



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

MIRLEIDE DANTAS LOPES

ESTUDO TEÓRICO DE IMPUREZAS EM NANOESTRUTURAS

TESE DE DOUTORADO

JOÃO PESSOA, PB

FEVEREIRO, 2015

MIRLEIDE DANTAS LOPES

ESTUDO TEÓRICO DE IMPUREZAS EM NANOESTRUTURAS

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

Orientador:

Prof. Dr. Sérgio Azevedo

JOÃO PESSOA, PB

FEVEREIRO, 2015

L864e Lopes, Mirleide Dantas.
Estudo teórico de impurezas em nanoestruturas / Mirleide Dantas Lopes.- João Pessoa, 2015.
71f. : il.
Orientador: Sérgio Azevedo
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN
1. Física. 2. h-BN. 3. Grafeno. 4. Bicamadas. 5. Bicones.
6. Estrutura eletrônica.

UFPB/BC

CDU: 53(043)



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

DECLARAÇÃO DE TITULAÇÃO
Doutorado

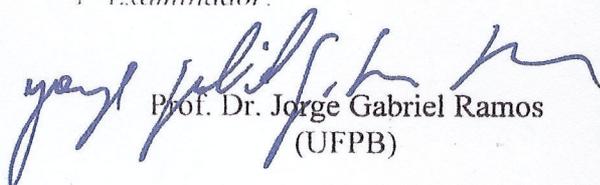
A Comissão Examinadora que abaixo assina este documento, reunida no dia 20 de fevereiro de 2015, Auditório da Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, **APROVA Mirleide Dantas Lopes** na defesa de sua tese intitulada "*Estudo teórico de impurezas em nanoestruturas*".

João Pessoa, 20 de fevereiro de 2015

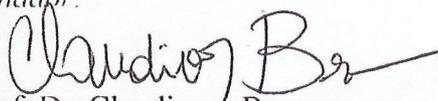
Orientador:


Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo
(UFPB)

1º Examinador:


Prof. Dr. Jorge Gabriel Ramos
(UFPB)

2º Examinador:


Prof. Dr. Claudionor Bezerra
(UFRN)

3º Examinador:


Prof. Dr. Alexandre da Silva Rosas
(UFPB)

4º Examinador:


Prof. Dr. Jorge Kaschny
(IFBA)

Com muito amor, aos meus pais.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me fortalecido para que eu pudesse concluir este trabalho.

Em seguida aos meus pais, que sempre foram meu alicerce em todos os aspectos da minha formação acadêmica.

A Sérgio André Fontes Azevedo, pelo exímio orientador que se mostrou ser e acima de tudo pela amizade.

Agradeço às minhas irmãs, Sirleide Dantas e Nirleide Dantas, que sempre estiveram presentes tanto nos bons momentos, quanto nos ruins. Agradeço também por elas terem me dado os maiores tesouros da minha vida, minhas sobrinhas, Maria Elis e Maria Ryana, e meus sobrinhos, João Ryan e Tomaz.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração deste trabalho, em especial aos docentes: Pedro Cristiano, Claudio Furtado e Fernando Moraes; e ao pesquisador Bertúlio de Lima Bernardo.

Por fim, ao CNPq, Capes/nanobiotec e INCT - Nanomateriais de Carbono, pelo apoio financeiro concedido no decorrer destes estudos.

"Nada na vida deve ser temido, apenas compreendido."

—MARIE CURIE

Resumo

Investigar a estabilidade e a estrutura eletrônica dos nanomateriais é imprescindível para a aplicação dos mesmos em dispositivos eletrônicos. Nesta tese foram analisados dois tipos de nanoestruturas, uma derivada do h-BN e a outra do grafeno. Tal análise foi realizada utilizando cálculos de primeiros princípios, através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), implementados pelo código SIESTA. Primeiramente investigamos dois tipos de empilhamentos de bicamadas de h-BN com impurezas e por meio das energias de interação e formação calculadas, identificamos as bicamadas mais estáveis, tanto em função da natureza do empilhamento, quanto em relação ao tipo de impureza introduzida. Constatamos também que a combinação destes dois efeitos, causa consideráveis variações nos gaps de energia e de impureza. Aplicamos ainda um campo elétrico perpendicular ao plano das bicamadas e observamos diferentes modificações na estrutura eletrônica, relacionadas ao momento de dipolo elétrico permanente de cada nanoestrutura. O segundo nanomaterial investigado neste trabalho, os bicones de Carbono, foram propostos tomando por base a constatação experimental dos nanocones. A possibilidade dos bicones serem obtidos experimentalmente foi analisada comparando a estabilidade destas nanoestruturas com a dos cones já existentes. Foi possível constatar que alguns deles são tão estáveis quanto os cones, o que, ao menos teoricamente, viabiliza a sintetização destes nanomateriais. O efeito do campo elétrico e das impurezas sobre a estrutura eletrônica dos bicones também foram analisados, resultando em mudanças relevantes na densidade de estado, evidenciadas através do surgimento de novos estados próximos ao nível de Fermi.

Palavras-chaves: h-BN, grafeno, bicamadas, bicones e estrutura eletrônica.

Abstract

Investigating the stability and electronic structure of nanomaterials is essential for their application in electronic devices. In this thesis were analysed two types of nanostructures, a derivative of h-BN and the other of graphene. This analysis was performed using first-principles calculations by Density Functional Theory (DFT), implemented by the SIESTA code. First we investigated two kinds of stacks of h-BN bilayer with impurities and by means of the calculation of interaction and formation energies was identified the most stable bilayers, both due to the nature of the stack and to the type impurity introduced. We also note that the combination of these two effects cause considerable variations in the gaps of energy and impurity. We also use an electric field perpendicular to the plane of the bilayer and observe different changes in the electronic structure related to the permanent electric dipole moment of each nanostructure. The second nanomaterial investigated in this work, the Carbon bicones have been proposed based on the experimental observation of nanocones. The possibility of bicones are experimentally obtained was analyzed by comparing the stability of these nanostructures with existing cones. It was found that some of them are as stable as the cones, which, at least theoretically, enables the synthesis of these nanomaterials. The effect of the electric field and impurities on the electronic structure of bicones were also analyzed, resulting in significant changes in the state density, evidenced by the emergence of new states near the Fermi level.

Keywords: Bilayers, bicones, h-BN and graphene.

Sumário

Agradecimentos	ii
Resumo	iv
Abstract	v
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xi
INTRODUÇÃO	1
1 Nanomateriais e metodologia	3
1.1 O grafeno	3
1.1.1 Propriedades estruturais	5
1.1.2 Descrição relativística	7
1.2 O h-BN	9
1.3 Metodologia	11
1.3.1 Teoria do Funcional da Densidade	12
1.3.2 Aproximações de troca e correlação	14
2 Efeito das impurezas e do empilhamento sobre bicamadas de h-BN	16
2.1 Tipos de empilhamento	16
2.2 Procedimento	18
2.3 Estabilidade estrutural	21
2.4 Estrutura eletrônica	26
2.5 Efeito do campo elétrico	29
2.6 Polarização de spin	32
3 Estudo teórico de cones duplos de Carbono	34
3.1 Nanocones	34

3.2	Procedimento	38
3.3	Estabilidade estrutural	40
3.4	Densidade de estados	42
3.5	Efeito do campo elétrico	44
3.6	Polarização de spin	46
CONSIDERAÇÕES FINAIS		48
Anexo I		50
Referências Bibliográficas		52

Lista de Figuras

- 1.1 Alguns dos mais conhecidos alótropos do Carbono. a) O grafeno, b) o grafite, c) o fulereno e d) o nanotubo [5]. As figuras b), c) e d) podem ter suas origens descritas a partir do grafeno. 4
- 1.2 Representação dos orbitais atômicos do Carbono no grafeno [12]. No plano da rede três orbitais hibridizados, sp_2 , e perpendicular a este plano o orbital p 5
- 1.3 A rede favo de mel e sua respectiva zona de Brillouin. a) Os átomos em amarelo formam a sub-rede triangular A e em azul a sub-rede triangular B , \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores da rede e \vec{v}_1 , \vec{v}_2 e \vec{v}_3 os vizinhos mais próximos. b) \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores da rede recíproca e K e K' são os pontos de Dirac [5]. 6
- 1.4 Relação de dispersão para o grafeno. a) Gráfico da relação descrita em (1.4). b) A linha cheia (azul) descreve a aproximação linear dada em (1.5) e a linha pontilhada (vermelha) é a projeção da parte a) no eixo k_y , ou seja, ambas para $k_x = 0$ [15]. 7
- 1.5 Comparação entre a estrutura de bandas do h-BN e do grafeno. As linhas cheias (em azul), representam as bandas do nitreto de boro hexagonal e as pontilhadas (em vermelho), a estrutura de bandas do grafeno. As letras K , Γ , M e K' , no eixo horizontal, são os pontos de simetria descritos na figura 1.5 [26]. 10
- 1.6 Representação esquemática de um ciclo autoconsistente, usado na DFT. Do lado esquerdo da figura, a descrição das etapas do ciclo. Do lado direito, os respectivos cálculos realizados nesse processo. 13
- 2.1 Tipos de empilhamentos para o h-BN [35]. Os índices I e II identificam os modelos mais estáveis, AA' e AB , respectivamente. Os empilhamentos AB' e $A'B$ surgiram a partir da translação do AA' , enquanto o AB surgiu da traslação do AA 17
- 2.2 Do lado esquerdo estão as monocamadas com impurezas do tipo: a) B_N , b) N_B , c) C_B e d) C_N . Do lado direito as duas configurações de empilhamentos utilizadas, AA' e AB . Os átomos azuis, rosas e cinzas, representam respectivamente Nitrogênio, Boro e Carbono. Todas as monocamadas e as bicamadas foram investigadas no mesmo plano, xy 19

- 2.3 Bicamadas de h-BN com antissítios de Boro e Nitrogênio. Na sequência, as bicamadas do tipo: $B_N B_N$, $N_B B_N$ e $N_B N_B$. Do lado esquerdo o modelo I e do lado direito o modelo II. 20
- 2.4 Bicamadas de h-BN com impurezas de Carbono. Na sequência, as bicamadas do tipo: $C_B C_B$, $C_N C_B$ e $C_N C_N$. Do lado esquerdo o modelo I e do lado direito o modelo II. 20
- 2.5 Gráfico da energia de formação das bicamadas de h-BN com impurezas de Carbono, como função do potencial químico do ambiente. As linhas de mesma cor representam estruturas com o mesmo tipo de impureza. Linhas cheias caracterizam o empilhamento do tipo *I*, linhas pontilhadas o empilhamento do tipo *II*. A região B-rico corresponde ao caso em que BH_3 gasoso é predominante no ambiente, enquanto que a região N-rico corresponde à predominância de N_2 gasoso. 23
- 2.6 Gráfico da energia de formação das bicamadas de h-BN com antissítios de Boro e Nitrogênio, similar ao gráfico 2.5. 24
- 2.7 Estrutura eletrônica de algumas bicamadas de h-BN com antissítios para os tipos de empilhamento *I* e *II*. Estados discretos podem ser observados no *gap* da banda de energia, que são associados à impureza inserida, o empilhamento por sua vez é o responsável por interferir na posição de tais estados. 27
- 2.8 Estrutura eletrônica de bicamadas de h-BN com algumas configurações de impurezas de Carbono. Similar ao caso dos antissítios, na figura (2.7), estados discretos aparecem no *gap*. Entretanto o efeito do empilhamento sobre estes estados parece ser menos influente do que nos antissítios. 28
- 2.9 Efeito do campo elétrico sobre a estrutura eletrônica de bicamadas de h-BN com antissítios de Boro e Nitrogênio, para os modelos de empilhamento *I* e *II*, respectivamente. 30
- 2.10 Efeito do campo elétrico sobre a estrutura eletrônica de bicamadas de h-BN com antissítios de Boro e Nitrogênio. 31
- 2.11 Gráfico da polarização de spin para bicamadas de h-BN, com impurezas de Carbono. Apenas as estruturas com defeitos $C_B C_B$ apresentaram polarização de spin diferente de zero. 32
- 3.1 Disclinações. a) Foi retirado da rede hexagonal um setor $\pi/3$, dando origem a um cone com um pentágono no vértice (disclinação positiva). b) Foi inserido um setor $\pi/3$ no plano hexagonal, gerando uma sela com um heptágono no centro (disclinação negativa) [55]. 35
- 3.2 Imagem correspondente as disclinações possíveis: a) 60° , b) 120° , c) 180° , d) 240° e e) 300° [58]. 36

3.3	Formação de cones com diferentes ângulos de abertura. Os setores retirados do plano hexagonal não são adjacentes, resultando apenas na formação de defeitos pentagonais [57].	37
3.4	Aglomerado de cones de diversos ângulos de abertura. O cone observado com mais frequência é o que apresenta 3 pentágonos no vértice.	37
3.5	Cone com uma disclinação de 60° e sua respectiva distribuição eletrônica de carga [62]. . .	38
3.6	a)Cone utilizado para a confecção dos bicones, b)bicone modelo I, c)bicone modelo II e d)bicone modelo II, ilustrando a maneira pela qual as impurezas foram inseridas nestas estruturas.	39
3.7	Densidade de estados para as nanoestruturas estudadas. a) Um único cone, b) bicone MI e c) bicone MII. Em d), e) e f) temos, respectivamente, B_1B_2 , B_1N_2 e N_1N_2 para o bicone MI. Em g), h) e i), B_1B_2 , B_1N_2 e N_1N_2 para o bicone MII. A energia de Fermi é representada pela linha pontilhada.	43
3.8	Densidade de estados dos bicones quando sujeitos à campos elétricos. De a) a d) bicones MI, sob a aplicação de campo elétrico perpendicular ao seu eixo de simetria, a) sem impureza, b) B_1B_2 , c) B_1N_2 e d) N_1N_2 . De e) a h) bicones MI, sob a aplicação de campo elétrico paralelo ao eixo de simetria, e) sem impureza, f) B_1B_2 , g) B_1N_2 e h) N_1N_2 . De i) a l) bicones MII, sob a aplicação de campo elétrico paralelo ao eixo de simetria, i) sem impureza, j) B_1B_2 , l) B_1N_2 e m) N_1N_2 . As linhas sólidas pretas, vermelhas e azuis, representam, respectivamente, campos elétricos de intensidade 0, 0, 1 e $0,3\text{eV/\AA}$. O nível de Fermi é representado pela linha pontilhada.	45
3.9	Densidade de estados de spin. a) Cone simples com um pentágono, b) bicone MI e c)bicone MII.	47
3.10	Anexo: Resumo do artigo referente ao primeiro trabalho desenvolvido.	50
3.11	Anexo: Resumo do artigo referente ao segundo trabalho desenvolvido.	51

Lista de Tabelas

- 2.1 Energia de interação (em eV/atom) e distância (em Angstrom) entre as impurezas depois da otimização de todas as estruturas investigadas. 25
- 2.2 Momento de dipolo elétrico permanente em ($e\text{\AA}$) e redução no gap de energia em (eV) em função do campo elétrico aplicado sobre as bicamadas de h-BN com impurezas, para os dois tipos de empilhamento utilizados. 29
- 3.1 Número de setores retirados da rede hexagonal planar (n), suas respectivas disclinações e o ângulo de abertura do cone resultante (θ). 35
- 3.2 Energia de formação (E_f) para o cone e os bicônes com e sem impureza. Na terceira coluna apresentamos o número de átomos de cada sistema. 41

INTRODUÇÃO

Após a descoberta experimental do grafeno [1] os sistemas periódicos bidimensionais vêm sendo amplamente investigados, tanto do ponto de vista teórico, quanto a partir de observações experimentais. Grande parte dessa motivação ocorreu em função das peculiares características que o grafeno possui. Este material apresenta, entre outras particularidades, uma relação de dispersão linear, que viabiliza sua descrição por meio da equação de Dirac, mesmo não se tratando de um sistema relativístico.

Basicamente, o grafeno consiste em uma rede bidimensional hexagonal, constituída apenas por átomos de carbono nos vértices dos hexágonos que formam a rede, similar a uma comeia de abelha. Além do grafeno, dentre os materiais bidimensionais mais investigados estão: o nitreto de boro hexagonal (h-BN), os metais de transição dicalcogenados (TMD's) e alguns óxidos, a exemplo do óxido de titânio.

O h-BN estruturalmente é muito similar ao grafeno, uma vez que ele também apresenta uma rede hexagonal. Entretanto, ao invés de ser constituído apenas por um átomo, ele é formado por Nitrogênio e Boro, dispostos de forma intercalada, em que cada átomo de Nitrogênio é ligado a três átomos de Boro e vice-versa. O emprego do h-BN em nanodispositivos eletrônicos também tem sido investigado, pois este material apresenta considerável estabilidade mecânica, química e térmica [2].

De modo geral, a natureza bidimensional destes nanomateriais viabiliza a criação de outros sistemas em duas dimensões que também se mostraram bastante promissores ao emprego na nanotecnologia, entre eles, as bicamadas e os nanocones [3]. Tanto para o grafeno, quanto para o h-BN, estas estruturas foram observadas experimentalmente, sendo obtidas por diversos métodos diferentes tais como: esfoliação química e mecânica, deposição de vapor químico ou descarga de arco voltaico.

Neste trabalho estudamos dois tipos de materiais, um derivado do h-BN e o outro derivado do grafeno. Os primeiros materiais investigados foram bicamadas de h-BN com impurezas de Carbono e antissítios de Boro e Nitrogênio. O estudo destas bicamadas foi realizado utilizando

dois empilhamentos diferentes, para cada tipo de impureza inserida nas estruturas. Na segunda parte da tese propusemos a existência de uma nanoestrutura derivada do grafeno, o bicone. Trata-se basicamente de dois cones conectados pelo vértice, que é a região de maior densidade de carga. Investigamos a estabilidade dos bicônes e a comparamos com a dos cones, também inserimos impurezas de Boro e Nitrogênio nestes nanomateriais.

Os dados analisados referentes aos dois tipos de nanomateriais investigados nesta tese foram obtidos realizando cálculos de primeiros princípios, através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). O código implementado foi o SIESTA.

De acordo com a estrutura deste trabalho, no segundo capítulo serão abordados os conceitos fundamentais referentes ao grafeno e ao h-BN e em seguida será discutida a metodologia utilizada para a realização dos cálculos aqui apresentados.

No terceiro capítulo discutiremos inicialmente como as bicamadas foram confeccionadas, descrevendo a inserção dos defeitos e o tipo de empilhamento empregados. Em um segundo momento será investigada a estabilidade estrutural destas bicamadas sob diferentes aspectos, desde as energias de formação e interação, até a distância entre as camadas após a convergência do sistema. Posteriormente, a estrutura eletrônica deste sistema será investigada, com e sem a aplicação de um campo elétrico. Por fim, analisaremos a polarização de spin e o momento de dipolo elétrico destes nanomateriais, em função dos empilhamentos e das impurezas.

No quarto capítulo primeiramente será feita uma breve abordagem sobre os cones de Carbono, analisando os que já foram sintetizados, de maneira a identificar aqueles que apresentam maior probabilidade de serem obtidos experimentalmente. Em seguida, a estabilidade estrutural dos bicônes propostos será analisada tomando por base a energia de formação e também a polarização de spin. Por fim, serão investigadas as densidades de estado dos cones duplos, com e sem impurezas, e também sob o efeito do campo elétrico.

No quinto e último capítulo serão abordadas as perspectivas futuras deste trabalho e também os possíveis empecilhos com os quais esse estudo pode se deparar. Por fim serão feitas as considerações finais.

Nanomateriais e metodologia

O desenvolvimento tecnológico atual exige que cada vez mais os dispositivos eletrônicos desempenhem uma maior quantidade de funções em um menor espaço físico. Neste sentido, a investigação de forma pormenorizada das propriedades eletrônicas dos nanomateriais é de suma importância, uma vez que este desenvolvimento viabiliza uma melhoria na qualidade de vida da sociedade como um todo.

Neste capítulo, inicialmente descreveremos as principais características do grafeno e do h-BN, materiais precursores das nanoestruturas objeto deste trabalho. E por fim, descreveremos de forma sucinta a metodologia empregada neste estudo.

1.1 O grafeno

O grafeno é uma rede bidimensional hexagonal composta apenas por átomos de Carbono. Trata-se de um raro exemplo na ciência em que teoria e aplicações tecnológicas desenvolvem-se simultaneamente. A simples configuração geométrica dos átomos de Carbono no grafeno faz com que interessantes efeitos em escala macroscópica sejam observados.

O Carbono é um dos elementos químicos mais abundantes do universo, ele está presente em todas as formas de vida do planeta e por possuir seis elétrons, sua distribuição eletrônica é representada por $1s^2 2s^2 2p^2$. Tal configuração o torna tetravalente, característica responsável pela grande quantidade das formas alotrópicas do Carbono, entre elas o grafeno.

Investigar as propriedades deste material bidimensional permite compreender não apenas os alótropos do Carbono, tais como nanotubos e fulerenos [4], mas também, assimilar melhor algumas características de materiais bidimensionais constituídos por outros elementos, a exemplo do h-BN.

O grafite (figura 1.1 b)), um dos alótropos mais conhecidos do Carbono, é basicamente constituído por folhas de grafeno empilhadas (figura 1.1 a)), que são interligadas por meio de forças de Van der Waals. Por esse motivo ele foi a primeira fonte a ser utilizada para a obtenção do grafeno. Este, por sua vez, favorece uma melhor compreensão de estruturas como os nanotubos, que podem

ser vistos como uma folha de grafeno enrolada (figura 1.1 d)), ou o fullereno (figura 1.1 c)), que pode ser originado por meio da introdução de células pentagonais na rede hexagonal do grafeno.

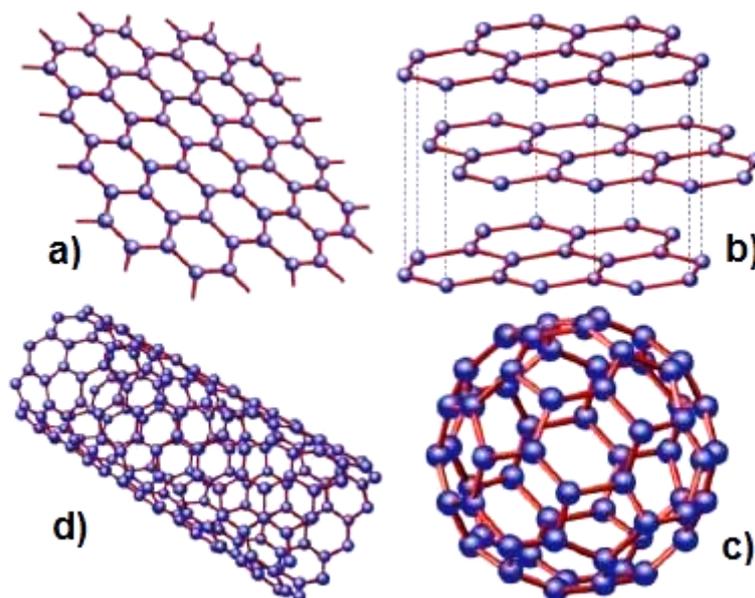


Figura 1.1 Alguns dos mais conhecidos alótropos do Carbono. a) O grafeno, b) o grafite, c) o fullereno e d) o nanotubo [5]. As figuras b), c) e d) podem ter suas origens descritas a partir do grafeno.

