



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

THIAGO BRITO GONÇALVES GUERRA

ESTUDO TEÓRICO DE LINHAS DE DEFEITOS EM
NANOESTRUTURAS

TESE DE DOUTORADO

JOÃO PESSOA, PB
24 DE FEVEREIRO, 2017

THIAGO BRITO GONÇALVES GUERRA

**ESTUDO TEÓRICO DE LINHAS DE DEFEITOS 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 André Fontes Azevedo

JOÃO PESSOA, PB

24 DE FEVEREIRO, 2017

G934e

Guerra, Thiago Brito Gonçalves.

Estudo teórico de linhas de defeitos em nanoestruturas
/ Thiago Brito Gonçalves Guerra. - João Pessoa, 2017.
88 f. : il. -

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

1. Física. 2. Defeitos. 3. Grafeno. 4. BN. 5. BC2N.
6. DFT. I. Título.

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

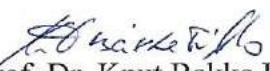
A Comissão Examinadora que abaixo assina este documento, reunida no dia 24 de fevereiro de 2017, no Auditório da Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, APROVA **Thiago Brito Gonçalves Guerra** na defesa de sua tese intitulada "*Estudo teórico de linhas de defeitos em nanoestruturas*".

João Pessoa, 24 de fevereiro de 2017.

Orientador:


Prof. Dr. Sérgio André Pontes Azevedo
(DF/UFPB)

1º Examinador:


Prof. Dr. Knut Bakke Filho
(DF/UFPB)

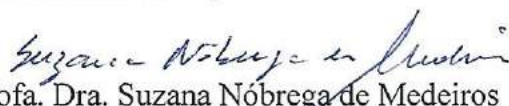
2º Examinador:


Prof. Dr. Luiz Felipe Cavalcanti Pereira
(UFRN)

3º Examinador:


Prof. Dr. Alexandre da Silva Rosas
(DF/UFPB)

4º Examinador:


Profa. Dra. Suzana Nóbrega de Medeiros
(UFRN)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Professor Sérgio Azevedo, pela excelente orientação, pelo incentivo, cuidado com todos seus alunos, aprendizado em conjunto, pelas cobranças, longas conversas, discussões construtivas, pelos bons conselhos, pela dedicação ao Programa de Pós-Graduação e boa amizade.

Agradeço aos meus pais, Mauricio e Bernadete e as minhas irmãs Elaine e Aline por estarem sempre presentes, incentivando, apoiando, enfrentando todos desafios como uma família enfrenta, juntos.

Agradeço a minha namorada, Ionária Oliveira, por desde sua chegada, ter tornado meus dias mais agradáveis, por ter dado um novo e melhor sentido para minha vida.

Agradeço aos colegas do Grupo de Estrutura Eletrônica: Aliliane, Elias, Lazáro, Leonardo e Thiago Silva.

Agradeço aos professores da UFPB.

Agradeço aos colaboradores Marcelo Machado, Jorge Kaschny e Bertúlio Bernardo.

Agradeço aos funcionários da UFPB.

Agradeço aos colegas e amigos que eu ganhei durante o doutorado.

Agradeço o apoio financeiro dado pela CAPES.

Resumo

A abertura de um gap de energia no grafeno é provavelmente um dos temas mais importantes e urgentes em sua pesquisa atualmente, uma vez que, a maioria das aplicações propostas para o grafeno em dispositivos nanoeletrônicos requer a capacidade de ajustar seu gap. Em materiais similares ao grafeno como BN e o BC_2N o ajuste de algumas propriedades também é indispensável para que eles possam fazer parte como componentes ativos na nanoeletrônica e spintrônica no futuro. As nanofitas são fortes candidatas nesse sentido. Todos esses sistemas possuem propriedades bastante ajustáveis e existem vários métodos teóricos e experimentais que podem ser usados para este fim, um deles, é a inclusão de defeito, defeitos têm sido obtido experimentalmente nesses sistemas. Neste contexto, usando cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), investigamos as mudanças provocadas nas propriedades eletrônicas, energéticas, estruturais e magnéticas devido à inclusão de vários tipos de defeitos em monocamadas e nanofitas de grafeno, BN e híbridas de grafeno- BC_2N . Como resultado da inclusão controlada desses defeitos, observamos uma série de novos resultados, bem como o ajuste de várias propriedades para esses sistemas através da inclusão controlada de defeitos.

