para a qual a estrutura é mais estável. Esta distância se mostrou diferente para as duas aproximações. A abertura do gap de energia devido à tensão mecânica foi possível nos cálculos utilizando a aproximação GGA, mas o mesmo não aconteceu nos cálculos utilizando a aproximação VDW-DF.

# Abstract

In the present work, we use first principles calculation based on density functional theory, as implemented in the SIESTA code, to investigate the modifications in the electronic properties of hybrid bilayers composed of two monolayers of graphene with a nanodomain of  $B_3N_3$ , due to strain. The calculations were made with two different approximations for the exchange-correlation functional, the Generalized Gradient Approximation (GGA) and Van der Waals Density Functional (VDW-DF).

Six types of configuration for the bilayers were made: three configurations with the stacking of the bilayer with the atoms of one layer on top of the atoms of the second layer (like h-BN) and three configurations with the stacking of the bilayer with the atom of one layer on top of the center of the hexagon of the second layer (like graphite). The three configurations for the two types of stacking are: AA, where the atoms of B and N stay on top atoms of B and N respectively, AB, where atoms of B and N stay on top of atoms of N and B respectively and AC, where atoms of B and N stay on top of atoms of C.

The investigation of the structural stability of the nanostructures was based in the calculations of the formation energy, interaction energy and cohesive energy. The results shows that the structure with configuration 2 AA is more stable, and also conductive.

We can observe that the two approximations used in the calculations show the same results for the electronic properties of all structures.

The studies of the effects of the strain were made only in the structure that has shown itself as more stable. The role of the strain was made through the variation of the distance between the monolayers. Through these studies we can identify the distance between monolayers for which the structure is more stable. This distance has shown itself different for the two approximations. The opening of the energy gap due to strain was possible in the calculations using the GGA approximation, but the same did not happened in the calculations using the VDW-DF approximation.

# Sumário

|  |             |
|--|-------------|
| <b>Agradecimentos</b>  | <b>ii</b>   |
| <b>Resumo</b>  | <b>iv</b>   |
| <b>Abstract</b>  | <b>v</b>    |
| <b>Lista de Figuras</b>  | <b>viii</b> |
| <b>Lista de Tabelas</b>  | <b>xi</b>   |
| <b>INTRODUÇÃO</b>  | <b>1</b>    |
| 0.1 O Átomo de Carbono . . . . .   | 1           |
| 0.2 O Grafeno . . . . .  | 3           |
| 0.3 O Nitreto de Boro . . . . .  | 5           |
| 0.4 O h-BN . . . . .   | 6           |
| 0.5 Nanoestruturas híbridas: BCN análogo . . . . .   | 6           |
| 0.6 Tensão mecânica em nanoestruturas . . . . .  | 10          |
| 0.7 Interações de Van der Waals . . . . .  | 11          |
| <b>1 Metodologia</b>   | <b>13</b>   |
| 1.1 A Equação de Schroedinger para sistemas de muitos corpos . . . . .   | 13          |
| 1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .  | 15          |
| 1.2.1 Teoria de Hartree . . . . .  | 16          |
| 1.2.2 Aproximação de Hartree-Fock . . . . .  | 17          |
| 1.3 Teoria do Funcional da Densidade . . . . .   | 19          |
| 1.3.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .  | 20          |
| 1.3.2 As equações auto-consistentes de Kohn-Sham . . . . .   | 22          |
| 1.3.3 Aproximações na Teoria do Funcional da Densidade e dificuldades para<br>se implementar as interações de Van der Waals. . . . . | 24          |
| 1.3.4 DFT com correções de Van der Waals . . . . .   | 26          |
| 1.4 Teoria do Pseudopotencial . . . . .  | 30          |
| 1.4.1 O SIESTA . . . . .   | 34          |
| 1.4.2 Funções de base do SIESTA . . . . .  | 34          |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>2</b> | <b>Estabilidade, Propriedades Eletrônicas e efeitos da Tensão Mecânica em Bicamadas Híbridas para Aproximações GGA e VDW-DF</b> | <b>36</b> |
| 2.1      | Cálculos usando a aproximação GGA . . . . .   | 36        |
| 2.1.1    | Estruturas Investigadas . . . . .   | 36        |
| 2.1.2    | Estabilidade . . . . .  | 39        |
| 2.1.3    | Propriedades Eletrônicas . . . . .  | 41        |
| 2.1.4    | Efeitos da Tensão Mecânica na Estabilidade e nas Propriedades Eletrônicas . . . . .   | 43        |
| 2.2      | Cálculos usando a aproximação VDW-DF . . . . .  | 48        |
| 2.2.1    | Estruturas Investigadas . . . . .   | 48        |
| 2.2.2    | Estabilidade . . . . .  | 48        |
| 2.2.3    | Propriedades Eletrônicas . . . . .  | 50        |
| 2.2.4    | Efeitos da Tensão Mecânica na Estabilidade e nas Propriedades Eletrônicas . . . . .   | 51        |
| 2.3      | Comparação dos Resultados das Aproximações GGA e VDW-DF . . . . .   | 56        |
| 2.3.1    | Estabilidade . . . . .  | 56        |
| 2.3.2    | Propriedades Eletrônicas . . . . .  | 56        |
| 2.3.3    | Efeitos da Tensão Mecânica na Estabilidade e Propriedades Eletrônicas   | 57        |
|          | <b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>   | <b>59</b> |
|          | <b>Referências Bibliográficas</b>   | <b>62</b> |

## Lista de Figuras

|    |   |   |
|----|---|---|
| 1  | <i>Níveis energéticos do carbono no estado fundamental.</i> . . . . .   | 1 |
| 2  | <i>Representação dos orbitais hibridizados <math>sp^3</math> do carbono e um modelo da estrutura do diamante.</i> . . . . .   | 2 |
| 3  | <i>Representação dos orbitais hibridizados <math>2p_z</math> do carbono e um modelo da estrutura do grafite.</i> . . . . .  | 2 |
| 4  | <i>Modelo para a molécula <math>C_{60}</math> a esquerda e <math>C_{70}</math> a direita.</i> . . . . .   | 3 |
| 5  | <i>(A) Representação da estrutura do grafite. (B) Célula unitária da folha de grafeno (<math>B_1</math>) no espaço real, (<math>B_2</math>) no espaço recíproco. Na primeira zona de Brillouin os pontos <math>\Gamma</math>, <math>M</math> e <math>K</math> são os pontos de alta simetria.</i> . . . . . | 4 |
| 6  | <i>Estrutura de banda da primeira zona de Brillouin do grafeno. O eixo vertical é o momento e o eixo horizontal a energia.</i> . . . . .  | 5 |
| 7  | <i>Quatro estruturas cristalinas do nitreto de boro: (a) h-BN, (b) r-BN, (c) w-BN e (d) c-BN.</i> . . . . .   | 6 |
| 8  | <i>(a) e (b) Imagens HRTEM de uma monocamada de BN. O círculo verde é composto por três átomos de nitrogênio (os pontos mais brilhantes) e três átomos de boro (os pontos mais escuros), [60]. (c) Diferenças estruturais entre o grafite e o BN hexagonal.</i> . . . . .                                   | 7 |
| 9  | <i>Estudos feitos em [46] para vários tipos de nanoburacos, ou vacâncias. Os números em roxo representam o tamanho das ligações da camada de baixo e os verdes da camada de cima.</i> . . . . .   | 8 |
| 10 | <i>Realização experimental recente na qual vemos a formação de nanodomínios de <math>B_xN_y</math> em BCN análogo à grafeno.</i> . . . . .  | 9 |
| 11 | <i>Diferentes nanodomínios de <math>B_xN_y</math> estudados em [9]. (a) e (b) são romboedros, (c) hexagonal e (d) e (e) triângulos.</i> . . . . .   | 9 |

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 12  | (a) Setas vermelhas: direção da força aplicada. (b) Estrutura atômica da bicamada de grafeno em equilíbrio, os círculos brancos são os átomos da camada de cima e os círculos verdes os átomos da camada de baixo e a célula unitária da bicamada de grafeno para quatro átomos de carbono (retângulo cinza) e oito átomos de carbono (retângulo azul). (c) Estrutura atômica de uma bicamada zig-zag assimetricamente tensionada. (d) Estrutura atômica de uma bicamada armchair assimetricamente tensionada. . . . . | 10 |
| 13  | Podemos variar a tensão sobre a bicamada (a) aproximando as monocamadas ou (b) afastando as monocamadas. . . . .   | 11 |
| 14  | As interações de Van der Waals entre as camadas de grafeno as mantêm unidas.   | 12 |
| 1.1 | Coordenadas de um sistema molecular: $i, j = \text{elétrons}$ ; $A, B = \text{núcleos}$ . . . . .  | 14 |
| 1.2 | Ciclo de auto-consistência da DFT. . . . .   | 24 |
| 1.3 | Na LDA, o sistema de muitos corpos é considerado como composto, localmente, de sistemas homogêneos de gás de elétrons, onde em cada pequeno volume a densidade é constante. . . . .  | 25 |
| 1.4 | Dois átomos neutros afastados de modo que não existe sobreposição de suas densidades eletrônicas individuais, então a densidade eletrônica total do sistema é igual a soma das densidades individuais, ou seja, temos uma densidade nula no meio dos dois átomos, o que leva à falha da aproximação local. . . . .   | 26 |
| 1.5 | Dois átomos neutros com a formação de dipolos induzidos, $d$ é grande, mas ainda assim tipicamente $d < 100\text{Å}$ . . . . .   | 27 |
| 1.6 | Cálculos para energia de troca do dímero de criptônio, vemos a energia de interação em função da distância de separação como previsto pela aproximação revPBE de Zhang e Yang [31] e a aproximação PW91 [43], em comparação com a energia de troca exata de Hartree-Fock como calculada em [34]. . . . .   | 28 |
| 1.7 | Comparação do VDW-DF para energia de ligação de folhas h-BN do bulk (linhas sólidas) e adesão entre duas folhas de BN. Em ambas as descrições a aproximação de GGA mostra um resultado não preciso fisicamente para a ligação e separação do sistema. A adesão total é dominada pela contribuição da interação de Van der Waals $E_c^{nl}$ . . . . .   | 29 |
| 1.8 | Energias de interação calculadas entre dois átomos de Ar (curvas pontilhadas) e dois átomos de Kr (curvas sólidas). Os valores para o equilíbrio experimental é mostrado para comparação com o VDW-DF e o GGA aproximado por revPBE.   | 29 |
| 1.9 | Vemos a curva da função de onda dos elétrons de um átomo. Ignoramos a dinâmica dos elétrons próximos ao núcleo e substituímos seu efeito por um potencial efetivo. . . . .   | 31 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1.10 | <i>Em vermelho temos a pseudofunção de onda que queremos construir a partir do pseudopotencial. <math>r_c</math> é o raio de corte a partir do qual a pseudofunção de onda deve ser igual a função de onda original. . . . .</i>   | 31 |
| 2.1  | <i>Estrutura mais estável encontrada em [9], constituída de uma folha de grafeno com um domínio hexagonal de <math>B_3N_3</math>. . . . .</i>  | 37 |
| 2.2  | <i>Representação das diferentes configurações estudadas. Os átomos de B são mostrados em vermelho e os de N em azul. . . . .</i>   | 38 |
| 2.3  | <i>Estrutura de bandas da monocamada híbrida de grafeno com um nanodomínio de <math>B_3N_3</math> usando aproximação GGA e todas as bicamadas construídas a partir dela. A linha pontilhada é o nível de Fermi. . . . .</i>  | 42 |
| 2.4  | <i>Energia de interação em função da distância interplanar com a aproximação GGA. Este gráfico representa a variação da estabilidade com a tensão mecânica. . . . .</i>  | 45 |
| 2.5  | <i>Efeito da tensão mecânica na estrutura de bandas da configuração 2 AA usando aproximação GGA. <math>D_i</math> é a distância interplanar. . . . .</i>   | 46 |
| 2.6  | <i>Comparação entre a configuração 2 AA na sua maior distância calculada e a monocamada que constitui a bicamada. Fica bastante claro a semelhança entre as duas, o que significa que o sistema da bicamada começa a se aproximar de um sistema composto por duas monocamadas que não interagem entre si. . . . .</i>  | 47 |
| 2.7  | <i>Gráfico do gap de energia em função da distância interplanar para a configuração 2 AA. . . . .</i>  | 47 |
| 2.8  | <i>Estrutura de bandas da monocamada híbrida de grafeno com um nanodomínio de <math>B_3N_3</math> usando aproximação VDW-DF e todas as bicamadas construídas a partir dela. A linha pontilhada é o nível de Fermi. . . . .</i>   | 51 |
| 2.9  | <i>Gráfico da energia de interação em função da distância interplanar. Cálculos realizados com a aproximação VDW-DF. . . . .</i>   | 53 |
| 2.10 | <i>Efeito da tensão mecânica na estrutura de bandas da configuração 2 AA usando aproximação VDW-DF. <math>D_i</math> é a distância interplanar. . . . .</i>  | 54 |
| 2.11 | <i>Comparação entre a configuração 2 AA na suas maiores distâncias calculadas e a monocamada que constitui a bicamada. Fica bastante claro a semelhança entre as estruturas de bandas das bicamadas e a da monocamada, o que significa que o sistema da bicamada começa a se aproximar de um sistema composto por duas monocamadas que não interagem entre si. . . . .</i> | 55 |

## Lista de Tabelas

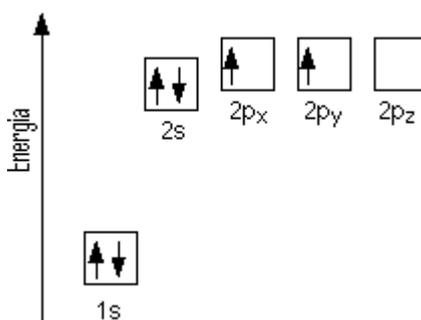
|     |   |    |
|-----|---|----|
| 2.1 | Informações sobre as bicamadas estudadas, a tabela mostra o número de átomos e a distância ( $D_i$ ) antes e depois do processo de relaxamento. . . . .   | 39 |
| 2.2 | Cálculos das energias de coesão, formação e interação para todas as configurações, incluindo a monocamada. Cálculos feitos usando-se a aproximação GGA.   | 41 |
| 2.3 | Cálculos das energias de coesão, formação, interação e distâncias interplanares antes e depois do processo de relaxamento de diferentes distâncias calculadas para a bicamada conf 2 AA. Cálculos realizados com a aproximação GGA . . .  | 44 |
| 2.4 | Informações sobre as bicamadas estudadas, a tabela mostra o número de átomos e a distância interplanar ( $D_i$ ) antes e depois do processo de relaxamento. Cálculos feitos para a aproximação VDW-DF. . . . .  | 48 |
| 2.5 | Cálculos das energias de coesão, formação e interação para todas as configurações, incluindo a monocamada. Cálculos feitos usando-se a aproximação VDW-DF. . . . .  | 49 |
| 2.6 | Cálculo da energia de interação, levando em conta somente interação interplanar. Cálculo feito usando-se a aproximação VDW-DF. . . . .  | 50 |
| 2.7 | Cálculos das energias de coesão, formação, interação (somente interação interplanar) e distâncias interplanares antes e depois do processo de relaxamento de diferentes distâncias calculadas para a bicamada conf 2 AA. Cálculos realizados com a aproximação VDW-DF . . . . . | 52 |

# INTRODUÇÃO

Neste capítulo iremos fazer um estudo dos conceitos fundamentais para o entendimento deste trabalho de dissertação.

## 0.1 O Átomo de Carbono

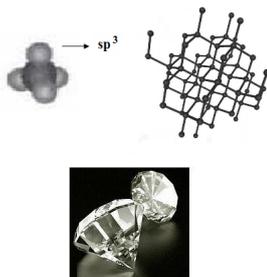
Um elemento de fundamental importância para a vida, o carbono faz parte da composição de todos os tecidos de animais e plantas. O carbono tem a capacidade de formar muitos compostos totalmente diferentes, conhecidos como alótropos do carbono, devido a suas propriedades físicas e químicas. Devido a diferença de energia entre os orbitais s e p ser pequena, acontece a formação de orbitais híbridos. Estas ligações ocorrem com a promoção de elétrons de s para um orbital p vazio. A combinação é chamada hibridização  $sp^n$ , onde n indica o número de orbitais p que foram empregados. A hibridização do carbono e sua ligação com os átomos a sua volta irá determinar qual alótropo o carbono assumirá. Este elemento tão abundante tem número atômico  $Z = 6$  e sua distribuição eletrônica no estado fundamental é  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Uma forma mais simples de observar o átomo de carbono é através da Figura 1.



**Figura 1** Níveis energéticos do carbono no estado fundamental.

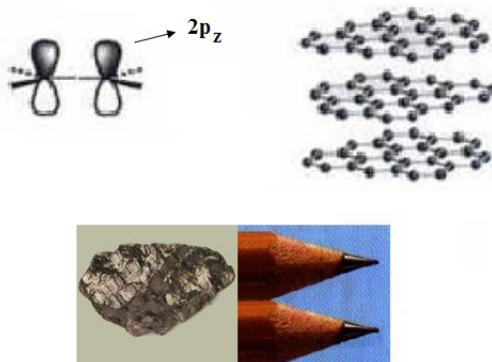
Vemos que dois dos elétrons estão mais próximos do núcleo, na camada de valência, que é a última camada totalmente preenchida, e quatro elétrons mais distantes do núcleo, na camada de condução. O carbono pode apresentar as seguintes hibridizações:  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ .

Uma das formas alotrópicas mais conhecidas do carbono é o diamante, nela as moléculas estão ligadas covalentemente na forma de tetraedros, ou seja, cada átomo de carbono está ligado à outros quatro que se encontram nos vértices de um tetraedro regular. Estas ligações são possíveis devido a hibridização  $sp^3$ , Figura 2. O diamante é um material duro, resistente, tem alta condutividade térmica e é isolante.



**Figura 2** Representação dos orbitais hibridizados  $sp^3$  do carbono e um modelo da estrutura do diamante.

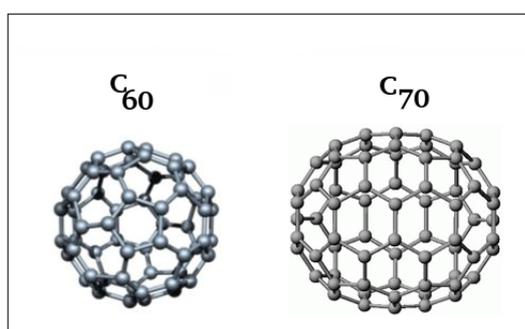
No grafite [2], os átomos de carbono estão arranjados em monocamadas hexagonais denominadas de grafeno. Nesse caso, cada átomo de carbono encontra-se com uma hibridização  $sp^2$ , constituindo três ligações tipo  $\sigma$  no plano e formam ligações tipo  $\pi$  com os orbitais  $2p_z$  com elétrons mais deslocalizados, distribuídos na superfície do grafeno, ou seja, fazendo uma ligação perpendicular com a próxima monocamada de grafeno, Figura 3. O grafite é um bom condutor de calor e eletricidade ao longo das camadas, e tem várias aplicações incluindo contatos elétricos, equipamentos para altas temperaturas e lubrificantes.



**Figura 3** Representação dos orbitais hibridizados  $2p_z$  do carbono e um modelo da estrutura do grafite.

Até a metade da década de 1980, só eram conhecidos dois alótropos do carbono: o diamante

e o grafite. No entanto, em 1985 Harold Kroto, Richard Smalley e Robert Curl anunciaram a descoberta de uma nova forma alotrópica. Essa nova variedade era bem diferente das outras duas, ao invés de cristais com uma infinidade de átomos unidos, como o diamante e o grafite, o novo alótropo é constituído por moléculas com 60 átomos de carbono ( $C_{60}$ ) [61]. Este novo composto foi denominado *buckminsterfulereno*, porém é mais conhecido como fulereno. A molécula de fulereno, Figura 4, parece com uma bola de futebol microscópica formada por 20 faces pentagonais e 12 hexagonais. Seu diâmetro é de aproximadamente 0,7nm e os carbonos apresentam hibridização  $sp^2$ . Desde essa descoberta, outros fulerenos já foram sintetizados, como por exemplo, o  $C_{70}$ . Sua molécula não é tão esférica como a do  $C_{60}$ .



**Figura 4** Modelo para a molécula  $C_{60}$  a esquerda e  $C_{70}$  a direita.

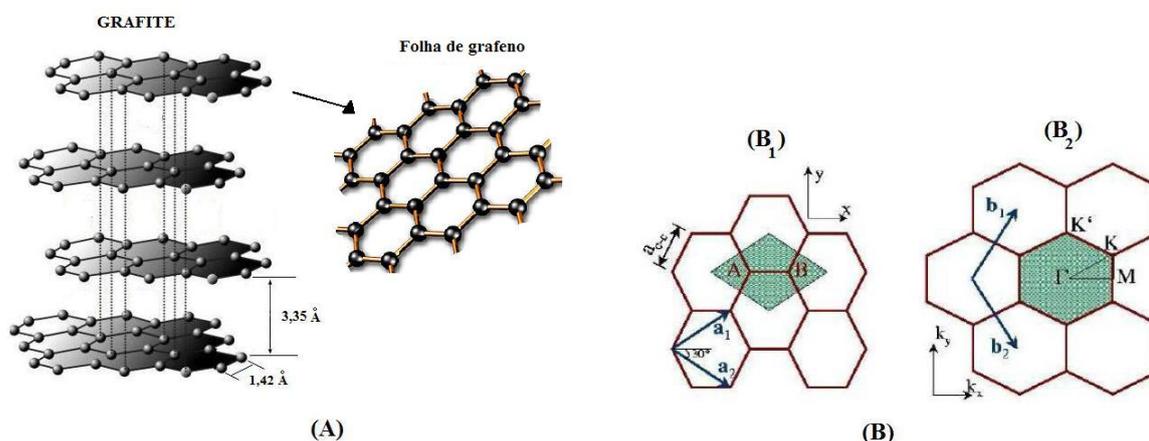
## 0.2 O Grafeno

Andre Geim e Konstantin Novoselov [6] receberam o prêmio Nobel de Física de 2010 por ter conseguido obter o grafeno. O grafeno é um dos compostos mais estudados na física contemporânea, pois apresenta características bastante diferenciadas. Essas características incluem: estabilidade em duas dimensões, ou seja, tem apenas um átomo de carbono de espessura e sua condutividade que obedece uma equação não usual para este tipo de estrutura. Uma grande variedade de aplicações práticas é possível com a exploração das propriedades do grafeno, como a criação de novos materiais e a produção de dispositivos elétricos. Estima-se que os *chips* de grafeno serão muito mais eficientes do que os de silício, viabilizando o desenvolvimento de computadores mais eficazes.

No grafeno cada átomo de carbono faz duas ligações simples e uma ligação dupla com seus três vizinhos, constituindo assim, três ligações tipo  $\sigma$ , no plano, e uma ligação tipo  $\pi$ , perpendicular ao plano. Os planos adjacentes encontram-se deslocados de forma que um átomo do primeiro plano encontra-se no centro do hexágono do segundo plano. A distância mínima entre

dois átomos na folha de grafeno é de 1,42 Å, enquanto a distância entre dois planos adjacentes no grafite é de 3,35 Å e esses planos interagem através das forças de Van der Waals, que são muito fracas, o que explica o fato dessas camadas deslizarem umas sobre as outras quando uma força externa é aplicada, quando escrevemos com um lápis, por exemplo.