Desde que o grafeno foi isolado sua utilização vem sendo demonstrada e sugerida em inúmeros dispositivos, a exemplo de: células solares [6], sensores [7], transistores [8], dispositivos de memória [9], entre outros. A utilização do grafeno na fabricação destes dispositivos torna-se possível devido à relativa facilidade de controlar os portadores de carga e a alta mobilidade que os mesmos possuem neste sistema.

Além de sua potencial aplicabilidade, o grafeno ainda é detentor de características físicas bastante interessantes do ponto de vista teórico. Em física da matéria condensada, a equação de Schrödinger descreve de maneira satisfatória boa parte dos sistemas quânticos. No caso do grafeno, ela continua sendo válida, entretanto, em baixas energias, próximo ao nível de Fermi, este sistema pode ser descrito por meio da equação de Dirac, apesar de não apresentar nada de particularmente relativístico. O modelo teórico proposto para o hamiltoniano do grafeno, nestas condições, prevê a existência de elétrons de Dirac, elétrons que se comportam como se não possuíssem massa [10]. Tal característica foi comprovada após a sintetização do grafeno [11] e trouxe grande euforia à comunidade científica, pois desta forma alguns fenômenos estudados em mecânica quântica relativística poderão ser simulados em laboratório.

No grafeno, os átomos de carbono apresentam hibridização do tipo sp^2 , ou seja, há uma mistura

de um orbital s com dois orbitais p , restando apenas um orbital p puro. Os orbitais híbridos serão os responsáveis pelas ligações σ , que estão no plano do grafeno e conferem rigidez à rede. O elétron que se encontra no orbital p irá ligar-se a outros por meio de ligações π , que são as ligações perpendiculares ao plano, representação ilustrada na figura 1.2.

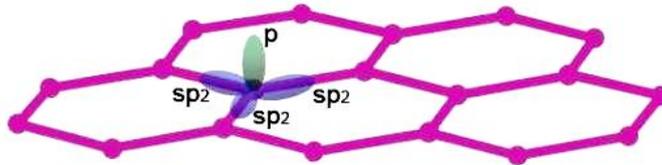


Figura 1.2 Representação dos orbitais atômicos do Carbono no grafeno [12]. No plano da rede três orbitais híbridos, sp_2 , e perpendicular a este plano o orbital p .

A ligação π é formada por dois orbitais p semi-preenchidos. Os elétrons neste orbital tunelam de um átomo (sítio) para outro da rede, respeitando obviamente o princípio da exclusão de Pauli. Desse modo, as células hexagonais apresentarão ligações π deslocalizadas. Esta propriedade viabiliza o emprego do modelo *tight binding* no grafeno, cujo hamiltoniano é descrito por,

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} a_i^\dagger a_j, \quad (1.1)$$

J fornece a intensidade da energia de transição, que se dá mediante o tunelamento. Os índices i e j são utilizados para sinalizar as regiões onde estas transições estão ocorrendo e os operadores a_i^\dagger e a_j são, respectivamente, operadores de criação e aniquilação, ou seja, enquanto o operador a_i^\dagger cria um elétron em um sítio i da rede, o operador a_j aniquila um elétron. Este comportamento é bastante similar ao que ocorre com os orbitais p perpendiculares ao plano do grafeno, viabilizando assim a aplicação do modelo *tight binding* neste sistema.

1.1.1 Propriedades estruturais

A rede hexagonal do grafeno, também conhecida como favo de mel, não é uma rede de Bravais, apesar de existir cinco tipos de redes bidimensionais que apresentam esta característica [13]. Isto porque não é possível reproduzir, de forma periódica, toda a estrutura do grafeno a partir de dois únicos vetores. De todo modo, o grafeno pode ser descrito pela sobreposição de duas redes triangulares, A e B. Este procedimento trata-se apenas de uma descrição teórica para investigar

melhor o sistema, conforme ilustra a figura 1.3 a).

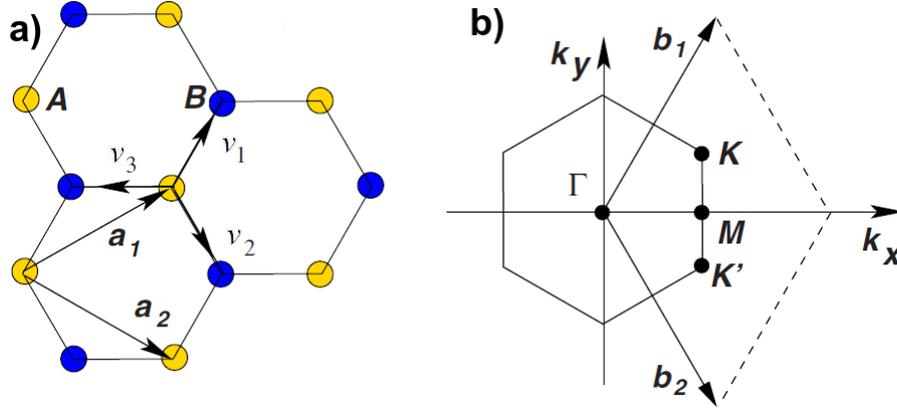


Figura 1.3 A rede favo de mel e sua respectiva zona de Brillouin. a) Os átomos em amarelo formam a sub-rede triangular A e em azul a sub-rede triangular B , \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores da rede e \vec{v}_1 , \vec{v}_2 e \vec{v}_3 os vizinhos mais próximos. b) \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores da rede recíproca e K e K' são os pontos de Dirac [5].

Os vetores a_1 e a_2 são os vetores da rede e são dados por, $\vec{a}_1 = a(3/2, \sqrt{3}/2)$ e $\vec{a}_2 = a(3/2, -\sqrt{3}/2)$. Experimentalmente, $a = 1,42 \text{ \AA}$, que é a distância entre dois átomos de Carbono adjacentes [5].

Cada sítio A está ligado a três sítios B pelos vetores, $\vec{v}_1 = a(1/2, \sqrt{3}/2)$, $\vec{v}_2 = a(1/2, -\sqrt{3}/2)$ e $\vec{v}_3 = a(-1, 0)$, que são os vizinhos mais próximos, utilizados no modelo *tight binding*.

Os sítios A e B , que dão origem as sub-redes triangulares, são gerados por,

$$A(n_1, n_2) = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2, \quad (1.2)$$

$$B(n_1, n_2) = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + \vec{v}_3, \quad (1.3)$$

em que n_i são inteiros.

A rede recíproca do grafeno também é hexagonal e os vetores da rede, ilustrados na figura 1.3 b), podem ser obtidos resolvendo a equação, $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Logo, $\vec{b}_1 = 2\pi/3a(1, \sqrt{3})$ e $\vec{b}_2 = 2\pi/3a(1, -\sqrt{3})$. Na figura 1.3 b), também são ilustrados os pontos de Dirac, K e K' , valores específicos do momento, que anulam a energia do sistema. Estes valores serão investigados melhor na próxima seção. Nesta figura ainda temos representado M , que é o valor médio entre K e K' e Γ , que é a origem do sistema de coordenadas no espaço recíproco. Todos esses pontos são importantes, pois servem de referência no cálculo da estrutura de bandas do grafeno.

1.1.2 Descrição relativística

Analisando a periodicidade das redes triangulares (A e B) e considerando apenas os seus vizinhos mais próximos (v_1 , v_2 e v_3), é possível fazer uma transformada de Fourier no hamiltoniano do modelo *tight binding* descrito para o grafeno (equação 1.1), e assim diagonalizá-lo [12], o que resulta em,

$$E(\mathbf{k}) = \pm J \sqrt{1 + 4 \cos^2 \left(\frac{\sqrt{3}k_y}{2} a \right) + 4 \cos \left(\frac{3k_x}{2} a \right) \cos \left(\frac{\sqrt{3}k_y}{2} a \right)}. \quad (1.4)$$

A equação (1.4), descreve a relação de dispersão do grafeno, os sinais + e - referem-se, respectivamente, as bandas de condução e de valência. Para o grafeno a intensidade de J é aproximadamente 3 eV [14]. É possível observar que valores específicos de k anulam a energia, são eles: $\mathbf{K}_+ = 2\pi/3 (1, 1/\sqrt{3})$ e $\mathbf{K}_- = 2\pi/3 (1, -1/\sqrt{3})$, denominados pontos de Dirac. Estes pontos são os mesmos \mathbf{K} e \mathbf{K}' representados na figura 1.3 b). O gráfico da relação descrita na equação 1.4 é ilustrado na figura 1.4 a).

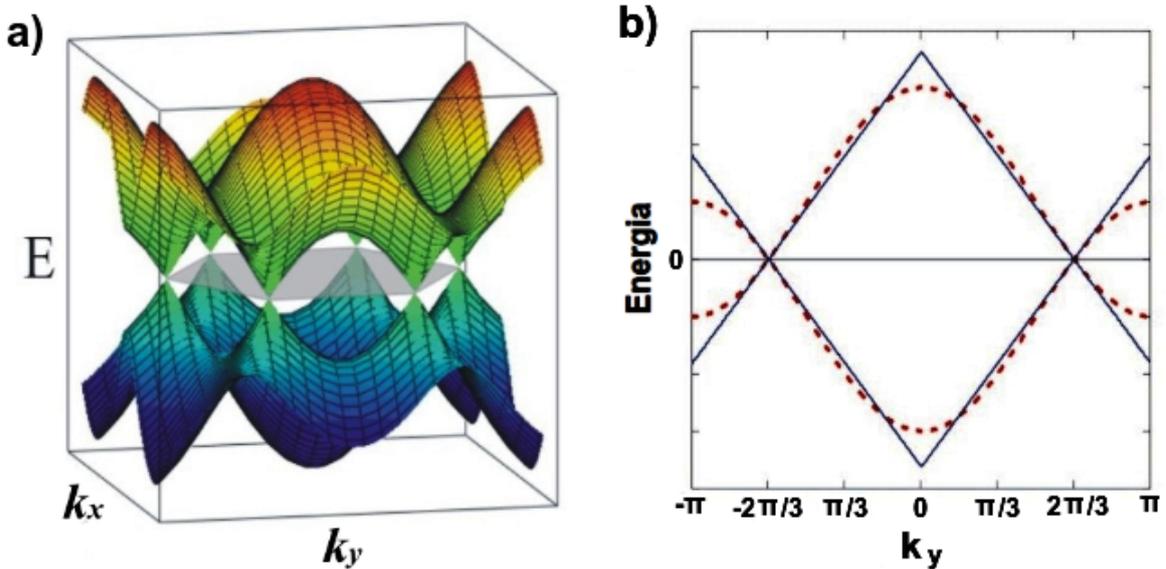


Figura 1.4 Relação de dispersão para o grafeno. a) Gráfico da relação descrita em (1.4). b) A linha cheia (azul) descreve a aproximação linear dada em (1.5) e a linha pontilhada (vermelha) é a projeção da parte a) no eixo k_y , ou seja, ambas para $k_x = 0$ [15].

Do gráfico 1.4 a), observa-se que os pontos de Dirac na verdade são vértices de cones, denominados cones de Dirac, que conectam as bandas de valência e de condução. De tal forma que, em baixas energias, o comportamento da relação de dispersão descrita na equação 1.4 é linear. Mate-

maticamente isso pode ser demonstrado expandindo esta equação próximo aos pontos de Dirac e considerando apenas os termos de primeira ordem em k [5]. Deste modo, obtém-se,

$$E = \pm \hbar k v_f, \quad (1.5)$$

em que, $v_f = 3Ja/2\hbar \approx 1 \times 10^6 \text{ m/s}$.

A equação (1.5) se assemelha à relação de dispersão para partículas relativísticas $E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4$, quando $m_0 = 0$ e c é a velocidade de Fermi v_f . Por isso costuma-se afirmar que alguns elétrons no grafeno comportam-se como se fossem partículas, sem massa, chamadas de férmions de Dirac. Observa-se que apesar desta analogia com a velocidade da luz, a velocidade dos elétrons no grafeno v_f , é cerca de 300 vezes menor que c .

Na parte b) do gráfico 1.4, compara-se a aproximação feita na equação 1.5, com a projeção do gráfico 1.4 a) no eixo k_y . Dessa forma, observa-se a concordância entre o valor real e o valor aproximado da energia, principalmente próximo aos pontos de Dirac, validando assim a aproximação linear feita para o grafeno, em baixas energias.

De modo geral, o hamiltoniano de Dirac para o grafeno descreve, através de duas componentes, as contribuições das sub-redes A e B , para cada um dos pontos de Fermi, o que resulta em, [16],

$$H = \pm \hbar v_f \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \pm \hbar v_f \vec{\sigma} \cdot \vec{k}, \quad (1.6)$$

em que $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$, são as matrizes de Pauli. Apesar de descrever o efeito das sub-redes sobre os portadores de carga, a descrição apresentada em (1.6) se assemelha à que é feita para as funções de onda de spin. Por este motivo, afirma-se que associados aos portadores de carga do grafeno há pseudo-spins.

Esta maneira peculiar de descrever o grafeno, possibilitou, entre outras constatações, a compreensão do seu comportamento semi-metálico e ainda, conferiu-lhe características muito singulares, que permitem, por exemplo, analogias entre os fenômenos de transporte no grafeno e fenômenos estudados pela eletrodinâmica quântica [17].

1.2 O h-BN

Como já mencionado o nitreto de boro hexagonal (h-BN) é estruturalmente muito similar ao grafeno. Até mesmo a distância entre os átomos que formam a rede é praticamente a mesma, pois o comprimento da ligação $B - N$ é $1,44 \text{ \AA}$. A semelhança se dá também em relação às diversas estruturas cristalinas constituídas pelo nitreto de boro [18, 19], fato que motivou a comunidade científica a sintetizar para o h-BN, as mesmas nanoestruturas que já haviam sido obtidas experimentalmente para o grafeno, tais como nanotubos e fulerenos [20, 21]. Entretanto, estes dois materiais diferem muito um do outro no tocante à condutividade elétrica, enquanto o grafeno é um semi-metal, o h-BN é um isolante de gap largo, da ordem de 5eV [22].

Ser constituído por dois átomos distintos já confere uma diferenciação muito grande entre as propriedades eletrônicas do h-BN e do grafeno. A própria eletronegatividade, que no caso do Nitrogênio é bem maior que a do Boro, já torna a natureza das ligações totalmente diferentes, pois a distribuição desigual dos elétrons na rede, faz com que ela adquira um caráter iônico.

Apesar de ser um isolante, o h-BN tem sido amplamente investigado para ser utilizado em dispositivos eletrônicos [58]. O seu emprego é sugerido, principalmente, como substrato para o grafeno, pois além de apresentar excelente estabilidade térmica, química e mecânica, ele pouco interage com o grafeno, e este, por sua vez, acaba apresentando um comportamento muito semelhante ao observado quando está suspenso. Os principais métodos de obtenção do h-BN tem sido exfoliação química e mecânica. Entretanto, outros métodos também têm sido sugeridos [24, 25].

Modelos teóricos frequentemente são utilizados para compreender os sistemas físicos e isto não seria diferente com o h-BN. Este material, assim como ocorre no grafeno, também pode ser descrito pelo modelo *tight binding*, respeitando obviamente as particularidades existentes entre as duas nanoestruturas. Em se tratando da descrição feita para o h-BN, aparecerão dois fatores, E_B e E_N , associados, respectivamente, aos sítios de Boro e Nitrogênio. Dessa forma, fazendo as considerações necessárias no modelo *tight binding*, a relação de dispersão para o h-BN será descrita por [26],

$$E = E_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{E_g^2 + 4|\phi|^2}, \quad (1.7)$$

em que $E_g = E_B - E_N$ é a energia do gap, $E_0 = (E_B + E_N)/2$ é a energia na metade do gap e ϕ é o parâmetro que descreve a contribuição dos vetores de onda no espaço recíproco $\vec{k} = (k_x, k_y)$, que é dado por,

$$\phi = 1 + e^{ia(-k_x/2 + \sqrt{3}k_y/2)} + e^{ia(k_x/2 + \sqrt{3}k_y/2)}. \quad (1.8)$$

As estruturas de banda do grafeno e do h-BN, com base nesta aproximação, são representadas na figura 1.5. Nela observa-se que a diferença mais significativa entre estes dois materiais estão nos pontos K e K', em que, para o grafeno, as bandas de valência e de condução se conectam.

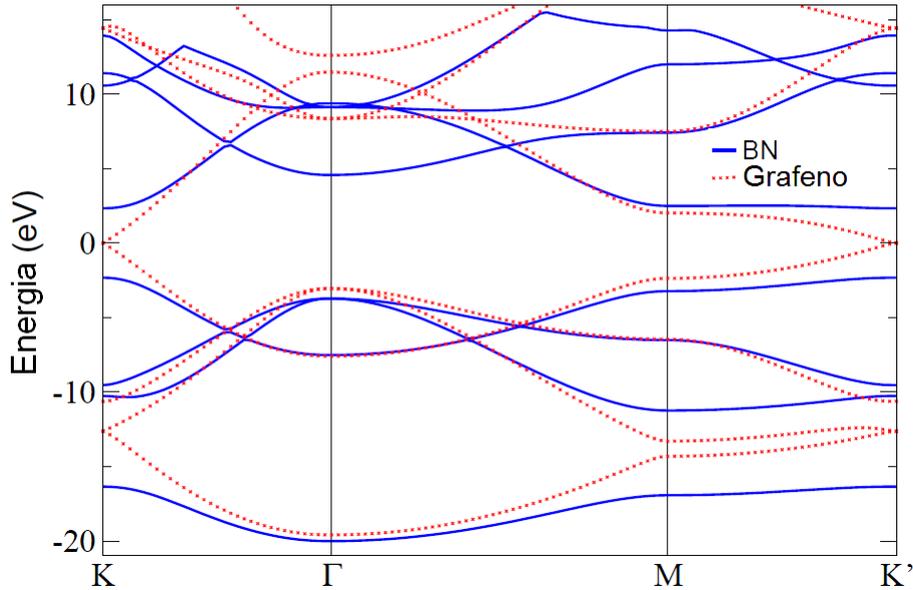


Figura 1.5 Comparação entre a estrutura de bandas do h-BN e do grafeno. As linhas cheias (em azul), representam as bandas do nitreto de boro hexagonal e as pontilhadas (em vermelho), a estrutura de bandas do grafeno. As letras K, Γ , M e K', no eixo horizontal, são os pontos de simetria descritos na figura 1.5 [26].

Constata-se que a quebra de simetria gerada pelas sub-redes A e B na monocamada de nitreto de boro, impede que cones de Dirac se formem, o que contribui para a abertura do gap no h-BN, caracterizando-o como um isolante de gap largo, e não um semi-metal, como é o caso do grafeno.

Como demonstrado, além de descrever bem as propriedades eletrônicas do grafeno e do nitreto de boro hexagonal, o modelo *tight binding* também relaciona o comportamento do grafeno, no regime de baixas energias, com sistemas que investigam partículas relativísticas. Entretanto, estudo das propriedades eletrônicas das nanoestruturas investigadas neste trabalho será realizado utilizando cálculos de primeiros princípios, pois este procedimento descreve de forma mais geral e fundamental as propriedades dos nanomateriais, como será descrito na seção a seguir.

1.3 Metodologia

Desde o seu desenvolvimento, a teoria quântica da matéria objetiva descrever as propriedades macroscópicas dos materiais a partir do estudo das interações entre as partículas que os compõem. Obviamente, investigar materiais, mesmo que em escala nanométrica, consiste em resolver um problema de muitos corpos interagentes e, nestes casos, procura-se empregar a equação de Schrödinger de modo a otimizar a obtenção dos resultados, bem como o custo computacional no processo de resolução destes problemas.

Para um sistema de muitos corpos, em sua forma independente do tempo, a equação de Schrödinger é dada por,

$$H\Psi(R_I, r_i) = E\Psi(R_I, r_i), \quad (1.9)$$

em que R_I são as coordenadas dos núcleos, r_i são as coordenadas dos elétrons, $\Psi(R_I, r_i)$ é a função de onda do sistema, H é o hamiltoniano e E é a energia total.

De modo geral, as interações previstas no hamiltoniano da equação 1.9 serão descritas por:

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{eN} + V_{ee}, \quad (1.10)$$

T_N e T_e são, respectivamente, as energias cinéticas do núcleos e dos elétrons, V_{NN} é a interação núcleo-núcleo, V_{eN} é a interação elétron-núcleo e V_{ee} é a interação elétron-elétron.

Em se tratando de estruturas cristalinas, como as que serão analisadas neste trabalho, muitas aproximações são feitas na tentativa de resolver esta equação de Schrödinger. A primeira delas é a aproximação de Born-Oppenheimer [27]. Ela se baseia no fato de os elétrons se movimentarem muito mais rápido do que o núcleo e isso se justifica pela diferença de massa entre essas duas partículas ($m_N \gg m_e$), pois desta forma, a resposta de um elétron a uma interação é bem mais rápida que a de um núcleo. O que permite negligenciar o termo T_N e fazer constante V_{NN} , obtendo:

$$H = T_e + V_{eN} + V_{ee}, \quad (1.11)$$

a energia potencial entre elétron e núcleo é usualmente definida como potencial externo ($\hat{V}_{externo}$), que necessariamente irá depender do tipo de material. A energia cinética e potencial dos elétrons são operadores universais, ou seja, serão as mesmas independente do sistema.

Observa-se que mesmo com tantas simplificações, a equação 1.11, que por ora descreve o

hamiltoniano do sistema, ainda é muito difícil de ser resolvida, devido ao grande número de coordenadas. Acrescenta-se a essa dificuldade o caso de dois elétrons de mesmo *spin*, por exemplo, mudarem de posição. Este efeito deve mudar o sinal de Ψ e é conhecido como propriedade de troca. Outro efeito eletrônico que também deve ser levado em consideração é o fato de cada elétron ser afetado pelo movimento de todos os outros, propriedade conhecida como correlação.