Palavras-chave: Defeitos, Grafeno, BN, BC_2N , DFT.

Abstract

The opening a energy gap in graphene is probably one of the most important and urgent topics in its research currently, since most of the proposed applications for graphene in nanoelectronic devices require the ability to adjust its gap. In materials similar to graphene as BN and BC₂N, the tuning of some properties is also indispensable so that they can be used as basic components of future nanoelectronic and spintronic. Graphene nanoribbons are strong candidates in this regard. All these systems have widely tunable properties and there are several theoretical and experimental methods which can be used for this purpose, one of them is to incorporate defects, since these defects have been obtained experimentally in these systems. In this context, using first-principles calculations, based on the density functional theory (DFT), we investigate alterations in the structural, electronic, energetic and magnetic properties due to the inclusion of different types of defects in monolayers and nanoribbons of graphene, BN and hybrid graphene-BC₂N. As a result of the controlled inclusion of these defects, a series of new results were observed, as well as the tuning of the structural, electronic, energetic and magnetic properties in these systems.

Keywords: Defects, Graphene, BN, BC₂N, DFT.

Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xiii
Introdução	1
1 Nanoestruturas	3
1.1 Os átomos de carbono, boro e nitrogênio	3
1.2 Grafeno, BN e BC_2N	4
1.3 Nanofitas de grafeno, BN e BC_2N	8
2 Metodologia	12
2.1 A equação de Schrödinger para muitos corpos	12
2.2 A aproximação de Born-Oppenheimer	14
2.3 O método de Hartree	15
2.4 O método de Hartree-Fock	16
2.5 A teoria do funcional da densidade	17
2.6 A equação de Kohn e Sham	18
2.7 O método LCAO	21
2.8 Pseudopotencial	22
2.9 O SIESTA	26
3 Defeitos pontuais e linhas de defeitos estendidas no grafeno e nas nanofitas zigzag de grafeno	28
3.1 Motivação	28
3.2 Modelos estudados	30
3.3 Resultados e discussões	31
3.3.1 Propriedades estruturais e magnéticas	31

3.3.2	Propriedades eletrônicas	36
3.3.3	Grafeno	36
3.3.4	Nanofitas de grafeno	39
3.4	Conclusões	40
4	Linhas de defeitos em nanoestruturas de nitreto de boro	41
4.1	Motivação	41
4.2	Modelos estudados	43
4.3	Resultados e discussões	44
4.3.1	Propriedades estruturais e magnéticas	44
4.3.2	Propriedades eletrônicas	47
4.3.3	Conclusões	49
5	Monocamadas e nanofitas híbridas de grafeno-BC₂N com linhas de defeitos estendidas	50
5.1	Motivação	50
5.2	Modelos estudados	53
5.3	Resultados e discussões	54
5.3.1	Propriedades estruturais	54
5.3.2	Propriedades magnéticas	55
5.3.3	Propriedades eletrônicas	57
5.3.4	Conclusões	59
6	Principais conclusões obtidas	60
	Apêndice A: A equação de Hartree	63
	Apêndice B: Demonstrações dos teoremas de Hohenberg-Kohn	64
	Apêndice C: Produção científica durante o doutorado	67
	Referências Bibliográficas	68