A estrutura do grafeno pode ser descrita como uma rede triangular com dois átomos por



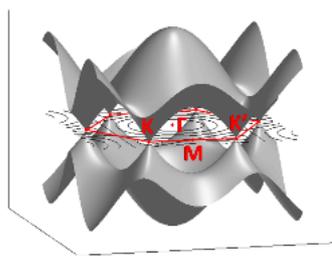
**Figura 5** (A) Representação da estrutura do grafite. (B) Célula unitária da folha de grafeno ( $B_1$ ) no espaço real, ( $B_2$ ) no espaço recíproco. Na primeira zona de Brillouin os pontos  $\Gamma$ , M e K são os pontos de alta simetria.

célula unitária. Estes átomos são denominados A e B na Figura 5 ( $B_1$ ). A Figura 5 ( $B_1$ ) e a Figura 5 ( $B_2$ ) mostra os vetores primitivos do espaço real  $a_1$  e  $a_2$  e os vetores da rede recíproca  $b_1$  e  $b_2$ , bem como as células unitárias das redes real e recíproca (primeira zona de Brillouin) do grafeno respectivamente. Esses vetores são dados por:

$$a_1 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right), a_2 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right) \quad (0.1)$$

$$b_1 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{\sqrt{3}}{3}, 1\right), b_2 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{\sqrt{3}}{3}, -1\right). \quad (0.2)$$

Uma propriedade importante do grafeno é mostrada na Figura 6. Os elétrons do grafeno se comportam como férmions de Dirac *sem massa* devido à forma de cone (Cone de Dirac) de sua estrutura de banda na primeira zona de Brillouin. Ou seja, existe uma relação de dispersão linear para os elétrons, portanto eles se comportam da mesma forma que partículas sem massa relativísticas. Esta propriedade diferenciada acontece no ponto de alta simetria K na altura do nível de Fermi, [4]. Dessa forma, classificamos o grafeno como um semimetal, ou seja, não há gap de energia.



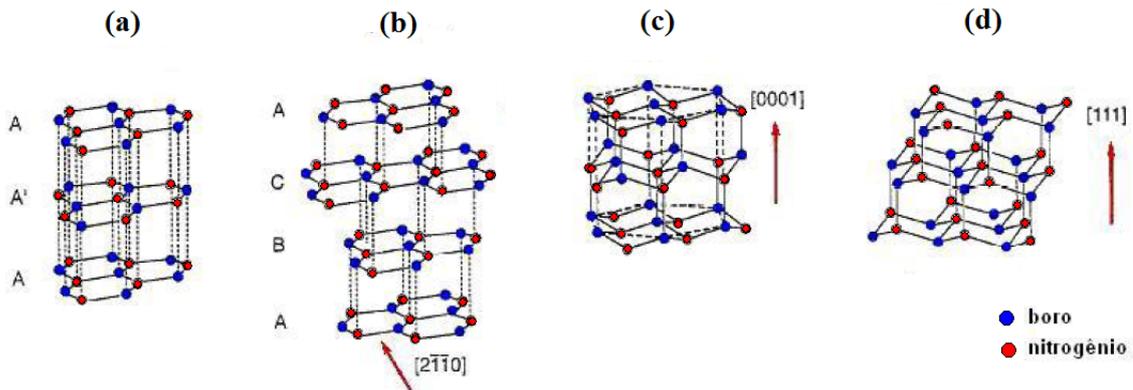
**Figura 6** Estrutura de banda da primeira zona de Brillouin do grafeno. O eixo vertical é o momento e o eixo horizontal a energia.

### 0.3 O Nitreto de Boro

O nitreto de boro é um composto químico constituído por dois elementos: átomos de boro e de nitrogênio, e tem fórmula molecular BN. O BN precisa ser sintetizado, pois não pode ser encontrado na natureza.

Existe grande interesse científico atribuído aos compostos de BN. Este interesse é atribuído ao fato de que o BN possuem estruturas cristalinas, ver Figura 7, muito semelhantes àquelas formadas pelo carbono, como por exemplo: o nitreto de boro romboédrico (r-BN)[48], wurtzita (w-BN)[49], cúbico (c-BN) ou diamante cúbico BN [50]. Um material extremamente duro, embora com uma dureza inferior ao do diamante e mais estável quimicamente, é o nitreto de boro grafitico hexagonal (h-BN)[59]. Também chamado de grafite branco, devido sua estrutura em camadas, similar a do grafite, mas com propriedades inteiramente diferentes que despertaram o interesse da comunidade científica em estudar e sintetizar outros compostos de BN, dentre eles os fulerenos [?] e os nanotubos [52, 51].

O nitreto de boro apresenta características atraentes para uma grande variedade de aplicações, inclusive na área biomédica. A propriedade de absorção na faixa da radiação ultravioleta do BN, converte-o em um importante material para fabricação de protetores solares na indústria de cosméticos [54, 55]. O nitreto de boro, ao ser sintetizado, tem a forma de um pó branco, que pode ser usado para fabricar cerâmicas extremamente duras, com várias aplicações industriais. Além disso nanoestruturas de nitreto de boro são adequadas para o desenvolvimento de novos materiais isolantes, ferramentas de corte, substratos para dispositivos eletrônicos, lubrificantes na indústria automotiva e outras aplicações biomédicas [56, 57].



**Figura 7** Quatro estruturas cristalinas do nitreto de boro: (a) *h*-BN, (b) *r*-BN, (c) *w*-BN e (d) *c*-BN.

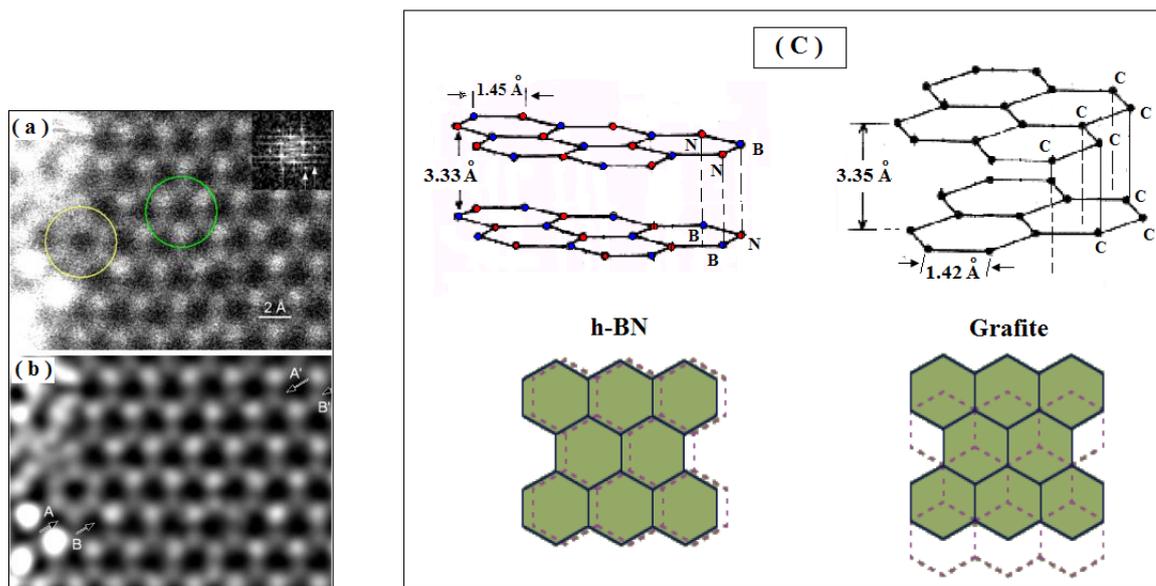
## 0.4 O h-BN

Como já foi dito, o h-BN é uma estrutura de duas dimensões que apresenta uma rede hexagonal semelhante ao grafeno. A estrutura do h-BN é considerada única em relação às propriedades físicas e químicas, como, por exemplo, baixa densidade, alto ponto de fusão, alta condutividade térmica, e resistência à oxidação. O h-BN é um pó fino, macio e branco disposto em camadas altamente deslizantes. Um método eficiente para obter o h-BN consiste de uma reação de  $B_2O_3$  (ácido bórico ou borato de sódio) e ureia em temperaturas superiores a 2000 °C [58]. No h-BN as camadas estão separadas por 3,33 Å, cada boro é conectado a três átomos de nitrogênio e vice-versa, sendo a distância da ligação B-N de 1,44 Å. Entre as camadas, cada boro interage com nitrogênio, por meio das forças de van der Waals.

Recentemente foi mostrado que o h-BN tem um efeito lubrificante que quando combinado com a sua alta estabilidade térmica e resistência a oxidação, resulta em um elemento melhor que o grafite para algumas aplicações. Devido a sua inércia química apresenta baixa toxicidade e boa compatibilidade ambiental em relação a outros materiais cerâmicos [54]. Além disso, o h-BN, por ser um isolante, também é usado como substrato para semicondutores e eletrodos, por exemplo.

## 0.5 Nanoestruturas híbridas: BCN análogo

As propriedades magnéticas e elétricas de materiais de baixa dimensão são principalmente comandadas pelo seu tamanho, forma geométrica e os tipos de portadores de carga e



**Figura 8** (a) e (b) Imagens HRTEM de uma monocamada de BN. O círculo verde é composto por três átomos de nitrogênio (os pontos mais brilhantes) e três átomos de boro (os pontos mais escuros), [60]. (c) Diferenças estruturais entre o grafite e o BN hexagonal.

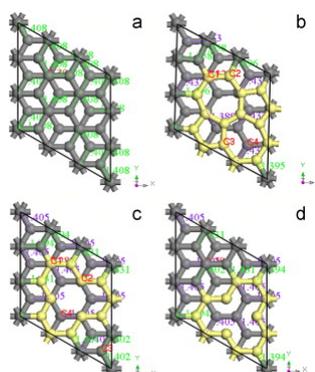
suas concentrações [9]. Os férmions de Dirac *sem massa* presentes do grafeno causam alta mobilidade dos portadores de carga nessa estrutura, enquanto que a mobilidade dos portadores de carga no h-BN é muito baixa.

Foi mostrado que uma das formas de controle das propriedades magnéticas e eletrônicas do grafeno pode ser feita através de um campo elétrico externo, pois este campo pode controlar a mobilidade dos elétrons ou buracos na estrutura [10]. Controle apropriado das propriedades eletrônicas e magnéticas do grafeno tem numerosas aplicações na fabricação de dispositivos eletrônicos avançados, este controle preciso dos tipos e concentrações dos portadores de carga foi alcançado recentemente através de dopagem eletrônica, [13]. Uma outra forma de obter controle sobre essas propriedades é variando a tensão mecânica (ou strain) em uma estrutura, ou seja, submetendo a estrutura à algum tipo de deformação mecânica controlável [25], este método torna possível o controle das propriedades mais importantes do grafeno sem que seja necessário grandes mudanças na sua estrutura. Chegamos a conclusão de que é possível modificar as densidades dos portadores de carga no grafeno substituindo átomos de C por átomos de B e N.

Somente recentemente essas estruturas foram concebidas experimentalmente e são conhecidas como BCN [11]. Os primeiros estudos apresentavam, em sua maioria, compostos que consistiam de grafeno com distribuições irregulares de átomos de B e N, o que resulta num custo maior de energia [22]. Ainda mais recentemente houve a realização experimental de BCN, análogo de grafeno, com distribuições de B e N em domínios segregados, onde uma re-

gião é rica em carbono e outra rica em nanodomínios de  $B_xN_y$ , como podemos ver na Figura 10, [11]. Essas estruturas tem um gap de energia diferente daqueles do grafeno e do h-BN. Este gap é intermediário entre aqueles do h-BN e do grafeno, como se tivéssemos uma combinação dos comportamentos das duas nanoestruturas. Esta propriedade dá margem para numerosas aplicações em nanoengenharia, em especial na fabricação de dispositivos elétricos.

Já houve várias tentativas de se obter uma estrutura de grafeno com um gap de energia controlável através de dopagem [13, 27], neste caso, isto ocorre devido a quebra da simetria do grafeno, e esta distorção resulta na abertura do gap. A presença de nanoburacos na estrutura do grafeno também é um método para a abertura do gap, como podemos ver na Figura 9. Estes nanoburacos formam barreiras de potencial para a movimentação dos portadores de carga, tornando sua movimentação mais difícil através da estrutura, conseqüentemente o tamanho do gap de energia pode ser modulado pela forma e tamanho desses nanoburacos [26, 46].



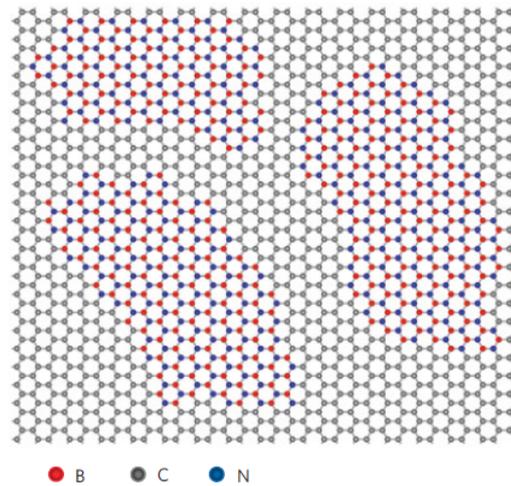
**Figura 9** Estudos feitos em [46] para vários tipos de nanoburacos, ou vacâncias. Os números em roxo representam o tamanho das ligações da camada de baixo e os verdes da camada de cima.

Neste contexto, podemos preencher estes nanoburacos com nanodomínios de materiais que têm a mesma hibridização  $sp^2$ , além de uma rede hexagonal e são isolantes, ou seja, podemos preenchê-los com nanodomínios de h-BN, e assim termos estruturas com um gap que podemos controlar através da forma e tamanho desses nanodomínios e que são mais estáveis termodinamicamente. Esta estrutura foi realizada experimentalmente por Ajayan [11] Figura 10.

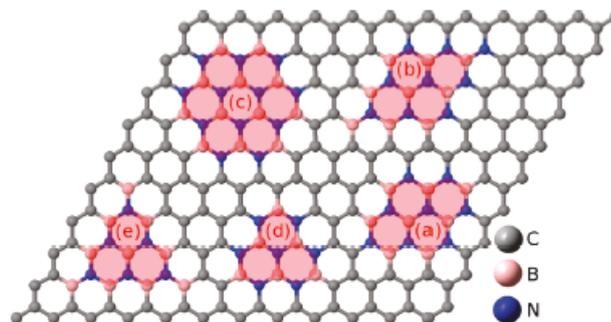
Em [9, 47] foi feita uma análise da estabilidade e propriedades elétricas e magnéticas do grafeno com nanodomínios de  $B_xN_y$  (com  $x$  e  $y$  variando entre valores inteiros), Figura 11, usando cálculos de primeiros princípios com teoria do funcional da densidade (DFT).

Como o boro é um ácido de Lewis, ele tem uma forte afinidade com o nitrogênio, resultando em ligações B-N fortes. As ligações covalentes C-C no carbono são, também, fortes, de modo que as energias das ligações C-C e B-N, são comparativamente maiores do que as liga-

ções C-N e C-B, conseqüentemente teremos uma maximização do número de ligações C-C e B-N, criando assim a segregação em dois nanodomínios, um rico em C e outro em B e N, para ganhar estabilidade termodinâmica.



**Figura 10** Realização experimental recente na qual vemos a formação de nanodomínios de  $B_xN_y$  em BCN análogo à grafeno.



**Figura 11** Diferentes nanodomínios de  $B_xN_y$  estudados em [9]. (a) e (b) são romboedros, (c) hexagonal e (d) e (e) triângulos.

Todas essas estruturas apresentam uma estabilidade intermediária entre a do grafeno e a do h-BN.

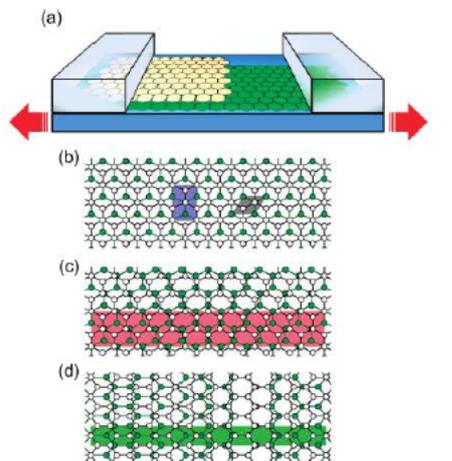
No nosso trabalho utilizaremos a estrutura mais estável encontrada em [9] para construir bicamadas em diferentes configurações que serão mostradas mais adiante, a partir das quais será feito a variação da tensão mecânica na mais estável. Estudaremos mais sobre tensão mecânica

em nanoestruturas na próxima seção.

## 0.6 Tensão mecânica em nanoestruturas

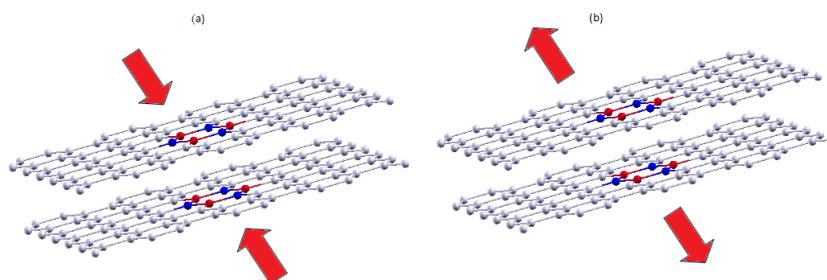
Materiais que podem mudar seu gap de energia devido a deformações mecânicas são de grande interesse na fabricação de dispositivos eletromecânicos. Existem muitos estudos em relação ao controle do gap de energia no grafeno, no h-BN e no BCN análogo à grafeno que envolvem dopagem e campos elétricos externos [13, 27, 26, 46, 22], mas poucos estudos sobre uma forma de controle do gap de energia através de modificações mecânicas.

A deformação local na rede de um cristal devido a uma tensão mecânica pode resultar na mudança do potencial efetivo sobre os seus elétrons livres, o que leva a uma variação no gap de energia [28]. Em [17], por exemplo, é feito um estudo do controle do gap de energia através de tensão, neste caso a força é aplicada horizontalmente as estruturas, como mostra a Figura 12.



**Figura 12** (a) Setas vermelhas: direção da força aplicada. (b) Estrutura atômica da bicamada de grafeno em equilíbrio, os círculos brancos são os átomos da camada de cima e os círculos verdes os átomos da camada de baixo e a célula unitária da bicamada de grafeno para quatro átomos de carbono (retângulo cinza) e oito átomos de carbono (retângulo azul). (c) Estrutura atômica de uma bicamada zigzag assimetricamente tensionada. (d) Estrutura atômica de uma bicamada armchair assimetricamente tensionada.

No nosso caso, no entanto, iremos simular a tensão variando a distância entre as bicamadas [25], de forma que teremos uma tensão perpendicular as ligações C-C e B-N, como vemos na Figura 13.



**Figura 13** Podemos variar a tensão sobre a bicamada (a) aproximando as monocamadas ou (b) afastando as monocamadas.

Desta forma estaremos estudando a tensão mecânica sobre uma bicamada formada por monocamadas de nanohíbridos, cada monocamada consiste de uma camada de grafeno com um nanodomínio de  $B_3N_3$  na forma de um hexágono.

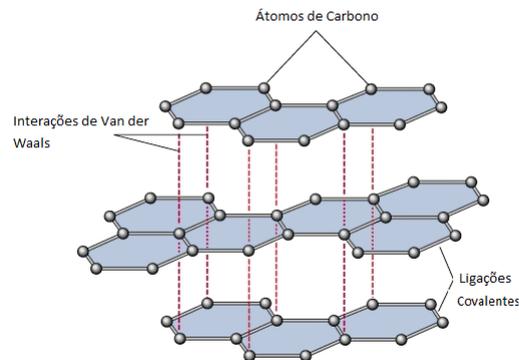
## 0.7 Interações de Van der Waals

Será de grande importância o entendimento das interações de Van der Waals para este trabalho. Pois estaremos estudando a tensão mecânica em bicamadas nanohíbridas para aproximações que implementam as interações de Van der Waals, assim como para aproximações sem essas interações.

Quaisquer duas moléculas sentem interações de Van der Waals, inclusive superfícies macroscópicas. O processo físico que leva as interações de Van der Waals é claro, mas muitas vezes é difícil obter os parâmetros necessários que nos permita calcular as suas interações. Historicamente, essas interações foram descritas inicialmente para explicar o comportamento não ideal de gases nobres, pois a pressão e o volume eram sempre um pouco mais baixos do que se esperava de um gás ideal. Tal comportamento indica que alguma interação está aproximando esses átomos, entretanto esses gases não têm ligações covalentes e as interações coulombianas são anuladas, pois são neutros. O que acontece, na realidade, são interações entre dipolos induzidos. São essas interações que mantêm as folhas do grafeno unidas no grafite, como podemos ver na Figura 14, [30]. Por isso a importância desse estudo, já que essas interações são de grande importância quando tratamos de sistemas com várias camadas.

Em suma, estudaremos neste trabalho a estabilidade e propriedades elétricas de bicamadas formadas por duas monocamadas de grafeno que apresentam um nanodomínio de  $B_3N_3$  na forma de um hexágono, esta monocamada é a mais estável em [9], seis configurações diferentes foram estudadas. Escolhemos a que se apresentou mais estável para fazer o estudo da variação

da tensão mecânica sobre tal estrutura, a tensão mecânica é simulada variando-se a distância entre as monocamadas. Todos esses cálculos foram feitos duas vezes, uma usando o código SIESTA e a segunda usando o código SIESTA-TRUNK-408 que implementa as interações de Van der Waals em sua rotina.



**Figura 14** *As interações de Van der Waals entre as camadas de grafeno as mantêm unidas.*

Entraremos em mais detalhes sobre essas interações e sobre sua implementação na teoria do funcional da densidade no capítulo 1 deste trabalho.

# Metodologia

Devido ao tamanho e complexidade das estruturas estudadas aqui, usamos modelagem computacional para realizar os cálculos. De outra forma seria praticamente impossível realizá-los. Empregamos aqui, então, o método *ab initio* ou método de primeiros princípios. O desenvolvimento desse método apoia-se na Aproximação de Born-Oppenheimer, na Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory) e na Aproximação do Pseudopotencial. Discutiremos, além disso, neste capítulo, a dificuldade de se descrever as interações de Van der Waals dentro da teoria do funcional da densidade e como contornamos esse problema.

## 1.1 A Equação de Schroedinger para sistemas de muitos corpos

Graças a mecânica quântica podemos desenvolver modelos capazes de tratar problemas de escala atômica ou nuclear e, desta forma, explicar propriedades químicas e físicas da matéria. No entanto, dificuldades na aplicação prática dos conceitos desenvolvidos apareceram rapidamente, uma vez que a solução exata das equações se mostrou extremamente complicada ou mesmo impossível até para sistemas relativamente simples, como átomos isolados, por exemplo.

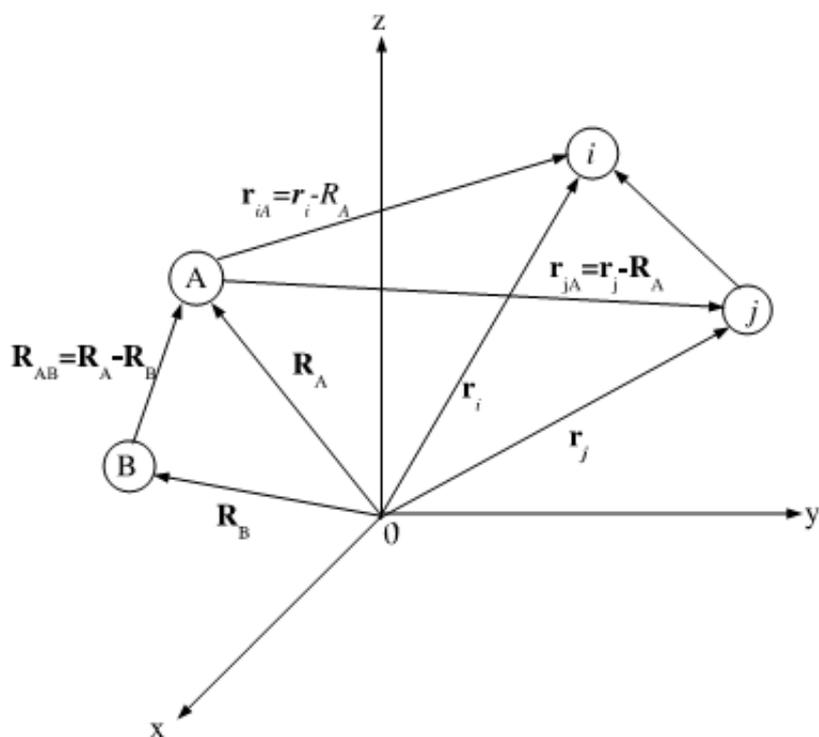
A descrição quântica de muitos corpos é feita através da equação de Shoroedinger. Esta equação na sua forma independente do tempo é escrita como:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (1.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o hamiltoniano total não relativístico,  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  é a função de onda do sistema,  $\vec{r}$  e  $\vec{R}$  são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. A aparente simplicidade dessa equação desaparece a partir do momento em que procura-se aplicá-la a um sistema que envolve muitos corpos.