Quando os efeitos de troca e correlação não são tão cruciais, Hartree e Fock obtiveram um potencial que descreve as interações entre os elétrons de forma eficiente, teoria conhecida como aproximação de campo médio para interações elétron-elétron [28]. Basicamente o que eles fizeram foi transformar o problema de N corpos em N problemas de um corpo. Entretanto, o custo computacional para resolver um problema dessa natureza ainda é muito elevado e foi neste cenário que se desenvolveu a Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

1.3.1 Teoria do Funcional da Densidade

Esta teoria baseia-se em dois teoremas publicados pelos físicos Hohenberg e Kohn em 1964 [29]. Pelo seu desenvolvimento Kohn ganhou o Prêmio Nobel da Química em 1998. Na DFT ao invés de se utilizar a função de onda como variável fundamental do sistema utiliza-se a densidade de elétrons.

A ideia principal consiste em considerar todas as informações referentes ao sistema, diretamente associadas a sua densidade eletrônica, e ainda, que a densidade referente à menor energia é aquela do estado fundamental. Desta forma, torna-se possível investigar um sistema de $3N$ variáveis, em que N é o número de elétrons, através apenas das três variáveis da densidade eletrônica, o que resulta em uma enorme simplificação do problema.

A partir destas considerações, Hohenberg e Kohn conseguiram provar que a energia pode ser descrita como um funcional da densidade $E = E[n]$, ou seja, em função da densidade. Entretanto, um método eficiente para realizar estes cálculos só foi desenvolvido a partir do formalismo de Kohn-Shan. Neste formalismo, um sistema de elétrons não interagentes é utilizado como referência para encontrar um potencial, tal que a densidade eletrônica desse sistema seja idêntica a densidade do sistema real [30]. Aplicando este potencial, também conhecido como potencial de Kohn-Shan, na equação de Schrödinger, obtemos:

$$\left(-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + v_{KS}[n] \right) \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}), \quad (1.12)$$

esta equação é conhecida como equação de Kohn-Shan e $v^{KS}[n]$ é o potencial efetivo de Kohn-Shan, dado por:

$$v_{KS} = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[n], \quad (1.13)$$

a densidade eletrônica, por sua vez, será $n(\vec{r}) = \sum_i |\Psi_i(\vec{r})|^2$.

O potencial efetivo de Kohn-Shan, v^{KS} , é dividido em três partes. Da equação (1.13), observa-se que a primeira delas trata-se do potencial externo, que pode ser o potencial cristalino que atua nos elétrons em um sólido é característico de cada material; a segunda parte é o potencial de Hartree, que está associado à interação eletrônica e a terceira é o termo de troca e correlação (o subscrito xc vem do inglês *exchange and correlation*). Esta descrição também é eficaz por separar o termo de troca e correlação, pois todas as informações sobre os elétrons interagentes não conhecidas estão contidas neste termo, inclusive as interações de van der Waals, que serão oportunamente discutidas.

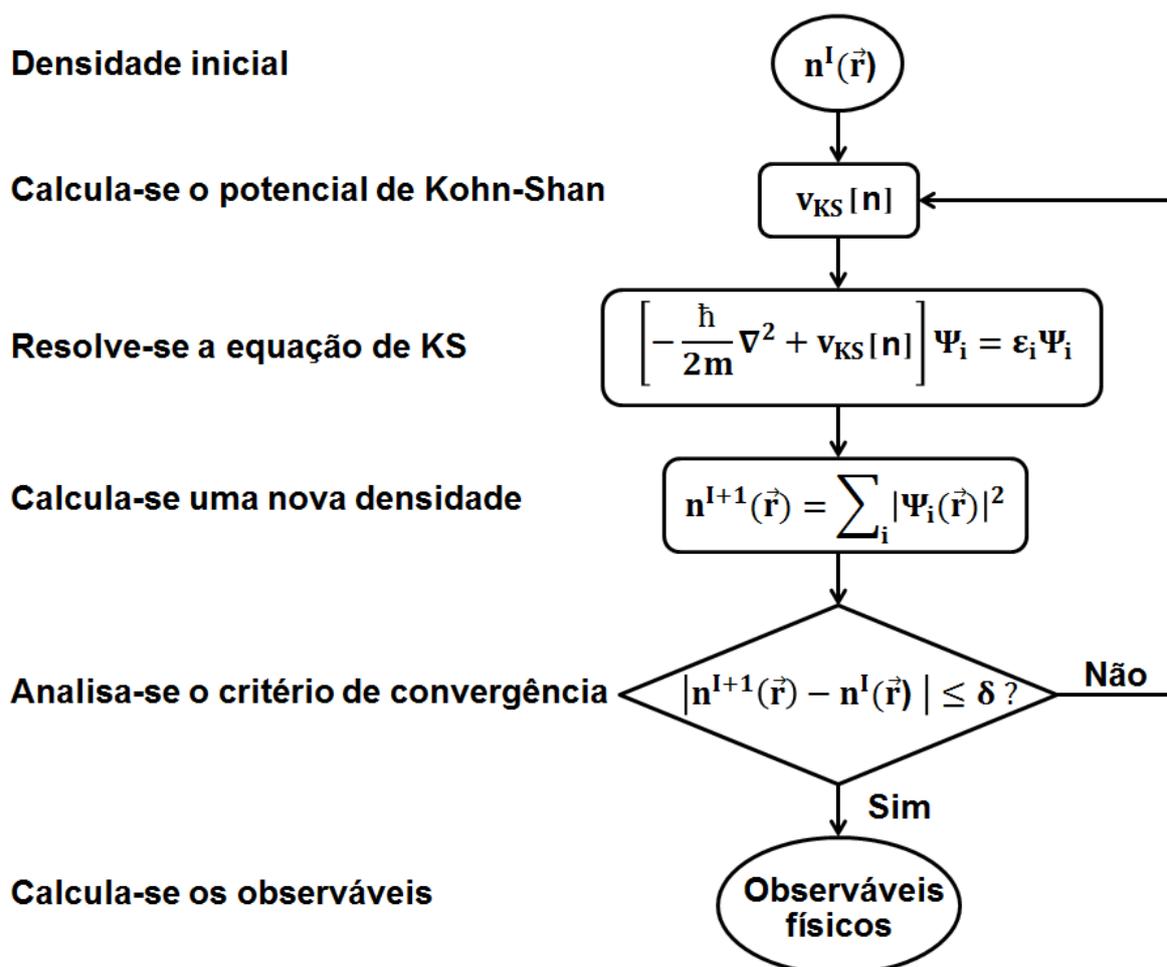


Figura 1.6 Representação esquemática de um ciclo autoconsistente, usado na DFT. Do lado esquerdo da figura, a descrição das etapas do ciclo. Do lado direito, os respectivos cálculos realizados nesse processo.

Como este potencial depende da densidade eletrônica, a solução para o problema apresentado é obtida de forma autoconsistente. Na prática é assumido um valor para a densidade inicial, com base no sistema que está sendo investigado. Isto fornece um potencial efetivo v^{KS} , o qual pode ser usado para resolver a equação 1.13 e, desta forma, encontrar a nova densidade e um novo v^{KS} . A equação 1.13 é resolvida novamente e este processo é repetido até que a densidade nova se aproxime da velha, utilizando como parâmetro um critério de convergência estabelecido previamente. A figura 1.6 ilustra este esquema.

Para a implementação deste procedimento utilizamos o código SIESTA. Baseado nos dados que fornecemos a respeito da estrutura do material, tais como os átomos que o constitui e suas respectivas coordenadas, o próprio código fornece uma densidade inicial que será utilizada como ponto de partida para o cálculo autoconsistente.

Este método tem se mostrado muito eficiente para determinar as propriedades eletrônicas dos nanomateriais e, mesmo apresentando altos custos computacionais, ainda é bem mais eficaz que as teorias que o antecedeu, por isso tem sido amplamente utilizado.

Até o momento não foi discutida uma expressão para o termo de troca e correlação e note que este funcional precisa ser encontrado para ser utilizado no cálculo do potencial de Kohn-Shan. Na verdade, há várias aproximações possíveis para esse termo, cuja aplicação dependerá da natureza do material. Algumas dessas aproximações serão discutidas a seguir.

1.3.2 Aproximações de troca e correlação

A teoria do funcional da densidade não descreve o termo de troca e correlação e para isso são feitas algumas aproximações, a mais simples é conhecida como Aproximação para a Densidade Local (LDA), do inglês *Local Density Approximation*. Ela assume que o funcional de troca e correlação dependerá apenas da densidade local, considerando-se dessa forma o sistema homogêneo, tal qual um gás de elétrons. Esta aproximação é descrita da seguinte maneira,

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{XC}^{LDA} n(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (1.14)$$

em que ϵ_{XC}^{LDA} é a energia de troca e correlação por partícula de um sistema homogêneo de gás de elétrons interagentes e $n(\vec{r})$ é a densidade eletrônica [28].

Cálculos utilizando LDA podem ser bastante eficientes, entretanto se a densidade eletrônica for fortemente heterogênea, a energia de troca e correlação calculada utilizando este método não

fornecerá um bom resultado.

Uma maneira de tentar minimizar a falha do LDA para sistemas não homogêneos, é considerar também o gradiente da densidade eletrônica. Este procedimento é feito através da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), do inglês *Generalized Gradient Approximation*. Como depende também do gradiente este funcional é comumente chamado de semi-local e é descrito por,

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (1.15)$$

Há diversos tipos de aproximação GGA e elas irão depender da forma da expressão dada na integral (1.15), a mais conhecida delas é a PBE, proposta em 1996 por Perdew, Burke e Ernzerhof [31]. Os cálculos com GGA são geralmente mais precisos do que os com LDA.

De modo geral tanto o LDA, quanto o GGA têm mostrado bons resultados para as ligações químicas mais comuns: covalente, iônica, metálica e pontes de hidrogênio. Entretanto, quando a natureza da interação não está associada ao caráter local de correlação, a exemplo das interações de van der Waals, as duas aproximações mencionadas falham. Isso porque, no caso do LDA, a correlação depende da sobreposição das densidades atômicas e no GGA a energia de correlação depende apenas da vizinhança imediata de \vec{r} e se anula quando $n(\vec{r}) = 0$.

Nos sistemas físicos compostos por camadas, tais como, grafeno e h-BN, as interações de van der Waals se apresentam de forma bastante expressiva. Nestes sistemas, por causa do espaçamento entre as camadas, a densidade se anula em vários pontos e a correlação devido as interações de van der Waals não se manifesta por meio da sobreposição entre os estados. De tal modo que para investigá-los de maneira eficaz apenas as aproximações LDA e GGA não são suficientes.

Nas nanoestruturas investigadas neste trabalho as interações de van der Waals são muito relevantes e elas já vêm sendo incluídas nos cálculos da DFT [32, 33]. O formalismo com um funcional da densidade de van der Waals (vdW-DF) também é baseado na densidade eletrônica e é dado por,

$$E_{XC}[n(\vec{r})] = E_X^{GGA}[n] + E_C^{LDA} + E_C^{nl}[n], \quad (1.16)$$

em que E_X^{GGA} é a energia de troca da aproximação GGA, E_C^{LDA} é a energia de correlação da aproximação LDA e $E_C^{nl}[n]$ é o termo de correlação não-local. Este último tende a zero quando a densidade eletrônica é uniforme e para grandes distâncias, da ordem de 10^{-6} m, apresenta uma interação atrativa, comportamento esperado para as interações de van der Waals.

Efeito das impurezas e do empilhamento sobre bicamadas de h-BN

Como já mencionado, o arranjo hexagonal dos átomos de Boro e Nitrogênio no h-BN é idêntico ao grafeno. Entretanto, as propriedades destes dois materiais são bastante distintas. Em se tratando de bicamadas esta distinção é ainda maior, pois como o h-BN é formado por dois átomos diferentes, o número de empilhamentos possíveis de suas monocamadas é bem superior ao grafeno e algumas propriedades destes materiais mudam de forma significativa em função do tipo de empilhamento, conforme será apresentado neste capítulo. Aqui também será analisado o efeito das impurezas sobre as diferentes bicamadas investigadas, observando a relação existente entre elas e os estados que surgem no gap de energia.

2.1 Tipos de empilhamento

Por ser monoatômico, o grafeno apresenta apenas dois tipos de empilhamentos possíveis, AB (Bernal) e AA', cujo mais estável é o primeiro [34]. A monocamada de h-BN, por sua vez, pode ser sobreposta de cinco maneiras distintas, conforme apresentado na figura 2.1. Para uma melhor compreensão da notação utilizada é preciso tomar como referência os empilhamentos AA' e AA. Eles apresentam basicamente duas camadas perfeitamente sobrepostas, entretanto no caso do AA', cada átomo de Boro na camada superior está sobre um átomo de Nitrogênio da camada inferior e vice-versa, enquanto que para o AA, teremos Boro sobre Boro e Nitrogênio sobre Nitrogênio, o que o torna menos estável do que o anterior, pois a configuração AA' permite uma maior interação entre os átomos de Boro e Nitrogênio das diferentes camadas. Os empilhamentos AB, A'B e AB', surgem a partir da translação dos empilhamentos AA e AA'. Esta translação ocorre deslocando um dos planos para direita ou para esquerda em relação ao outro, de tal modo que no centro de cada camada superior haverá sempre um átomo da camada inferior. Nestes casos haverá também sobreposições, que podem ser de átomos distintos ou não. O empilhamento AB, por exemplo,

surge a partir do AA, neste caso independente de a translação ser para a direita ou para a esquerda, os átomos sobrepostos serão sempre distintos, tornando esta configuração transladada mais estável do que as demais. Os empilhamentos AB' e $A'B$ são obtidos a partir do AA' , quando uma das camadas é deslocada para a direita ou para a esquerda. Neste caso são definidos como empilhamentos diferentes porque no AB' observamos átomos de Boro sobre átomos de Boro e para $A'B$, Nitrogênio sobre Nitrogênio.

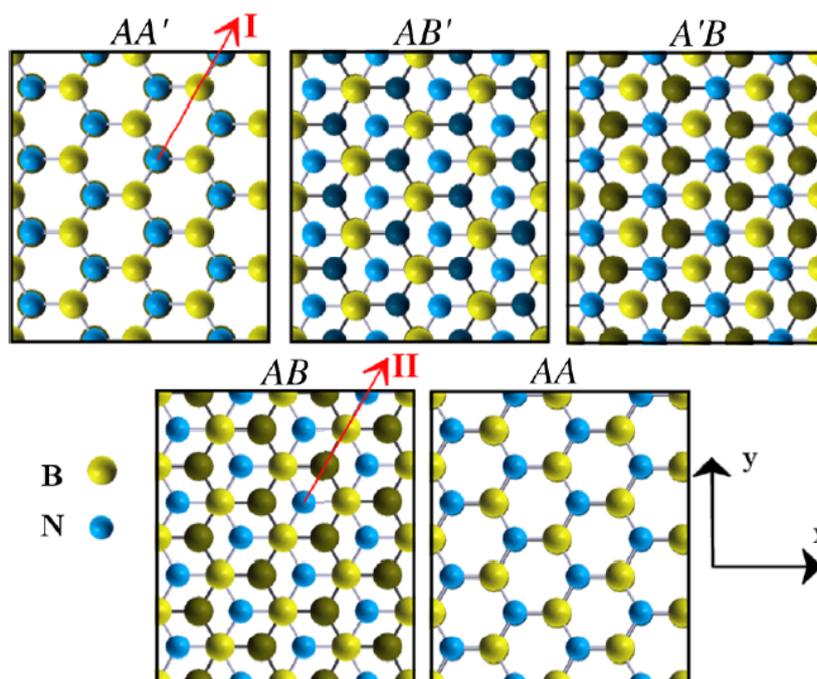


Figura 2.1 Tipos de empilhamentos para o h-BN [35]. Os índices I e II identificam os modelos mais estáveis, AA' e AB , respectivamente. Os empilhamentos AB' e $A'B$ surgiram a partir da translação do AA' , enquanto o AB surgiu da traslação do AA .

De todo modo, neste trabalho apenas foram investigados os dois modelos de bicamadas de h-BN mais estáveis, AA' e AB , respectivamente [35]. Eles são identificados na figura 2.1, como sendo I e II. Observa-se que nestes dois casos, independente do tipo de empilhamento, os átomos sobrepostos da camada superior e inferior são sempre distintos, o que os torna mais estáveis. A estabilidade destas estruturas foi analisada comparando a diferença energética entre elas, em meV/átomo. Os empilhamentos AA' e AB não apresentam esta diferença tão elevada, em torno de 1meV, já nos demais casos ela se mostra bem mais expressiva, sendo considerados os menos estáveis AA , $A'B$ e AB' , nesta ordem [35].

O custo computacional para a implementação das bicamadas de h-BN no código SIESTA é bastante elevado e este foi um dos motivos para investigarmos primeiramente apenas as duas con-

figurações mais estáveis. No entanto, isto não inviabiliza a sintetização dos outros três modelos, pois de modo geral as ligações entre as camadas de h-BN são fracas, favorecendo assim o deslizamento entre elas e o emprego do h-BN em lubrificantes [36, 37].

As ligações existentes entre os átomos que constituem as camadas são bem mais fortes do que as interações que as unem. Entre as camadas geralmente ocorre um balanço entre as forças de Coulomb e de van der Waals. Mas mesmo tendo pequena intensidade, é possível observar diferentes valores de energia para estas interações, a depender do tipo de empilhamento, resultado que será demonstrado oportunamente.

2.2 Procedimento

Durante a sintetização dos nanomateriais comumente surgem defeitos, a exemplo de átomos dispostos em lugares indevidos. Por esse motivo, investigamos os antissítios de Boro e Nitrogênio que, em linhas gerais, são átomos de Nitrogênio no lugar do Boro e átomos de Boro no lugar do Nitrogênio. Este estudo foi realizado avaliando os efeitos dos antissítios sobre as nanoestruturas e analisando a possibilidade de eles serem utilizados como um mecanismo de controle para as propriedades eletrônicas destes nanomateriais. As impurezas de Carbono também são muito prováveis de surgir em estruturas de h-BN, uma vez que ele é frequentemente utilizado tanto como substrato para o grafeno [38], quanto em heteroestruturas que envolvem os dois materiais [39].

Inicialmente as monocamadas utilizadas nesta investigação possuíam 160 átomos, 80 de Boro e 80 de Nitrogênio. No centro de cada uma delas foi introduzido um único tipo de impureza. O procedimento consiste basicamente em substituir um átomo central de Boro, por um átomo de Nitrogênio ou Carbono e, de igual modo, no lugar do átomo central Nitrogênio colocar um átomo de Boro ou Carbono, de tal maneira que cada camada só apresenta um defeito, conforme apresentado na figura 2.2.

As monocamadas são representadas por duas letras, a primeira delas representa a impureza inserida na estrutura e a segunda, subscrita, caracteriza o átomo que foi substituído. Essencialmente, as impurezas existentes nas monocamadas investigadas são os átomos de Carbono no lugar do Boro ou do Nitrogênio, C_B e C_N . As demais na verdade são antissítios de Boro e Nitrogênio, N_B e B_N , respectivamente. Alguns resultados aqui, serão apresentados respeitando esta divisão, qual seja, estruturas com impurezas de Carbono e estruturas com antissítios de Boro e Nitrogênio.

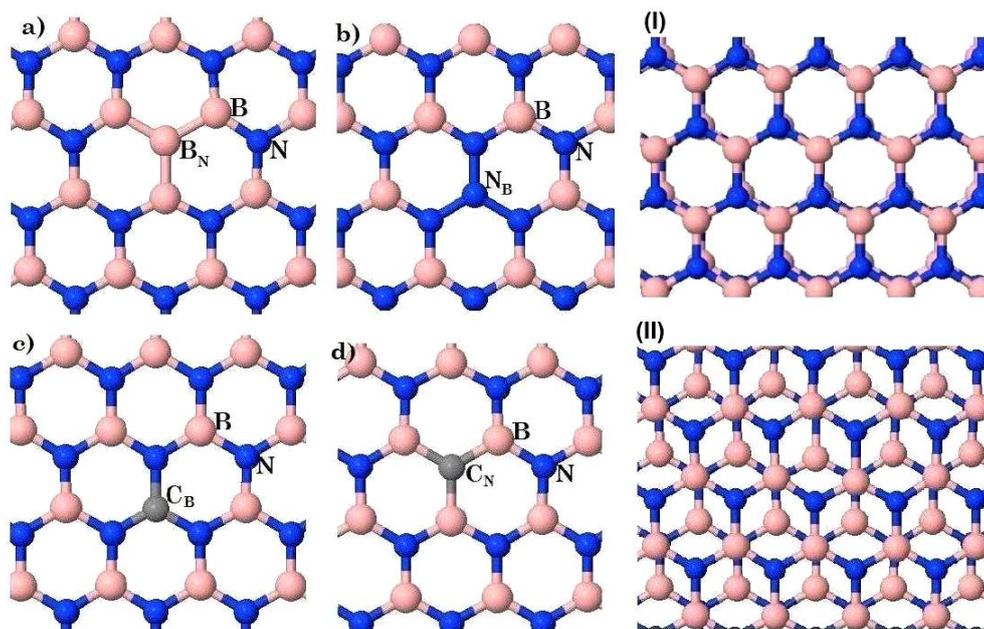


Figura 2.2 Do lado esquerdo estão as monocamadas com impurezas do tipo: a) B_N , b) N_B , c) C_B e d) C_N . Do lado direito as duas configurações de empilhamentos utilizadas, AA' e AB . Os átomos azuis, rosas e cinzas, representam respectivamente Nitrogênio, Boro e Carbono. Todas as monocamadas e as bicamadas foram investigadas no mesmo plano, xy .

A combinação das camadas, de modo a formar as bicamadas, não foi feita entre camadas com defeitos de natureza diferente, ou seja, combinamos apenas antissítios com antissítios e impurezas de Carbono com impurezas de Carbono. E todas estas combinações de defeitos foram feitas para os tipos de empilhamentos I e II , de tal maneira que obtivemos um total de doze bicamadas, com 360 átomos cada uma. As duas primeiras letras da identificação da bicamada representam o plano superior, a terceira e a quarta, o plano inferior. Os índices I e II caracterizam a natureza do empilhamento, conforme ilustrado nas figuras 2.3 e 2.4.

A supercélula das estruturas no plano xy é periódica e ela possui dimensões de, $19,96 \text{ \AA}$ na direção x e $21,60 \text{ \AA}$ na direção y . No eixo perpendicular há um vácuo da ordem de 20 \AA , suficiente para inviabilizar a interação entre impurezas das estruturas que se repetem acima e abaixo do plano das bicamadas.

Antes da otimização, feita por meio do código SIESTA, a distância entre os planos que formam as bicamadas era de $3,33 \text{ \AA}$. Nas figuras 2.3 e 2.4 elas já se encontram otimizadas e é possível observar que essa distância sofre influência tanto da natureza do empilhamento, quanto do tipo de impureza.