Para um sistema molecular arbitrário, Figura 1.1, constituído por  $m$  núcleos e  $N$  elétrons (representados por letras maiúsculas e minúsculas, respectivamente), temos uma descrição completa não relativística dada por:

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{eN} + V_{ee}, \quad (1.2)$$



**Figura 1.1** Coordenadas de um sistema molecular:  $i, j$ =elétrons;  $A, B$ =núcleos

de tal forma que,

$$T_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^m \frac{\nabla_A^2}{M_A}, \quad (1.3)$$

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (1.4)$$

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^m \sum_{B=1}^m \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (1.5)$$

$$V_{eN} = - \sum_{A=1}^m \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{R_{iA}}, \quad (1.6)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (1.7)$$

onde  $T_N$  é o operador de energia cinética dos núcleos,  $T_e$  é o operador energia cinética dos elétrons,  $V_{eN}$ ,  $V_{ee}$  e  $V_{NN}$  são os operadores de energia potencial de atração núcleo-elétron, repulsão

elétron-elétron e repulsão núcleo-núcleo, respectivamente.  $Z_A$  é a carga nuclear do núcleo A,  $\vec{R}_{iA}$  é a distância entre o elétron  $i$  e núcleo A,  $\vec{R}_{AB}$  a distância entre o núcleo A e o núcleo B e  $\vec{r}_{ij}$  é a distancia entre os elétrons  $i$  e  $j$ .

Para uma parte significativa dos problemas, normalmente estudados em mecânica quântica, uma primeira simplificação consiste em assumir que a equação de Schroedinger pode ser separada em uma parte eletrônica (correspondente às informações dos elétrons) e outra nuclear (correspondente às informações dos núcleos). Esta simplificação é conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer.

## 1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer [63] é uma suposição fundamental que é usada na simplificação da resolução da equação de Schroedinger quando tentamos resolver um sistema que envolve muitos corpos. Baseando-se no princípio de que os elétrons movem-se muito mais rapidamente do que os núcleos, tal aproximação é responsável pela separação dos movimentos dos elétrons e dos núcleos, de maneira que os núcleos podem ser considerados fixos. Este princípio, surge do fato de que a massa dos núcleos é muito maior que a dos elétrons ( $m_{núcleo} \approx 10^4 m_{elétron}$ ). Desta forma, os elétrons reagem instantaneamente à mudança das posições nucleares. Portanto, para sólidos, moléculas, átomos ou um material qualquer, uma boa aproximação é considerar os elétrons se movimentando em um campo de núcleos fixos, fazendo as funções de onda eletrônica dependerem apenas parametricamente das coordenada nucleares.

Com essa aproximação, o primeiro termo da direita da equação 1.2, a energia cinética dos núcleos, pode ser desprezada, e o último termo, a energia de repulsão entre os núcleos, pode ser considerado constante. Como qualquer constante adicionada a um operador não tem nenhum efeito nas suas autofunções, apenas nos autovalores, alterando-os pela soma da constante. Os termos restantes na equação 1.2, quando somados, formam a chamada hamiltoniana eletrônica, descrevendo o movimento dos  $N$  elétrons em um campo de  $m$  cargas pontuais fixas, dada por:

$$H_{elec} = T_e + V_{Ne} + V_{ee}. \quad (1.8)$$

Então podemos escrever:

$$H_{elec}\Psi_{ele}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) = E_{ele}\Psi_{ele}(\vec{r}_i, \vec{R}_A). \quad (1.9)$$

Vemos que para cada arranjo dos núcleos, temos diferentes  $\Psi_{ele}(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$ , e a energia total do sistema fica:

$$E = E_{ele} + V_{NN} \quad (1.10)$$

Esta é justamente a soma da energia eletrônica com a constante adicionada no operador Hamiltoniano. Ignorar o movimento dos núcleos diante do movimento dos elétrons, tornou o sistema mais simples em relação ao original, porém ainda difícil de ser tratado, permanecendo sem solução exata, sendo necessário fazer outras aproximações.

### 1.2.1 Teoria de Hartree

Utilizamos este método, proposto por D. R. Hartree em 1928 [64], na tentativa de solucionar o problema da interação intereletrônica. Neste caso os elétrons são considerados como partículas independentes que movem-se em um potencial central efetivo, que inclui a atração nuclear e o efeito médio da repulsão dos outros elétrons. Com isso, a função de onda  $\psi$  para o sistema de  $N$  elétrons transforma-se em um conjunto de  $N$  funções de onda  $\phi_i$  de um elétron.

Então, supondo que o hamiltoniano total do sistema de  $N$  elétrons seja escrito de forma desacoplada, ou seja, como o somatório de vários hamiltonianos  $h_i$  que descrevem, cada um, a energia de um único elétron, temos

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \quad (1.11)$$

Onde estamos nos concentrando somente no problema eletrônico, omitindo os índices subscritos *ele*. Uma solução simples para a função de onda total  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$ , dos elétrons, é o produto simples de funções de onda de átomos hidrogenoides. Assim a equação de Schroedinger para partículas não interagentes pode ser escrita como

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\phi_3(\vec{r}_3)\dots\phi_N(\vec{r}_N). \quad (1.12)$$

A função de onda escrita nessa forma é chamada de produto de Hartree, e cada função de onda  $\phi_i$  de um elétron que depende apenas das coordenadas espaciais, conhecida como orbital molecular (OM) ou orbital espacial, deve satisfazer a condição de normalização

$$\int d\vec{r}_i |\phi_i|^2 = 1, \quad (1.13)$$

e obedecer a equação de Hartree

$$h_i\phi_i(\vec{r}_i) = \left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^m \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} + U(\vec{r}_i) \right) \phi_i(\vec{r}_i) = E_i\phi_i(\vec{r}_i). \quad (1.14)$$

Tal equação de autovalores da energia descreve o elétron "i" localizado em  $\vec{r}_i$ , deslocando-se num potencial Coulombiano atrativo, devido aos núcleos de cargas  $Z_A$ , e uma contribuição repulsiva devida à densidade de carga de todos os outros elétrons. Considerando essa hipótese, Hartree

substituiu a interação dos elétrons  $i$  com os demais por um potencial central médio dado por

$$U(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int \frac{d\vec{r}_j |\phi_j|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (1.15)$$

Chamado de potencial de Hartree, que indica que cada elétron interage com a distribuição eletrônica  $|\phi_j|^2$  de cada um dos demais elétrons. Consequentemente a energia eletrônica total seria a soma de todas as energias  $E_i$ , correspondendo ao autovalor do Hamiltoniano da equação 1.14. Para construirmos essa teoria fizemos a suposição de que os elétrons fossem partículas distinguíveis, uma vez que atribuímos um estado específico a cada um deles e construímos a função de onda para tal sistema como um produto desses estados. Mas sabemos que os elétrons são partículas indistinguíveis que obedecem ao princípio de Exclusão de Pauli, e além disso a Teoria de Hartree também falha ao considerar somente as coordenadas espaciais dos elétrons, desprezando as coordenadas de spin. Nesse sentido, essa teoria foi aperfeiçoada por V. Fock que, no intuito de melhorar alguns aspectos falhos da Teoria de Hartree, modificou o método, permitindo a inclusão da antissimetria através do determinante de Slater. Com a introdução do Princípio Variacional e da antissimetria, o método de Hartree passou a ser conhecido como Aproximação de Hartree-Fock.

### 1.2.2 Aproximação de Hartree-Fock

Em 1930, V. Fock mostrou como o método do campo auto-consistente poderia ser modificado de modo que todos os elétrons pudessem ser permutados entre todos os orbitais e, assim, satisfazer o princípio de exclusão de Pauli. Este princípio, baseado em observações, foi proposto em 1925 por W. Pauli [63], e segundo ele, nenhum elétron num átomo pode ter os mesmos valores para os quatro números quânticos  $n$  (Número Quântico Principal),  $l$  (Número Quântico Momento Angular Orbital),  $m$  (Número Quântico Orbital Magnético) e  $m_s$  (Número Quântico Magnético de Spin do Elétron). Em outras palavras, se dois elétrons estiverem ocupando o mesmo orbital, eles devem ter os mesmos valores de  $n$ ,  $l$  e  $m$ , mas os seus números quânticos de spin deverão ser diferentes. Esses dois elétrons que ocupam o mesmo orbital, porém com valores de  $m_s$  com sinais opostos, são chamados elétrons emparelhados.

Suas coordenadas de spin podem assumir duas formas: *spin up* ou *spin down*. Dessa forma, a função de onda completa que descreve o sistema deve ser função das coordenadas espaciais ( $\vec{r}$ ) e de spin ( $\xi$ ):

$$\phi = \phi(\vec{r}, \xi). \quad (1.16)$$

Essas funções de onda que descrevem ambas coordenadas do elétron são denominadas de spin-orbitais. Chamaremos de  $\vec{x}$  as coordenadas espaciais e de spin, ficando com  $\phi(\vec{x})$  para indicar a

função de onda spin-orbital.

Um fato importante é o da simetria ou antissimetria com respeito à troca de duas partículas. Dessa lei sabemos que partículas idênticas de spin semi-inteiro, ou seja, férmions, são descritas por funções de onda antissimétricas, e assim, para um sistema de N férmions idênticos, a função de onda deve ser antissimétrica com respeito à troca das coordenadas em  $\phi(\vec{x})$  de quaisquer dois elétrons,

$$\phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N). \quad (1.17)$$

O produto de Hartree não satisfaz o princípio de Pauli, mas podemos obter funções de onda antissimetrizadas através de uma combinação linear de soluções para N partículas, esta combinação é o determinante de Slater:

$$\phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_1(\vec{x}_2) & \dots & \phi_1(\vec{x}_N) \\ \phi_2(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_2(\vec{x}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_N(\vec{x}_1) & \phi_N(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}$$

O termo  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  é apenas um fator de normalização. Observemos que a troca de duas partículas significa a troca de duas colunas no determinante e isto ocasiona uma troca de sinal, levando as funções de onda antissimétricas. O determinante de Slater nos dá uma versão limitada do Princípio de Exclusão de Pauli, pois se dois spin-orbitais forem idênticos, a função de onda desaparece, não podendo representar elétrons. Podemos observar ainda que se dois elétrons, por exemplo, são descritos por uma mesma função orbital, então eles devem ser escritos por funções de spin diferentes. A utilização de determinantes de Slater no método de Hartree foi a correção sugerida por V. Fock.

Para obtenção das equações de Hartree-Fock, usa-se o Princípio Variacional. Usamos o determinante de Slater como função tentativa substituindo-o na equação, além de usarmos a condição de ortonormalidade dos spin-orbitais  $\langle \phi_i(\vec{x}) | \phi_j(\vec{x}) \rangle = \delta_{ij}$ . Deste modo obtemos as equações de Hartree-Fock:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^m \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} \right) \phi_i(\vec{x}) + U(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{x}) - \left( \sum_j \int \frac{\phi_j^*(\vec{x}_j) \phi_i(\vec{x}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \right) \phi_i(\vec{x}) = E_i \phi_i(\vec{x}) \quad (1.18)$$

O primeiro termo, entre parênteses, representa a energia cinética e a interação com os núcleos do i-ésimo elétron. Como já vimos, o potencial que aparece no segundo termo representa a energia potencial média devido aos outros N-1 elétrons. O último termo, entre parênteses, representa os efeitos de intertroca entre o spin-orbital i com os demais N-1 orbitais e emerge da antissimetria da função de onda dos elétrons. Para este termo deve ser feita outra aproximação, da qual falaremos mais tarde. A soma dos potenciais dos segundo e terceiro termos é

denominada potencial efetivo de Hartree-Fock. Podemos escrever as equações de Hartree-Fock na forma abaixo:

$$H_i^{efe} \phi_i(\vec{x}) = E_i \phi_i(\vec{x}), \quad (1.19)$$

com

$$H_i^{efe} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^m \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} + \sum_{j \neq i} \int \frac{d\vec{r}_j |\phi_j|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_j \int \frac{\phi_j^*(\vec{x}_j) \phi_i(\vec{x}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j. \quad (1.20)$$

Vimos que o Método de Hartree-Fock está baseado na determinação da função de onda que depende de  $3N$  variáveis (três variáveis espaciais para cada elétron) e ainda a variável de spin. Isso demanda um esforço computacional muito grande e além disso, uma parte da correlação eletrônica é desconsiderada dentro desse método. Nesse sentido, outros métodos mais eficientes passaram a ser desenvolvidos, dentre eles, a Teoria do Funcional da Densidade.

### 1.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade é um método auto-consistente para cálculos de problemas do estado fundamental envolvendo muitos corpos. Este método surgiu como uma alternativa aos tradicionais métodos padrões (baseados nas equações de Hartree-Fock-Roothaan), tendo grande vantagem sobre esses devido ao ganho em velocidade computacional e espaço em memória. Com isso, o DFT tornou-se um método bem sucedido e bastante utilizado atualmente [64, 65].

O principal objetivo do DFT é substituir a função de onda, usada para descrever os elétrons em métodos como Hartree-Fock, pela densidade eletrônica que descreve a distribuição de carga em uma molécula. A vantagem é que a densidade eletrônica é função de somente três variáveis, enquanto que a função de onda depende de  $3N$  variáveis. Podemos então afirmar que a densidade eletrônica é a entidade principal do DFT, onde todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental do sistema podem ser consideradas como funcional único da densidade eletrônica. A teoria foi consolidada com os trabalhos de Hohenberg e Kohn em 1964 [65] e de Kohn e Sham em 1965 [66] e nela a energia total  $E$  do sistema passa a ser escrita como um funcional da densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ , dessa forma,  $E[n(\vec{r})]$ . Nesses trabalhos, os autores provaram dois teoremas que são essenciais para a DFT e também mostraram as equações de Kohn-Sham.

### 1.3.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn afirma que: A densidade de carga  $n(\vec{r})$  do estado fundamental (a menos de uma constante) de um sistema de elétrons interagentes em um dado potencial externo  $v(\vec{r})$ , determina esse potencial univocamente, ou seja,

$$v(\vec{r}) = v[n](\vec{r}) \quad (1.21)$$

Provamos este teorema por absurdo. Seja  $n(\vec{r})$  a densidade do estado fundamental, não degenerado, de um certo sistema de  $N$  elétrons sujeitos a um potencial externo  $v_1(\vec{r})$ , caracterizado pela função de onda  $\Phi_1$  e pelo hamiltoniano  $\hat{H}_1$  com uma energia  $E_1$ . Nesse caso  $H = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ , onde  $\hat{T}$  é a energia cinética,  $\hat{U}$  é a energia da interação elétron-elétron e  $\hat{V}$  é a energia potencial. Assim,

$$E_1 = \langle \Phi_1 | \hat{H}_1 | \Phi_1 \rangle. \quad (1.22)$$

onde

$$\langle \Phi_1 | \hat{H}_1 | \Phi_1 \rangle = \langle \Phi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_1 \rangle + \langle \Phi_1 | v_{ext1} | \Phi_1 \rangle \quad (1.23)$$

e

$$v_{ext1} = \sum_{i=1}^N v_1(\vec{r}_i). \quad (1.24)$$

Podemos escrever a densidade eletrônica como:

$$n(\vec{r}) = \langle \Phi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Phi \rangle, \quad (1.25)$$

e então

$$\langle \Phi_1 | v_{ext1} | \Phi_1 \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \Phi_1(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) v_1(\vec{r}_i) \Phi_1^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N), \quad (1.26)$$

$$\langle \Phi_1 | v_{ext1} | \Phi_1 \rangle = \int n(\vec{r}) v_1(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.27)$$

Logo,

$$E_1 = \langle \Phi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_1 \rangle + \int n(\vec{r}) v_1(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.28)$$

Agora vamos supor que existe um segundo potencial externo  $v_2(\vec{r})$  diferente de  $v_1(\vec{r}) + cte$  que dá origem ao Hamiltoniano  $\hat{H}_2$  e função de onda  $\Phi_2$  que leve à mesma densidade  $n(\vec{r})$ , ou seja

$$E_2 = \langle \Phi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_2 \rangle + \int n(\vec{r}) v_2(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.29)$$

Considerando estados não degenerados, pelo Princípio Variacional temos

$$\begin{aligned} E_1 < \langle \Phi_2 | \hat{H}_1 | \Phi_2 \rangle &= \int n(\vec{r}) v_1(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Phi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int (v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r}, \end{aligned} \quad (1.30)$$

e, de maneira análoga

$$\begin{aligned} E_2 < \langle \Phi_1 | \hat{H}_2 | \Phi_1 \rangle &= \int n(\vec{r}) v_2(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Phi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_1 \rangle \\ &= E_1 + \int (v_2(\vec{r}) - v_1(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Somando-se as equações 1.30 e 1.31 chegamos em

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1. \quad (1.32)$$

Vemos então que não deve existir um segundo potencial diferente de  $v_1(\vec{r}) + cte$  que resulte na mesma densidade  $n(\vec{r})$ . Se duas funções de onda dão origem a uma mesma densidade eletrônica, elas são obrigatoriamente iguais ( $\Phi_1 = \Phi_2$ ) e, dada tal densidade eletrônica, o Hamiltoniano fica unicamente determinado e com isso, todas as propriedades do sistema. Ou seja, a densidade  $n(\vec{r})$  do estado deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado em questão. Podemos deduzir que um observável físico designado pelo operador  $\hat{O}$  é determinado por  $O = \langle \Phi | \hat{O} | \Phi \rangle = O[n(\vec{r})]$ , sendo portanto um funcional único da densidade eletrônica.

A energia eletrônica total pode ser separada em termos de suas componentes na forma abaixo:

$$E[n] = F_{HK}[n] + \int n(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (1.33)$$

onde  $F_{HK}[n] = T[n] + V_{ee}[n]$  é denominado funcional de Hohenberg-Kohn e é um funcional universal, ou seja, é o mesmo para qualquer sistema coulombiano de  $N$  elétrons.  $T[n]$  é a energia cinética e  $V_{ee}[n]$  é a energia potencial de interação dos elétrons.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn afirma que a energia  $E_0[n]$  do estado fundamental é mínima para a densidade  $n(\vec{r})$  exata.

Esse teorema assegura que o valor mínimo de  $E[n]$  é obtido se, e somente se, a densidade tentativa é a verdadeira densidade  $n_0(\vec{r})$  do estado fundamental, ou seja,  $E[n] \geq E_0[n]$ . Para o estado fundamental do sistema, a energia é dada por

$$E[n_0] = F_{HK}[n_0] + \langle \Phi_0 | v_{ext} | \Phi_0 \rangle. \quad (1.34)$$

Como  $n_0(\vec{r})$  determina  $\Phi_0$  e  $n(\vec{r})$  determina  $\Phi$ , e tais densidades eletrônicas correspondem a determinados potenciais externos, podemos aplicar o teorema variacional da seguinte forma:

$$E[\Phi_0] < E[\Phi] \quad (1.35)$$

$$\langle \Phi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | v_{ext} | \Phi_0 \rangle < \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi \rangle + \langle \Phi | v_{ext} | \Phi \rangle \quad (1.36)$$

$$F_{HK}[n_0] + \langle \Phi_0 | v_{ext} | \Phi_0 \rangle < F_{HK}[n] + \langle \Phi | v_{ext} | \Phi \rangle \quad (1.37)$$

$$E[n_0] < E[n] \quad (1.38)$$

Dessa maneira, a energia total é um funcional único da densidade eletrônica. Resta então sabermos escrever os operadores como função da densidade e para tal, estudaremos agora as equações de Kohn-Sham.

### 1.3.2 As equações auto-consistentes de Kohn-Sham

A ideia básica de como os teoremas de Hohenberg e Kohn são aplicados é que cada elétron se move em algum potencial efetivo médio  $V_{eff}$  o qual é gerado pelos outros elétrons e os núcleos. Este potencial deve ser encontrado autoconsistentemente já que a função de onda para cada elétron é incluída no potencial efetivo de todos os elétrons, como vimos na aproximação de Hartree-Fock. É preciso ter em mente que, os elétrons reais são substituídos por elétrons efetivos, com a mesma densidade total, movendo-se como partículas independentes num potencial efetivo. A equação de Schrodinger que determina as autofunções dos elétrons efetivos é de forma geral, dada por:

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (1.39)$$

onde  $\psi_i(\vec{r})$  dá a densidade de carga exata

$$n(\vec{r}) = \sum_i n_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (1.40)$$

com o número de ocupação ( $n_i = 0$  ou  $n_i = 1$ ) do orbital do  $i$ -ésimo estado.