Observando as figuras 2.3 e 2.4, constatamos que as bicamadas que possuem antissítios apre-

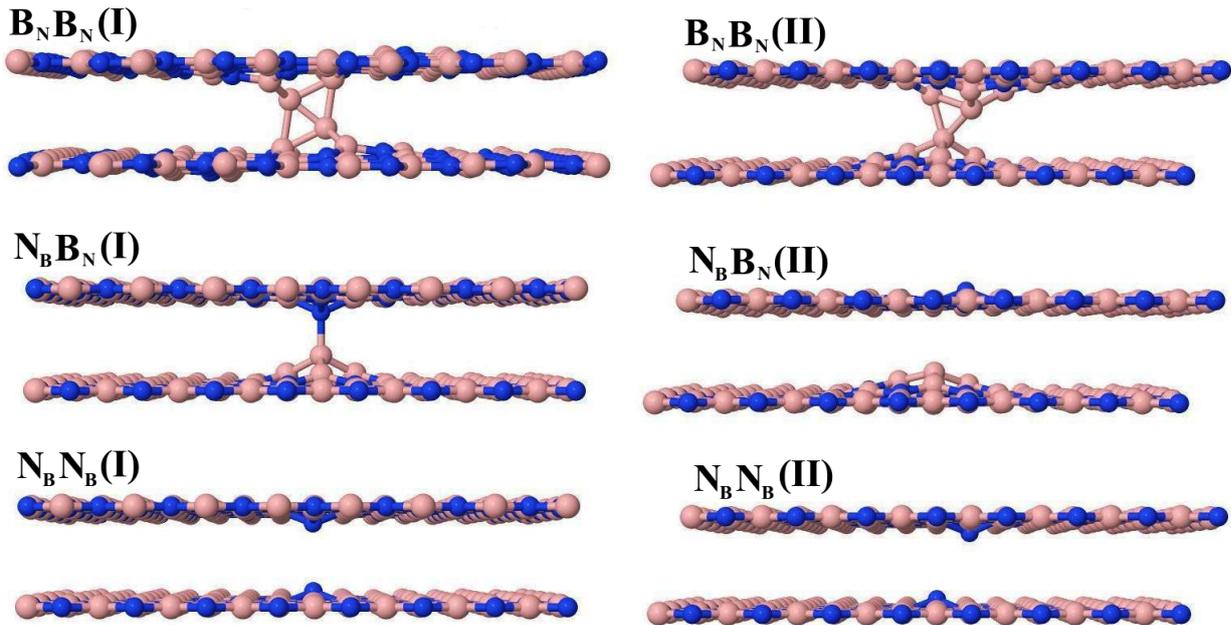


Figura 2.3 Bicamadas de h-BN com antissítios de Boro e Nitrogênio. Na sequência, as bicamadas do tipo: $B_N B_N$, $N_B B_N$ e $N_B N_B$. Do lado esquerdo o modelo I e do lado direito o modelo II.

sentam uma maior interação entre os defeitos e conseqüentemente entre as camadas. Esta observação será melhor analisada na seção seguinte, entretanto, tal comportamento se justifica pelo fato dos defeitos tipo antissítios introduzirem mais elétrons e buracos na rede.

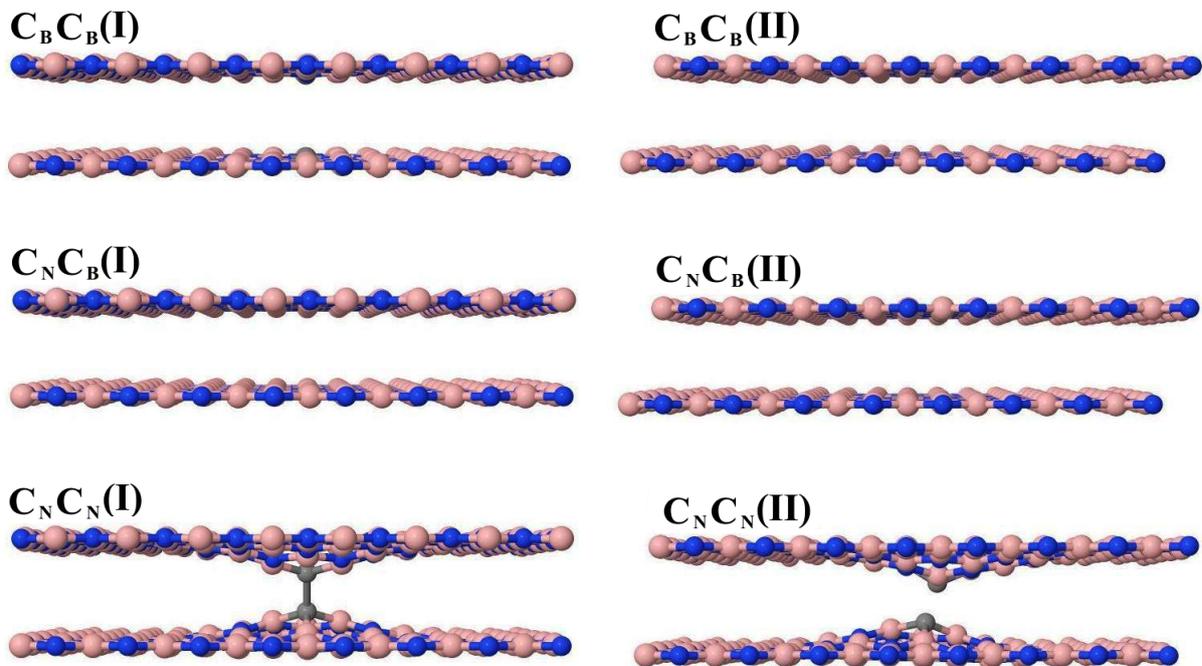


Figura 2.4 Bicamadas de h-BN com impurezas de Carbono. Na sequência, as bicamadas do tipo: $C_B C_B$, $C_N C_B$ e $C_N C_N$. Do lado esquerdo o modelo I e do lado direito o modelo II.

2.3 Estabilidade estrutural

A fim de analisar a estabilidade das estruturas, investigamos as energias de formação e interação de cada uma delas. Os cálculos para a energia de formação foram realizados assumindo que os potenciais químicos do Boro e do Nitrogênio obedecem a relação de equilíbrio, $\mu_{BN} = \mu_B + \mu_N$, em que μ_{BN} é a energia total de um par de Boro e Nitrogênio em uma monocamada de h-BN sem defeito e μ_B e μ_N são respectivamente os potenciais químicos do Boro e do Nitrogênio. Aqui foi feita a aproximação termodinâmica de que a temperatura é nula.

Para defeitos substitucionais a energia de formação pode ser escrita da seguinte maneira,

$$E_f = E_{totb} - n_B\mu_B - n_N\mu_N - n_C\mu_C + q(\mu_e - E_v), \quad (2.1)$$

nesta equação E_{totb} é a energia total para a bicamada com impureza obtida pelo SIESTA, os termos n_B , n_N e n_C são, respectivamente, o número de átomos de Boro, Nitrogênio e Carbono que compõem cada estrutura. O parâmetro μ_C é potencial químico do Carbono, q é a carga da impureza, E_v é a energia máxima da banda de valência e μ_e é o potencial químico do elétron.

Para o caso específico de impureza com carga neutra, a exemplo das investigadas neste trabalho, a equação (2.1) é reescrita da seguinte maneira,

$$E_f = E_{totb} - n_B\mu_B - n_N\mu_N - n_C\mu_C. \quad (2.2)$$

Tentamos representar diferentes condições experimentais, pois, dependendo do reservatório atômico, as bicamadas podem crescer tanto em um ambiente rico em Boro, quanto em um ambiente rico em Nitrogênio e isso irá influenciar na estabilidade das estruturas. Desse modo, analisamos essa estabilidade, avaliando a relação entre a energia de formação de cada estrutura e seus respectivos potenciais químicos, investigando o que melhor caracteriza o ambiente, ou seja, aquele que minimiza a energia de formação. Isto é simulado considerando diferentes valores para os potenciais químicos do Boro e do Nitrogênio [40, 41]. Ressalta-se que o menor valor de μ representa a maior concentração de um determinado átomo.

Para simular o processo de crescimento utilizado, primeiramente, é preciso estabelecer os limites de variação desses potenciais [42]. Se o ambiente é rico em Nitrogênio, por exemplo, o gás fonte dos átomos de Nitrogênio será analisado e, a partir de sua energia total, encontramos o parâmetro μ_N . De igual modo, se o ambiente for rico em Boro, a energia total do gás fonte de Boro será utilizada para encontrar o parâmetro μ_B . O cálculo do potencial químico máximo do Nitrogênio,

terá como ponto de partida a molécula de N_2 . Enquanto que para calcular o potencial químico máximo do Boro, partiremos da molécula de BH_3 . Sabendo que o potencial químico máximo do Boro é o mínimo do Nitrogênio, é possível calcular o intervalo de variação do μ_N , da seguinte maneira,

$$\mu_B + \mu_N = \mu_{BN} = -351,64 \quad (2.3)$$

$$\mu_N^{max} = \frac{E_{tot}^{N_2}}{2} = -270,71 \quad (2.4)$$

$$\mu_N^{min} = \mu_{BN} - E_{tot}^{BH_3} + \frac{3}{2}E_{tot}^{H_2} = -274,42 \quad (2.5)$$

em que, E_{tot} é a energia total da molécula indicada e H_2 foi o gás utilizado para calcular μ_H . Fazendo uso deste mesmo procedimento, os valores máximo e mínimo do potencial químico do Boro serão facilmente encontrados.

Vale destacar que uma das moléculas mais utilizadas na síntese de BN é a H_3NBH_3 [43], ela é o resultado da reação de amônia (NH_3) e borano (BH_3). Outra molécula também bastante comum neste processo é a ($B_3N_3H_6$) [44], que é o resultado da reação entre amônia e diborano (B_2H_6).

Uma vez encontrados os valores mínimos e máximos dos potenciais químicos, calcula-se a energia de formação fazendo uso da equação (2.2) e variando-a dentro deste intervalo. O resultado é apresentado nos gráficos 2.5 e 2.6. Didaticamente ele foi dividido em estruturas com impurezas de Carbono e estruturas com antissítios de Boro e Nitrogênio. As linhas pontilhadas representam o modelo de empilhamento I , ou seja, AA' e as linhas pontilhadas o modelo II , AB .

Na figura 2.5 as linhas horizontais representam a energia de formação das estruturas $C_N C_B(I)$ e $C_N C_B(II)$, observa-se desse modo que elas independem do ambiente e isso se justifica pelo fato de ambas apresentarem o mesmo número de átomos de Boro e Nitrogênio. Analisando as figuras 2.5 e 2.6, constatamos que a bicamada que apresenta maior estabilidade de todas é a $C_N C_N(I)$, e a segunda mais estável é $C_N C_N(II)$, tomando o limite de um ambiente rico em Boro [45]. Isso ocorre porque o custo energético para colocar um átomo de Carbono no lugar de átomo de Nitrogênio é bem menor do que se este mesmo átomo de Carbono fosse posto no lugar de átomo de Boro.

No lado direito da figura 2.5 observamos a dependência da energia de formação em função de μ_N , em um ambiente rico em Nitrogênio. Nesta situação o defeito mais estável é o $C_B C_B(I)$, seguido por $C_B C_B(II)$. Contudo sua energia de formação é maior que o $C_N C_N$, quando submetido a um ambiente rico em Boro.

Na figura 2.6 apresentamos os resultados obtidos para as bicamadas com antissítios de Boro e Nitrogênio. Observamos que em um meio rico em Nitrogênio as estruturas mais estáveis são

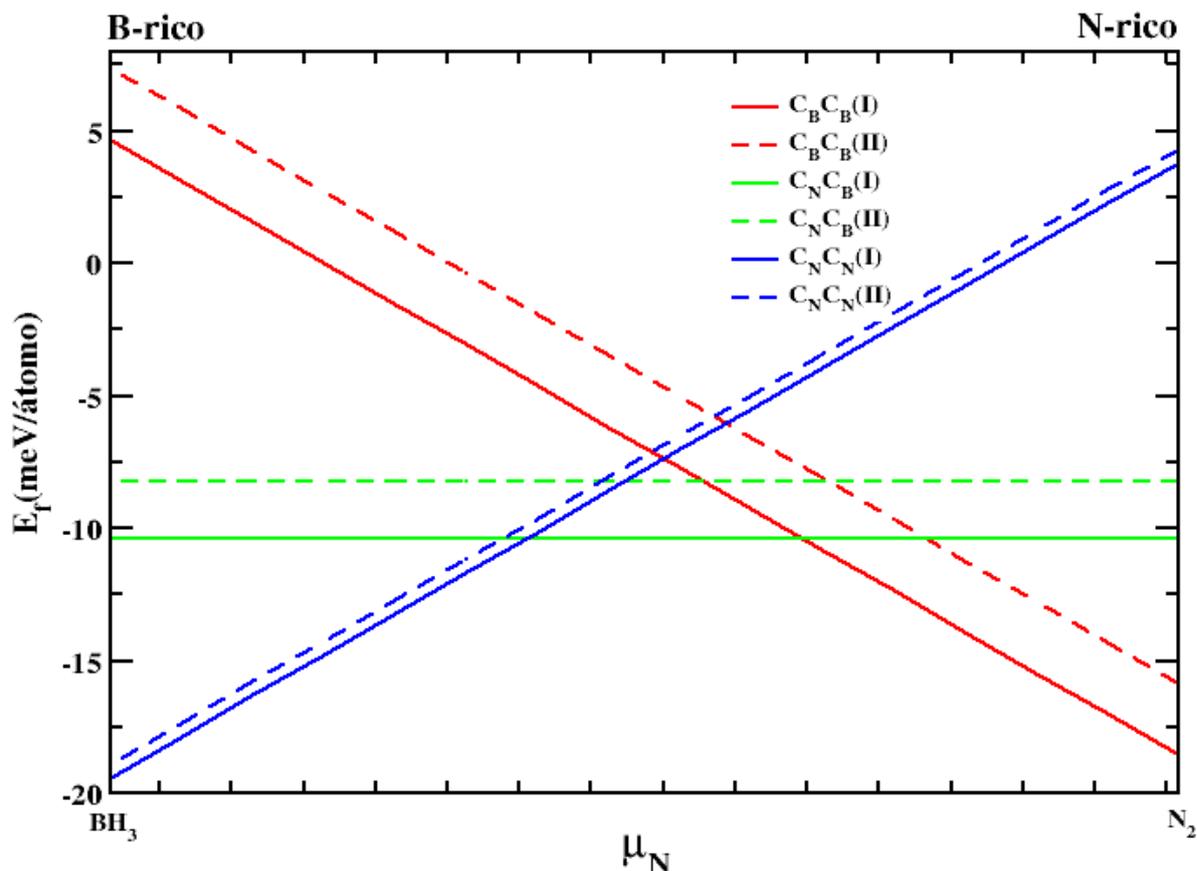


Figura 2.5 Gráfico da energia de formação das bicamadas de h-BN com impurezas de Carbono, como função do potencial químico do ambiente. As linhas de mesma cor representam estruturas com o mesmo tipo de impureza. Linhas cheias caracterizam o empilhamento do tipo *I*, linhas pontilhadas o empilhamento do tipo *II*. A região B-rico corresponde ao caso em que BH_3 gasoso é predominante no ambiente, enquanto que a região N-rico corresponde à predominância de N_2 gasoso.

$N_B N_B(I)$ e *II*. Também constatamos que em um ambiente rico em Boro a estrutura mais estável é o $B_N B_N(I)$. É importante destacar que no caso dos antissítios, aparentemente, há um ponto de cruzamento entre as retas que representam a energia de formação das bicamadas $N_B N_B(I)$, $N_B B_N(I)$ e $B_N B_N$, ou seja, mais ou menos na metade do intervalo do potencial químico μ_N , estas estruturas apresentam a mesma energia de formação.

De modo geral, observamos que é menos energético fazer uma substituição em uma bicamada do tipo (I), do que em uma do tipo (II) e como já mencionado, $C_N C_N(I)$ e *II* são as estruturas com menor energia de formação, no caso de um ambiente rico em Boro. Especificamente isto ocorre porque quando um átomo de Nitrogênio é substituído por um átomo de Carbono, este irá ligar-se a três Boros e a ligação $C - B$ é mais favorável que as demais ($N - N, B - B, C - N$). Além disso, bicamadas com impurezas de Carbono, em um ambiente apropriado, são mais estáveis que

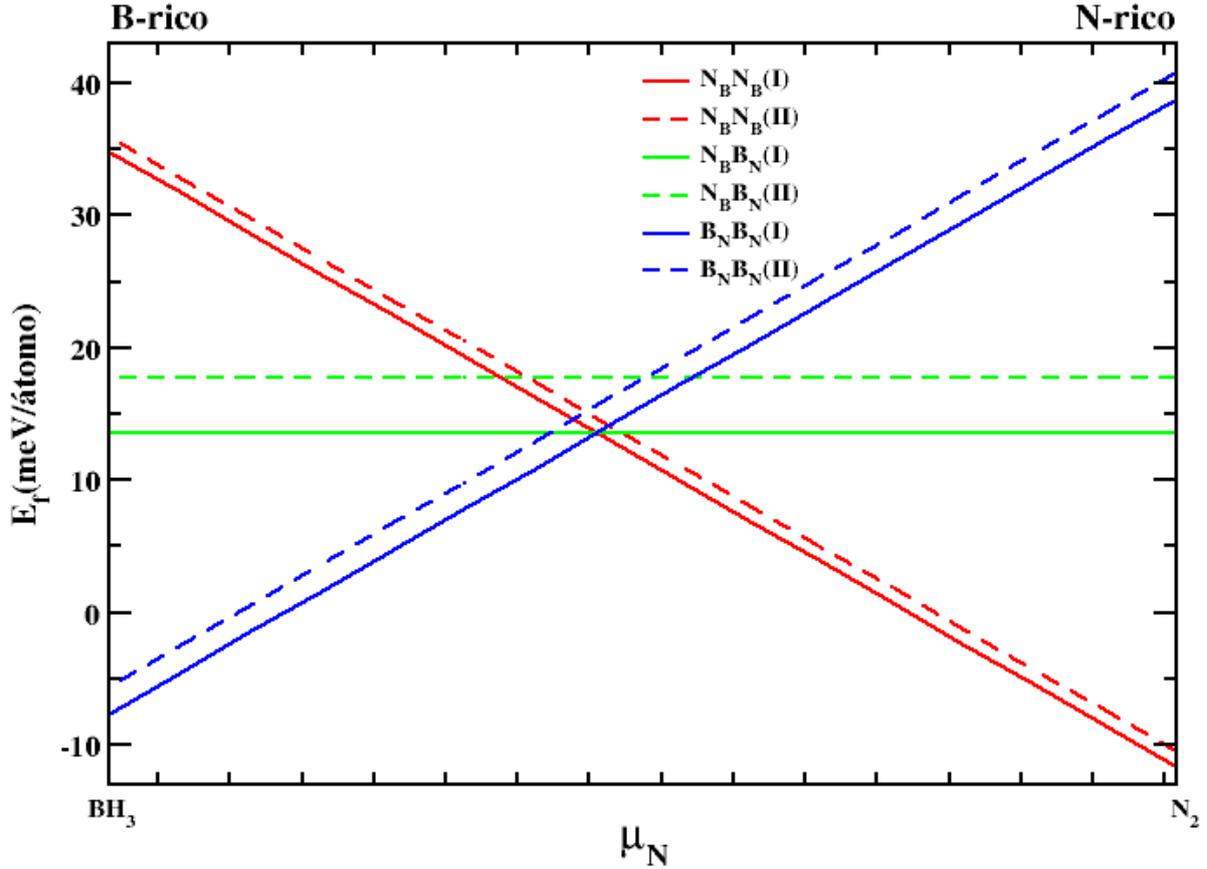


Figura 2.6 Gráfico da energia de formação das bicamadas de h-BN com antissítios de Boro e Nitrogênio, similar ao gráfico 2.5.

as estruturas que apresentam antissítios. Isso porque as ligações $C-B$ e $C-N$ são mais estáveis que as ligações $B-B$ e $N-N$. Das figuras 2.5 e 2.6, é possível observar que o ambiente rico em Boro favorece a formação de $C_N C_N$ e $B_N B_N$, uma vez que estes ambientes possuem Boro em excesso. De igual modo o ambiente rico em Nitrogênio viabiliza a formação de $C_B C_B$ e $N_B N_B$.

No caso dos defeitos do tipo $C_N C_B$ e $N_B B_N$, haverá também uma contribuição a mais para a energia do sistema, que será proveniente da interação entre o par elétron-buraco, introduzido quando estes defeitos foram criados. Isto se configura, porque o C_N adiciona um buraco ao sistema, enquanto o C_B um elétron, assim como o N_B introduz um elétron e o B_N um buraco.

A energia de interação, por sua vez, é obtida subtraindo da energia total da bicamada, a energia total de cada monocamada que a constitui, ou seja,

$$E_{int} = E_{totb} - E_{totm1} - E_{totm2}, \quad (2.6)$$

em que os índices 1 e 2 na equação (2.2) identificam a monocamada inferior e superior.

Os valores referentes à energia de interação de todas as estruturas investigadas neste trabalho

Tabela 2.1 Energia de interação (em eV/átomo) e distância (em Angstrom) entre as impurezas depois da otimização de todas as estruturas investigadas.

Modelo I	Distância (Å)	E_{int} (eV/átomo)	Modelo II	Distância (Å)	E_{int} (eV/átomo)
$B_N B_N$	1,73	-0,0359	$B_N B_N$	1,73	-0,0339
$N_B B_N$	1,67	-0,0326	$N_B B_N$	4,00	-0,0283
$N_B N_B$	2,95	-0,0291	$N_B N_B$	2,96	-0,0280
$C_B C_B$	3,47	-0,0252	$C_B C_B$	3,74	-0,0225
$C_N C_B$	3,33	-0,0308	$C_N C_B$	4,22	-0,0286
$C_N C_N$	1,80	-0,0304	$C_N C_N$	1,82	-0,0298

estão dispostos na tabela (2.1). Contudo a informação relativa à essa energia pode ser extraída das figuras 2.5 e 2.6. Neste caso, a distância entre as retas que representam cada tipo de estrutura, caracterizada por uma cor, revela a diferença entre as energias de interação, devido aos diferentes tipos de empilhamento. É possível por exemplo, observar que a distância que separa as retas que caracterizam os defeitos do tipo $N_B B_N$ é bem maior que aquela que separa os defeitos do tipo $N_B N_B$ e isso tem influência direta sobre a estabilidade das bicamadas.

A distância entre as camadas varia de acordo com o tipo de impureza e empilhamento empregados. Estes dados foram detalhados na tabela (2.1). Contudo, de modo geral, as bicamadas com empilhamento do tipo AA' (modelo I) apresentaram menor distância entre as camadas, quando comparadas com o empilhamento AB (modelo II), para a mesma impureza. Isto porque o primeiro modelo favorece uma maior interação entre os átomos de Boro e Nitrogênio das camadas adjacentes. Após a otimização, algumas estruturas apresentaram uma aproximação entre as camadas, outras afastamento e constatamos também aquelas que praticamente não mudaram essa distância, tal afirmação também pode ser visualizada por meio das figuras (2.3) e (2.4). Entretanto, todas as bicamadas apresentaram variação na energia de interação, quando comparados os dois tipos de empilhamento.

Para o defeito do tipo $B_N B_N$, por exemplo, há uma redução considerável na separação entre as camadas (a distância inicial era 3,33 Å e passou a ser 1,73 Å), e esta redução é a mesma independente do tipo de empilhamento. Entretanto, a diferença entre a energia de interação das duas estruturas de $B_N B_N$ é de 2meV/átomo, o que nos faz concluir que ela está diretamente relacionada ao tipo de empilhamento considerado. O $B_N B_N$ é também a bicamada que apresenta a menor energia de interação e isto se justifica pela proximidade entre as camadas.

O $N_B B_N$ é a estrutura que apresenta maior variação na energia de interação, 4meV/átomo, quando comparados os modelos *I* e *II*, ou seja, neste caso há uma forte dependência deste tipo de energia com o empilhamento. De igual modo, ela também apresenta a maior variação na distância entre as impurezas, quando os dois modelos são comparados. A figura 2.3 ilustra essa afirmação.

A estrutura que apresenta menor distância entre as impurezas é $N_B B_N(I)$. Entretanto, analisando as energias de formação e interação, ela não é a mais estável. A bicamada que apresenta menor energia de formação, $C_N C_N$, apresenta uma tímida variação (0,6 meV/átomo), na energia de interação, quando comparados os dois tipos de empilhamento. A pequena intensidade dessa diferença, pode ser explicada observando que a variação da distância entre as impurezas também é muito pequena, quando comparados os modelos *I* e *II*. Na próxima seção, analisaremos o efeito das impurezas e do empilhamento sobre a estrutura eletrônica destas bicamadas.

2.4 Estrutura eletrônica

Usando cálculos de primeiros princípios, baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), investigamos a estrutura eletrônica das doze bicamadas ilustradas nas figuras (2.3) e (2.4). Já nas figuras (2.7) e (2.8), apresentamos um resumo dos cálculos realizados.

Na figura (2.7) os resultados apresentados são referentes aos antissítios, $B_N B_N$, $N_B B_N$ e $N_B N_B$, para as bicamadas modelos I e II. De acordo com os nossos cálculos, há três estados simpletos na região do *gap* de energia da estrutura $B_N B_N$, para ambos os tipos de empilhamento. Tais estados estão associados a ligação $B - B - B$, que aparece devido a presença dos átomos de Boro substituindo o Nitrogênio, além da interação entre as camadas, que também pode ser observada na figura (2.3). Este resultado é similar ao encontrado para as monocamadas de h-BN [46]. A estrutura eletrônica de $N_B B_N$, (*I*) e (*II*), apresenta claramente um singleto abaixo do nível de Fermi e outro acima. Neste caso, podemos afirmar que há um par elétron-buraco, que está associado a um estado doador, introduzido pelo átomo substitucional de Nitrogênio e responsável pela ligação $N - N$ na região do defeito, e um estado aceitador, associado ao buraco introduzido pelo átomo substitucional de Boro, que forma a ligação $B - B$. Nesta situação, verificamos que o *gap* de energia devido ao par elétron-buraco é 2,5 e 1,3 eV para as bicamadas do tipo *I* e *II*, respectivamente. Portanto, a partir dos nossos resultados, é possível afirmar que esta diferença de energia depende do empilhamento das camadas duplas de h-BN [45]. Importante destacar que, neste caso, o modelo II se

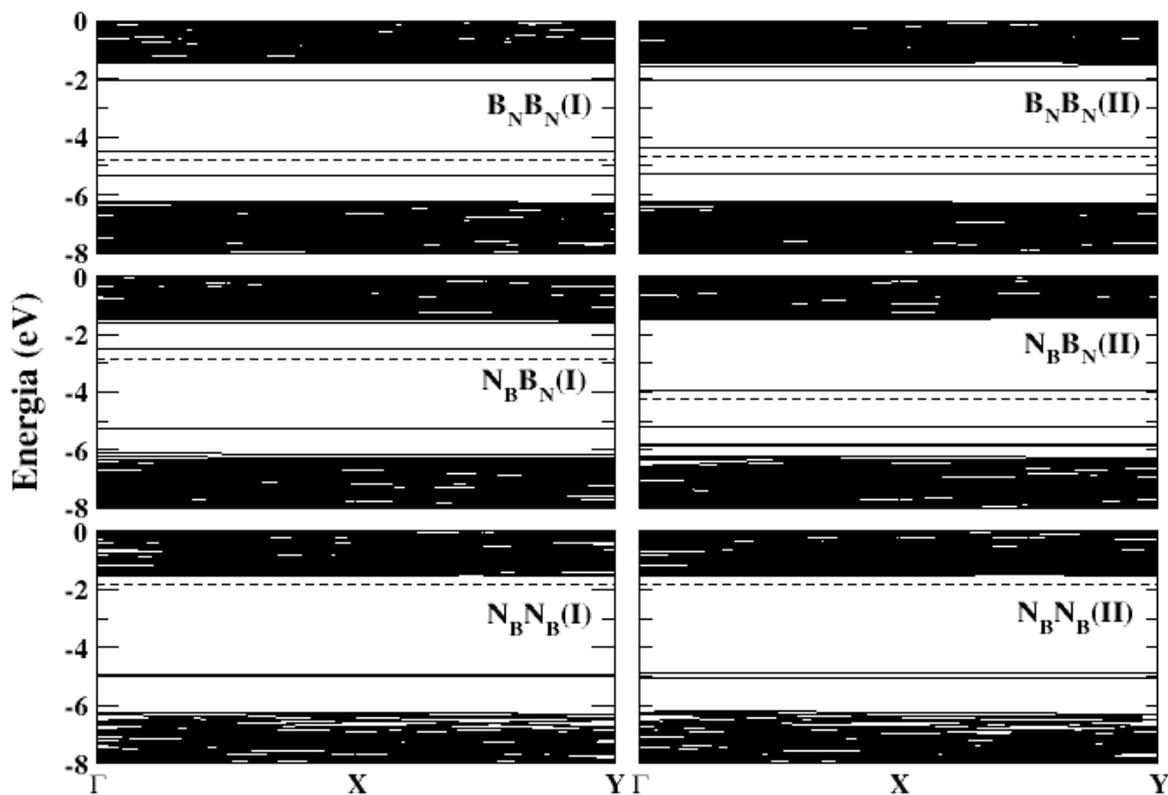


Figura 2.7 Estrutura eletrônica de algumas bicamadas de h-BN com antissítios para os tipos de empilhamento *I* e *II*. Estados discretos podem ser observados no *gap* da banda de energia, que são associados à impureza inserida, o empilhamento por sua vez é o responsável por interferir na posição de tais estados.

mostra mais apropriado para potenciais aplicações em dispositivos eletrônicos. O terceiro tipo de antissítio investigado, o $N_B N_B$ (*I*) e (*II*), apresentam estados abaixo do nível de Fermi, que são caracterizados por estados doadores e são associados aos orbitais p_z , devido as ligações $N - N$.

Na figura (2.8) estão dispostas as estruturas eletrônicas das bicamadas de h-BN com impurezas do tipo, átomos de Carbono substitucionais. No caso do defeito $C_B C_B$, *I* e *II*, dois estados deixam a banda de condução e ocupam o *gap* da banda, próximos aos nível de Fermi. Tal comportamento resulta em redução significativa da função trabalho, que é um importante parâmetro para as propriedades de emissão de campo do material. Os dois níveis introduzidos pelo $C_B C_B$ consistem em um desocupado e o outro ocupado. Este comportamento está associado ao orbital p_z do Carbono substitucional, uma vez que este orbital no Carbono é semi-preenchido e no Nitrogênio que foi substituído, era completamente ocupado. Para o defeito do tipo $C_N C_N$, o estado eletrônico correspondente deixa a banda de valência em direção à região de mais alta energia, pois o $C_N C_N$ introduz estados aceitadores (buracos) no sistema. A bicamada $C_N C_B$ apresenta dois estados no *gap* da banda de energia, um vindo da banda de valência e outro da banda de condução. Estes

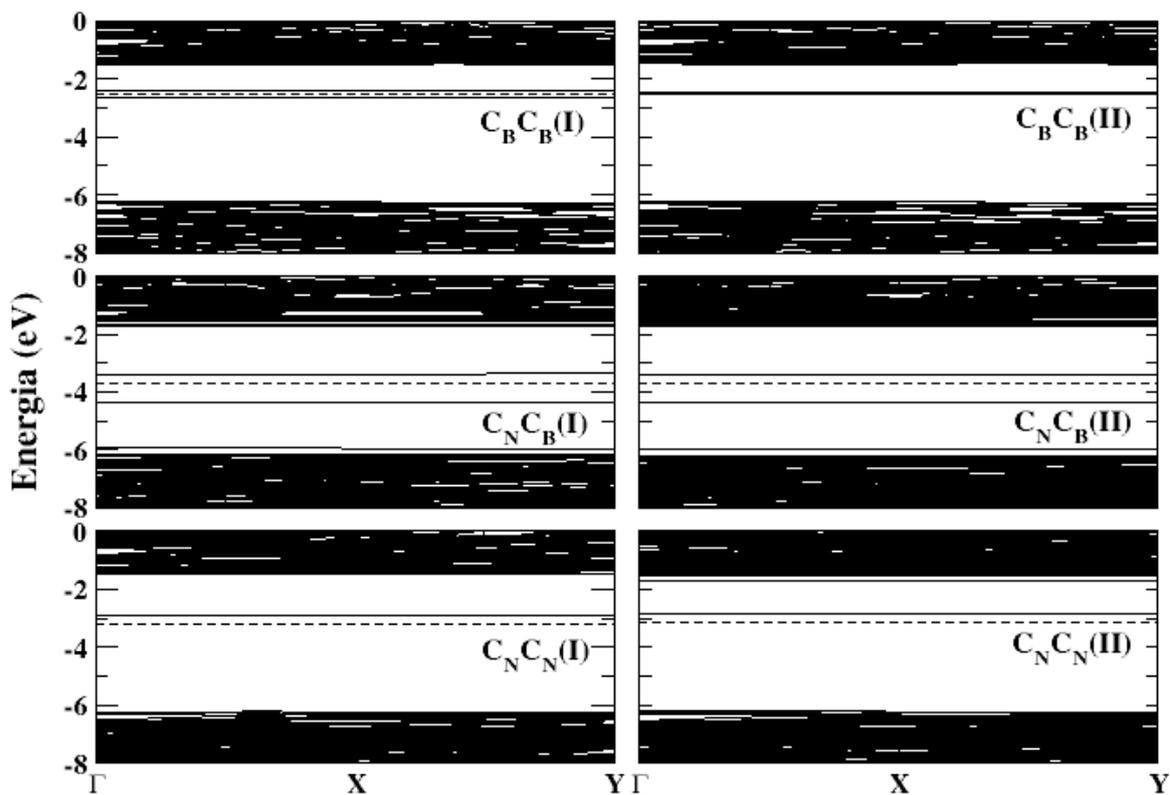


Figura 2.8 Estrutura eletrônica de bicamadas de h-BN com algumas configurações de impurezas de Carbono. Similar ao caso dos antissítios, na figura (2.7), estados discretos aparecem no gap. Entretanto o efeito do empilhamento sobre estes estados parece ser menos influente do que nos antissítios.

estados também formam um par elétron-buraco, similar ao $N_B B_N$. Entretanto, o *gap* de impureza para o $C_N C_B$ é bem menor, 0,5 eV, o que viabiliza o emprego desta nanoestrutura em dispositivos eletrônicos.

Conforme discutimos, a bicamada $N_B N_B$ apresenta dois estados doadores, que inclusive já eram esperados. Há também uma notável diferença no *gap* de impureza, 0,9eV, quando comparados os dois tipos de empilhamento. Por outro lado também era esperado que a estrutura $C_N C_N$ apresentasse dois estados aceitadores. Entretanto, há apenas um estado no *gap* da banda relacionado a este tipo de impureza, acreditamos que o outro estado esperado esteja muito próximo da banda de condução e por esse motivo não pode ser visualizado, (ver figura (2.8)).

De modo geral, o efeito do empilhamento sobre a estrutura eletrônica das bicamadas é maior para as estruturas que apresentam antissítios de Boro e Nitrogênio, do que para aquelas que apresentam impurezas de Carbono. Na próxima seção aplicaremos o campo elétrico sobre estas nanoestruturas, para assim compreendermos melhor o comportamento dos estados resultantes das impurezas, bem como sua relação com o tipo de empilhamento empregado.

2.5 Efeito do campo elétrico

Em todas as nanoestruturas investigadas neste trabalho foi aplicado um campo elétrico de $0,5\text{V}/\text{\AA}$, perpendicular ao plano das bicamadas. Em seguida foi observado o efeito deste campo sobre a estrutura eletrônica dos materiais estudados.

As figuras (2.9) e (2.10) representam as bandas de energia, sob o efeito do campo elétrico, para as bicamadas de h-BN com antissítios de Boro e Nitrogênio e impurezas de Carbono. De modo geral todas as bicamadas apresentaram uma pequena redução no gap de energia da estrutura de bandas, em média, 0,53 eV. Esta redução varia de 0,17 à 0,76 eV, valores extremos que correspondem, respectivamente, ao $C_N C_B(I)$ e o $B_N B_N(I)$. A diminuição do gap em função do campo elétrico é bastante semelhante, quando comparados os dois tipos de empilhamento, esses números estão dispostos na tabela (2.2). Nesta tabela também estão elencados os valores do momento de dipolo elétrico permanente, perpendicular às bicamadas. No plano, esse valor é zero para todas as estruturas.

A bicamada de h-BN possui momento de dipolo elétrico nulo. Algumas das que foram investigadas neste trabalho apresentam um valor diferente de zero para esta grandeza, por causa da inserção das impurezas e de seus efeitos.

Tabela 2.2 Momento de dipolo elétrico permanente em ($e\text{\AA}$) e redução no gap de energia em (eV), em função do campo elétrico aplicado sobre as bicamadas de h-BN com impurezas, para os dois tipos de empilhamento utilizados.

Modelo I	Dipolo elétrico	Redução do gap	Modelo II	Dipolo elétrico	Redução do gap
$B_N B_N$	0,0	<u>0,76</u>	$B_N B_N$	-0,1	0,75
$N_B B_N$	0,6	0,25	$N_B B_N$	0,2	0,24
$N_B N_B$	0,0	0,63	$N_B N_B$	-0,2	0,74
$C_B C_B$	0,0	0,47	$C_B C_B$	-0,1	0,53
$C_N C_B$	-1,5	<u>0,17</u>	$C_N C_B$	-1,3	0,39
$C_N C_N$	0,0	0,78	$C_N C_N$	0,0	0,62

É interessante observar que a menor e a maior redução no gap de energia, mediante a aplicação do campo elétrico, ocorrem, respectivamente, quando as estruturas apresentam valores máximo e mínimo do momento de dipolo elétrico (em módulo), ou seja, o maior valor do momento de dipolo apresenta a menor redução no gap de energia, quando o campo elétrico é aplicado e vice-versa.

Isso ocorre porque o momento de dipolo elétrico permanente criado por algumas impurezas irá interagir com o campo elétrico aplicado, de modo a contribuir com a energia do sistema e assim modificar, conforme a natureza do defeito, a sua estrutura de bandas. Tal comportamento, pode ser descrito pelo efeito *Stark* [47], mas no caso das estruturas aqui investigadas, outras variáveis, além do campo e do momento de dipolo elétrico, precisam ser simultaneamente analisadas.

Como mencionado, ao contrário do que ocorre com o grafeno, o campo elétrico diminui o gap de energia do h-BN, independente do tipo de impureza inserida e do empilhamento empregado. Entretanto, o comportamento do gap de impureza irá variar dependendo, entre outros fatores, do momento de dipolo elétrico, que irá provocar uma maior interação apenas localmente, sobre os estados associados aos defeitos.

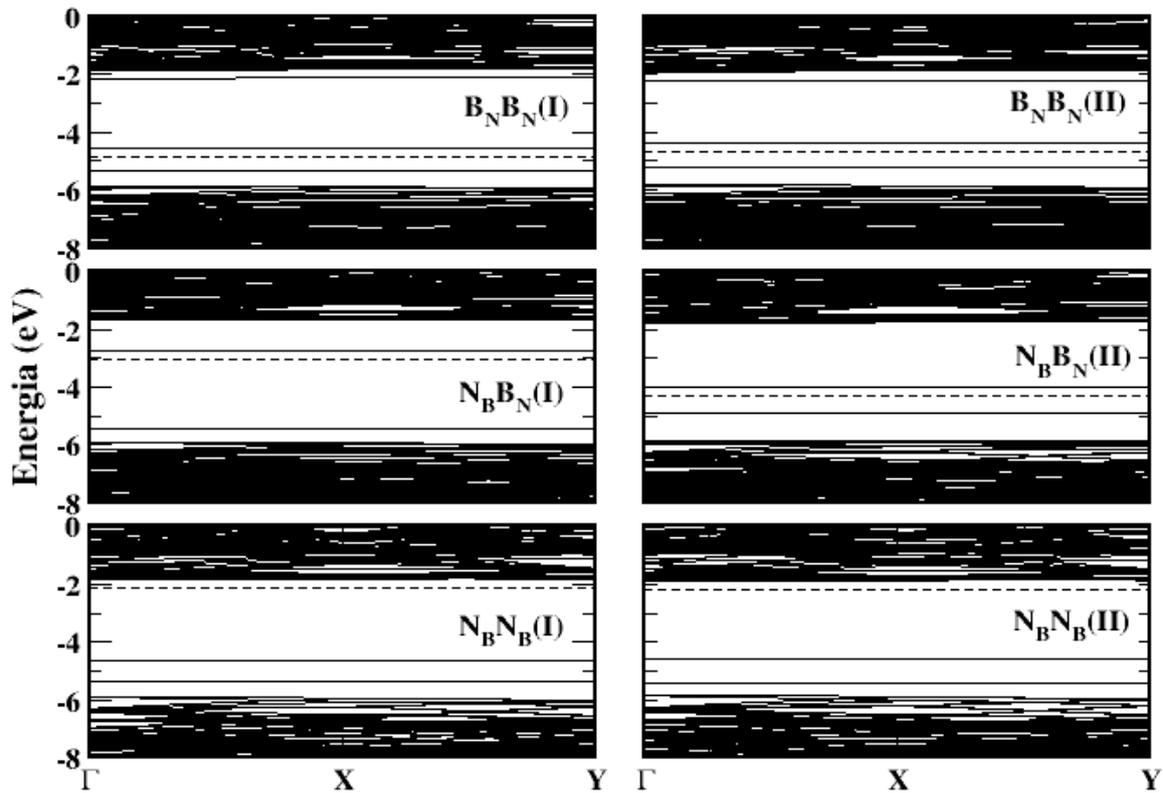


Figura 2.9 Efeito do campo elétrico sobre a estrutura eletrônica de bicamadas de h-BN com antissítios de Boro e Nitrogênio, para os modelos de empilhamento *I* e *II*, respectivamente.

Analisando o gap de impureza das bicamadas com antissítios, mediante a aplicação do campo elétrico e conforme o exposto nas figuras (2.7) e (2.9), é possível observar que os estados associados ao defeito $B_N B_N$, tanto para o modelo (I), quanto para o modelo (II), praticamente não percebem os efeitos do campo, apenas o estado mais próximo à banda de condução tem uma redução de cerca de $0,2eV$ em sua energia. Já o $N_B B_N$ apresenta comportamento diferente para cada

tipo de empilhamento. Os dois estados que formam o par elétron buraco, no modelo (I), têm sua energia reduzida na mesma intensidade, de modo que o gap de impureza continua praticamente o mesmo. Para o modelo (II), há uma redução efetiva no gap de impureza, cerca de $0,4eV$. Esta diferença de comportamento apresentada pelo $N_B B_N$, para os modelos (I) e (II), pode ser compreendida observando o quão diferente é a interação entre os defeitos nesta estrutura (ver figura (??)). No caso do $N_B N_B$, observa-se comportamento contrário ao discutido anteriormente, principalmente para o modelo (II), isso porque ao invés de fechamento há uma visível abertura no gap de impureza e se olharmos o momento de dipolo elétrico destas duas estruturas ($N_B B_N$ e $N_B N_B$, modelo (II)), veremos que eles têm a mesma intensidade, entretanto, apresentam sinais opostos.