Na teoria do funcional, escrevemos a energia cinética em duas partes,

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n]. \quad (1.41)$$

Onde  $T_s[n]$  é a soma das energias cinética de todos os elétrons efetivos não interagentes em um potencial efetivo, e  $T_c[n]$  é a parte de correlação. A energia potencial é dividida em três partes: a primeira o potencial de Hartree ou potencial coulombiano, a segunda seria um termo de troca e a última um termo de correlação eletrônica, dado por

$$U[n] = U_H[n] + U_x[n] + U_c[n]. \quad (1.42)$$

Assim, a energia total pode ser escrita como

$$E[n] = T_s[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n], \quad (1.43)$$

onde

$$E_{xc}[n] = T_C[n] + U_c[n] + U_x[n] \quad (1.44)$$

e

$$V[n] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d^3r. \quad (1.45)$$

Toda a informação sobre correções de troca e correlação eletrônica é colocada em um único termo ( $E_{xc}$ ) conhecido como energia de troca e correlação. A energia total pode então ser escrita mais explicitamente como

$$E[n] = T_s[n] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int n(r)v(r)d^3r + E_{xc}[n], \quad (1.46)$$

onde

$$T = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.47)$$

Dada a expressão 1.46 para a energia, precisamos minimizá-la em relação a  $n(r)$ . Como  $T_s$  é escrita em termos das funções orbitais, não é possível minimizar  $T_s$  diretamente em relação a  $n(r)$ . Foi o esquema sugerido por Kohn e Sham que resolveu esse impasse resolvendo a minimização indiretamente. Conseqüentemente a minimização de 1.43 pode ser escrita como,

$$0 = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}). \quad (1.48)$$

Considerando agora um sistema de partículas não interagentes se movendo num potencial  $v_{eff}(r)$  a condição de minimização será

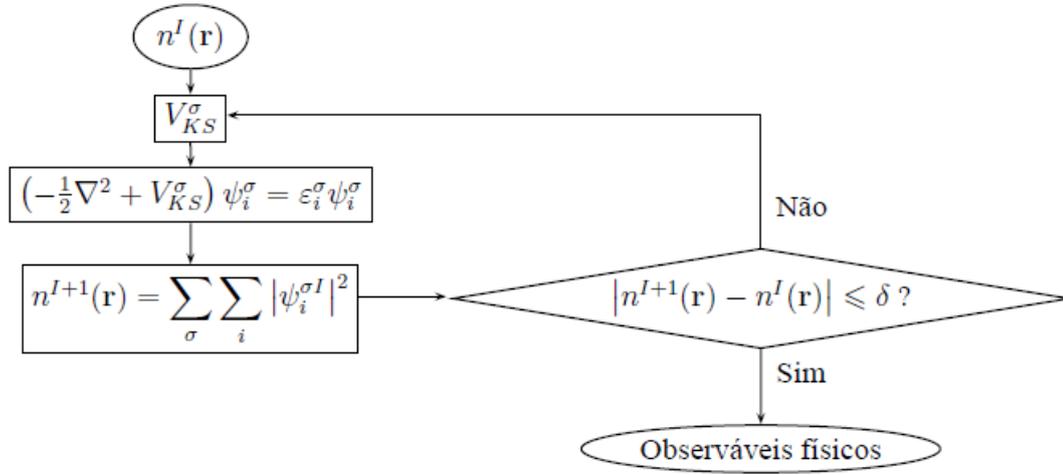
$$0 = \frac{\delta E_{eff}[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V_{eff}[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_{eff}(\vec{r}), \quad (1.49)$$

pois na ausência de interação os termos de troca e correlação e as interações coulombianas são omitidas. Para este caso, obtêm-se a densidade  $n_s(\vec{r})$ . Se compararmos 1.48 com 1.49 podemos verificar que  $n_s(\vec{r}) \equiv n(\vec{r})$  se  $v_{eff} = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$ . Conseqüentemente a densidade de um sistema de muitos corpos interagindo em um potencial  $v(r)$  pode ser calculada utilizando a equação 1.39 e 1.40, com  $v_{eff} = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$ . Esse conjunto de equações formam as equações de Kohn-Sham. Como  $v_{eff}$  depende de  $n$  que por sua vez depende de  $v_{eff}$ , esse conjunto de equações deve ser resolvida por cálculos autoconsistentes. Dada a convergência de  $n$  obtemos a densidade do estado fundamental  $n_0$ , que minimiza a energia total. Podemos

reescrever a energia total do estado fundamental seguindo o esquema de Kohn-Sham. Primeiramente, utilizando  $v_{eff}$  podemos escrever

$$V[n] = \int d^3r [v_{eff}(\vec{r}) - v_H(\vec{r}) - v_{xc}(\vec{r})] \quad (1.50)$$

$$= v_{eff}[n] - \int d^3r [v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})]. \quad (1.51)$$



**Figura 1.2** Ciclo de auto-consistência da DFT.

Agora identificando a energia do sistema não interagente como  $T_s + V_{eff} = \sum_i \epsilon_i$ , temos

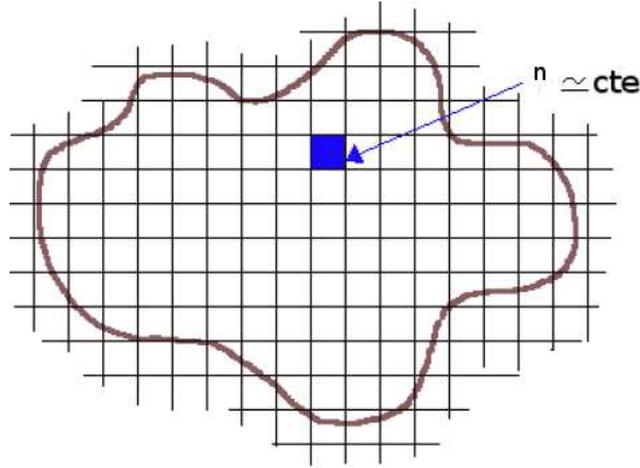
$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \frac{n_0(\vec{r})n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int d^3r v_{xc}(\vec{r})n_0(\vec{r}) + E_{xc}[n_0]. \quad (1.52)$$

Ficamos agora com o problema da energia de troca e correlação, já que o funcional  $V_{xc}[n]$  não possui uma forma exata conhecida, caso contrario, teríamos a solução exata do problema de muitos corpos. É necessário então fazermos aproximações para esse termo que serão discutidos na próxima seção.

### 1.3.3 Aproximações na Teoria do Funcional da Densidade e dificuldades para se implementar as interações de Van der Waals.

A aproximação mais simples e mais usada para o funcional de troca e correlação  $V_{xc}[n]$  é a aproximação da densidade local (LDA) [67]. Nela, a energia de troca e correlação por elétron

em um ponto  $\vec{r}$  de um sistema eletrônico é igual a energia de troca e correlação por elétron em um gás homogêneo de elétrons que tem a mesma densidade eletrônica no ponto  $\vec{r}$ . Isso é feito dividindo o sistema eletrônico em pequenos volumes que chamamos de células e dentro dessas, a densidade é considerada como aquela de um gás homogêneo de elétrons, ou seja, constante, como mostra a figura.



**Figura 1.3** Na LDA, o sistema de muitos corpos é considerado como composto, localmente, de sistemas homogêneos de gás de elétrons, onde em cada pequeno volume a densidade é constante.

Podemos perceber que estamos considerando que o funcional  $V_{xc}[n]$  é puramente local, ignorando os aspectos globais. Nesse sentido, ao somarmos sobre todas as células teremos uma aproximação para o termo em questão do sistema como um todo. Assim, escrevemos

$$V_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})v_{xc}[n(\vec{r})]d(\vec{r}), \quad (1.53)$$

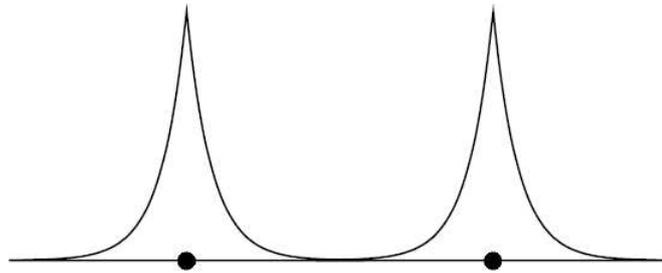
onde  $v_{xc}[n(\vec{r})]$  representa a energia de troca e correlação por partícula em um gás de elétrons homogêneo e com densidade constante.

Quando a densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  é fortemente não uniforme, a energia de troca e correlação calculada usando a densidade de gás de elétrons uniforme não é uma boa aproximação. Uma forma de melhorar a LDA é usando a aproximação do gradiente generalizado, que faz com que a contribuição do termo de troca de cada célula no sistema não homogêneo não dependa apenas da densidade local, mas também da densidade das células vizinhas. Desse modo, pode-se refinar o método LDA expressando o funcional  $v_{xc}[n(\vec{r})]$  em termos também de gradientes de densidade de carga (GGA) que tem a seguinte fórmula funcional

$$V_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))d(\vec{r}). \quad (1.54)$$

Para as principais ligações químicas conhecidas (covalente, iônica, metálica e pontes de hidrogênio) essas duas aproximações (LDA e GGA) têm se mostrado muito eficientes. No

entanto essas aproximações falham em descrever as interações de Van der Waals, essa falha aparece devido ao fato de que os funcionais de correlação dessas aproximações têm um curto alcance. No LDA a densidade de energia de correlação é dada pela densidade de energia de um gás eletrônico homogêneo calculado para uma densidade local. Sendo assim somente regiões do espaço com densidade eletrônica diferente de zero contribuem para a energia de correlação (Figura 1.4).

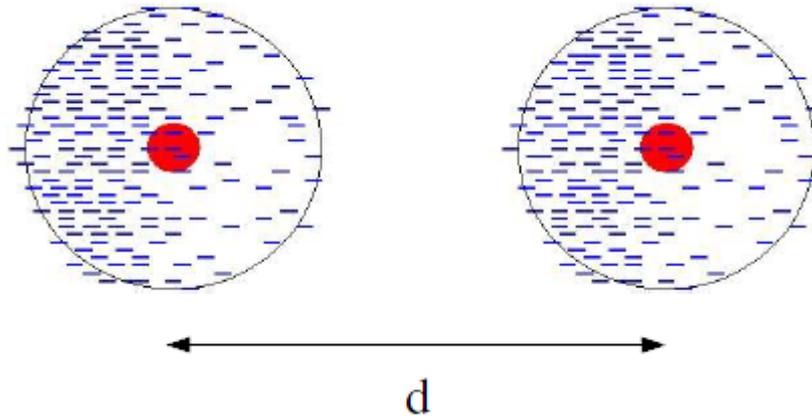


**Figura 1.4** Dois átomos neutros afastados de modo que não existe sobreposição de suas densidades eletrônicas individuais, então a densidade eletrônica total do sistema é igual a soma das densidades individuais, ou seja, temos uma densidade nula no meio dos dois átomos, o que leva à falha da aproximação local.

A Figura 1.4 mostra uma típica situação onde as interações de Van der Waals são importantes, quando a atração entre as excitações de dipolo flutuante nos dois átomos pode levar à uma ligação molecular. Mas, no LDA, qualquer ligação molecular dada pela energia de correlação exige uma sobreposição das densidades eletrônicas atômicas, assim como a energia de ligação deve ser resultado da dependência não linear com a energia de correlação dos dois átomos ( $E_l = E_C^{LDA}[N_A + N_B] - E_C^{LDA}[N_A] - E_C^{LDA}[N_B]$ ). Isso significa que as forças de Van der Waals não podem ser descritas pelo LDA. No caso do GGA, a densidade de energia de correlação leva em conta somente a densidade eletrônica na vizinhança imediata de  $\vec{r}$ , de modo que ela se anula quando  $n(\vec{r})$  for zero. Por isso não podemos simplesmente somar uma parte assintótica representando as interações de Van der Waals nesses funcionais. Portanto nem LDA nem GGA podem descrever forças de longo alcance.

### 1.3.4 DFT com correções de Van der Waals

As interações de Van der Waals acontecem devido à flutuações dinâmicas em densidades de cargas induzidas que geram uma rede de interações Coulombianas atrativas [23], como mostra a Figura 1.5.



**Figura 1.5** Dois átomos neutros com a formação de dipolos induzidos,  $d$  é grande, mas ainda assim tipicamente  $d < 100\text{\AA}$ .

Para objetos finitos temos a seguinte relação de proporcionalidade:  $E_{vdw} \propto \frac{-C_6}{d^6}$  e para folhas infinitas paralelas isolantes temos:  $E_{vdw} \propto \frac{-C_4}{d^4}$ .

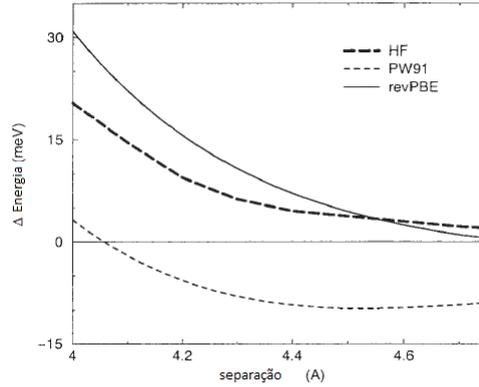
O procedimento que iremos usar para implementar as interações de Van der Waals no funcional será o seguinte: A energia de troca e correlação será dividida em duas partes, uma para a troca e outra para a correlação, a energia de troca será calculada pelo funcional GGA, enquanto que na energia de correlação teremos a correção de Van der Waals, chamaremos esse novo funcional de VDW-DF (Van der Waals Density Functional), temos a seguinte expressão [32]

$$E_{xc} = E_x^{GGA} + E_c^{vdw}. \quad (1.55)$$

No entanto, em muitos dos cálculos, o funcional GGA dá, a partir da energia de troca, contribuições substanciais na energia de ligação de Van der Waals, mas cálculos exatos da energia de troca mostram que este comportamento está incorreto, pois a ligação de Van der Waals é um efeito da correlação apenas. Em [34] foi mostrado que este comportamento da aproximação GGA é uma coincidência, ou seja, não é correto que a aproximação GGA contribua com a energia de Van der Waals. E essa conclusão é reforçada pelo fato de que para outros sistemas como benzeno [35, 40], grafeno [41] e nitreto de boro [42], o mínimo descrito pela aproximação GGA ocorre para uma distância muito maior do que a distância real da ligação de Van der Waals. Para resolver este problema foi desenvolvido o funcional de troca GGA "revPBE" por Zhang e Yang [31]. Este funcional foi construído para se encaixar no cálculo exato da energia de troca, apresenta esse problema em menor escala [38].

Vemos na Figura 1.6 que o mínimo de energia mais profundo da aproximação PW91 para

a energia de troca não aparece na energia de troca exata, nem na aproximação revPBE. Como revPBE não apresenta uma tendência de mostrar uma contribuição na energia de ligação de Van der Waals, essa aproximação nos dá um bom ponto de partida para adicionarmos um funcional de correlação de Van der Waals. Dessa forma podemos garantir que qualquer energia de ligação que apareça, não seja devido à energia de troca.



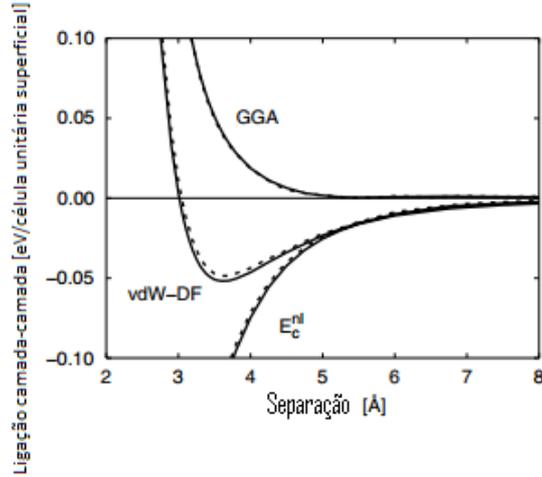
**Figura 1.6** Cálculos para energia de troca do dímero de criptônio, vemos a energia de interação em função da distância de separação como previsto pela aproximação revPBE de Zhang e Yang [31] e a aproximação PW91 [43], em comparação com a energia de troca exata de Hartree-Fock como calculada em [34].

Dessa forma, usaremos o seguinte esquema para a energia de correlação:

$$E_c = E_c^0 + E_c^{nl}. \quad (1.56)$$

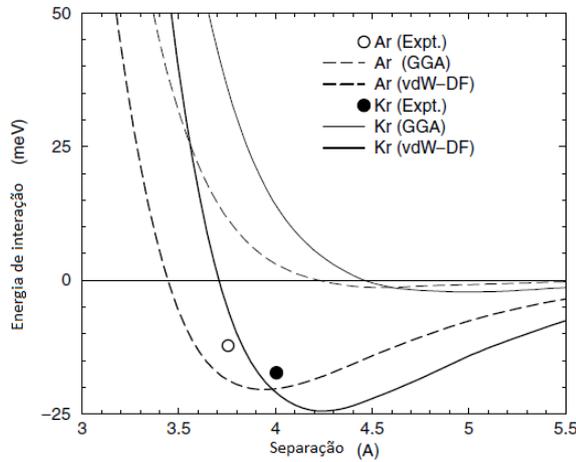
Onde  $E_c$  é a energia de correlação total,  $E_c^0$  é a parte da energia de correlação de curto alcance, calculado através da aproximação LDA, e  $E_c^{nl}$  é a parte não local que contém o termo de Van der Waals. Dois funcionais foram feitos para a parte não local, um para sistemas com simetrias aproximadamente planares [42] e um para geometrias gerais [35]. Na Figura 1.7 vemos resultados dos cálculos para o funcional para geometrias planares para h-BN.

Vemos claramente na Figura 1.7 que a aproximação VDW-DF é a soma da aproximação GGA e o termo  $E_c^{nl}$ . Se observamos somente a aproximação GGA, vemos que não existe um mínimo, desta forma não temos um estado ligado e a aproximação falha em explicar a energia de ligação. Mas, para a aproximação VDW-DF temos um mínimo que justifica a energia de ligação. Este mínimo surge da soma das duas aproximações, GGA e  $E_c^{nl}$ , a primeira aproximação é referente a energia de troca, enquanto que a segunda é referente a energia de correlação, e, como já foi dito antes, as interações de Van der Waals são resultado dessa energia.



**Figura 1.7** Comparação do VDW-DF para energia de ligação de folhas h-BN do bulk (linhas sólidas) e adesão entre duas folhas de BN. Em ambas as descrições a aproximação de GGA mostra um resultado não preciso fisicamente para a ligação e separação do sistema. A adesão total é dominada pela contribuição da interação de Van der Waals  $E_c^{nl}$ .

Podemos ver os cálculos para geometrias gerais [35] na Figura 1.8.



**Figura 1.8** Energias de interação calculadas entre dois átomos de Ar (curvas pontilhadas) e dois átomos de Kr (curvas sólidas). Os valores para o equilíbrio experimental é mostrado para comparação com o VDW-DF e o GGA aproximado por revPBE.

Para geometrias gerais, a correlação não local é expressada em termo de uma fórmula de interação densidade-densidades. A forma mais simples para a parte de energia de correlação não local para o funcional VDW-DF é

$$E_c^{nl} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' n(\vec{r}) n(\vec{r}') \phi(\vec{r}, \vec{r}'). \quad (1.57)$$

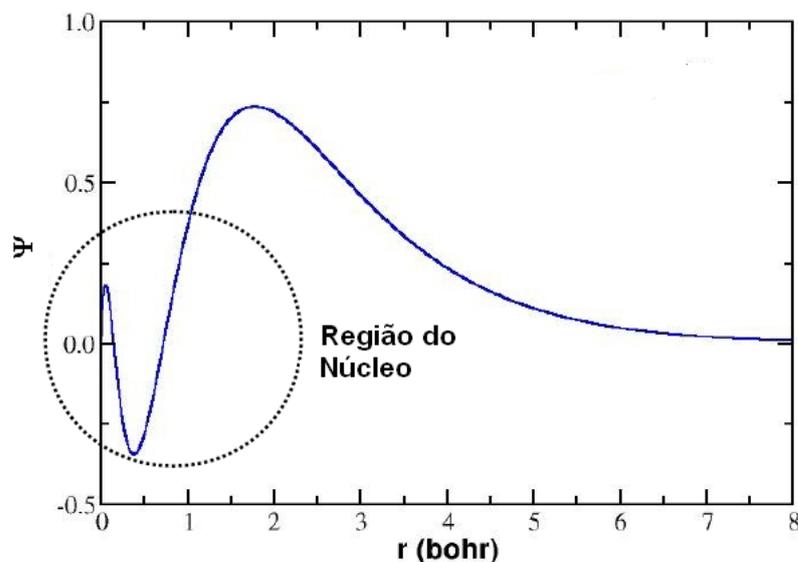
Onde  $\phi(\vec{r}, \vec{r}')$  é alguma função geral dada que depende de  $\vec{r} - \vec{r}'$  e das densidades  $n$  nas vizinhanças de  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$ . A equação 1.57 é obtida de maneira aproximativa em [35], vemos na Figura 1.8 uma comparação de resultados entre o valor experimental, o funcional GGA e o funcional VDW-DF para o cálculo por primeiros princípios da energia interação.

Assim estaremos usando em nossos cálculos a aproximação de VDW-DF para geometrias gerais, pois trabalharemos com bicamadas, e, como vimos, as interações de Van der Waals são muito importantes neste tipo de sistema. Faremos também todos os mesmos cálculos usando a aproximação de GGA para comparação.

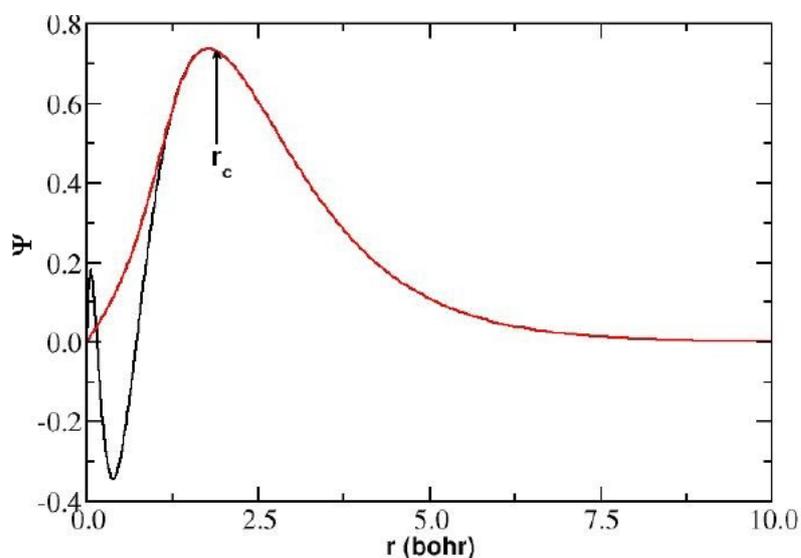
## 1.4 Teoria do Pseudopotencial

Em um átomo, os elétrons de caroço estão fortemente ligados ao núcleo e por isso, não fazem parte das ligações químicas e praticamente não são afetados quando em diferentes ambientes químicos. Por outro lado, os elétrons de valência, fracamente ligados ao núcleo atômico e sujeitos a um potencial bem menos atrativo, têm formas suaves para os seus orbitais, são responsáveis pelas interações químicas e têm forte influência nas propriedades eletrônicas, óticas e magnéticas de um sólido. As rápidas oscilações das funções de onda na região próxima aos núcleos, devido ao potencial muito forte e a condição de ortogonalidade entre os estados, significam um custo computacional alto, além de um conjunto de base grande. Sendo assim, nessa teoria utilizaremos pseudofunções de onda correspondentes somente aos elétrons de valência e substituiremos a ação do potencial externo atrativo, devido aos núcleos mais o potencial repulsivo dos elétrons do caroço iônico, por um pseudopotencial efetivo atuando sobre as pseudofunções de valência, com a condição de que esse pseudopotencial reproduza os estados de valência do átomo real [68]. Vemos que a técnica do pseudopotencial permite reduzir a complexidade envolvida com o cálculo de estruturas eletrônicas, uma vez que levamos em conta somente a densidade de valência e as pseudofunções de ondas não exibem as antigas oscilações rápidas, demandando assim um número menor de ondas planas necessárias para a sua representação. Ou seja, estamos tomando a parte do potencial próxima do núcleo, que oscila rapidamente, e substituindo por um potencial mais suave, Figura 1.9. Esta substituição é possível por que os elétrons que estão submetidos ao potencial da região mais próxima do núcleo são inertes quimicamente, e dessa forma podemos desprezá-los, levando em conta somente os elétrons da camada de valência.

A ideia geral é, então, construir um potencial efetivo para o qual teremos uma suavização da função de onda na região do núcleo. Para termos, desta forma, um pseudopotencial que irá gerar a pseudofunção de onda que queremos, como mostra a Figura 1.10.



**Figura 1.9** Vemos a curva da função de onda dos elétrons de um átomo. Ignoramos a dinâmica dos elétrons próximos ao núcleo e substituímos seu efeito por um potencial efetivo.



**Figura 1.10** Em vermelho temos a pseudofunção de onda que queremos construir a partir do pseudopotencial.  $r_c$  é o raio de corte a partir do qual a pseudofunção de onda deve ser igual a função de onda original.

Uma característica importante que estes pseudopotenciais devem ter é a chamada transferibilidade, de maneira que o pseudopotencial calculado para um determinado átomo possa ser usado quando este átomo estiver em diferentes ambientes químicos e para tal, o pseudo potencial de norma conservada devem atender às seguintes propriedades:

I) Os autovalores da pseudofunção de onda e da função de onda real devem ser iguais, para a configuração atômica de referência escolhida, isto é

$$E_l^{ps} = E_l^{real}. \quad (1.58)$$

II) As pseudofunções de onda devem ser iguais às funções de onda reais a partir de um certo raio de corte  $r_c$  definido, isto é

$$\Psi_l^{ps}(\vec{r}) = \Psi_l^{real}(\vec{r}), \quad (1.59)$$

onde  $r > r_c$ . Além disso, as derivadas de  $\Psi_l^{ps}$  e  $\Psi_l^{real}$  devem ser iguais no ponto  $r = r_c$ . Isso assegura que a pseudofunção de onda encontre a função de onda real de modo contínuo e diferenciável em  $r_c$ .

III) A carga abaixo de  $r_c$  deve ser igual para ambas as funções de onda (real e pseudo)

$$\int_0^{r_c} r^2 |\Psi_l^{ps}(\vec{r})|^2 dr = \int_0^{r_c} |\Psi_l^{real}(\vec{r})|^2 dr. \quad (1.60)$$

O significado dessa expressão é que a carga contida na esfera de raio  $r_c$  é igual utilizando qualquer uma das duas funções de onda (conservação da norma). Essa propriedade garante que o potencial eletrostático produzido fora do raio de corte, seja o mesmo para as distribuições de carga real e pseudo.

Partiremos agora para a construção dos pseudopotenciais de norma conservada, seguindo o procedimento de Zunger e Cohen. Em primeiro lugar, considerando que a blindagem eletrônica possui simetria esférica, os cálculos serão realizados auto-consistentemente através da solução da equação radial de Kohn-Sham.