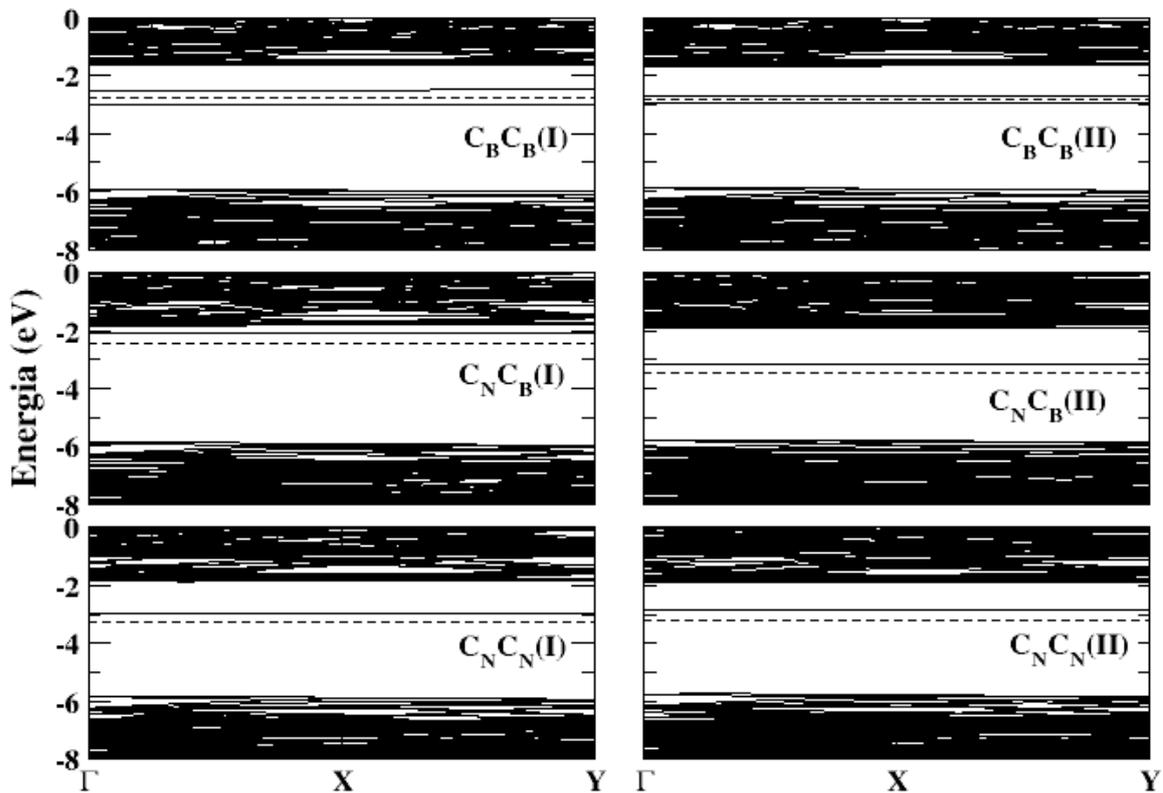


Figura 2.10 Efeito do campo elétrico sobre a estrutura eletrônica de bicamadas de h-BN com antissítios de Boro e Nitrogênio.

Comparando (2.8) e (2.10), analisamos os gaps de impureza em $C_B C_B$, $C_N C_B$ e $C_N C_N$. No primeiro caso, $C_B C_B$, assim como ocorre no $N_B N_B$, há uma notória abertura no gap de impureza e o que há também em comum nessas duas estruturas é fato de terem sido introduzidos elétrons no sistema, quando estes defeitos criados. Para os dois modelos do $C_N C_B$, que a princípio apresentavam um par elétron-buraco, certamente houve uma abertura no gap de impureza. Entretanto, o estado associado ao buraco, após a aplicação do campo elétrico não pôde mais ser visto no gap de

energia, de tal maneira que concluímos que ele se deslocou novamente para a banda de valência, restando apenas um estado no gap. Por fim, não observamos quebra de degenerescência no estado apresentado no gap do $C_N C_N$, de modo que acreditamos que outro estado associado a este defeito deve estar no topo da banda de condução e por isso não pode ser visualizado, com ou sem campo elétrico.

Em suma, as impurezas de Carbono apresentam comportamento do gap de impureza similar independente do tipo de empilhamento, já para os antissítios de Boro e Nitrogênio, esta afirmação nem sempre é válida. Outra propriedade eletrônica também será analisada na próxima seção, a polarização de spin.

2.6 Polarização de spin

Neste trabalho também nos propusemos a investigar a polarização de spin das bicamadas objeto desta pesquisa. De todo modo, apenas a estrutura $C_B C_B$, para os dois tipos de empilhamento, apresentou um valor não nulo para esta grandeza física.

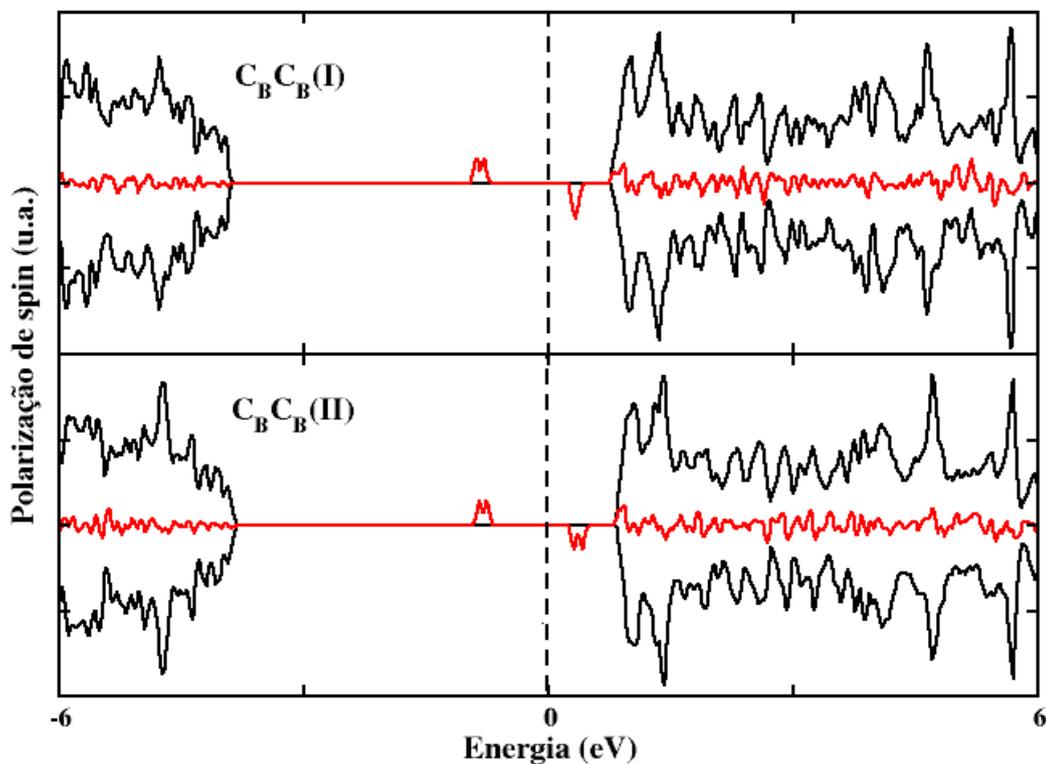


Figura 2.11 Gráfico da polarização de spin para bicamadas de h-BN, com impurezas de Carbono. Apenas as estruturas com defeitos $C_B C_B$ apresentaram polarização de spin diferente de zero.

Os resultados obtidos estão dispostos no gráfico (2.11), que basicamente se resume a investigar a assimetria entre a carga *up* e *down*, representada pela diferença entre a densidade de estados dessas duas grandezas e ilustrada pela linha vermelha.

Em todas as estruturas investigadas houve a introdução de elétrons e buracos, após serem inseridos os defeitos na rede. Observa-se que tais partículas interagiram de modo a minimizar a energia do sistema e assim anular a polarização de spin. Isso só não foi verdadeiro para o defeito do tipo $C_B C_B$, cuja polarização de spin líquida é 2. Neste caso, quando o átomo de Carbono substitui o Boro, ele se liga a três Nitrogênios, que por sua vez, requer apenas três elétrons para se estabilizar. Desse modo, cada átomo de Carbono inserido terá um elétron em excesso vinculado ao orbital p_z e os estados associados a estes elétrons não interagem entre si. Isso provavelmente porque a eletronegatividade do Nitrogênio é bem maior do que a do Carbono, aproximando do plano orbital p_z e inviabilizando a interação com o outro orbital p_z da camada superior. Por esse motivo o $C_B C_B$ é uma das estruturas que apresenta a maior distância entre as bicamadas.

A spintrônica, estudo das informações obtidas através das propriedades do spin, vem sendo amplamente investigada em nanoestruturas [48]. O intuito é desenvolver dispositivos baseados nesta teoria. O defeito do tipo $C_B C_B$ na bicamada de h-BN, aparenta ser um forte candidato para investigações nesse sentido.

Estudo teórico de cones duplos de Carbono

A incrível capacidade que o Carbono possui para se associar a outros átomos de Carbono de diferentes maneiras, permite que este elemento químico dê origem a diversas formas alotrópicas distintas [49]. Estruturas como nanotubos de Carbono, por exemplo, desde a sua descoberta continuam atraindo o interesse dos cientistas [50]. Logo após a observação experimental dos nanotubos foi descoberta outra nanoestrutura que também tem simetria axial, os nanocones. Neste trabalho propusemos a existência de um novo alotropo do Carbono, oriundo dos nanocones, o qual definiremos por bicones de Carbono. Esta nanoestrutura proposta apresenta algumas particularidades em relação aos cones e por isso, apesar de ser criada a partir deles, é tratada como um novo material. De modo comparativo, avaliaremos a possibilidade desses bicones serem sintetizados, tomando por base os nanocones já existentes. O comportamento clássico e quântico de uma partícula em uma estrutura similar aos bicones propostos aqui, já vem sendo investigados na literatura [51].

3.1 Nanocones

A introdução de anéis pentagonais e outros defeitos topológicos dentro da rede hexagonal dos nanotubos pode levar ao fechamento do tubo. A forma da extremidade da estrutura irá depender do tipo de defeito introduzido, mas geralmente ela tem o aspecto de uma superfície cônica, cujas propriedades eletrônicas são diferentes do material de origem [52]. Os nanocones de Carbono são observados experimentalmente, tanto na cobertura da extremidade dos nanotubos [53], quanto em estruturas livres [54].

Hipoteticamente é prático descrever os diferentes tipos de cones partindo do plano hexagonal do grafeno. Dada uma folha de grafeno, se cortamos um setor $\pi/3$ e em seguida colarmos as extremidades após o corte, formaremos um cone com um pentágono no vértice. Dizemos que nesse caso foi introduzido um defeito na estrutura, denominado disclinação positiva de 60° . Se do contrário, tivéssemos inserido um setor de $\pi/3$, formaríamos uma disclinação negativa de 60° e um heptágono surgiria na região do defeito, conforme ilustrado na figura (3.1).

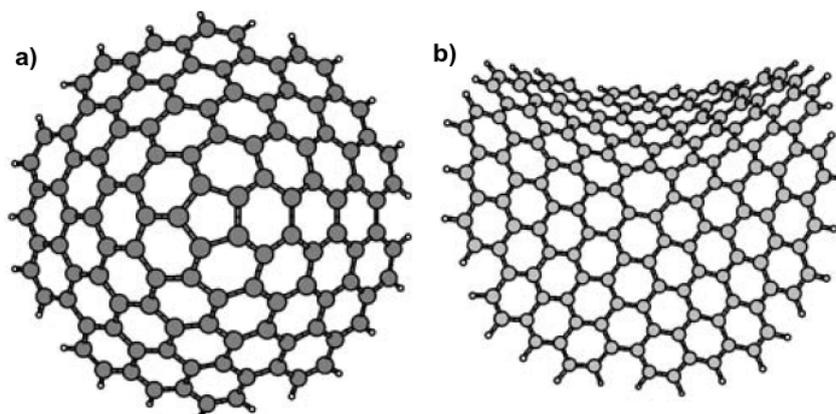


Figura 3.1 Disclinações. a) Foi retirado da rede hexagonal um setor $\pi/3$, dando origem a um cone com um pentágono no vértice (disclinação positiva). b) Foi inserido um setor $\pi/3$ no plano hexagonal, gerando uma sela com um heptágono no centro (disclinação negativa) [55].

Da mesma forma, se recortarmos 2 setores $\pi/3$, ao invés de apenas um, formaremos um cone com um quadrado no vértice e dando continuidade a este processo, é fácil concluir que a cada setor retirado, surgirá no ápice do cone um polígono com um número de lados menor.

Considerando a simetria hexagonal do grafeno, que também se aplica ao h-BN, observa-se que com este procedimento cinco cones podem ser criados. O ângulo de abertura deles é obtido através da equação, $\theta = 2\arcsen(1 - (n/6))$, em que n é o número de setores removidos do plano hexagonal [56]. Na tabela (3.1) estão elencados o número de setores retirados, suas respectivas disclinações e o ângulo de abertura equivalente.

Tabela 3.1 Número de setores retirados da rede hexagonal planar (n), suas respectivas disclinações e o ângulo de abertura do cone resultante (θ).

Setores retirados (n)	Disclinação	Abertura do cone θ
1	60^0	$112,9^0$
2	120^0	$84,6^0$
3	180^0	60^0
4	240^0	$38,9^0$
5	300^0	$19,2^0$

Quanto menor for a estrutura formada no vértice, menor será a estabilidade do defeito [56]. Poderíamos deduzir a partir desta afirmação que cones equivalentes a $n = 5$ seriam praticamente impossíveis de serem observados. Entretanto, não é isso que ocorre, todos os cinco tipos de cone vem sendo observados experimentalmente, conforme ilustra a figura (3.2).

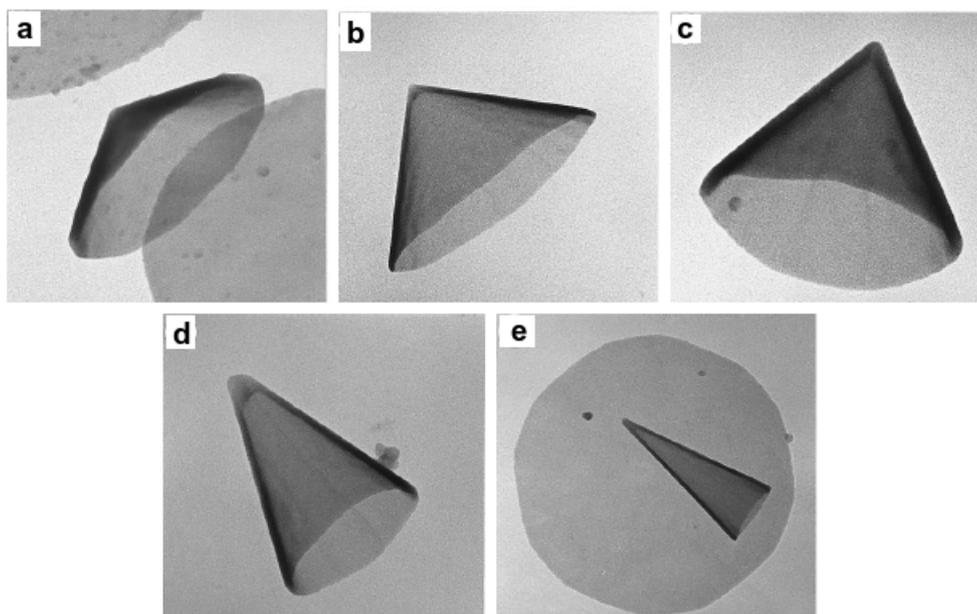


Figura 3.2 Imagem correspondente as disclinações: a) 60° , b) 120° , c) 180° , d) 240° e e) 300° [58].

O fato é que ao invés de serem retirados do plano hexagonal setores adjacentes, podemos supor que esta retirada será realizada de modo a originar sempre pentágonos no vértice do cone resultante, de tal forma que um cone com um quadrado no vértice terá ângulo de abertura equivalente a um cone com dois pentágonos, com a diferença de que este será mais estável, a figura (3.3) simula tal procedimento.

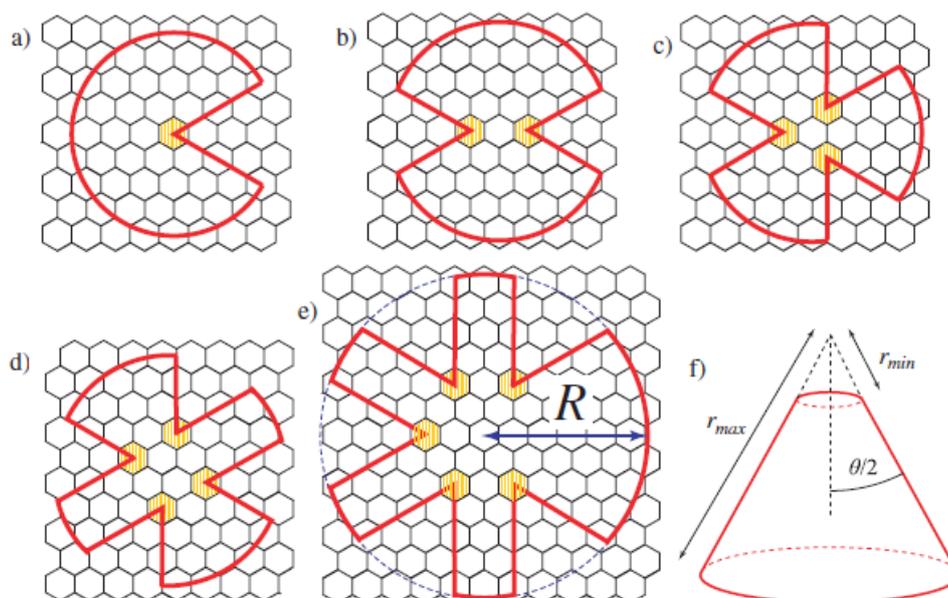


Figura 3.3 Formação de cones com diferentes ângulos de abertura. Os setores retirados do plano hexagonal não são adjacentes, resultando apenas na formação de defeitos pentagonais [57].

Considerando os diferentes tipos de cone, através do número de pentágonos introduzidos na rede, é possível justificar, inclusive a ocorrência natural de cones de diversos ângulos de abertura, a figura (3.4) mostra alguns deles. Naturalmente eles ocorrem em aglomerados e o que apareceu com maior frequência, cerca de vinte e três por cento, foi o que possui um ângulo de abertura de 60° , o equivalente a 3 pentágonos [59]. A princípio poderíamos pensar que os cones mais prováveis seriam os que apresentassem o menor número de disclinações, ou seja, apenas um pentágono. Entretanto, no caso dos cones, outro fator importante para se avaliar a sua probabilidade de ocorrência é a energia elástica, o equilíbrio entre esta energia e a resultante das disclinações inseridas na rede hexagonal, explica o surgimento mais provável do cone com 3 pentágonos no vértice [60]. Alguns experimentos apresentam resultados um pouco diferentes deste, porque acredita-se que o ambiente influencia fortemente no tipo cone que será sintetizado.

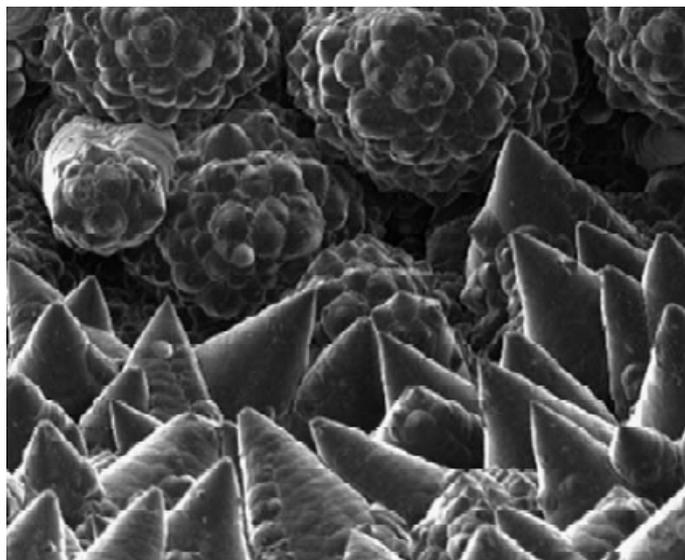


Figura 3.4 Aglomerado de cones de diversos ângulos de abertura. O cone observado com mais frequência é o que apresenta 3 pentágonos no vértice.

Por se tratar de um estudo inicial, neste trabalho utilizamos apenas os cones com uma disclinação de 60° para produzir os bicones investigados. Teoricamente, cones dessa natureza já são bem conhecidos e apresentam algumas características peculiares que nos levou a utilizá-los como ponto de partida.

3.2 Procedimento

Os nanocones de Carbono apresentam excelentes propriedades de emissão de campo, eles são fortes candidatos a serem empregados na nanoeletrônica, na microscopia de varredura e em dispositivos de emissão de campo [61]. De modo geral, apresentam, próximos ao nível de Fermi, estados que estão diretamente associados à quantidade e a posição relativa dos pentágonos no vértice do cone [62].

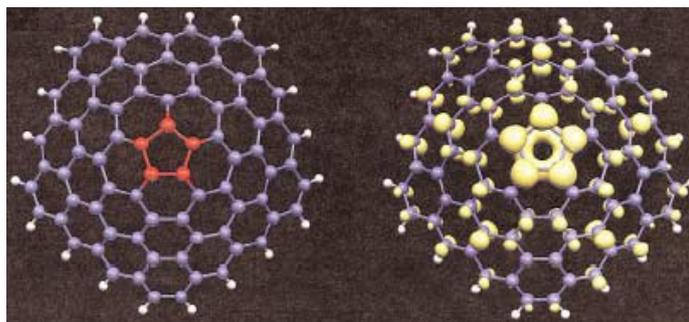


Figura 3.5 Cone com uma disclinação de 60° e sua respectiva distribuição eletrônica de carga [62].

Para o cone com um pentágono no vértice, investigado neste trabalho, a densidade de carga concentra-se de forma expressiva ao redor do pentágono, conforme ilustrado na figura (3.5). E por apresentar esta característica sugerimos que um este cone, livre em uma amostra, poderia facilmente se associar a outro de mesmo natureza, dando origem a uma estrutura mais estável. Dessa maneira, propusemos a existência dos bicônes de Carbono, que basicamente consistem em dois nanocones conectados pelo vértice.

Dois tipos de bicônes foram estudados. O primeiro deles, definido como modelo I, consiste simplesmente na conexão de dois cones, entretanto, a origem deste também poderia ser pensada a partir de bicamadas que estivessem próximas o suficiente para que quando um setor $\pi/3$ fosse removido de cada uma delas, os cones gerados se conectassem, originando assim os bicônes. Com esse procedimento, observa-se que os pentágonos de cada cone se mantêm e quadrados se formam na conexão. No segundo modelo, apenas um pentágono permanece na estrutura final. Sugerimos que a síntese neste caso poderia partir de um único cone já existente, que fosse submetido a algum tipo de processo de crescimento, em que átomos de Carbono se ligassem ao cone por meio do topo, onde ocorre a maior concentração de carga, e assim formassem a outra metade do bicône. Neste caso não há formação de quadrados na região da conexão. Estas estruturas foram ilustradas na figura 3.6, *b*) e *c*), respectivamente.

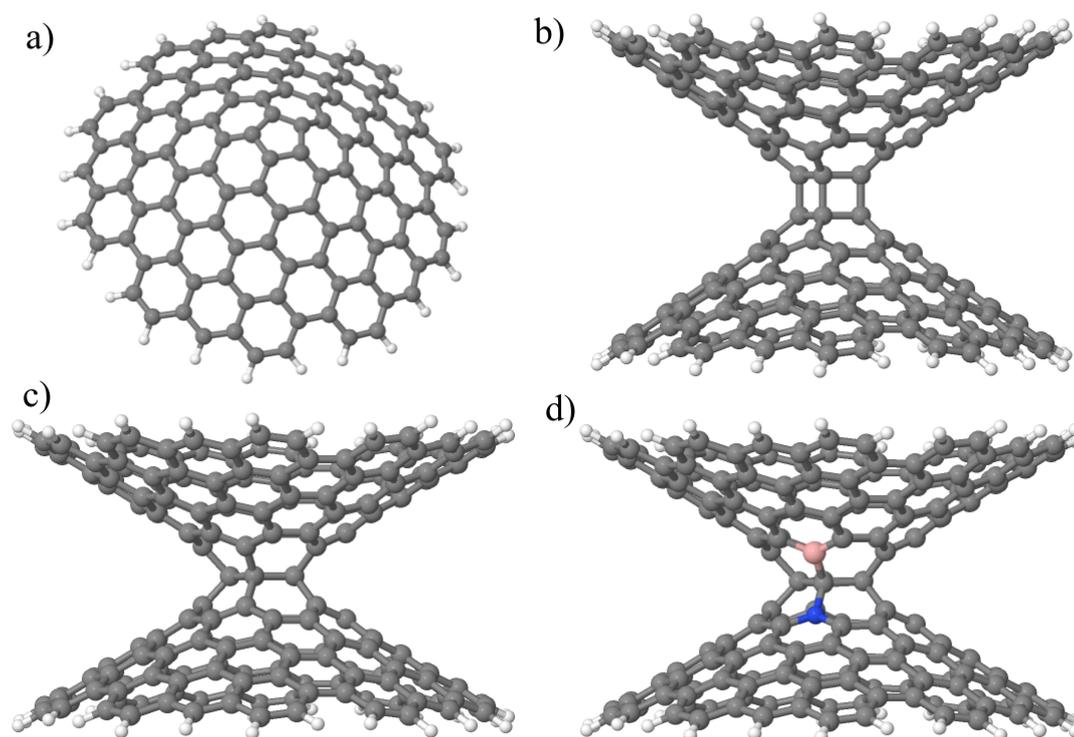


Figura 3.6 a)Cone utilizado para a confecção dos bicorões, b)bicorona modelo I, c)bicorona modelo II e d)bicorona modelo II, ilustrando a maneira pela qual as impurezas foram inseridas nestas estruturas.

Comumente as estruturas derivadas do grafeno possuem hibridização do tipo sp^2 . Os bicorões também irão apresentar, entretanto, na conexão próxima aos pentágonos, alguns átomos de Carbono apresentarão hibridização do tipo sp^3 e a quantidade de átomos com hibridização desta natureza irá depender do tipo de bicorona que está sendo investigado, se modelo I ou II. O efeito da hibridização sp^3 nestas estruturas será analisado.

Os cones iniciais apresentam 140 átomos (125 Carbonos e 15 Hidrogênios), de modo que o bicorona modelo I terá 280 átomos (230 Carbonos e 50 Hidrogênios) e o modelo II apenas 275 (225 Carbonos e 50 Hidrogênios). No modelo II, haverá somente um anel pentagonal e ele será compartilhado pelos dois cones, por isso há cinco átomos a menos. Os átomos de Hidrogênio são introduzidos na rede, para saturar os Carbonos que estão nas extremidades, pois diferente das bicamadas investigadas no trabalho anterior, estamos neste caso tratando de estruturas finitas.

Aproximações para o termo de troca e correlação, considerando as interações de van der Waals, foram utilizadas no cálculo da estrutura eletrônica dos bicorões, pois avaliamos que este efeito também é relevante para estas estruturas.

Impurezas de Boro e Nitrogênio também foram introduzidas nos bicorões. Em cada cone,

inferior (1) e superior(2), foi introduzida uma impureza, conforme o exemplo apresentado na figura 3.6 *d*). O efeito destas impurezas sobre a estabilidade e a estrutura eletrônica do sistema será discutido a seguir.

3.3 Estabilidade estrutural

A análise da estabilidade estrutural dos bicones de Carbono saturados com Hidrogênio foi feita de forma similar à realizada para as camadas de h-BN, de acordo com o disposto na equação (2.2), a diferença é que para os cones duplos, teremos que inserir o potencial químico referente a ligações $C-H$, dessa maneira o cálculo da energia de formação será dado por,

$$E_f = E_{totb} - n_C\mu_C - n_B\mu_B - n_N\mu_N - n_{CH}\mu_{CH}, \quad (3.1)$$

neste caso E_{totb} será a energia total do bicone, n_{CH} será o número de pares de $C-H$ e μ_{CH} o respectivo potencial químico dessa ligação. Para os bicones o ambiente rico em Boro e em Nitrogênio também foi simulado, entretanto, por se tratar de uma nanoestrutura de Carbono, aqui foram considerados apenas, os valores máximos e mínimos dos potenciais químicos do Boro e do Nitrogênio.

Os cálculos de primeiros princípios para a energia de formação destas estruturas são apresentados na tabela (3.2). A partir deles constatamos que a estabilidade dos cones é equivalente a dos bicones e também que o bicone modelo I (MI) é um pouco mais estável que o modelo II (MII) [63]. Esse comportamento pode ser parcialmente explicado se compararmos o número de ligações sp^3 na conexão entre os vértices dos cones, enquanto o modelo II apresenta apenas cinco ligações sp^3 , o I apresenta dez. E já bem consolidado que a ligação sp^3 é bastante forte quando comparada à sp^2 .

Outra maneira de justificar essa diferença na estabilidade é através da distorção geométrica no vértice dos cones, devido a criação dos bicones. Comparando os modelos I e II, antes da otimização constata-se que no modelo II, os cones que formam a estrutura permanecem com sua configuração original, são pouco modificados. Para o modelo I, essa afirmação não é válida, pois ocorre um arranjo não usual dos átomos dando origem a uma espécie de gaiola, que apresenta ângulos das ligações $C-C$ de até 90^0 e isto deveria contribuir para aumentar a energia de formação do bicone. Contudo, observamos que após a otimização, ocorre um rearranjo entre átomos no vértice do

sistema MI, que justifica sua maior estabilidade. Por exemplo, o valor médio da distância entre os Carbonos C_1 e C_2 na conexão entre os cones, após a otimização, é 1,62 Å, ao invés de 1,44, que é a distância usual no restante da estrutura. Neste caso podemos afirmar que houve de fato uma interação entre essas estruturas, responsável pelo rearranjo dos átomos, afastando-os e assim reduzindo sua energia de formação e tornando o MI mais estável que o MII. Este afastamento também é observado nos bicões do MI com impureza. Enquanto o defeito do tipo B_1B_2 apresenta uma distância entre esses átomos igual a 2,32 Å, para o C_1C_2 paralelo, essa quantidade mede 1,67 Å. No caso do N_1N_2 esta separação é de 2,53 Å e para os Carbonos adjacentes, C_1C_2 , também ocorre um afastamento da ordem de 1,70 Å.

Tabela 3.2 Energia de formação (E_f) para o cone e os bicões com e sem impureza. Na terceira coluna apresentamos o número de átomos de cada sistema.

Estrutura	E_f (eV/átomo)	Número de átomos
Cone	0,342	140
Bicône Modelo I	0,341	280
B_1B_2 (rich-B)	0,341	280
B_1B_2 (rich-N)	0,368	280
B_1N_2 (rich-B)	0,358	280
B_1N_2 (rich-N)	0,358	280
N_1N_2 (rich-B)	0,373	280
N_1N_2 (rich-N)	0,346	280
Bicône Modelo II	0,351	275
B_1B_2 (rich-B)	0,352	275
B_1B_2 (rich-N)	0,379	275
B_1N_2 (rich-B)	0,365	275
B_1N_2 (rich-N)	0,365	275
N_1N_2 (rich-B)	0,376	275
N_1N_2 (rich-N)	0,350	275

Para o MII, também é possível observar um rearranjo dos átomos na conexão entre os cones, mas não uma separação. Neste caso ocorrerá uma modificação no comprimento da ligação $C - C$, que forma o único anel pentagonal, ela passa a ser em média 1,61 Å. No caso do B_1B_2 MII, há uma pequena variação no comprimento da ligação $C - C$, no anel pentagonal, ela mede 1,56 Å para os

Carbonos próximos ao Boro e 1,60 Å para os demais. Para o N_1N_2 a distribuição foi mais uniforme 1,61 Å em todo o anel pentagonal.

Sobre a energia dos sistemas dopados é bem conhecido que a inclusão de átomos de Boro e Nitrogênio deve alterar o custo energético para a formação de anéis pentagonais. Na tabela (3.2) também apresentamos os resultados da energia de formação para átomos substitucionais de B e N. De modo geral verificamos que a estrutura mais estável é o B_1B_2 MI, para o ambiente rico em Boro, seguido pelo N_1N_2 MI, para o ambiente rico em Nitrogênio. As estruturas que apresentam síntese menos favorável são as que apresentam átomos de B(N) em um ambiente rico em N(B). Finalmente para as misturas B_1N_2 (rico em B e N), constatamos que eles têm os mesmos valores para a energia de formação. Isto indica que para dopar a estrutura com um átomo de Boro e um de Nitrogênio, a dificuldade será a mesma independente da concentração desses átomos no ambiente. No MII as impurezas apresentaram o mesmo comportamento do MI.

É possível calcular a energia da barreira para a formação do bicone, usando a seguinte expressão,

$$E_b = E_{totb} - E_{cone1} - E_{cone2}, \quad (3.2)$$

em que, E_{cone1} é a energia total do primeiro cone isolado (metade de um cone duplo) e E_{cone2} é a energia total do segundo cone duplo. A partir da equação (3.2), obtemos para o cone duplo MI, $E_b = -2,04$ eV, enquanto que, para o bicone MII, $E_b = 2,55$ eV. Considerando tais resultados é possível constatar que o bicone MI é bem mais fácil de ser obtido que o MII. Esta afirmação concorda com os resultados apresentados na tabela (3.2) para a energia de formação.

3.4 Densidade de estados

O cálculo da densidade de estados (DOS) para as nanoestruturas estudadas é ilustrado na figura (3.7). É possível observar que no caso de um único cone de Carbono, ocorre um nível de energia localizado próximo à energia de Fermi. Tal estado está associado ao número ímpar de ligações, devido ao anel pentagonal no topo do cone. Como foi discutido, em uma rede hexagonal regular cada átomo de Carbono é ligado aos seus vizinhos por meio de três ligações σ e uma π . Com a introdução de um anel pentagonal em uma rede hexagonal perfeita, surge um elétron π desemparelhado, que está associado ao estado isolado, próximo ao nível de Fermi. Como cada cone possui um elétron desemparelhado, no caso dos dos bicones, estes elétrons irão interagir, de tal modo que

os estados próximos ao nível de Fermi não aparecerão.

Observamos que os gaps de energia do cone, do bicone MI e do bicone MII são, respectivamente, $(1,81eV)$, $(1,16eV)$ e $(1,01eV)$, conforme a figura 3.7 *a)*, *b)* e *c)*. Encontramos neste caso, que a inclusão das ligações sp^3 e a ausência dos elétrons desemparelhados nos orbitais p_z , torna o gap de energia dos bicones menor que o dos cones. E ainda, quando comparamos os cones duplos com o simples, observamos que há um aumento, no número de ligações sp^2 e sp^3 , entretanto, o aumento no número de ligações sp^2 é muito maior, o que contribui para a redução da energia do gap. Além disso, a razão sp^2/sp^3 é diferente para MI e MII, o que influencia diretamente na diferença entre os valores do gap dessas estruturas.

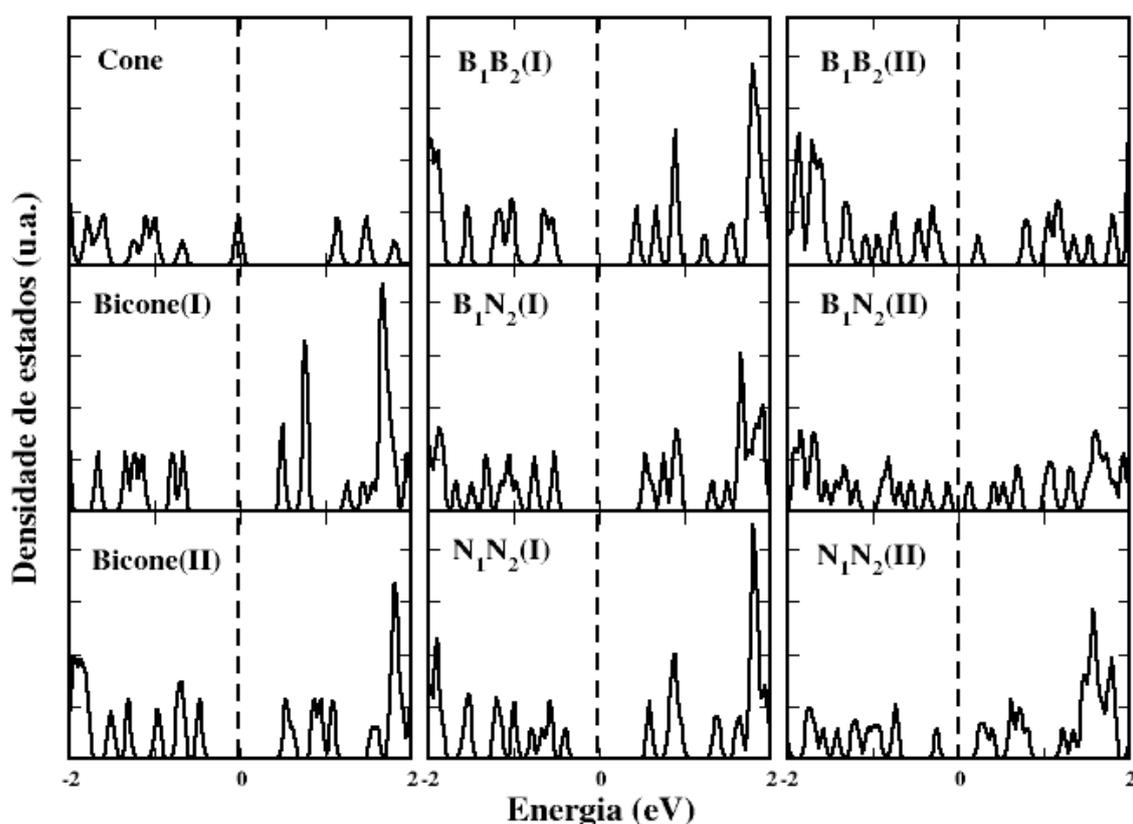


Figura 3.7 Densidade de estados para as nanoestruturas estudadas. *a)* Um único cone, *b)* bicone MI e *c)* bicone MII. Em *d)*, *e)* e *f)* temos, respectivamente, B_1B_2 , B_1N_2 e N_1N_2 para o bicone MI. Em *g)*, *h)* e *i)*, B_1B_2 , B_1N_2 e N_1N_2 para o bicone MII. A energia de Fermi é representada pela linha pontilhada.

Na figura 3.7 de *d)* a *i)*, é apresentada a densidade de estados para os bicones MI e MII com átomos de Boro e Nitrogênio substitucionais. As impurezas investigadas são sempre dispostas na sequência B_1B_2 , B_1N_2 e N_1N_2 . Para o MI (figura 3.7 de *d)* a *f)*), é possível verificar que ocorre uma discreta variação na densidade de estados. Entretanto, para MII, esta variação é bem mais

significativa (figura 3.7 de g) a i)). No caso dos defeitos B_1B_2 , por exemplo, foram introduzidos dois estados aceitadores, causando um desvio na banda de valência na direção do sentido positivo e a inclusão de um estado localizado na banda de condução, próximo ao nível de Fermi (fig. 3.7 g)). O B_1N_2 , por sua vez introduz um estado aceitador e um doador, nas respectivas bandas de valência e de condução, ocasionando o preenchimento do gap (fig. 3.7 g)). Neste caso temos um par elétron-buraco, com energia de ligação de 0,1eV, que é uma importante característica para dispositivos ótico-eletrônicos. Por fim, as impurezas N_1N_2 (impurezas doadoras), introduzem um estado na banda de valência e produzem um desvio na banda de condução em direção ao sentido negativo, promovendo em fechamento no gap.

A diferença no comportamento eletrônico entre os bicones MI e MII, pode ser explicada em função da distância entre as impurezas. Para o MII essa distância é muito menor, o que viabiliza a interação entre os defeitos, provocando variações bem mais significativas na densidade de estados.

3.5 Efeito do campo elétrico

Investigamos o comportamento dos bicones quando submetidos à aplicação de campos elétricos, aplicados perpendicularmente e paralelamente ao eixo de simetria das estruturas, com intensidades de 0,1 e 0,3V/Å. A densidade de estados para os sistemas investigados é apresentada na figura (3.8).

Observando o lado esquerdo da figura (3.8), de a) à d), notamos que o comportamento do sistema MI é praticamente o mesmo quando o campo elétrico é aplicado na direção perpendicular ao eixo do cone, com intensidade de 0,1V/Å. A variação no gap de energia só é mais expressiva quando a intensidade do campo é aumentada para 0,3V/Å. Neste caso o MI, sem impureza, apresentava inicialmente um gap de de aproximadamente 0,98eV, com o campo de 0,3V/Å, passou a 0,55 eV (fig. 3.8 a). Para o B_1B_2 MI, o campo de 0,3V/Å causa uma redução no gap de cerca de 0,33eV, e o deslocamento dos estados em direção ao nível de Fermi é mais expressivo na banda de valência (3.8 b)). Com os átomos substitucionais de B e N (B_1N_2 , fig.3.8 c)), para o mesmo valor de campo, a redução no gap foi de 0,48eV, com estados se deslocando em direção ao nível de Fermi, tanto da banda de valência, quanto da banda de condução. Por fim, o N_1N_2 MI (3.8 d)), com a aplicação do campo de 0,3V/Å, apresenta uma redução no gap de 0,26eV.

Analisando a parte central da figura (3.8), de e) à h), observaremos as mesmas estruturas

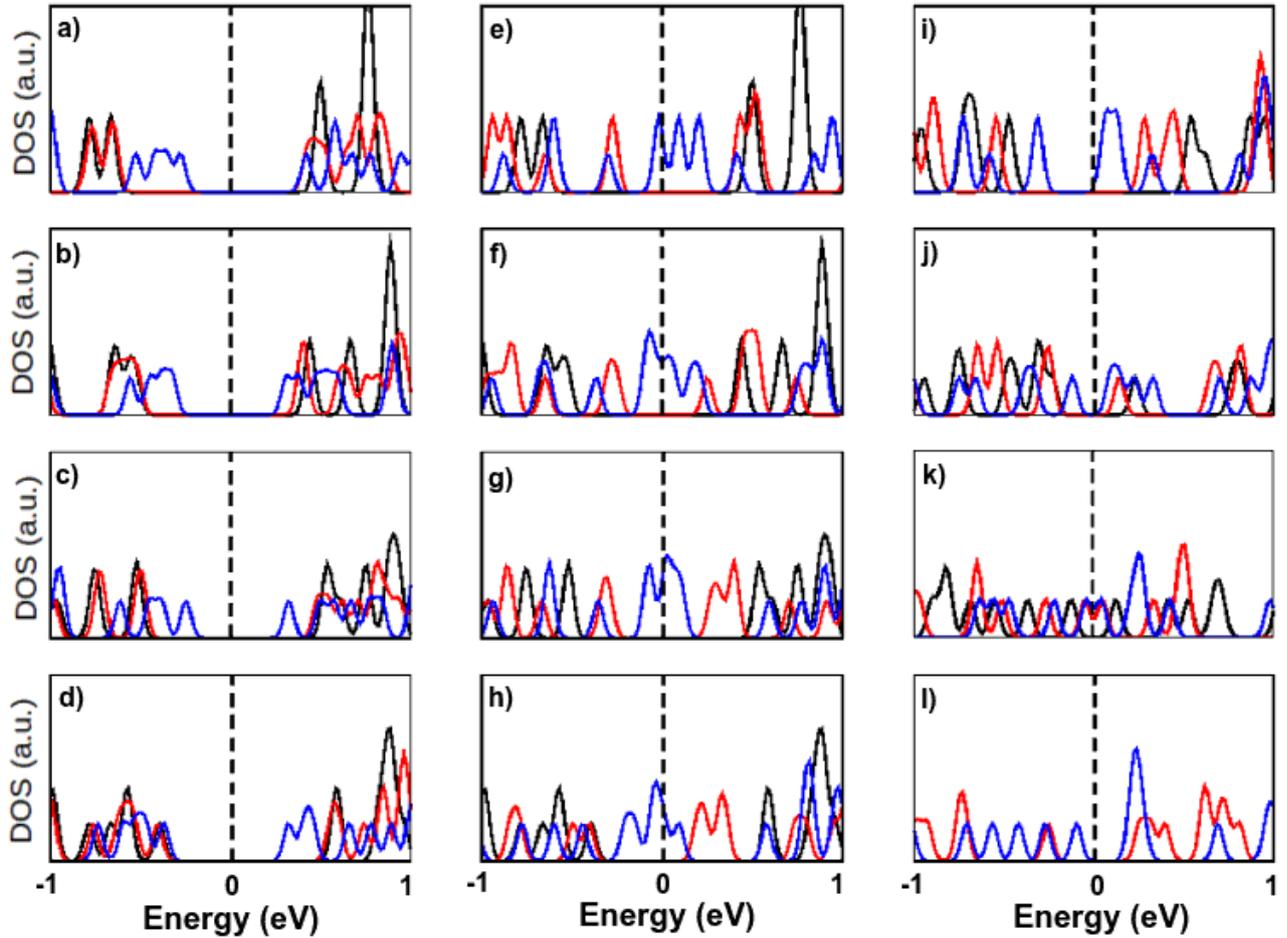


Figura 3.8 Densidade de estados dos bicônes quando sujeitos à campos elétricos. De a) a d) bicônes MI, sob a aplicação de campo elétrico perpendicular ao seu eixo de simetria, a) sem impureza, b) B_1B_2 , c) B_1N_2 e d) N_1N_2 . De e) a h) bicônes MI, sob a aplicação de campo elétrico paralelo ao eixo de simetria, e) sem impureza, f) B_1B_2 , g) B_1N_2 e h) N_1N_2 . De i) a l) bicônes MII, sob a aplicação de campo elétrico paralelo ao eixo de simetria, i) sem impureza, j) B_1B_2 , l) B_1N_2 e m) N_1N_2 . As linhas sólidas pretas, vermelhas e azuis, representam, respectivamente, campos elétricos de intensidade 0, 0,1 e 0,3 eV/Å. O nível de Fermi é representado pela linha pontilhada.

anteriormente investigadas, só que agora com o campo elétrico paralelo ao eixo de simetria do bicône. Neste caso as variações no gap de energia são bem maiores. Já para o campo de 0,1 V/Å é possível observar um preenchimento considerável do gap e quando o campo de 0,3 V/Å é aplicado constata-se que tais estruturas tornam-se metálicas.