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) r R_{nl}(r) = E_{nl} r R_{nl}(r), \quad (1.61)$$

onde  $n$  é o número quântico principal e  $l$  é o momento angular;  $V(n, r)$  é o potencial de um elétron dado pela soma de  $-\frac{Z}{r}$  com o potencial de Hartree mais o potencial de troca-correlação;  $R_{nl}(r)$  é a função de onda atômica radial e  $n$  é a densidade eletrônica para as funções de onda  $R_{nl}(r)$  ocupadas. A partir disso, a técnica proposta por Kerker para obter os pseudo-potenciais, é substituir a parte oscilatória da função de onda atômica radial  $R_{nl}(r)$  na região do caroço por uma função  $F(r)$  analítica na região do caroço, sujeita as condições determinadas anteriormente. A formulação geral consiste em achar a pseudofunção apropriada tal que seja idêntica á função efetiva para  $r$  maior que uma determinada distância do núcleo, que chamamos de  $r_c$ . A função  $F(r)$  possui a forma abaixo

$$F_r = r R_l^{ps}(r) = r [r^l f(r)]. \quad (1.62)$$

Onde  $R_l^{ps}(r)$  é a pseudofunção de onda radial na região do caroço ( $r < r_c$ ), e para  $f(r)$  pode ser utilizada a função exponencial  $e^r$ , sendo  $p(r)$  um polinômio do tipo  $p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^4 c_i r^i$ . Os parâmetros  $c_i$  devem obedecer os critérios estabelecidos nas condições I, II e III, e a pseudofunção de onda não deve possuir nodos. Percebemos então que existe uma grande flexibilidade para a construção dos pseudopotenciais, onde tal processo é otimizado á medida que conseguimos minimizar o número de funções de base.

O pseudopotencial de Troullier-Martins é um refinamento do método de Kerker, e também obedece ao princípio de conservação da norma. Esse pseudopotencial mostra-se mais suave que o pseudopotencial de Kerker, apresentando uma rápida convergência na energia total do sistema e é por isso amplamente utilizado na literatura. Os autores sugeriram uma aproximação para o polinômio do tipo

$$p(r) = c_0 + \sum_{2n}^6 c_{2n} r^{2n}, \quad (1.63)$$

onde eles consideraram todos os termos de potências ímpares como sendo zero. As condições usadas para a determinação dos coeficientes são a continuidade da pseudofunção de onda e das quatro primeiras derivadas em  $r_c$ , e o pseudopotencial blindado deve ter curvatura zero na origem.

Como o novo hamiltoniano atuando sobre a pseudofunção de onda deve produzir o mesmo autovalor, a equação de Kohn-Sham torna-se

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V^{ps}(n, r)\right) r R_l^{ps}(r) = E_l r R_l^{ps}(r). \quad (1.64)$$

O pseudopotencial  $V^{ps}(r)$  na região do caroço é obtido a partir da inversão da equação acima, logo temos

$$V^{ps}(r) = E_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r} R_l^{ps} \frac{d^2}{dr^2} (r R_l^{ps}) \quad (1.65)$$

Como o pseudopotencial deve ser utilizado em diferentes ambientes químicos, devemos remover a blindagem dos elétrons de valência, já que essa depende do ambiente químico. Assim, se removemos os efeitos dos elétrons de valência, obteremos um potencial iônico que independe do ambiente, garantido uma boa transferibilidade para o pseudopotencial. Isso é feito subtraindo o potencial de Hartree e o potencial de troca-correlação dos elétrons de valência do potencial blindado, restando o potencial iônico abaixo

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_l^{ps}(r) - V_H^{ps}[n_v] - V_{xc}^{ps}[n_v]. \quad (1.66)$$

Feito isso, estudaremos um pouco sobre funções base utilizadas na expansão dos orbitais.

### 1.4.1 O SIESTA

Para realizar os cálculos de estruturas eletrônicas contidos neste trabalho, usamos os códigos computacionais SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms), que é um programas de simulação computacional por primeiros princípios, isto é, implementa os cálculos auto-consistentes utilizando toda teoria aqui descrita. Desta forma, todo o seu formalismo é fundamentado na Teoria do Funcional da Densidade, usando pseudopotenciais de norma conservada (em nosso trabalho utilizamos os pseudopotenciais de Troullier-Martins) e o termo de troca e correlação é tratado com aproximações de densidade local (LDA), aproximações generalizadas do gradiente (GGA). Recentemente foi implementado também a aproximação de VDW-DF para a energia de correlação e troca, o programa com esta implementação é conhecido por SIESTA-TRUNK-408. Este novo código apresenta as mesmas características do SIESTA, exceto pelo termo de troca e correlação. O SIESTA e o SIESTA-TRUNK usam condições periódicas de contorno e um conjunto de bases numéricas e localizadas, escrevendo os orbitais de Kohn-Sham como combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO). Em nossos cálculos utilizamos a base DZP incluindo os orbitais de polarização e para o termo de troca-correlação usamos tanto o GGA, como o VDW-DF. A auto-consistência desejada é obtida quando a máxima diferença entre a saída e a entrada de cada elemento da matriz densidade seja cerca de  $10^{-4}$ .

Para finalizar estudaremos um pouco sobre as bases usadas no SIESTA.

### 1.4.2 Funções de base do SIESTA

As funções de base mais usadas, em vários métodos diferentes, têm sido as ondas planas, orbitais atômicos numéricos e orbitais do tipo gaussiano. As ondas planas têm sido muito utilizadas para sistemas cristalinos, pois reproduzem as condições periódicas de contorno usadas para cálculos envolvendo estruturas deste tipo. No entanto, estas funções de base apresentam algumas desvantagens no que se trata da necessidade de um grande número de ondas planas para descrever a maioria dos átomos da natureza. Este problema implica em um grande custo computacional.

Diferentemente das ondas planas, as funções de base do tipo gaussianas são muito eficientes e aplicáveis a praticamente todos os elementos da tabela periódica, com a vantagem de serem flexíveis. As funções de base do tipo orbitais atômicos numéricos são ainda mais flexíveis do que as do tipo gaussianas.

A resolução da equação de Kohn-Sham para sistemas moleculares ou cristalinos, demanda a utilização de funções base para a descrição dos orbitais  $\psi_i$ . O código computacional SIESTA utiliza orbitais atômicos numéricos localizados (NAO) como funções base. Esta é uma boa escolha para a descrição coerente das distâncias e energias de ligação com um baixo custo computacional. Tais funções de base localizadas são determinadas através da aplicação das condições de contorno ou da multiplicação dos orbitais do átomo livre por uma dada função de corte, ou seja, são estritamente confinados (tem valor zero a partir de um certo raio de corte).

A utilização das NAO's permite o trabalho com bases simples (single- $\xi$ , SZ) ou bases mais complexas (double- $\xi$ , DZ). Pode-se adicionar uma flexibilização angular, chamada de função polarização (P).

A base SZ, também chamada de base mínima, é uma base pouco rigorosa, uma vez que possui apenas uma função radial por momento angular somente para os estados ocupados da valência do átomo. Essa base permite realizar cálculos rápidos em sistemas com um grande número de átomos, além disso permite que se obtenha boas descrições da banda de valência e das tendências qualitativas das ligações químicas. Por ser uma base muito rígida, no entanto, é necessário a adição de uma segunda função por momento angular para uma maior flexibilidade nas partes angular e radial. Essa nova base é chamada de DZ. Esse segundo orbital numérico adicionado deve reproduzir a função de onda a partir de um determinado raio, e deve também ser suave na origem. A nova função estará estritamente localizada em um raio externo menor que o raio de corte original, reduzindo o custo computacional.

Nos nossos cálculos usaremos a base DZP, pois, como visto, ela apresenta maior flexibilidade, baixo custo computacional e, por ser uma base numérica, nos dá uma descrição coerente das distâncias e energias de ligação.

# Estabilidade, Propriedades Eletrônicas e efeitos da Tensão Mecânica em Bicamadas Híbridas para Aproximações GGA e VDW-DF

## 2.1 Cálculos usando a aproximação GGA

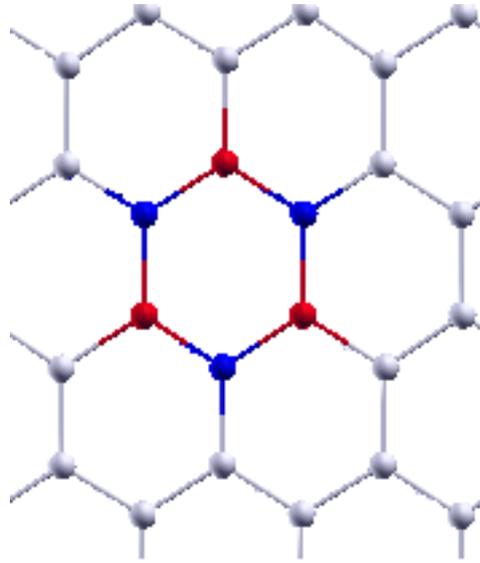
### 2.1.1 Estruturas Investigadas

Mostramos anteriormente nesta dissertação, um breve resumo dos conceitos básicos para se entender as rotinas do código SIESTA. Vimos também várias propriedades apresentadas por estruturas híbridas de  $B_xN_yC_z$  e os efeitos que a tensão mecânica pode causar numa estrutura..

Recentemente houve a realização experimental da estrutura híbrida de boro, carbono e nitrogênio  $BC_2N$  [22], sintetizada pela deposição de vapor químico de acetonitrila e tricloreto de boro em níquel policristalino e substratos de quartzo. Os resultados experimentais indicaram que  $BC_2N$  é um semicondutor do tipo p. No entanto, nesta estrutura, os átomos de boro e nitrogênio estão distribuídos de forma irregular, e como já vimos, a maximização das ligações B-N e C-C melhora a estabilidade de tal estrutura, ou seja, a formação de domínios segregados de B e N resulta em menor custo de energia. De forma que, se ao invés do  $BC_2N$ , que apresenta distribuição irregular de B e N, tivermos uma estrutura com áreas ricas em BN e outras ricas em C, teremos uma estrutura mais estável.

Em [11] foi realizado um experimento inovador no qual foi sintetizado uma camada de BCN análogo à carbono. Esta estrutura é constituída de domínios híbridos de h-BN e grafeno distribuídos aleatoriamente. A síntese foi realizada por um método térmico catalítico CVD, que tem grande potencial para crescimento de grafeno, foi usado cobre como substrato, que já se mostrou bem sucedido no uso para crescimento de grafeno em grandes áreas.

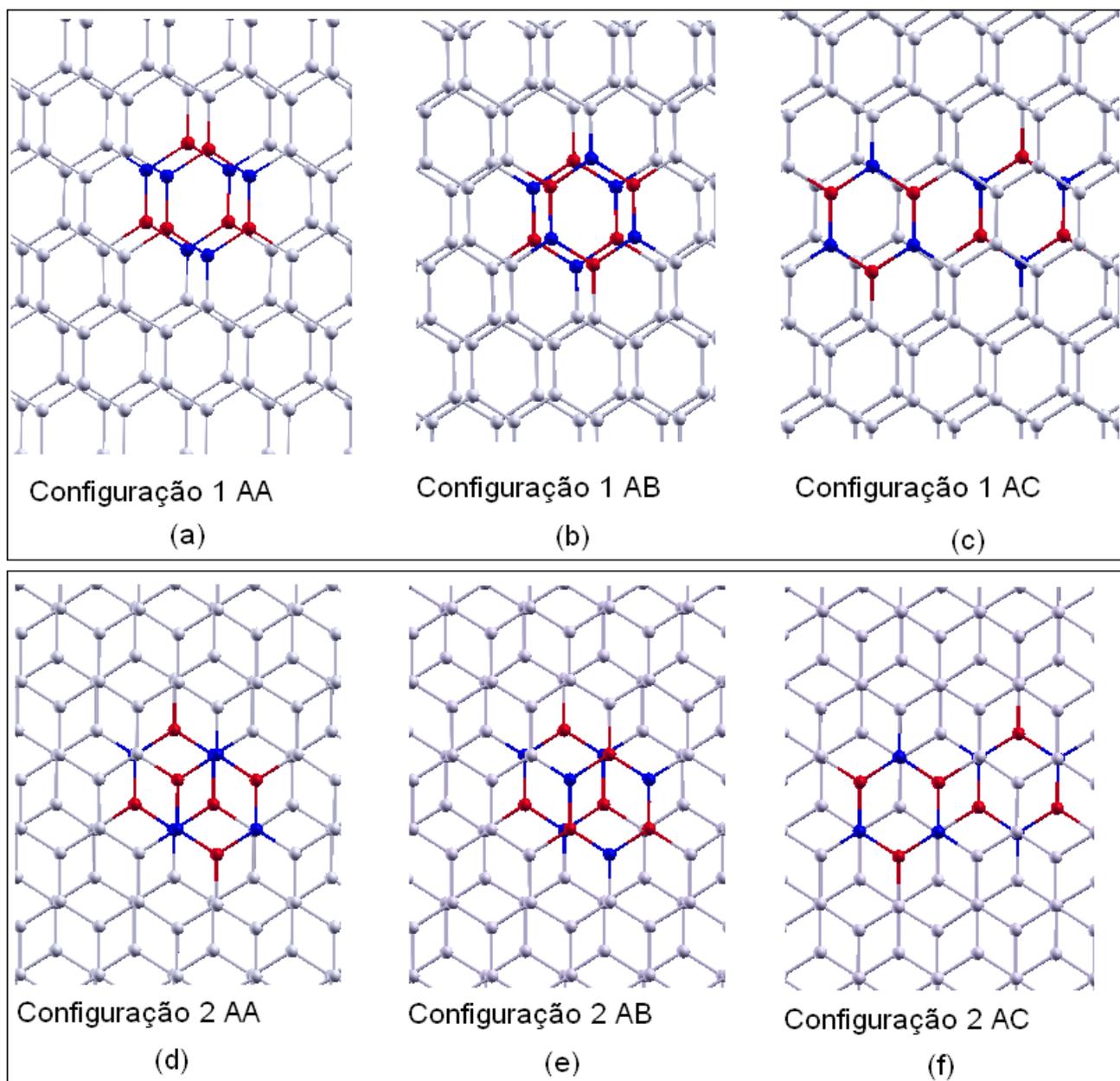
Esta realização experimental motivou o trabalho teórico, usando primeiros princípios, [25]. Neste artigo várias estruturas híbridas são estudadas através do SIESTA, utilizando-se uma camada de grafeno com domínios de  $B_xN_y$ , (com x e y inteiros) vários tamanhos e formas desses domínios são estudados, como mostra Figura 11 na Introdução. Destas estrutura a que se mostrou mais estável foi aquela que apresenta um domínio de  $B_3N_3$  na forma de hexágono, Figura 2.1.



**Figura 2.1** Estrutura mais estável encontrada em [9], constituída de uma folha de grafeno com um domínio hexagonal de  $B_3N_3$ .

A partir desta da estrutura mostrada na Figura 2.1, construiremos as bicamadas que serão estudadas neste trabalho. Estas bicamadas estão dispostas em várias configurações diferentes, para que possamos obter a mais estável entre elas através do cálculo de primeiros princípios. Na bicamada mais estável será feito o estudo da tensão mecânica, que será representada pela variação da distância entre as camadas.

Foram construídas seis configurações diferentes, para as quais serão estudados estabilidade e propriedades eletrônicas. Além disso, faremos o estudo dos efeitos da tensão mecânica na estrutura de banda e estabilidade da configuração mais estável. A nomenclatura que usamos para identificar cada estrutura foi a seguinte: configuração 1 representa bicamadas onde os átomos de cada camada de cima está diretamente acima dos átomos da camada de baixo (Figura 2.2 (a), (b) e (c)), configuração 2 representa bicamadas onde os átomos da camada de cima estão acima de átomos ou centro de hexágonos da camada de baixo, como no grafite (Figura 2.2 (d), (e) e (f)). Além disso AA representa bicamadas onde os átomos de boro e de nitrogênio estão diretamente acima dos átomos de boro e nitrogênio, respectivamente, da camada de baixo (Figura 2.2 (a) e (d)). AB representa bicamadas onde os átomos de boro e nitrogênio estão diretamente acima de átomos de nitrogênio e boro, respectivamente, da camada de baixo (Figura 2.2 (b) e (e)). AC representa bicamadas onde os átomos de boro e nitrogênio estão diretamente acima de átomos de carbono da camada de baixo (Figura 2.2 (c) e (f)). A distância entre as camadas antes do processo de relaxamento era 3,35 Å.



**Figura 2.2** Representação das diferentes configurações estudadas. Os átomos de B são mostrados em vermelho e os de N em azul.

A tabela 2.1 mostra algumas características das bicamadas calculadas com aproximação GGA. Os valores  $D_i$  são as distâncias entre as bicamadas antes e depois do processo de relaxamento estrutural. Esta distância foi calculada fazendo-se a média aritmética da distância entre os átomos que estão dispostos um diretamente acima do outro. Vemos que as distâncias variam bastante dependendo da configuração, mas sempre mantêm valores parecidos. Uma possível razão para isso é o comportamento da aproximação GGA, que já foi explicado antes, onde esta

**Tabela 2.1** Informações sobre as bicamadas estudadas, a tabela mostra o número de átomos e a distância ( $D_i$ ) antes e depois do processo de relaxamento.

| Bicamadas         | $n_{\text{atomos}}$ | $D_i$ (Å)    |
|-------------------|---------------------|--------------|
|                   |                     | antes/depois |
| Configuração 1 AA | 192                 | 3,35/3,35    |
| Configuração 1 AB | 192                 | 3,35/3,67    |
| Configuração 1 AC | 192                 | 3,35/3,67    |
| Configuração 2 AA | 192                 | 3,35/3,65    |
| Configuração 2 AB | 192                 | 3,35/3,35    |
| Configuração 2 AC | 192                 | 3,35/3,63    |

aproximação apresenta uma contribuição para energia de Van der Waals e, por coincidência, nos dá uma impressão errada de que o que atrai as bicamadas são as interações de Van der Waals.

### 2.1.2 Estabilidade

A análise da estabilidade através da energia relativa pode ser feita pelo cálculo da energia de formação, energia de coesão e energia de interação. O cálculo da energia de formação é feito tentando-se representar o ambiente químico onde a estrutura seria sintetizada, modificando-se os potenciais químicos, como feito por Azevedo e colaboradores [72], pois a sintetização pode ocorrer em ambientes ricos em boro ou nitrogênio, dependendo da quantidade desses elementos na estrutura a ser sintetizada.

Sob condições de crescimento rico em boro, o potencial químico do boro é  $\mu_{BN}^{\alpha-B} = -77,22$  eV, obtido da fase  $\alpha$  - B metálica usada como reservatório atômico em ambientes ricos em boro, e o potencial químico do nitrogênio é obtido de

$$\mu_N = \mu_{BN} - \mu_B^{\alpha-B}. \quad (2.1)$$

Sob condições de crescimento rico em nitrogênio, o potencial químico do nitrogênio é  $\mu_N^{\alpha-N_2} = -270,15$  eV, dado como a energia total por átomo da fase do  $N_2$  nitrogênio gasoso, e o potencial químico do boro é obtido de

$$\mu_B = \mu_{BN} - \mu_N^{N_2}. \quad (2.2)$$

Mas, seja no ambiente rico em boro ou em nitrogênio,  $\mu_B$  e  $\mu_N$  estão vinculados pela condição de equilíbrio termodinâmico:

$$\mu_B + \mu_N = \mu_{BN}, \quad (2.3)$$

Onde  $\mu_{BN}$  é o potencial do par BN. Em todas as estruturas estudadas aqui, o número de átomos de boro é igual ao número de átomos de nitrogênio, por esse motivo podemos escrever a equação como 2.4.

Definimos, então, a energia de formação por átomo como

$$E_{form} = \frac{E_T - n_{BN}\mu_{BN} - n_{CC}\mu_{CC}}{n_{átomos}}. \quad (2.4)$$

Onde  $E_T$  é a energia total menos a energia de interação obtida pelo cálculo de primeiros princípios feito pelo SIESTA,  $n_{BN}$  é o número de pares BN,  $n_{CC}$  é o número de pares CC e  $n_{átomos}$  é o número total de átomos da estrutura. A razão pela qual subtraímos a energia total pela energia de interação é porque queremos apenas a energia que forma a estrutura, a energia de interação não faz parte desta formação.

A energia de formação nos dará, então, a quantidade de energia necessária para formar a estrutura, ou seja, quanto menor for essa energia, mais estável é a estrutura, já que não foi necessário grande energia para gerar a estrutura.

A energia de coesão é dada por

$$E_{co} = \frac{E_{Total} - n_B E_B - n_N E_N - n_C E_C}{n_{átomos}}. \quad (2.5)$$

Aqui  $n_B, n_N$  e  $n_C$  são os números de átomos de boro, nitrogênio e carbono respectivamente.  $E_B, E_N$  e  $E_C$  são as energias livres dos átomos de boro, nitrogênio e carbono respectivamente. A energia livre é calculada pelo método do SIESTA, como a energia total de um único átomo livre.

Desta forma a energia de coesão nos dará a energia que mantém o sistema unido, ou seja, coeso. Quanto mais negativa for essa energia, mais estável será o sistema, pois será necessário uma mesma quantidade de energia, sendo positiva, para desfazer a estrutura.

Uma outra energia relativa muito importante que iremos calcular será a energia de interação por átomo ( $E_{int}$ ). Esta energia é calculada fazendo-se a subtração da energia total da bicamada pela energia total das duas camadas que constituem a estrutura.

$$E_{int} = \frac{E_{Total} - 2E_{Total}^{Monocamada}}{n_{átomos}}. \quad (2.6)$$

Ou seja,  $E_{int}$  nos dá a energia que liga as duas monocamadas e as mantém unidas. Esta energia inclui as interações de Van der Waals e, no nosso caso, as interações entre os orbitais  $P_z$ . Na tabela 2.2 vemos as energias de interação, coesão e formação para as 6 configurações estudadas. Podemos atribuir para a energia de interação as fracas ligações  $\pi$  entre as camadas, já que não há interações de Van der Waals. As ligações  $\pi$  decorrem do orbital  $P_z$  que é perpendicular as superfícies e surge da hibridização  $sp^2$  dos átomos. Veremos, mais adiante, quando faremos esses mesmo cálculos para a aproximação VDW-DF, que essa energia de interações é maior. Faremos a análise do efeito da tensão mecânica na bicamada conf. 2 AA, embora ela seja um pouco menos estável que conf. 2 AC (a energia de interação da conf. 2 AC é 0,001 eV/átomo

**Tabela 2.2** Cálculos das energias de coesão, formação e interação para todas as configurações, incluindo a monocamada. Cálculos feitos usando-se a aproximação GGA.

| Configurações     | $E_{co}$ (eV/átomo) | $E_{form}$ (eV/átomo) | $E_{int}$ (eV/átomo) |
|-------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|
| Monocamada        | -7,706              | 0,146                 | -                    |
| Configuração 1 AA | -7,709              | 0,146                 | -0,003               |
| Configuração 1 AB | -7,717              | 0,146                 | -0,011               |
| Configuração 1 AC | -7,717              | 0,146                 | -0,011               |
| Configuração 2 AA | -7,719              | 0,145                 | -0,013               |
| Configuração 2 AB | -7,716              | 0,146                 | -0,011               |
| Configuração 2 AC | -7,719              | 0,146                 | -0,013               |

menor), pois essa diferença é muito pequena. Além disso, para os mesmo cálculos com aproximação VDW-DF, a bicamada conf. 2 AA se mostrou mais estável, dessa forma escolheremos essa mesma estrutura nesse caso, para podermos compará-las na última seção desse capítulo. Incluiremos também as energias de formação e de coesão da monocamada para comparação. Como a diferença de estabilidade entre as conf. 2 AA e conf. 2 AC é muito pequena, podemos considerar que isso se deve as aproximações feitas no cálculo.

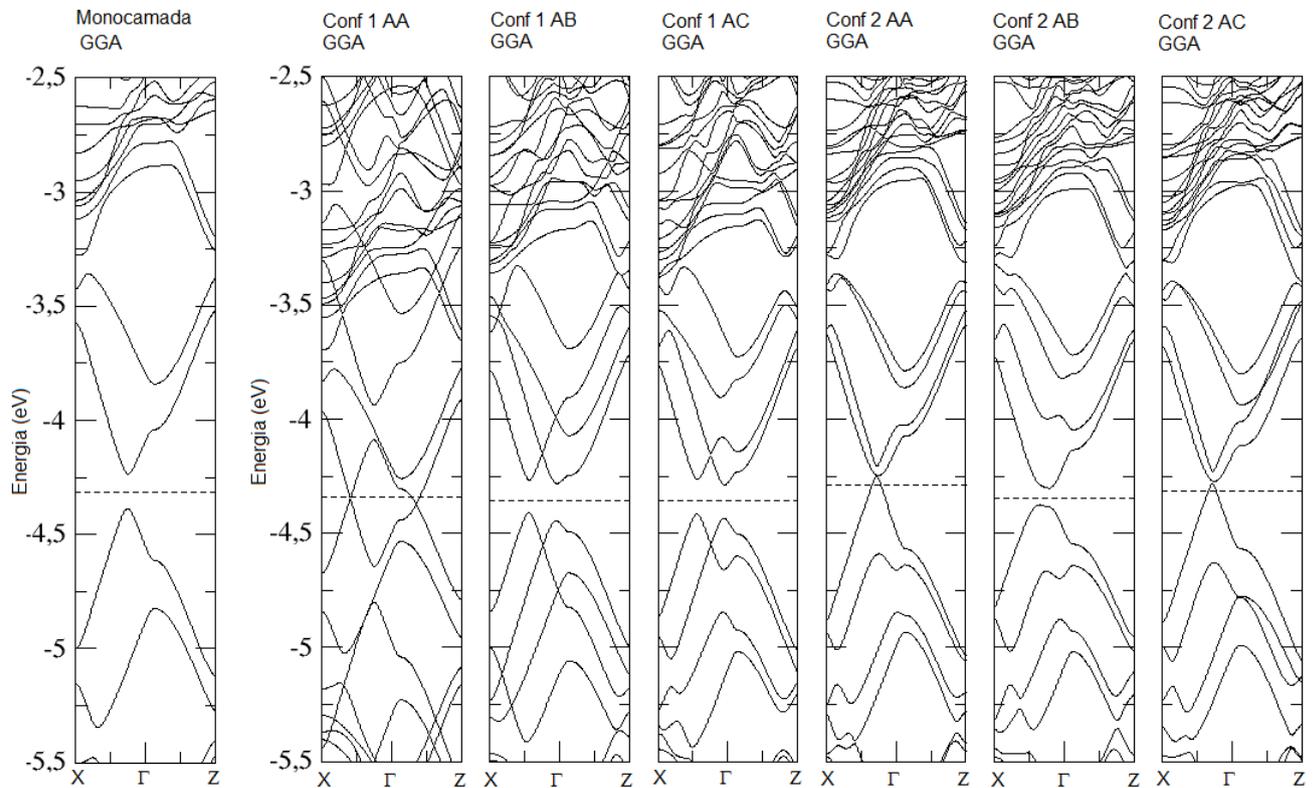
Para nosso estudo, a energia que melhor descreverá a estabilidade da bicamada será a energia de interação, pois ela mostrará o quão ligadas estão as camadas, de forma a manter os sistema com a mesma configuração.

Observando a Tabela 2.2, é possível notar também que todas as bicamadas têm uma energia de coesão mais negativa do que a monocamada, ou seja, as bicamadas são estruturas mais viáveis termodinamicamente do que a monocamada. Podemos atribuir essa maior estabilidade devido a energia de interação, que aumenta a energia de ligação do sistema. Já esperávamos que as bicamadas de conf. 2 fossem mais estáveis que as de conf. 1, pois como as monocamadas são formadas por 180 átomos de carbono e apenas 12 de B e N, o comportamento do grafeno se mostra mais fortemente. Além disso, nessa configuração, a distância entre as ligações interplanares é menor, o que torna a estrutura mais estável.

### 2.1.3 Propriedades Eletrônicas

Verificaremos nessa seção as diferenças nas estruturas eletrônicas das configurações estudadas através de suas respectivas estruturas de bandas (Figura 2.3). Observaremos todas as estruturas de bandas das bicamadas e também da monocamada. A partir daí poderemos fazer um estudo comparativo entre as bicamadas e a monocamada, no intuito de identificar o que

causa a diferença nas estruturas de bandas das configurações. Desta forma poderemos identificar o que causa a abertura ou fechamento do gap de energia das estruturas, tendo, assim, uma forma de controle sobre uma das propriedades eletrônicas mais importantes.



**Figura 2.3** Estrutura de bandas da monocamada híbrida de grafeno com um nanodomínio de  $B_3N_3$  usando aproximação GGA e todas as bicamadas construídas a partir dela. A linha pontilhada é o nível de Fermi.

O gap de energia é definido pela diferença de energia entre o último estado da banda de valência e o primeiro estado da banda de condução. Quando o menor caminho entre esses dois estados é através de uma reta vertical, ou seja, através de um único ponto  $k$ , temos um gap direto. Se, ao invés disso, tivermos pontos  $k$  diferentes onde se encontram esses dois estados, teremos um gap indireto.

Vemos que a monocamada tem um gap direto de 0,14 eV, como já vimos, o grafeno é um semimetal (gap nulo), enquanto que o h-BN é um isolante com gap 5,2 eV. Então os portadores de carga do grafeno encontram uma grande barreira de potencial causada pelo nanodomínio isolante de BN, o que causa a abertura no gap, [33]. De modo que quanto maior for o nanodomínio de BN, maior é o gap de energia.

Podemos observar também, em todas as estruturas, que o cone de Dirac é afetado pela

substituição do BN. A dispersão linear das bandas começa a perder sua forma. Além disso, as bandas de condução e de valência são simétricas em relação ao nível de Fermi para todas as bicamadas, exceto conf 2 AA e conf 2 AC, que mesmo assim são bastante similares.

A conf. 1 AA é condutora, podemos ver, também, o cone de Dirac levemente deformado. Na conf. 2 AA e conf. 2 AC temos a mesma situação, mas a deformação do cone de Dirac é bem mais notável e acontece mais fortemente na banda de condução. Na conf. 1 AA podemos explicar o gap de energia nulo devido à não interação entre os átomos de B e N nas duas monocamadas, além disso temos homogeneidade na distribuição de cargas e interação entre as camadas, já que as mesmas são iguais. No caso das configurações 2 AA e 2 AC, também não há interações entre B e N. No caso da conf. 2 AC a não interação dos átomos de B com os átomos de C entre as camadas, parece contribuir para a não abertura do gap de energia.

As configurações 1 AB e 1 AC apresentam um gap direto de 0,14 eV, enquanto que a conf 2 AB apresenta, também, um gap, mas este é indireto e tem valor 0,07 eV. O motivo da abertura do gap de energia na bicamada conf 2 AB, é a interação entre camadas dos átomos de B e N que estão diretamente um acima do outro. O gap de energia da conf 1 AB se deve ao mesmo motivo, e como existe uma interação em maior quantidade entre átomos de B e N, o gap também é maior. A conf 1 AC apresenta um gap devido a interação entre os orbitais  $p_z$  dos átomos de B com os orbitais  $p_z$  dos átomos de C.

#### 2.1.4 Efeitos da Tensão Mecânica na Estabilidade e nas Propriedades Eletrônicas

A tensão mecânica pode alterar as propriedades eletrônicas de um sistema, pois pode modificar efetivamente o potencial de uma estrutura. A tensão mecânica será representada pela distância entre as monocamadas, de modo que poderemos investigar também qual é a distância que leva o sistema para sua configuração mais estável, ou seja, para sua maior estabilidade termodinâmica.

Como visto em [17, 25, 28], a tensão mecânica pode ser um mecanismo de controle do gap de energia. Esse tipo de controle é de grande importância no desenvolvimento de dispositivos eletromecânicos.

O método usado para a realização desse estudo foi o seguinte: usamos a configuração mais estável (conf 2 AA) e variamos a distância encontrada depois do processo de relaxamento, em cada ponto calculado faremos o estudo da estabilidade e das propriedades eletrônicas. Dessa forma encontraremos a distância ideal entre as camadas e tentaremos controlar o gap de energia.

É visto na tabela 2.5 as energias de coesão, formação e interação em cada um dos pontos calculados, assim como a distância entre as camadas antes e depois do processo de relaxamento da estrutura. A diferença entre a distância de entrada e a de saída varia bastante para distâncias

**Tabela 2.3** Cálculos das energias de coesão, formação, interação e distâncias interplanares antes e depois do processo de relaxamento de diferentes distâncias calculadas para a bicamada conf 2 AA. Cálculos realizados com a aproximação GGA

| $D_i$ (Å)<br>antes/depois | $E_{co}$ (eV/átomo) | $E_{form}$ (eV/átomo) | $E_{int}$ (eV/átomo) |
|---------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|
| 3,65/3,65                 | -7,719              | 0,146                 | -0,013               |
| 3,85/3,85                 | -7,718              | 0,146                 | -0,012               |
| 4,05/4,05                 | -7,716              | 0,146                 | -0,01                |
| 4,25/4,25                 | -7,714              | 0,146                 | -0,007               |
| 4,45/4,45                 | -7,712              | 0,146                 | -0,005               |
| 3,45/3,53                 | -7,719              | 0,146                 | -0,012               |
| 3,25/3,25                 | -7,714              | 0,146                 | -0,008               |
| 3,05/3,55                 | -7,718              | 0,146                 | -0,012               |
| 2,85/3,43                 | -7,718              | 0,146                 | -0,011               |

cada vez menores, o motivo desta variação são as forças eletrostáticas que afastam as monocamadas. Para distâncias maiores essa variação não ocorre, visto que não existem forças de longo alcance que possam interferir nessa distância, como as forças Van der Waals por exemplo.

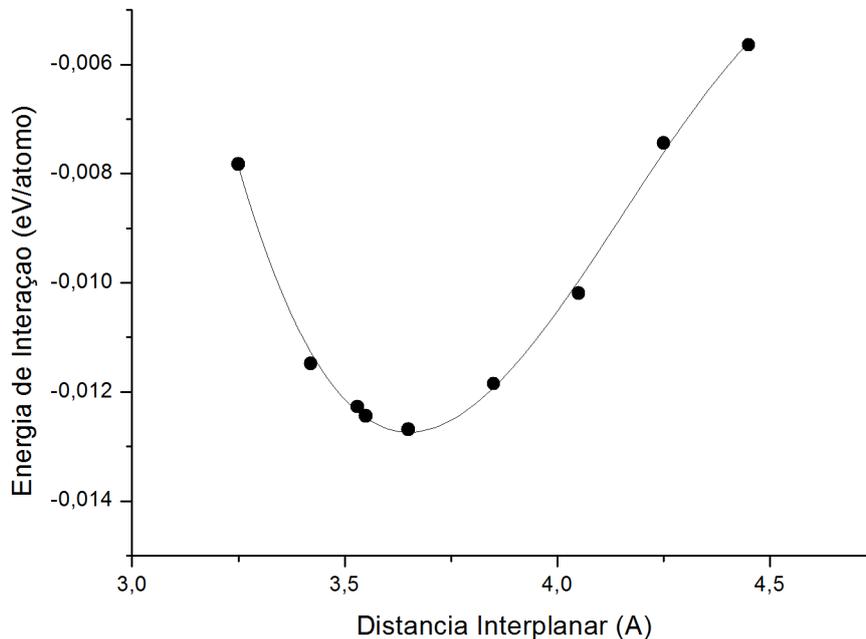
A energia de formação pode ser considerada praticamente constante, mas a energia de interação e de coesão sofrem alterações. Para definirmos a distância para qual a estrutura é mais estável, usaremos a energia de interação, visto que no nosso sistema de bicamadas, as interações interplanares têm um papel de grande importância na determinação de várias propriedades.

Nossos resultados de distância contra estabilidade estão de acordo, qualitativamente, com os resultados de [25]. Como já sabemos, quanto mais negativa for a energia de interação, mais estável é a estrutura, pois existe uma maior energia entre as estruturas mantendo-as ligadas.

Concluimos que a distância entre as camadas que leva a configuração mais estável é 3,65 , lembrando que estamos fazendo estes cálculos para a aproximação GGA. Já é esperado que a aproximação de VDW-DF apresente resultados diferentes para a estabilidade em função da distância entre camadas, e, de acordo com o que foi estudado no capítulo 1, estes resultados devem apresentar uma distância menor para a configuração de maior estabilidade.

A tensão mecânica tem efeitos também na estrutura de bandas, como podemos ver na Figura 2.5. Inicialmente o gap de energia é nulo, no entanto observamos um afastamento progressivo do último estado da banda de valência e do primeiro estado da banda de condução. Para distâncias a partir de 4,05 , o gap de energia está efetivamente aberto, e este continua aumentando conforme a distância interplanar também aumenta. Além disso podemos observar que o nível de Fermi permanece constante para todas as distâncias estudadas.

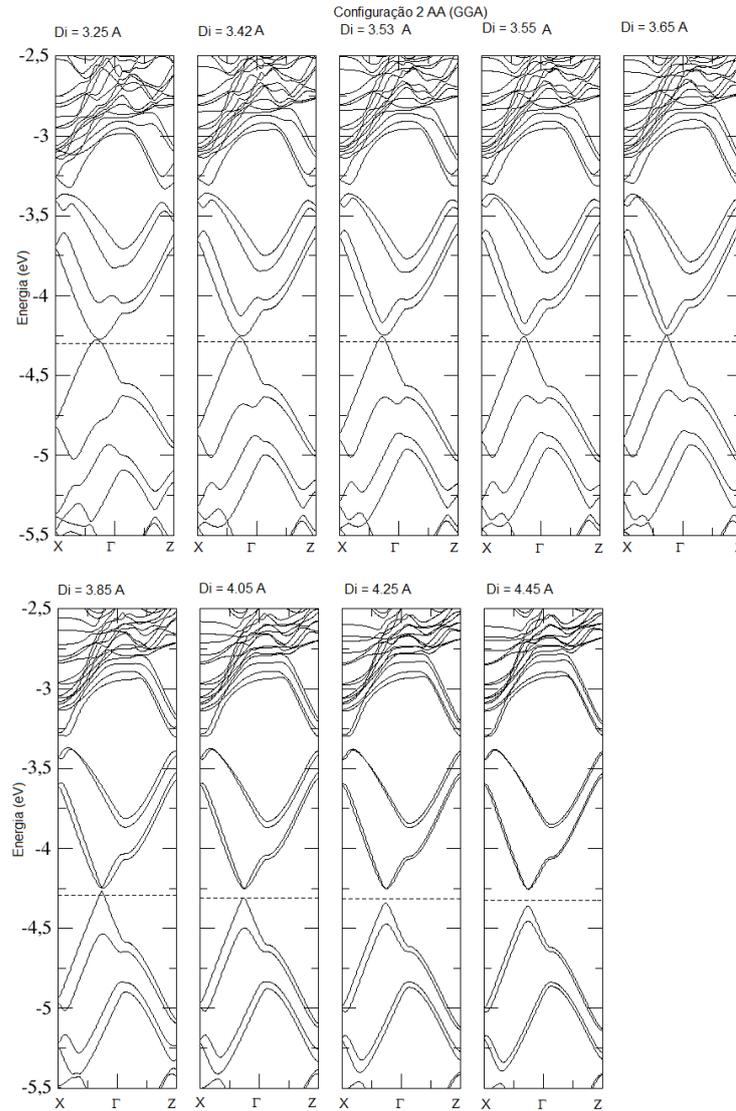
Esta abertura do gap de energia pode ser explicada, neste contexto, devido a modificação no potencial que age sobre os elétrons. Ao variar a distância interplanar para fora de sua posição de equilíbrio, acontece, como podemos ver na Tabela 2.5 e no gráfico da Figura 2.4, uma diminuição na energia de interação. Quando diminuimos a distância interplanar, a força de repulsão elétrica diminui a energia de interação, enquanto que quando aumentamos a distância interplanar, as interações se tornam mais fracas.



**Figura 2.4** Energia de interação em função da distância interplanar com a aproximação GGA. Este gráfico representa a variação da estabilidade com a tensão mecânica.

Como dissemos, conforme a distância interplanar aumenta, as interações entre as monocamadas diminuem, de modo que, a estrutura de banda da bicamada começa a se aproximar das estruturas de banda de duas monocamada sobrepostas. Dessa forma podemos dizer que para grandes distância não temos o sistema de bicamada, mas um novo sistema, que constitui de duas monocamadas que não interagem entre si.

A Figura 2.6 mostra uma comparação entre a estrutura de bandas para a maior distância calculada e a monocamada que compõe a bicamada. Como a monocamada apresenta um gap de energia de 0,14 eV, é de se esperar que conforme aumentemos a distância de separação entre as camadas, o sistema tenha um gap de energia máximo de 0,14 eV, ou um valor próximo, o que, de fato, acontece.



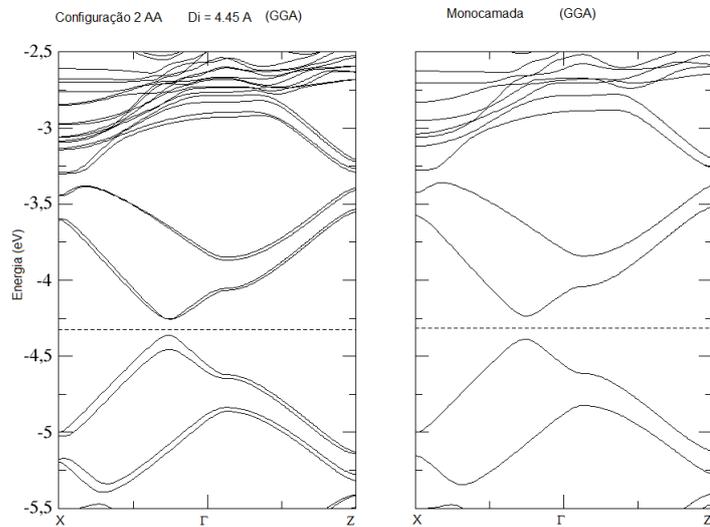
**Figura 2.5** Efeito da tensão mecânica na estrutura de bandas da configuração 2 AA usando aproximação GGA.  $D_i$  é a distância interplanar.

O que acontece então quando temos uma distância interplanar grande o suficiente para que o gap de energia seja 0,14 eV, é que o sistema deixa de ser uma bicamada, e passa a ser um sistema composto por duas monocamada separadas por uma distância grande o suficiente para podermos dizer que não há interação entre elas. Veremos na Figura 2.7 um gráfico que mostra a abertura do pag de energia em função da distância interplanar.

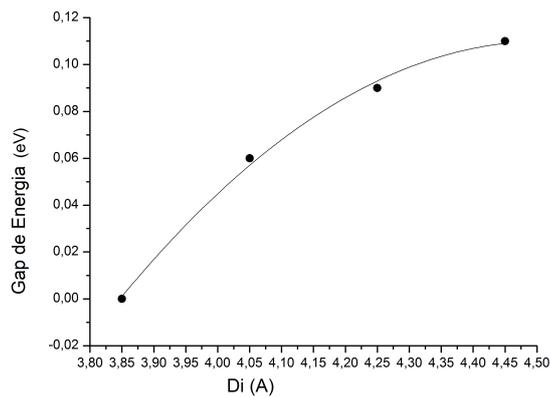
A Figura 2.7 mostra que o gap de energia se aproxima de um valor constante, igual a 0,14 eV, a partir de uma certa distância maior que 4,45 .

Concluimos, assim, os cálculos realizados para a aproximação GGA, faremos agora esses mesmos cálculos usando a aproximação VDW-DF. Na última sessão iremos comparar os resul-

tados.



**Figura 2.6** Comparação entre a configuração 2 AA na sua maior distância calculada e a monocamada que constitui a bicamada. Fica bastante claro a semelhança entre as duas, o que significa que o sistema da bicamada começa a se aproximar de um sistema composto por duas monocamadas que não interagem entre si.



**Figura 2.7** Gráfico do gap de energia em função da distância interplanar para a configuração 2 AA.

## 2.2 Cálculos usando a aproximação VDW-DF

### 2.2.1 Estruturas Investigadas

A Figura 2.2 mostra as estruturas que serão calculadas com a aproximação de VDW-DF. As distâncias interplanares são calculadas da mesma forma que anteriormente.

Como já foi mostrado nesta dissertação, a utilização da aproximação VDW-DF para o funcional de troca e correlação, traz melhores resultados para a distância interplanar associada ao mínimo de energia para sistemas envolvendo superfícies, como foi mostrado em [35, 40, 41, 42].

Vemos na Tabela 2.4 algumas características das estruturas estudadas. Observamos que todas os sistemas de configuração 1 apresentam um valor de distância interplanar muito próximo um do outro. Enquanto que para os sistemas de configuração 2, os valores variam um pouco mais, as estruturas conf 2 AB e conf 2 AC apresentam distâncias interplanares próximas, mas a conf 2 AA mostra uma distância interplanar um pouco maior.

**Tabela 2.4** Informações sobre as bicamadas estudadas, a tabela mostra o número de átomos e a distância interplanar ( $D_i$ ) antes e depois do processo de relaxamento. Cálculos feitos para a aproximação VDW-DF.

| Bicamadas         | $n_{\text{átomos}}$ | $D_i$ (Å)    |
|-------------------|---------------------|--------------|
|                   |                     | antes/depois |
| Configuração 1 AA | 192                 | 3,35/3,58    |
| Configuração 1 AB | 192                 | 3,35/3,55    |
| Configuração 1 AC | 192                 | 3,35/3,55    |
| Configuração 2 AA | 192                 | 3,35/3,45    |
| Configuração 2 AB | 192                 | 3,35/3,35    |
| Configuração 2 AC | 192                 | 3,35/3,36    |

### 2.2.2 Estabilidade

Novamente faremos a análise da estabilidade através das energias de coesão, formação e interação. O método para calcular essas energias é o mesmo utilizado nas seções anteriores, com a exceção do caso da monocamada, do qual falaremos adiante. Como já foi dito, a energia de interação será a mais importante no estudo, pois ela está diretamente associada as interações de Van der Waals.

Será importante notar que, neste caso, a energia de formação da monocamada não poderá

ser calculada diretamente através da energia total do sistema. Como já foi dito antes, a energia de formação deve ser calculada a partir da energia total do sistema, menos a energia de interação. Como estamos realizando cálculos que incluem as interações de Van der Waals, teremos que subtrair essas interações da energia total da monocamada, para assim podermos calcular a energia de formação. Usaremos a equação a seguir para calcular a energia de interação, proveniente das interações de Van der Waals, na monocamada:

$$E_{int}^{mono} = \frac{E_{Total}^{VDW-DF} - E_{Total}^{GGA}}{n_{atomos}}. \quad (2.7)$$

Fazendo esta subtração obteremos, como resultado, a energia de interação devido as interações de Van der Waals. Essas interações ocorrem entre os átomos na própria monocamada, devido as flutuações dinâmicas em seus dipolos induzidos. Para as bicamadas, a energia de interação será calculada usando-se como referência a monocamada calculada com a aproximação GGA, pois, dessa forma, teremos as interações de Van der Waals entre as monocamadas e entre os átomos na própria monocamada.

A Tabela 2.5 mostra as energias de coesão, formação e interação, para todas as configurações estudadas, incluindo a monocamada.