Para o MII, observamos que o campo elétrico quando perpendicular ao eixo de simetria do bicône, pouco altera sua densidade de estados (DOS). Contudo, quando o campo aplicado é paralelo (figura 3.8, de i) à l)), podemos ver algumas na DOS. É interessante observar que ao contrário do MI, o MII permanece um semi-condutor para a maior parte das estruturas, independente se o

campo aplicado foi de 0,1 ou 0,3V/Å, exceto para o B_1N_2 (fig. 3.8k)). Analisando individualmente estas estruturas, partiremos do MII sem impureza (fig. 3.8i)). Nele uma considerável redução do gap, 0,75eV, foi observada quando o campo elétrico de 0,3V/Å foi aplicado, resultando em um gap final de 0,13eV. Para o B_1B_2 , que apresentava o menor gap, quando comparado com o cone duplo sem impureza, foi observado o menor valor de redução, apresentando para os dois valores de campo aplicado, reduções de 0,27 e 0,07eV, (fig. 3.8j)). Para o B_1N_2 , ocorreu um preenchimento completo do gap, para os dois valores de campo. Este comportamento pode estar associado ao deslocamento tanto da banda de valência, quanto da banda de condução, em direção ao nível de Fermi, uma vez que este tipo de impureza introduz um par elétron-buraco no gap de energia (fig. 3.8k)). Finalmente, para o N_1N_2 MII, não observamos nenhuma variação para o campo de 0,1 V/Å, entretanto, com o aumento da intensidade do campo, o gap passou de 0,4eV para 0,19, conforme ilustrado na figura 3.8l).

Em última análise, calculamos o momento de dipolo elétrico permante (p) de todas as estruturas estudadas. O cone utilizado para a construção dos bicones, apresenta para esta gradeza o valor de $-1,4e\text{Å}$ na direção z , entretanto, quando os cones são conectados dando origem aos bicones, esse valor vai a zero, pois o sistema torn-se perfeitamente simétrico. Para as estruturas dopadas com B e N, apenas o B_1N_2 apresentou momento de dipolo permanente na direção z diferente de zero, iguais a $-1,2e\text{Å}$ e $-2,3$, para os respectivos bicones MI e MII. Como consequência, eles apresentam uma maior redução na energia do gap, quando comparados aos outros sistemas dopados. Por outro lado, verificamos que se aplicarmos o campo elétrico na direção $-z$, ocorre uma abertura no gap de energia, que vai de 0,11 a 0,38eV, para campos de 0,0 a 0,3V/Å. Desta maneira constatamos que os bicones de Carbono, dopados com impurezas de B e N podem ter suas propriedades eletrônicas controladas em função da direção do campo elétrico aplicado e isso pode torná-los fortes candidatos para serem utilizados em dispositivos eletrônicos.

3.6 Polarização de spin

Conforme discutido, a retirada de um setor $\pi/3$ do grafeno, intoduz no sistema um pentágono que, por sua vez, possui número ímpar de orbitais p desemparelhados. Este comportamento se reflete na polarização de spin do cone, resultando em uma polarização de spin igual a um. Quando combinados para dar origem aos bicones, os elétrons desemparelhados interagem, resultando em

uma polarização de spin nula e contribuindo assim para uma maior estabilidade do sistema. Este resultado é ilustrado em (3.8).

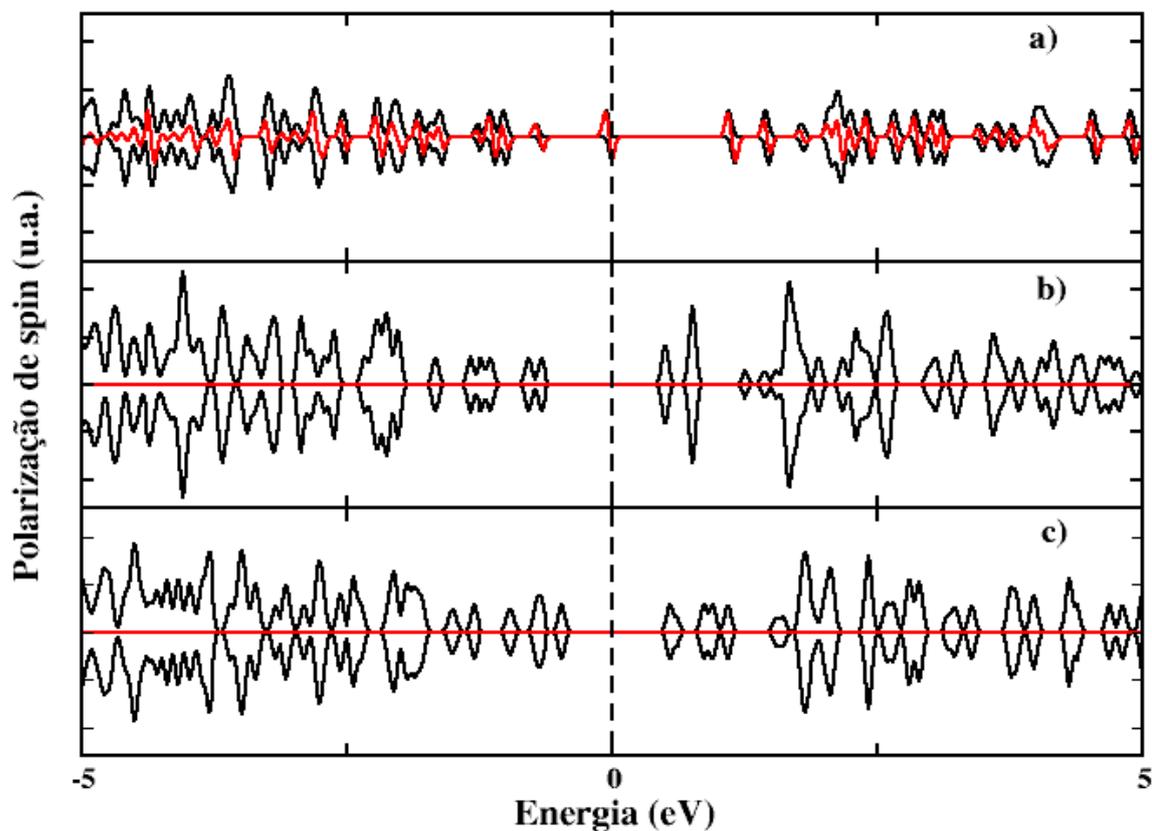


Figura 3.9 Densidade de estados de spin. a) Cone simples com um pentágono, b) bicone MI e c) bicone MII.

O cálculo do momento de dipolo elétrico permanente dos bicones dopados também foi realizado, no entanto, todas as impurezas introduzidas (elétrons e buracos) interagiram de modo a anular a polarização de spin do sistema.

CONCLUSÕES

Em primeira análise utilizamos cálculos de primeiros princípios para investigar a estabilidade e a estrutura eletrônica de bicamadas de h-BN com diferentes configurações de antissítios e impurezas de Carbono, dispostas por meio de dois tipos de empilhamento diferentes, AB e AA' .

Controlando o efeito das condições ambientais, através da variação do potencial químico no cálculo da energia de formação das bicamadas, observamos que, em geral, impurezas de Carbono são mais estáveis que os antissítios de Boro e Nitrogênio, independente do tipo de empilhamento e da concentração atômica (se o ambiente é rico em Boro ou Nitrogênio). Também encontramos que a distância entre as camadas tende a ser menor para o empilhamento AB (modelo I), do que o para AA (modelo II). Com relação a estrutura eletrônica das bicamadas, observamos que estados discretos surgem na região do gap e que, no caso dos antissítios, a distância desses estados ao nível de Fermi é fortemente influenciada pelo tipo de empilhamento, o mesmo não ocorre para as impurezas de Carbono. Aplicamos ainda um campo elétrico perpendicular ao plano das bicamadas e observamos que todas elas tiveram a energia do gap reduzida. Entretanto, o gap de impureza de cada estrutura irá se comportar de acordo com a natureza de cada defeito e do seu respectivo momento de dipolo elétrico permanente. Por fim, calculamos a polarização de spin de todas as bicamadas e observamos que o único defeito que apresenta esta quantidade diferente de zero é o $C_B C_B$, para os dois modelos de empilhamento utilizados e isto sinaliza a possibilidade dessa estrutura ser investigada no campo da spintrônica.

Em um segundo momento, também usando cálculos de primeiros princípios, propusemos a existência dos bicones de Carbono e analisamos a estabilidade e a estrutura eletrônica desses nanomateriais. Dois tipos de bicones foram sugeridos, modelo I (MI) e modelo II (MII), destes, o primeiro se mostrou mais estável. Tal característica foi analisada de forma comparativa, observando entre outros aspectos, a relação entre o número de ligações sp^2 e sp^3 de cada bicone. De modo geral observou-se que a estabilidade dos bicones é similar a dos cones já sintetizados, viabilizando assim a síntese destas estruturas e até mesmo sua observação natural. Impurezas de Boro e Nitrogênio também foram investigadas. Elas introduziram estados no gap que, por sua

vez, interagiram com o campo elétrico aplicado causando, de modo geral, uma redução no gap de energia. O momento de dipolo elétrico permanente para os bicônes também foi calculado e constatou-se que apenas a impureza N_1B_2 apresentou esta quantidade diferente de zero, por esse motivo a redução no gap de energia destas estruturas foi mais expressiva do que as demais. Neste caso constatou-se ainda que o gap pode ser inclusive aberto, caso o campo elétrico mude de sentido. Por fim, observou-se que quando os bicônes são criados a polarização de spin existente para o cone inicial se anula, tornando a conexão entre os cones, uma configuração mais estável.

Anexos (Trabalhos publicados)

Appl. Phys. A
DOI 10.1007/s00339-015-9015-5

Applied Physics A
Materials Science & Processing

First-principle calculations on the effect of impurities on different stacking of h-BN bilayers

Mirleide Dantas · Bertúlio de Lima Bernardo ·
Sérgio Azevedo

Received: 18 October 2014 / Accepted: 23 January 2015
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

Abstract The dependence of the stability and the electronic structure of hexagonal boron nitride bilayers (h-BN) on antisites and carbon impurities has been described and investigated for different types of stacking in order to provide the fingerprint of both the stacking order and substitutional single-atom defects, which affect electronic and chemical properties of such bilayered systems. In doing so, we use first-principle calculations based on density functional theory to study the properties of twelve different h-BN bilayers. In what concerns their stability, we demonstrate, by calculating the formation energy, that carbon impurities are usually more stable than antisite defects and that the environment constituents play a fundamental role in the stability. About the electronic structure, we find that, in general, the defects are responsible for introducing discrete states in the band gap region, whereas the stacking order dictates their positioning with respect to the Fermi level. This emphasizes the importance of the stacking order and defect formation in the control of the electronic properties of nanomaterials.

Figura 3.10 Anexo: Resumo do artigo referente ao primeiro trabalho desenvolvido.

Eur. Phys. J. B (2014)
DOI: 10.1140/epjb/e2014-50618-x

THE EUROPEAN
PHYSICAL JOURNAL B

Regular Article

Theoretical study of carbon double cones

Mirleide D. Lopes¹, Sergio Azevedo^{1,a}, F. Moraes¹, and M. Machado²

¹ Departamento de Física, Universidade Federal da Paraíba, Caixa Postal 5008, João Pessoa, Pb, Brazil

² Departamento de Física, Universidade Federal de Pelotas, Cx. Postal 354, 96010-900 Pelotas, RS, Brazil

Received 11 September 2014 / Received in final form 12 November 2014

Published online (Inserted Later) – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2014

Abstract. We have applied first-principles calculations, based on the density functional theory, to investigate the electronic structure of pure and nitrogen (N) and (B) doped carbon (C) cones and double cones in a hourglass shape. The relative number of sp^3 bonds, together with apex rearrangement and growth environment, determine the energetic stability of these structures. The electronic structure calculations revealed that the sp^2/sp^3 ratio defines the gap size for the non doped double cones. For the doped systems it was observed a gap reduction for one specific configuration and that this reduction is associated with the defects interaction. Densities of states (DOS) changes in response to the application of external electric fields were observed, with some double cones becoming metallic. Permanent electric dipole moments, equal to -1.2 eÅ and -2.3 eÅ, were calculated for the B and N doped double cones. The interaction of this electric dipole with the electric field application can be used to tune the electronic properties of these systems.

Figura 3.11 Anexo: Resumo do artigo referente ao segundo trabalho desenvolvido.

Referências Bibliográficas

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva e A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science **306**, 666, (2004).
- [2] X. Zhong, Y. K. Yap, R. Pandey e S. P. Karna. *First-principles study of strain-induced modulation of energy gaps of graphene/BN and BN bilayers*, Physical Review B **83**, 193403, (2001).
- [3] M. Terauchi, M. Tanaka, K. Suzuki, A. Ogino e K. Kimura, *Production of zigzag-type BN nanotubes and BN cones by thermal annealing*, Chemical Physics Letters **324**, 359, (2000).
- [4] J. González, F. Guinea e M. A. H. Vozmediano, *The electronic spectrum of fullerenes from the Dirac equation*, Nuclear Physics B **406**, 771, (1993).
- [5] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov e A. K. Geim, *The electronic properties of graphene*, Reviews of Modern Physics **81**, 109, (2009).
- [6] X. Wang, L. Zhi e K. Mullen, *Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells*, Nano Letters **8**, 323, (2008).
- [7] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson e K. S. Novoselov, *Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene*, Nature Materials **6**, 1967, (2007).
- [8] M. C. Lemme, T. J. Echtermeyer, M. Baus e H. Kurz, *A graphene field effect device*, IEEE Electron Device Letters **28**, 282, (2007).
- [9] T. J. Echtermeyer, M. C. Lemme, M. Baus, B. N. Szafrank, A. K. Geim e H. Kurz, *Non-volatile switching in graphene field-effect devices*, IEEE Electron Device Letters **29**, 952, (2008).
- [10] P. R. Wallace, *The band theory of graphite*, Physical Review **71**, 622, (1947).

- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos e A. A. Firsov, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, Nature **438**, 197, (2005).
- [12] J. K. Pachos, Manifestations of topological effects in graphene, Contemporary Physics **50**, 375, (2009).
- [13] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2006.
- [14] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, 1998.
- [15] J. K. Brant, *Transporte elétrico em nanoestruturas de grafeno: influência da funcionalização, da geometria e da dopagem do substrato* (tese). Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Física; 2011.
- [16] A. K. Geim e K.S. Novoselov, *The Rise of Graphene*, Nature Materials **6**, 183, (2007).
- [17] M. Katsnelson e K. Novoselov, *Graphene: New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics*, Solid State Communications **143**, 3, (2007).
- [18] Y. L. Godeca, D. Martinez-Garcia, V.L. Solozhenko, M. Mezouard, G. Syfsoe e J.M. Besson, *Compression and thermal expansion of rhombohedral boron nitride at high pressures and temperatures*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **61**, 1935, (2000).
- [19] T. Akashi, H. Pak e A. B. Sawaoka, *Structural changes of wurtzite-type and zincblende-type boron nitrides by shock treatments*, Journal of Materials Science **21**, 4060, (1986).
- [20] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie e A. Zettl, *Boron nitride nanotubes*, Science **269**, 5226, (1995).
- [21] T. Oku, M. Kuno, H. Kitahara e I. Narita, *Formation, atomic structures and properties of boron nitride and carbon nanocage fullerene materials*, International Journal of Inorganic Materials **3**, 597, (2001).
- [22] D. Golberg, Y. Bando, Y. Huang, T. Terao, M. Mitome, C. Tang e C. Zhi, *Boron nitride nanotubes and nanosheets*, ACS Nano **4**, 6, (2010).

- [23] L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil, B. D. Belle, F. Schedin, A. Mishchenko, T. Georgiou, M. I. Katsnelson, L. Eaves, S. V. Morozov, N.M.R. Peres, J. Leist, A.K. Geim, K.S. Novoselov e L.A. Ponomarenko, *Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures*, *Science* **335**, 6071, (2012).
- [24] C.R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard e J. Hone, *Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics*, *Nature Nanotechnology* **5**, 10, (2010).
- [25] L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson e P. M. Ajayan, *Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers*, *Nano Letters* **10**, 8, (2010).
- [26] R. M. Ribeiro e N. M. R. Peres, *Stability of boron nitride bilayers: Ground state energies, interlayer distances, and tight-binding description*, *Physical Review B* **4**, 6, (2011).
- [27] M. Born e J. R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, *Annalen der Physik* **389**, 457, (1927).
- [28] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- [29] P. Hohenberg e W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, *Physical Review* **136**, 864, (1964).
- [30] W. Kohn e L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, *Physical Review* **140**, 1133, (1965).
- [31] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, *Physical Review Letters* **77**, 3865, (1997).
- [32] M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, C. Langreth e B. I. Lundqvist, *Van der Waals density functional for general geometries*, *Physical Review Letters* **92**, 246401, (2004).
- [33] T. Thonhauser, V. R. Cooper, S. Li, A. Puzder, P. Hyldgaard e D. C. Langreth, *Van der Waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der Waals bonds*, *Physical Review B* **76**, 125112, (2007).
- [34] R. S. Pease, *Crystal Structure of Boron Nitride*, *Nature* **165**, 722, (1950).

- [35] G. Constantinescu, A. Kuc e T. Heine, *Stacking in Bulk and Bilayer Hexagonal Boron Nitride*, Physical Review Letters **111**, 036104, (2013).
- [36] Y. Kimura, T. Wakabayashi, K. Okada, T. Wada, H. Nishikawa, *Boron nitride as a lubricant additive*, Wear **232**, 199, (1999).
- [37] D. Choa, J. Kima, S. Kwona, C. Lee e Y. Lee, *Evaluation of hexagonal boron nitride nano-sheets as a lubricant additive in water*, Wear **302**, 981, (2013).
- [38] J. E. Padilha, R. B. Pontes e A. Fazzio, *Bilayer graphene on h-BN substrate: investigating the breakdown voltage and tuning the bandgap by electric field*, Journal of Physics: Condensed Matter **24**, 7, (2012).
- [39] R. Balu, X. Zhong, R. Pandey e S. P. Karna, *Effect of electric field on the band structure of graphene/boron nitride and boron nitride/boron nitride bilayers*, Applied Physics Letters **100**, 052104, (2012).
- [40] N. Berseneva, A. Gulans, A. V. Krashennnikov e R. M. Nieminen, *Electronic structure of boron nitride sheets doped with carbon from first-principles calculations*, Physical Review B **87**, 035404, (2013).
- [41] M. S. C. Mazzoni, R. W. Nunes, S. Azevedo e H. Chacham, *Electronic structure and energetics of BxCyNz layered structures*, Physical Review B **73**, 073108, (2006).
- [42] L. C. Gomes, S. S. Alexandre, H. Chacham e R. W. Nunes, *Stability of Edges and Extended Defects on Boron Nitride and Graphene Monolayers: The Role of Chemical Environment*, The Journal of Physical Chemistry **117**, 11770, (2013).
- [43] Z. Liu, L. Song, S. Zhao, J. Huang, L. Ma, J. Zhang, J. Lou e P. M. Ajayan, *Direct Growth of Graphene/Hexagonal Boron Nitride Stacked Layers*, Nano Letters **11**, 2032, (2011).
- [44] K. K. Kim, A. Hsu, X. Jia, S. M. Kim, Y. Shi, M. Hofmann, D. Nezich, J. F. Rodriguez-Nieva, M. Dresselhaus, T. Palacios e J. Kong, *Synthesis of Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Cu Foil Using Chemical Vapor Deposition*, Nano Letters **12**, 161, (2012).
- [45] M. Dantas, B. L. Bernardo e S. Azevedo, *First-principle calculations on the effect of impurities on different stacking of h-BN bilayers*, Applied Physics A, (2015).

- [46] S. Azevedo, J.R.Kaschny, C.M.C. de Castilho e F. de Brito Mota, *Electronic structure of defects in a boron nitride monolayer*, The European Physical Journal B **67**, 507, (2009).
- [47] D. J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. Prentice Hall, 1995.
- [48] M. H. D. Guimarães, P. J. Zomer, J. Ingla-Aynés, J. C. Brant, N. Tombros e B. J. van Wees, *Controlling Spin Relaxation in Hexagonal BN-Encapsulated Graphene with a Transverse Electric Field*, Physical Review Letters **113**, 086602 (2014).
- [49] M. Terrones e H. Terrones, *The carbon nanocosmos: novel materials for the twenty-first century*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London A **361**, 2789, (2003).
- [50] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature **354**, 56, (1991).
- [51] K. Kowalski e J. Rembielinski, *On the dynamics of a particle on a cone*, Annals of Physics **329**, 146 (2012).
- [52] S. Azevedo, M. S. C. Mazzoni, H. Chacham e R. W. Nunes, *Electron states in boron nitride nanocones*, Appl. Phys. Lett. **82**, 2323, (2003).
- [53] S. Iijima, T. Ichibashi, Y. Ando, *Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth*, Nature **356**, 776, (1992).
- [54] M. Ge e K. Sattler, *Observation of fullerene cones*, Chemical Physics Letters **220**, 192, (1994).
- [55] S. Azevedo, *Stability of disclinations in carbon monolayer*, Physics Letters A **337**, 431, (2005).
- [56] S. Ihara e S. Itoh, *Structure of polygonal defects in graphitic carbon sheets*, Physical Review B **54**, 20, (1996).
- [57] A. Siber, *Continuum and all-atom description of the energetics of graphene nanocones*, Nanotechnology **18**, 375705, (2007).
- [58] A. Krishnan, E. Dujardin, M. M. J. Treacy, J. Hugdahl, S. Lynum e T. W. Ebbesen, *Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces*, Nature **388**, 451, (1997).
- [59] J. A. Jaszczaka, G. W. Robinsonb, S. Dimovskic e Y. Gogotsic, *Naturally occurring graphite cones*, Carbon **41**, 2085 (2003).

- [60] D. Double e A. Hellowell, *Cone-helix growth forms of graphite*, Acta Metall **22**, 481, (1974).
- [61] J. J. Li, C. Z. Gu, Q. Wang, P. Xu, Z. L. Wang, Z. Xu e X. D. Bai, *Field emission from high aspect ratio tubular carbon cones grown on gold wire*, Applied Physics Letters **87**, 143107, (2005).
- [62] J. C. Charlier e G. M. Rignanese, *Electronic Structure of Carbon Nanocones*, Physical Review Letters **86**, 26, (2001).
- [63] M. D. Lopes, S. Azevedo, F. Moraes e M. Machado, *Theoretical study of carbon double cones*, The European Physical Journal B, (2014).