Lembrando que a energia de interação calculada para as bicamadas, também leva em

**Tabela 2.5** Cálculos das energias de coesão, formação e interação para todas as configurações, incluindo a monocamada. Cálculos feitos usando-se a aproximação VDW-DF.

| Configurações     | $E_{co}$ (eV/átomo) | $E_{form}$ (eV/átomo) | $E_{int}$ (eV/átomo) |
|-------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|
| Monocamada        | -8,300              | 0,146                 | -0,594               |
| Configuração 1 AA | -8,338              | 0,146                 | -0,631               |
| Configuração 1 AB | -8,338              | 0,146                 | -0,631               |
| Configuração 1 AC | -8,338              | 0,146                 | -0,632               |
| Configuração 2 AA | -8,341              | 0,146                 | -0,635               |
| Configuração 2 AB | -8,340              | 0,146                 | -0,634               |
| Configuração 2 AC | -8,340              | 0,146                 | -0,634               |

conta a interação entre os átomos na própria monocamada. Podemos calcular a energia de interação devido somente a interação interplanar subtraindo a energia de interação obtida para as bicamadas, pela interação por átomo obtida para a monocamada. Dessa forma, estaremos retirando da energia de interação a parte da energia oriunda da interação entre os átomos na própria monocamada. Ficando, assim, somente com a energia de interação devido a interação interplanar ( $E_{int}^{interplanar}$ ). A Tabela 2.6 mostra a energia de interação sem a contribuição da energia de interação entre átomos da mesma monocamada.

**Tabela 2.6** Cálculo da energia de interação, levando em conta somente interação interplanar. Cálculo feito usando-se a aproximação VDW-DF.

| Configurações     | $E_{int}^{interplanar}$ (eV/átomo) |
|-------------------|------------------------------------|
| Configuração 1 AA | -0,037                             |
| Configuração 1 AB | -0,037                             |
| Configuração 1 AC | -0,038                             |
| Configuração 2 AA | -0,041                             |
| Configuração 2 AB | -0,040                             |
| Configuração 2 AC | -0,040                             |

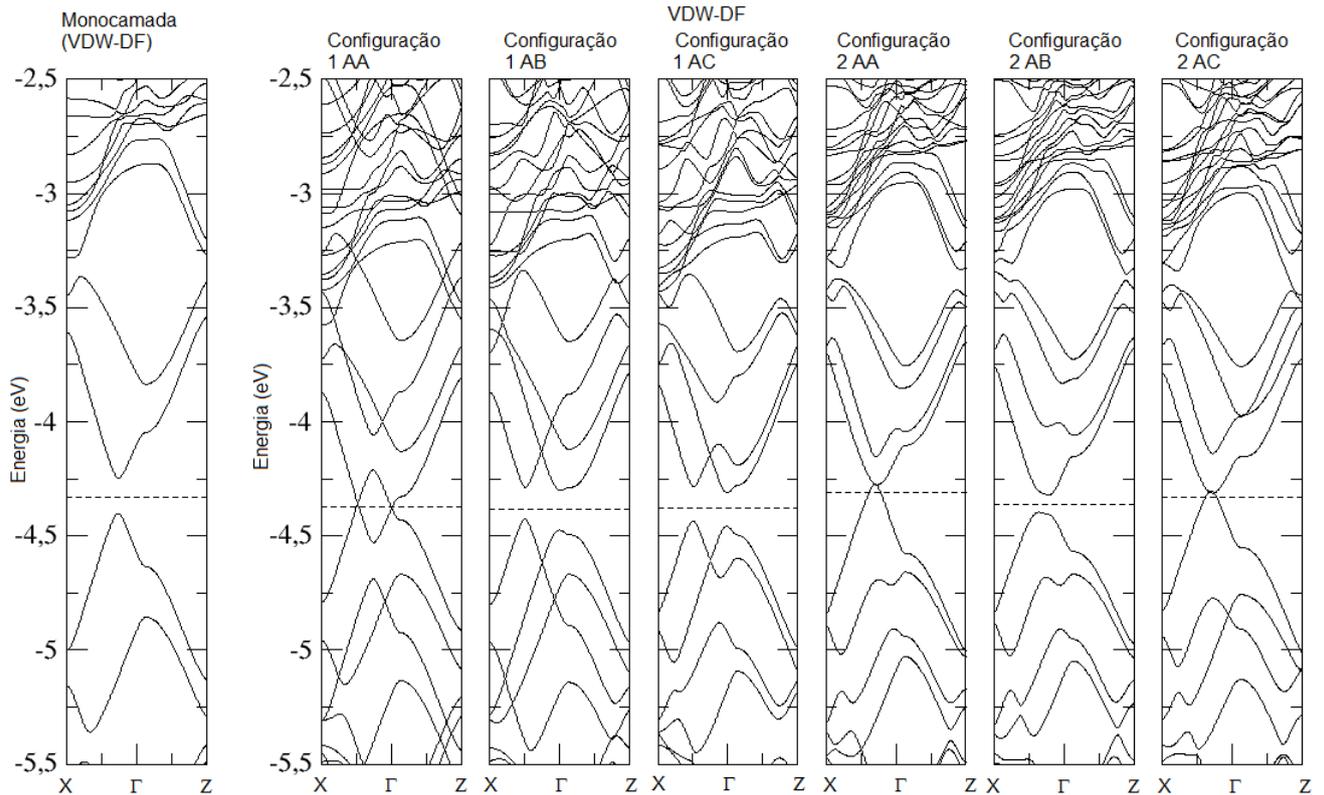
Vimos na Tabela 2.5 que todas as estruturas apresentam aproximadamente a mesma energia de formação. Isto acontece porque a energia de formação não leva em conta a interação, de modo que essa energia de formação por átomo deve ser a mesma para todos, já que as bicamadas são formadas por duas monocamadas iguais. No entanto, a energia de coesão e de interação mostram que todas as bicamadas são mais estáveis do que a respectiva monocamada, mostrando assim que é preferível para o sistema a configuração de bicamada. Podemos ver também, a partir destas energias, que as estruturas que estão na configuração 2 são todas mais estáveis do que aquelas da configuração 1. Podemos explicar isso pelo fato de que a distância entre as ligações interplanares é menor na configuração 2 (grafite). É importante notar que, novamente, a diferença de energia entre a conf. 2 AA e a conf. 2 AC é muito pequena, de modo que podemos atribuir esta pequena diferença as aproximações realizadas nos cálculos.

Faremos agora o estudo das propriedades eletrônicas das estruturas investigadas, através de suas estruturas de bandas.

### 2.2.3 Propriedades Eletrônicas

Estudaremos as estruturas de bandas de todos os sistemas, calculados com a aproximação VDW-DF. Como podemos ver na Figura 2.8, a monocamada apresenta um gap direto de energia de 0.15 eV, este gap de energia se deve ao nanodomínio de  $B_3N_3$  presente na estrutura, que gera uma barreira de potencial para os portadores de carga. A conf. 1 AA é condutora, podemos ver, também, que o que seria o cone de Dirac no grafeno, no entanto, deformado devido ao potencial do nanodomínio. A conf. 1 AB tem um gap direto de energia de 0.14 eV. Para a conf. 1 AC temos um gap direto de energia de 0.15 eV, aparentemente devido a interação entre átomos de B e C entre as camadas. A conf. 2 AA é condutora, pois não há interação entre átomos de B e N entre as camadas. Podemos ainda ver, nesta estrutura, o que seria o cone de Dirac, mas

bastante deformado devido a interação entre camadas e o potencial dos nanodomínios. Vemos também que a conf. 2 AB apresenta um gap indireto de energia de 0.07 eV, que surge devido a interação entre átomos de B e N que estão diretamente um acima do outro. No entanto, como temos menos átomos de B e N interagindo, esse gap é menor que na conf. 1 AB. A última estrutura analisada, conf. 2 AC é condutora, aparentemente devido à não interação dos átomos de B com os átomos de C entre as camadas.



**Figura 2.8** Estrutura de bandas da monocamada híbrida de grafeno com um nanodomínio de  $B_3N_3$  usando aproximação VDW-DF e todas as bicamadas construídas a partir dela. A linha pontilhada é o nível de Fermi.

#### 2.2.4 Efeitos da Tensão Mecânica na Estabilidade e nas Propriedades Eletrônicas

Como já foi dito, usaremos o método de variação da distância entre as bicamadas para representar a variação da tensão mecânica. A Tabela 2.7 mostra as energias de coesão, formação e interação (somente interação interplanar), assim como as distâncias interplanares antes e depois do processo de relaxamento da estrutura, para todas as distâncias interplanares calculadas na bicamada conf. 2 AA.

Através da Tabela 2.7 podemos perceber que a partir de um certo valor, a distância inter-

**Tabela 2.7** Cálculos das energias de coesão, formação, interação (somente interação interplanar) e distâncias interplanares antes e depois do processo de relaxamento de diferentes distâncias calculadas para a bicamada conf 2 AA. Cálculos realizados com a aproximação VDW-DF

| $D_i$ (Å)    | $E_{co}$ (eV/átomo) | $E_{form}$ (eV/átomo) | $E_{int}$ (eV/átomo) |
|--------------|---------------------|-----------------------|----------------------|
| antes/depois |                     |                       |                      |
| 3,45/3,45    | -8,341              | 0,146                 | -0,041               |
| 3,65/3,65    | -8,341              | 0,146                 | -0,040               |
| 3,85/3,85    | -8,337              | 0,146                 | -0,037               |
| 4,05/4,05    | -8,333              | 0,146                 | -0,032               |
| 4,15/3,48    | -8,341              | 0,146                 | -0,041               |
| 4,20/3,54    | -8,341              | 0,146                 | -0,041               |
| 4,25/3,50    | -8,341              | 0,146                 | -0,041               |
| 4,60/3,40    | -8,341              | 0,146                 | -0,040               |
| 5,10/5,09    | -8,309              | 0,146                 | -0,009               |
| 5,60/5,60    | -8,305              | 0,146                 | -0,005               |
| 6,10/6,10    | -8,303              | 0,146                 | -0,003               |
| 3,25/3,47    | -8,341              | 0,146                 | -0,041               |
| 3,05/3,48    | -8,341              | 0,146                 | -0,041               |
| 2,85/3,41    | -8,341              | 0,146                 | -0,041               |
| 2,65/3,41    | -8,341              | 0,146                 | -0,041               |

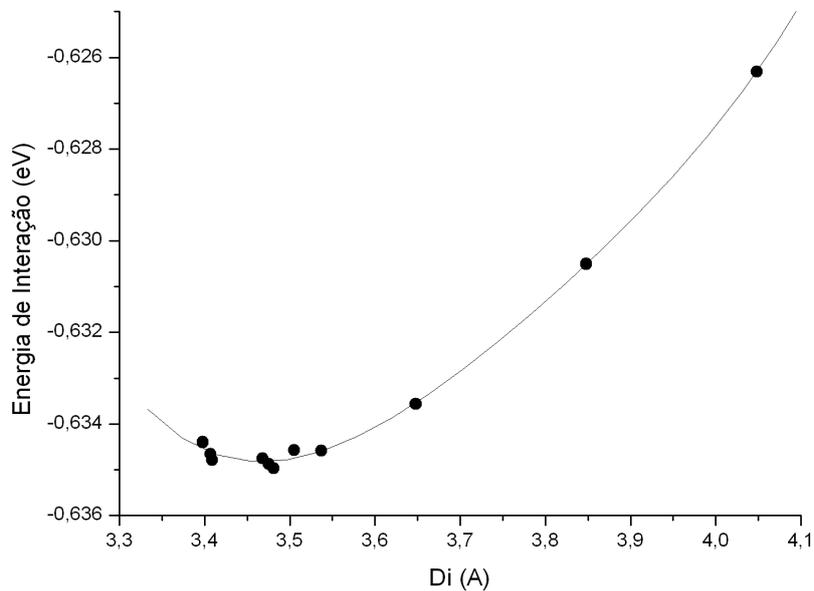
planar apresenta um comportamento diferente. A partir da distância de entrada 4,15 Å, temos uma distância de saída bem menor, na ordem de 3,50 Å. Podemos explicar este comportamento através das interações de Van der Waals. Como já foi dito antes, as interações de Van der Waals são interações não locais, ou seja, só são válidas a partir de uma certa distância, isto explica porque elas só atuam a partir da distância 4,15 Å. Essas interações são atrativas e reaproximam as monocamadas para um valor próximo de sua posição de equilíbrio. Desta forma se torna mais difícil realizar o estudo da tensão mecânica com esta aproximação, já que não temos total controle sobre a distância de saída das estruturas.

Vemos ainda na Tabela 2.7 que para grandes distâncias, a partir de 5,10 Å, esses efeitos já não são mais perceptíveis, pois a distância de entrada e saída não variam, concluindo que as interações de Van der Waals já não são fortes o suficiente para reaproximar as monocamadas. Como já esperávamos, as estruturas com distâncias interplanares 5,10, 5,60 e 6,10 Å têm energias de coesão e interação menos negativas, pois praticamente já não existe interação entre as monocamadas. A energia de interação interplanar para a estrutura com distância 6,10 Å é

0.003 eV, uma energia bem menor comparada com as estruturas que têm suas monocamadas mais próximas, mostrando que a energia de Van de Waals tem grande contribuição na energia de interação entre as monocamadas.

Além disso, podemos notar que a energia de formação é a mesma para todas as estruturas, isso se deve, como já foi explicado, ao fato de que todos os sistemas são formados pelo mesmo número de átomos de cada espécie.

A Figura 2.9 mostra o gráfico da energia de interação total em função da distância interplanar.



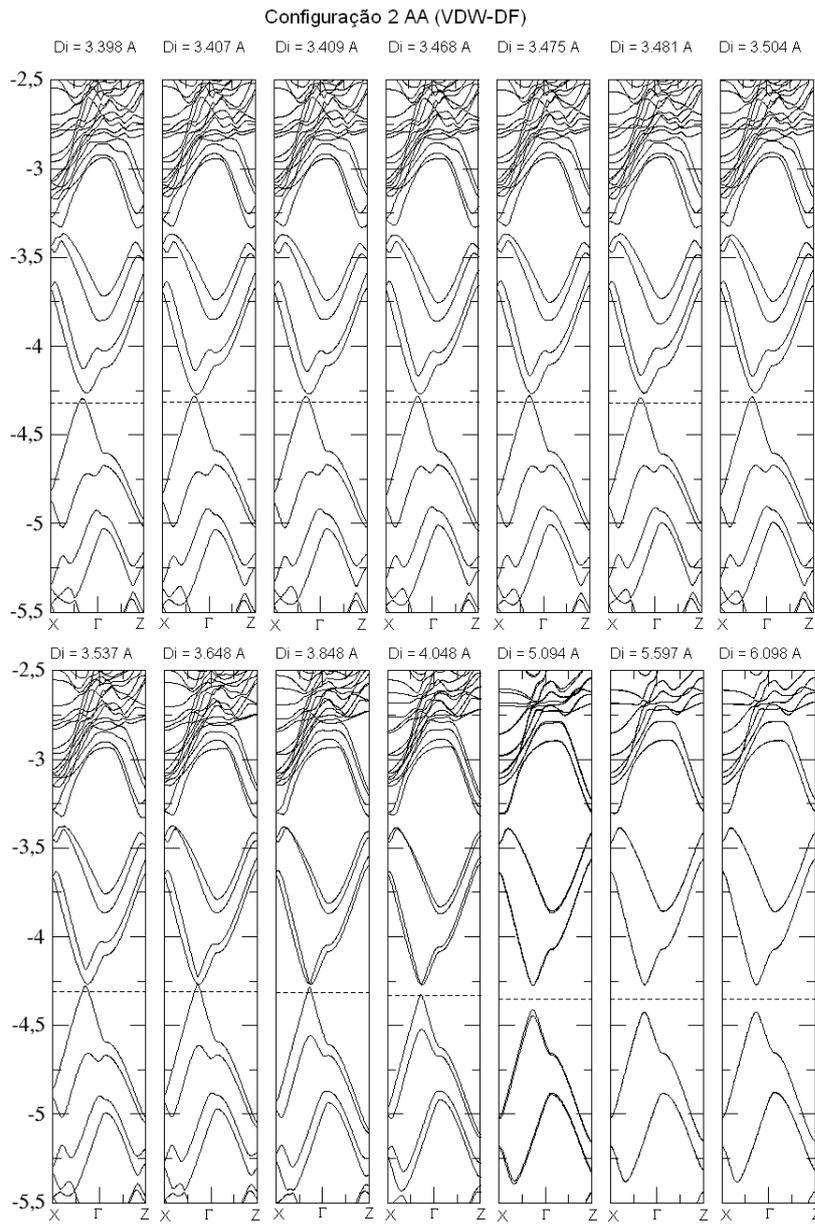
**Figura 2.9** Gráfico da energia de interação em função da distância interplanar. Cálculos realizados com a aproximação VDW-DF.

Observando o gráfico da Figura 2.9, vemos que existe uma concentração de pontos aproximadamente na distância 3,5 Å. Este comportamento se deve ao fato de que ao diminuirmos a distância entre as monocamadas, existirá uma repulsão elétrica entre as mesmas, fazendo com que as monocamadas voltem a posição de equilíbrio.

Por outro lado, quando afastamos as monocamadas a partir de 4,15 Å, temos uma reaproximação das monocamadas devido as interações de Van der Waals. Vemos que o comportamento qualitativo é comparável ao mesmo gráfico para a aproximação GGA, Figura 2.4, entraremos em mais detalhes à respeito na próxima seção.

Veremos agora, na Figura 2.10, o efeito da tensão mecânica na estrutura de bandas. As distâncias 5,10 Å, 5,60 Å, 6,10 Å, não foram colocadas no gráfico, pois a energia de interação

interplanar para tais distâncias é muito pequena, de modo que da energia de interação total, sobra somente a energia de interação entre os átomos na própria camada, e essa energia é constante.

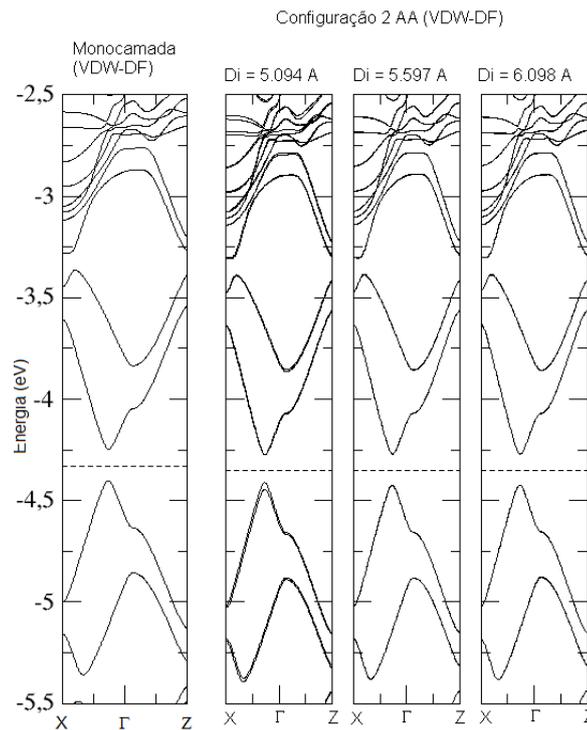


**Figura 2.10** Efeito da tensão mecânica na estrutura de bandas da configuração 2 AA usando aproximação VDW-DF.  $D_i$  é a distância interplanar.

A Figura 2.10, mostra que as sete primeiras estruturas de bandas são praticamente iguais, visto que suas distâncias interplanares são muito próximas. Além disso podemos também observar que a distância 4,08 Å, ainda tem o gap de energia nulo, somente a partir de 5,094 Å, é que teremos o gap de energia aberto, com valor 0,14 eV. As estruturas com distância interplanar

5,597 Å, e 6,098 Å, também têm um gap de energia de 0,14 eV.

Como já foi dito antes, ao observamos a Tabela 2.7, a partir da distância interplanar de entrada de 4,15 Å, as interações de Van der Waals se tornam relevantes e atraem as monocamadas para uma distância de equilíbrio em torno de 3,50 Å. Somente a partir da distância 5,094 Å, não teremos mais a influência dessas interações. Além disso podemos ver na Figura 2.11, que a partir da distância 5,094 Å, a estrutura de bandas das bicamadas são praticamente iguais a estrutura de bandas da monocamada.



**Figura 2.11** Comparação entre a configuração 2 AA na suas maiores distâncias calculadas e a monocamada que constitui a bicamada. Fica bastante claro a semelhança entre as estruturas de bandas das bicamadas e a da monocamada, o que significa que o sistema da bicamada começa a se aproximar de um sistema composto por duas monocamadas que não interagem entre si.

Sendo assim, podemos considerar que o gap de energia se mantém nulo enquanto temos uma bicamada como sistema, pois quando o gap de energia está aberto, a partir da distância 5,094 Å, não temos uma bicamada, mas um sistema composto por duas monocamadas que não interagem entre si por estarem muito distantes. A faixa de distâncias para as quais teríamos um gap de energia diferente de zero não são atingíveis devido as interações de Van der Waals, que atraem as monocamadas de volta para a posição aproximada de 3,50 Å. Concluimos então que o sistema da bicamada não pode ter o seu gap de energia aberto, pois, para que isto ocorresse, seria necessário separar as monocamadas de uma distância grande o suficiente para que tenhamos apenas duas monocamadas que não interagem entre si.

Quando usamos, então, a aproximação VDW-DF para nossos cálculos temos uma resposta mais completa, já que estamos melhorando nosso modelo inicial, ao adicionar as interações de Van der Waals.

Faremos, na próxima seção, uma comparação dos resultados obtidos com as duas aproximações.

## 2.3 Comparação dos Resultados das Aproximações GGA e VDW-DF

### 2.3.1 Estabilidade

De acordo com as Tabelas 2.2 e 2.5, podemos observar que as energias de interação e de coesão são sempre mais negativas na aproximação VDW-DF, devido as contribuições das interações de Van der Waals. Como era de se esperar, as energias de formação são sempre iguais nas duas aproximações. A ordem de estabilidade se apresenta igual, também nas duas aproximações. Embora na aproximação GGA a bicamada conf. 2 AC tenha se mostrado mais estável do que a conf. 2 AA, podemos desprezar essa diferença, por ser muito pequena, e considerada aceitável dentro das aproximações feitas nos cálculos, de modo que escolhemos a conf. 2 AA como mais estável. Para a aproximação VDW-DF a conf. 2 AA também é mais estável.

Devemos notar, também, que a energia de interação é em torno de 3 vezes maior na aproximação VDW-DF, mesmo levando em consideração somente a energia de interação interplanar. A energia de interação na aproximação GGA se deve as fracas ligações  $\phi$  entre as camadas, ligações estas provenientes dos orbitais  $P_z$ . Na aproximação VDW-DF, no entanto, temos, além desta interação das ligações  $\phi$ , a inclusão das interações de Van der Waals, o que explica a energia de interação interplanar ser sempre maior nessa aproximação.

### 2.3.2 Propriedades Eletrônicas

As Figuras 2.3 e 2.8, mostram que as estruturas de bandas são praticamente iguais para as duas aproximações. Podemos concluir que isso se deve ao fato de que as interações de Van der Waals exercem uma força homogênea sobre as duas superfícies, já que as monocamadas são iguais, de modo que não haverá mudanças nas estruturas de bandas.

### 2.3.3 Efeitos da Tensão Mecânica na Estabilidade e Propriedades Eletrônicas

Nas Tabelas 2.5 e 2.7, foram calculados as energias de coesão, formação e interação, assim como a distância de entrada e saída, de todas as distâncias calculadas para a conf. 2 AA, respectivamente para a aproximação GGA e VDW-DF. Através das informações destas tabelas, podemos perceber que a distância para a qual a estrutura é mais estável é consideravelmente menor na aproximação VDW-DF do que na aproximação GGA. Mais especificamente, na aproximação VDW-DF, essa distância é 3,45 Å, enquanto que na aproximação GGA essa distância é 3,65 Å. Este comportamento é mais preciso fisicamente e está de acordo com [35, 40, 41, 42].

O gráfico da energia de interação em função da distância para a aproximação GGA (Figura 2.4), pode ser comparado qualitativamente com o mesmo gráfico calculado usando-se a aproximação VDW-DF (Figura 2.9). No caso da aproximação VDW-DF, existe uma faixa de distâncias, de 4,15 Å até 5,10 Å, aproximadamente, onde a interação de Van der Waals força as monocamadas a se reaproximarem da posição de menor energia, em torno de 3,50 Å, isso faz com que haja uma concentração maior de pontos nesta distância de equilíbrio. Nos cálculos realizados com a aproximação VDW-DF, a força de repulsão eletrostática manteve as bicamadas próximo a posição de equilíbrio quando foram feitos os cálculos para distâncias menores, este comportamento se mostrou mais forte do que na aproximação GGA, de modo que o gráfico da aproximação VDW-DF (Figura 2.9) não apresenta pontos com distâncias menores que 3,40 Å. Levando estes fatos em consideração, se observamos o gráfico da Figura 2.9 (aproximação VDW-DF), veremos que ele tem um comportamento qualitativamente parecido com o gráfico da Figura 2.4 (aproximação GGA).

Para a aproximação VDW-DF, foi necessário calcularmos pontos bem mais distantes, para podermos identificar o alcance das interações de Van der Waals, estes pontos não foram calculados na aproximação GGA, nem também são mostrados no gráfico da Figura 2.9, visto que as energias de interação para tais distâncias é muito pequena e praticamente constante.

Concluimos que não podemos controlar a distância livremente em um sistema que leva em consideração as interações de Van der Waals.

Observando agora as Figuras 2.5 e 2.10 que mostram a mudança nas estruturas de bandas de energia com a distância para as aproximações GGA e VDW-DF respectivamente, vemos que, para a aproximação GGA, o gap de energia está aberto a partir da distância 4,05 Å, visto que as estruturas de bandas aparentam não mudar usando-se qualquer uma das aproximações, esperávamos que o mesmo acontecesse para a aproximação VDW-DF. No entanto, devido as interações de Van der Waals reaproximarem as monocamadas, isto não acontece. Só teremos abertura do gap de energia no contexto da aproximação VDW-DF, a partir da distância 5,10 Å, mas, à essa distância, já não podemos considerar esse sistema uma bicamada, mas duas monocamadas que não interagem entre si, vide Figura 2.11, que mostra que a estrutura de bandas de

uma bicamada à essa distância é igual a estrutura de bandas de duas monocamdas sobrepostas.

Sabendo que o cálculo realizado com a aproximação VDW-DF, nos dá um sistema mais completo fisicamente, podemos concluir que a estrutura configuração 2 AA, não pode ter seu gap de energia aberto através de tensão mecânica homogênea. Para isso, seria necessário separar as monocamadas de tal modo que, este sistema não pode mais ser considerado uma bicamada, pois à sua energia de interação interplanar se torna muito pequena, e o sistema deixa de ser uma bicamada, e passa a ser um sistema composto por duas monocamadas não interagentes.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, apresentamos um estudo das alterações nas propriedades eletrônicas de bicamadas híbridas pela ação da tensão mecânica. Os cálculos foram realizados através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com duas aproximações diferentes para o funcional de troca e correlação, Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA) e *Van der Waals Density Functional* (VDW-DF), esta última inclui as interações de Van der Waals. Esperamos que nossos resultados analisem a possibilidade do uso desses materiais para o desenvolvimento de dispositivos. Além de estudar as diferenças entre simulações realizadas com duas aproximações diferentes.

Inicialmente, construímos seis diferentes configurações de bicamadas a partir de uma monocamada de grafeno com um nanodomínio de  $B_3N_3$ . A nomenclatura utilizada foi a seguinte: bicamadas na configuração 1 têm suas monocamadas dispostas diretamente uma acima da outra, como h-BN, bicamadas na configuração 2 têm suas monocamadas dispostas deslocadas uma em relação a outra, de modo que um átomo da monocamada acima está diretamente acima do centro de um hexágono da monocamada abaixo, como no grafite. AA quer dizer que átomos de B e N estão diretamente acima de átomos de B e N respectivamente, AB quer dizer que átomos de B e N estão diretamente acima de átomos de N e B respectivamente, enquanto que AC quer dizer que átomos de B e N estão diretamente acima de átomos de C. As seis configurações são: conf. 1 AA, conf. 1 AB, conf. 1 AC, conf. 2 AA, conf. 2 AB e conf.2 AC.

Foram estudadas a estabilidade, propriedades eletrônicas e os efeitos da tensão mecânica na estabilidade e propriedades eletrônicas dessas seis estruturas. Dois cálculos foram realizados, um com a aproximação GGA e outro com a aproximação VDW-DF. Analisamos a estabilidade através das energias de interação, coesão e formação. A energia de formação se mostrou sempre constante com valor 0,146 eV. Este resultado já era esperado, visto que todas as configurações apresentam o mesmo número de átomos e de espécies atômicas. Os resultados indicam que a conf. 2 AA é a mais estável, em ambas as aproximações, com valores de energia de coesão e de interação de -7,719 eV e -0,013 eV respectivamente para a aproximação GGA, e -8,341 eV e -0,041 eV respectivamente para a aproximação VDW-DF. Pudemos observar que as energias de interação e de coesão são sempre mais negativas nos cálculos para a aproximação VDW-DF, pois as contribuições nessas energias provenientes das interações de Van der Waals, aumentam a coesão do sistema, assim como a energia de interação.

O cálculo das propriedades eletrônicas mostrou que ambas as aproximações levam ao mesmo resultado. Podemos explicar este resultado a partir do fato de que as interações de Van der Waals, geram um potencial homogêneo sobre as superfícies, de modo que essas interações não interferem na estrutura de bandas de energia. A conf. 1 AA se apresentou condutora, pois não existe interação ente os átomos de B e N entre as monocamadas. Conf. 1 AB apresenta um gap de energia de 0,14 eV, pois existe interação entre os átomos de B e N entre as monocamadas, já que os mesmo estão dispostos diretamente um acima do outro. Conf. 1 AC apresenta também um gap de energia de 0,14 eV, aparentemente devido à interação dos átomos de B e C que estão dispostos diretamente um acima do outro na bicamada.

A Conf. 2 AA tem gap de energia nulo pelo mesmo motivo da conf. 1 AA. Conf. 2 AB tem um gap de energia de 0,07 eV, este ocorre devido à interação entre átomos de B e de N entre as monocamadas, mas diferentemente da conf. 1 AB, existem menos átomos de B e N interagindo entre as monocamadas, o que gera um gap de energia menor. Finalizando, a conf. 2 AC é condutora, pelo mesmo motivo da conf. 1 AA, além disso não há também interação entre átomos de B e C entre as monocamadas.

A tensão mecânica foi representada pela distância entre as monocamadas, visto que ao aproximar ou afastar as monocamadas gera-se uma mudança no potencial na superfície de ambas as monocamadas, potencial este que pode alterar as propriedades elétricas e a estabilidade da estrutura. Estes cálculos foram realizados somente para a estrutura que se mostrou mais estável, conf. 2 AA, que é condutora.

Nos cálculos realizados com a aproximação GGA, a distância que apresenta menor energia é 3,65 Å, enquanto que para a aproximação VDW-DF, esta distância é 3,45 Å, este resultado está de acordo com [35, 40, 41, 42]. As interações de Van der Waals têm, geralmente, um caráter atrativo, o que faz com que a bicamada tenha sua posição de equilíbrio com uma distância entre as monocamadas menor do que aquela prevista com a aproximação GGA. Além disso, a função da energia de interação pela distância tem forma qualitativa muito semelhante nas duas aproximações, e de acordo com [25].

Quando diminuimos a distância entre as bicamadas, a repulsão eletrostática irá tentar aumentar novamente a distância para o seu valor onde a energia é menor, além disso a repulsão eletrostática diminui a energia de interação. Este comportamento é comum para ambas aproximações. Para a aproximação GGA, quando aumentamos a distância entre as bicamadas, a energia de interação irá diminuir, pois a mesma é inversamente proporcional a distância. Ainda para a aproximação GGA, poderemos aumentar esta distância sem que haja nenhuma força tentando trazer a bicamada de volta a posição de equilíbrio, o que não acontece para a aproximação VDW-DF, onde as forças de Van der Waals começarão a ter um efeito razoável quando a distância aumenta. De modo que, após o processo de relaxamento, utilizando-se a aproximação VDW-DF, se a bicamada tem distância interplanar entre 4,15 Å e 5,09 Å, as forças de Van der

Waals as trarão de volta a uma distância próxima daquela onde a energia é menor. Distâncias maiores que 5,09 Å, aparentam já não ter quase nenhuma influência das forças de Van der Waals.

Nos cálculos realizados com a aproximação GGA, vemos que o gap de energia está aberto a partir da distância 4,05 Å, como as estruturas de bandas não foram alteradas pelas interações de Van der Waals, podíamos esperar que o mesmo aconteceria para os cálculos com a aproximação VDW-DF. No entanto, devido ao fato de que as interações de Van der Waals atraem de volta a posição de equilíbrio as monocamadas na faixa de distâncias de 4,15 Å à 5,09 Å, não teremos esta abertura do gap de energia. Ainda no âmbito da aproximação VDW-DF, quando a distância é maior que 5,09 Å, o gap de energia está aberto, no entanto, comparando a estrutura de bandas para monocamadas afastadas desta distância e de uma única monocamada, vemos que são praticamente iguais. Isto indica que já não temos mais uma bicamada, mas um sistema composto por duas monocamadas que não interagem entre si.

De modo geral, concluímos que, usando-se aproximação VDW-DF, não é fisicamente possível modificar o gap de energia da conf. 2 AA através da tensão mecânica, pois ao afastar as monocamadas o suficiente para que o gap de energia seja aberto, não podemos mais considerar este sistema como bicamada, pois a interação entre as monocamadas se torna muito pequena. Além disso, o uso da tensão mecânica para alterar as propriedades eletrônicas desta estrutura para que a mesma possa ser usada em aplicações na eletrônica não é tão eficaz. O mesmo não acontece quando usa-se a aproximação GGA, nesta aproximação é possível abrir o gap de energia através da tensão mecânica. No entanto, esta aproximação é menos precisa fisicamente, por não levar em conta as interações de Van der Waals.

## Referências Bibliográficas

- [1] M. Mahan. *Química, um curso universitário* Editora Edgar Blucher LTDA, 1987.
- [2] Matthew J. Allen, Vincent C. Tung, Richard B. Kaner. *Honeycomb Carbon: A Review of Graphene*. Chem. Rev. 2010, 110, 132-145.
- [3] A. K. Geim. *Graphene: Status and Prospects*. 2009 Vol 324 Science [www.sciencemag.org](http://www.sciencemag.org).
- [4] Daniel R. Cooper, Benjamin D'Anjou, Nageswara Ghattamaneni, Benjamin Harack, Michael Hilke, Alexandre Horth, Norberto Majlis, Mathieu Massicotte, Leron Vandsburger, Eric Whiteway, and Victor Yu. *Experimental review of graphene*. McGill University, Montreal, Canada, H3A 2T8.
- [5] A. Janotti, S.-H. Wei. *First-principles study of the stability of BN and C*. Phys. Rev. B, Volume 64, 174107, 2001.
- [6] Andre Geim & Konstantin Novoselov. *Nobel de Física vai para estudo do grafeno, material semiconductor*. <http://g1.globo.com/ciencia-e-saude/noticia/2010/10/nobel-de-fisica-vai-para-andre-geim-e-konstantin-novoselov.html>.
- [7] K. S. Novoselov<sup>1</sup>, V. I. Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab K. Kim. *A roadmap for graphene*. Nature 490, 2012.
- [8] Lei Liu, Y. P. Feng, Z. X. Shen. *Structural and electronic properties of h-BN*. Physical Review B 68, 104102 2003.
- [9] Arun K Manna, Swapan K Pati. *Tunable Electronic and Magnetic Properties in  $B_xC_yN_z$  Nanohybrids: Effect of Domain Segregation*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011.
- [10] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science 22 October 2004: Vol. 306 no. 5696 pp. 666-669.
- [11] Lijie Ci(, Li Song(, Chuanhong Jin, Deep Jariwala), DangxinWu, Yongjie Li), Anchal Srivastava<sup>1</sup>), Z. F.Wang, Kevin Storr, Luis Balicas, Feng Liu and Pulicke M. Ajayan. *Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains* Nature Materials, 2010.

- [12] H. Sevincli, W. Li, N. Mingo, G. Cuniberti, S. Roche. *Effects of domains in phonon conduction through hybrid boron nitride and graphene sheets*. Phys. Rev. B 84, 205444 (2011).
- [13] Prashant P. Shinde<sup>1</sup>, Vijay Kumar<sup>1</sup>. *Direct band gap opening in graphene by BN doping: Ab initio calculations*. Phys. Rev. B 84, 125401 (2011).
- [14] Bora Lee, Seungwu Han, and Yong-Sung Kim. *First-principles study of preferential sites of hydrogen incorporated in epitaxial graphene on 6H-SiC(0001)*. Physical Review B 81, 075432 2010.
- [15] Lijie Ci, Li Song, Chuanhong Jin, Deep Jariwala, Dangxin Wu, Yongjie Li, Anchal Srivastava, Z. F. Wang, Kevin Storr, Luis Balicas, Feng Liu, Pulickel M. Ajayan<sup>1</sup>. *Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains*. nature materials, 2010.
- [16] Regis Decker, Yang Wang, Victor W. Brar, William Regan, Hsin-Zon Tsai, Qiong Wu, William Gannett, Alex Zettl, and Michael F. Crommie. *Local Electronic Properties of Graphene on a BN Substrate via Scanning Tunneling Microscopy*. Nano Letters, 2011.
- [17] Seon-Myeong Choi, Seung-Hoon Jhi, Young-Woo Son. *Controlling Energy Gap of Bilayer Graphene by Strain*. Nano Letters (2010).
- [18] Yuling Liu, Xiaojun Wu, Yu Zhao, Xiao Cheng Zeng, Jinlong Yang. *Half-Metallicity in Hybrid Graphene/Boron Nitride Nanoribbons with Dihydrogenated Edges*. The journal of physical chemistry C, 2011.
- [19] Qing Peng, Amir R. Zamiri, Wei Ji, Suvranu De. *Elastic properties of hybrid graphene/boron nitride monolayer*. Acta Mech, 2012.
- [20] Shaojun Guo, Shaojun Dong. *Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications*. Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 2644-2672.
- [21] Yi Ding, Yanli Wang, Jun Ni. *Electronic properties of graphene nanoribbons embedded in boron nitride sheets*. Appl. Phys. Lett. 95, 123105 (2009); doi: 10.1063/1.3234374.
- [22] M. O. Watanabe, S. Itoh, K. Mizushima, T Sasaki. *Electrical Properties of BC<sub>2</sub>N thin films prepared by chemical vapor deposition*. Journal of applied physics, 1995.
- [23] Max Dion, Aaron Puzder, Timo Thonhauser, David C. Langreth. *Van der Waals Density Functional Theory (VDW-DF), Basis And Applications*. CECAM workshop on VAN DER WAALS FORCES AND DENSITY FUNCTIONAL THEORY, Lyon, June 13-17, 2005.

- [24] S. Azevedo, R. Paiva, & J. R. Kaschny. *Stability and electronic structure of  $B_xC_yN_z$  nanotubes*. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 18, p. 10871-10879, 2006.
- [25] Xiaoliang Zhong, Yoke Khin Yap, Ravindra Pandey. *First-principles study of strain-induced modulation of energy gaps of graphene/BN and BN bilayers*. Physical review B 83, 193403 (2011).
- [26] Aijun Du, Ying Chen, Zhonghua Zhu, Rose Amal, Gao Qing (Max) Lu, Sean C. Smith. *Dots versus Antidots: Computational Exploration of Structure, Magnetism, and Half-Metallicity in Boron-Nitride Nanostructures*. JACS articles (2009)
- [27] Lei Liua, Zexiang Shen. *Bandgap engineering of graphene: A density functional theory study*. Applied Physics Letters 95, 252104 (2009).
- [28] A. Bhattacharya, S. Bhattacharya, and G. P. Das *Strain-induced band-gap deformation of H/F passivated graphene and h-BN sheet*. Phys. Rev. B 84, 075454 (2011).
- [29] M. Topsakal, S. Ciraci1,. *Elastic and plastic deformation of graphene, silicene, and boron nitride honeycomb nanoribbons under uniaxial tension: A first-principles density-functional theory study*. Physical Review B 81 024107 (2010).
- [30] <http://www.geo.arizona.edu/xtal/nats101/s04-18.html>.
- [31] Yingkai Zhang, Weitao Yang. *Comment on "Generalized Gradient Approximation Made Simple"*. Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 890.
- [32] John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters v. 77, n. 18 (1996).
- [33] Kawaguchi, M., Kawashima, T., Nakajima, T. *Syntheses and structures of new graphite-like materials of composition  $BCN(h)$  and  $BC_2N(H)$* . Chem. Mater. 8, 1197-1201 (1996).
- [34] X. Wu, M. C. Vargas, S. Nayak, V. Lotrich, and G. Scoles. *Towards extending the applicability of density functional theory to weakly bound systems*. J. Chem. Phys. 115, 8748 (2001); doi: 10.1063/1.1412004.
- [35] M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist. *Van der Waals Density Functional for General Geometries*. Phys. Rev. Lett., v. 92, n. 24, 2004.
- [36] Y. Andersson, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist1. *van der Waals Interactions in Density-Functional Theory*. Phys. Rev. Lett., v. 76, n. 1, 1996.
- [37] Andris Guns. *Van der Waals interactions in densityfunctional theory: implementation and applications*. Aalto University publication series, Doctoral Dissertations 2012.

- [38] D. C. Langreth, M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, P. Hyldgaard, B. I. Lundqvist. *Van der Waals Density Functional Theory with Applications*. Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com), 2004.
- [39] Stephan Grimme. *Accurate Description of van der Waals Complexes by Density Functional Theory Including Empirical Corrections*. Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com), 2004.
- [40] Dion, M. PhD. Thesis; Rutgers University, New Brunswick: New Jersey, 2004.
- [41] Rydberg, H.; Jacobson, N.; Hyldgaard, P.; Simak, S. I.; Lundqvist, B. I.; Langreth, D. C. *Surf Sci* 2003, 532, 606.
- [42] H. Rydberg, M. Dion, N. Jacobson, E. Schroeder, P. Hyldgaard, S. I. Simak, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist. *Van der Waals Density Functional for Layered Structures*. *Phys. Rev. Lett.* v. 91, n. 12, 2003.
- [43] Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., Fiolhais, C. *New Growth Mechanism of Cubic Rh Clusters Composed of 8-12 Atoms Found by the Method of Euclidean Designs*. *Phys. Rev. B* 1992, 46, 6671; 1993, 48, 4978(E).
- [44] A. Ambrosetti, P. L. Silvestrelli. *van der Waals interactions in density functional theory using Wannier functions: Improved  $C_6$  and  $C_3$  coefficients by a different approach*. *Physical Review B* 85, 073101 (2012).
- [45] L. Y. Chen, L. Y. Gu, L. Shi, Z. H. Yang, J. H. Ma, Y. T. Qian. *A room-temperature approach to boron nitride hollow spheres*. *Solid State Communications*, v. 130, p. 537-540, 2004.
- [46] Ting Li, Xianqiong Tang, Zhi Liu, Ping Zhang. *Effect of intrinsic defects on electronic structure of bilayer graphene: First-principles calculations*. *Physica E* 43 (2011) 1597-1601.
- [47] Qing Peng, Suvranu De. *Tunable band gaps of monolayer hexagonal BNC heterostructures*. *Physica E* 44 (2012) 1662 - 1666.
- [48] Y. Legodec, D. Martinez-Garcia, V. Solozhenko, M. Mezouar, G. Syfosse, J. Besson. *Compression and thermal expansion of rhombohedra boron nitride at high pressures and temperatures*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 61, p. 1935- 1938, 2000.
- [49] Wills, R. R. *Wurtzitic Boron Nitride*. A Review. *International Journal of High Technology Ceramic*, v. 1, p. 139, 1985.

- [50] <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010160020827> *Dureza de novo material se aproxima do diamante.*
- [51] G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, Vincent H. Crespi, Marvin L. Cohen, Steven G. Louie & A. Zettl. *Boron Nitride Nanotubes*. Science, v. 269 p. 966-967, 1995.
- [52] D. Golberg, W. Han, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima & T. Sato. *Fine structure of boron nitride nanotubes produced from carbon nanotubes by a substitution reaction*. Journal of Applied Physics, v. 86, p. 2364-2366, 1999.
- [53] D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima & T. Sato. *MoO<sub>3</sub>-promoted synthesis of multi-walled BN nanotubes from C nanotube templates*. Chem. Phys. Lett., v. 323, p. 185-191, 2000.
- [54] S. Schieke, P. Schroeder & J. Krutmann. *Cutaneous effects of infrared radiation: from clinical observations to molecular response mechanisms*. Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine, v. 19 p. 228-234, 2003.
- [55] P. Schroeder, C. Pohl, C. Calles, C. Marks, S. Wild & J. Krutmann. *Cellular response to infrared radiation involves retrograde mitochondrial signaling*. Free Radical Biology & Medicine, v. 43, p. 128-135, 2007.
- [56] Q. Pankhurst, J. Connolly, S. Jones & J. Dobson. *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*. Applied Physics, v. 36, p. 167-181, 2003.
- [57] O. Fukunag. *Science and technology in the recent development of boron nitride materials*. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 14, 2002.
- [58] L. Gao & J. Li. *Preparation of Nanostructured Hexagonal Boron Nitride Powder*. Journal of the American Ceramic Society, v. 86, p. 1982-1984, 2003.
- [59] L. Gao & J. Li. *Preparation of Nanostructured Hexagonal Boron Nitride Powder*. Journal of the American Ceramic Society, v. 86, p.1982-1984, 2003.
- [60] <http://science-wired.blogspot.com/2010/03/individual-light-atoms-such-as-carbon.html> *Individual Light Atoms, Such as Carbon and Oxygen, Identified With New Microscope.*
- [61] D. Golberg, Y. Bando, O. Stephan, And K. Kurashima. *Octahedral boron nitride fullerenes formed by electron beam irradiation*. Applied Phys. Lett., v. 73, p. 2441-2443, 1998.
- [62] T. Oku, M. Kuno, H. Kitahara. *Formation, atomic structures and properties of boron nitride and carbon nanocage fullerene materials*. International Journal of Inorganic Materials, v. 3, p. 597-612, 2001.

- [63] Robert Martin Eisberg. *Fundamentos de Física Moderna*. Editora Guanabara DOIS S. A. Rio de Janeiro, 1979.
- [64] José David M. Vianna, Adalberto Fazzio, and Sylvio Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e sólidos*. Simulação computacional. Editora Livraria da Física. São Paulo, 2004.
- [65] N. H. Morgon and R. Custodio. *Teoria do funcional da densidade*. Química Nova, v. 18, p. 44-55, 1995.
- [66] W. Kohn and L. J. Sham. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical Review, v. 140, p. 1133-1138, 1965.
- [67] W. Kohn and P. Hohenberg. *Inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev., v. 136, p. 864-871, 1964.
- [68] D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang. *Norm-conserving pseudopotentials*. Physical Review Letter. v. 43, p. 1494-1497, 1979.
- [69] G. P. Kerker. *Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications*. Journal of Physics C. Solid State Physics, v. 13 , p. 189-194, 1980.
- [70] Mike Tooley. *Circuitos Eletronicos Fundamentos E Aplicações*. Elsevier, editora LTDA, 2008.
- [71] Adel S. Sedra, Kenneth C. Smith. *Microeletrônica*. Editora Pearson.
- [72] S. Azevedo<sup>1</sup>, J. Kaschny, M. Caio & F. de Brito Mota. *A theoretical investigation of defects in a boron nitride monolayer*. Nanotechnology, v. 18, 2007.
- [73] S. Azevedo<sup>1</sup>, J. Kaschny, M. Caio & F. de Brito Mota. *Electronic structure of defects in a boron nitride monolayer*. Eur. Phys. J. B, v. 67, p. 519-525, 2009.
- [74] D. R. Gonçalves, S. Azevedo, F. Moraes & M. Machado. *Electronic structure of boron nitride nanostructures doped with a carbon atom*. European Physical Journal B, p. 211-214, 2009.
- [75] D. R. Gonçalves, S. Azevedo, F. Moraes & M. Machado. *Energetic stability of boron nitride nanostructures doped with one carbon atom*. International Journal of Quantum Chemistry, 2009.
- [76] S. Azevedo. *Energetic stability of B-C-N monolayer*. Phys. Lett. A, v. 351, p. 109-112, 2006.