Lista de Figuras

1.1	(a) Representação do átomo de carbono no estado fundamental e com hibridização sp^2 e sp^3 , modelos de estrutura cristalina do grafite (b), e do diamante (c) (Adaptado de [10]).	3
1.2	(a) Representação dos átomos de boro e nitrogênio no estado fundamental e com hibridização sp^2 e sp^3 , modelos da estrutura cristalina do BN hexagonal (b) e cúbico (c) (Adaptado de [10]).	4
1.3	(a) Imagem usando microscopia eletrônica de varredura por transmissão mostrando a estrutura atômica do grafeno [13]. (b) Estrutura eletrônica do grafeno usando DFT.	5
1.4	O grafeno é um material (2D), ele pode ser embrulhado em fulereno (0D), enrolado e cortado para formar nanotubos e nanofitas (1D) e empilhado em grafite (3D) [14].	5
1.5	(a) Imagens usando microscopia eletrônica de varredura por transmissão mostrando a estrutura atômica do BN [16], (b) a estrutura eletrônica de uma monocamada de BN usando DFT.	6
1.6	Nanoestruturas de BN com diferentes dimensões como: o fulereno (0D), os nanotubos e as nanofitas (1D) e a monocamada (2D) [17].	6
1.7	(a) Imagens experimentais mostrando algumas configurações experimentais possíveis para o BC_2N , as esferas com as cores rosa, azul e verde representam os átomos de B, N e C, respectivamente [18] e, (b) a estrutura eletrônica para uma monocamada de BC_2N usando DFT.	7
1.8	Energia de formação para estruturas de: (a) Grafeno, (b) BN e (c-r) BC_2N . Cada estrutura é identificada pelo bloco de construção correspondente. Os símbolos dos elementos são indicado na figura.	7
1.9	Representação artística de como obter nanofitas com bordas armchair e zigzag a partir de uma folha de grafeno, BN e o BC_2N [6].	8
1.10	Relação entre energia do gap, interação magnética entre as bordas e largura das nanofitas de grafeno, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental [24]. .	9

1.11	Relação entre o gap de energia e largura das nanofitas de BN, com bordas armchair e zigzag com e sem hidrogênio nas bordas. O gap das nanofitas é comparado com o de uma monocamada de BN plana (2D) [26].	9
1.12	Relação entre o gap de energia e largura das nanofitas de BC_2N com bordas zigzag e armchair com diferentes átomos nas bordas [27].	10
1.13	Esquemas representando o processo de síntese e imagens experimentais de nanofitas obtidas a partir de diferentes métodos [7].	11
2.1	Sistema de coordenadas para um sistema formado por dois elétrons i e j , e por dois núcleos A e B [28].	13
2.2	Ciclo auto-consistente da solução da equação de Kohn-Sham. Adaptado de [39]	21
2.3	Sistema atômico do carbono mostrando o núcleo congelado e os elétrons de valência para a construção do pseudopotencial [34].	23
2.4	Representação esquemática do método do pseudopotencial. O potencial V e o orbital ϕ de todos os elétrons e o pseudopotencial V^{ps} e o pseudo-orbital ϕ^{ps} dentro de um raio de corte r_c	25
3.1	Resultados experimentais obtidos para uma linha de defeito contendo pares alternados de anéis pentagonais e um anel octogonal (558-LD) no grafeno usando diferentes métodos. As imagens foram obtidas usando microscopia eletrônica de tunelamento (a) e transmissão (b) [50, 51].	28
3.2	(a) Formação de uma linha de defeito a partir de dois domínios de grafeno que se movem até que as linhas 1 e 2 se sobreponham. Removendo um conjunto de átomos de carbono sobrepostos resulta na formação de uma linha de defeitos formada por anéis tetragonais (4-LD) [52] e a comparação com um resultado experimental observado para monocamadas de dissulfeto de molibdênio [53]. (b) Deslocações no BN em diferentes direções formam linhas de defeitos octogonais e tetragonais (48-LD) [54].	29
3.3	(a) Uma única vacância e (b) uma divacância no grafeno como nas imagens experimentais de microscopia eletrônica de transmissão [55].	29
3.4	Estruturas relaxadas de grafeno e das nanofitas zigzag de grafeno: Sem defeito (a), com linhas de defeitos (b) 558-LD, (c) 4-LD, (d) 14-LD, (e) 48-LD e com defeitos pontuais (f) 585-DP ₁ e (g) 585-DP ₂ . A linha retangular mostra a supercélula utilizada. As esferas cinzas e brancas representam os átomos de carbono e hidrogênio respectivamente.	30

3.5	Geometrias relaxadas de dois tipos de LDs no grafeno formadas a partir de linhas de divacância em posições diferentes, resultando numa 558-LD (a) e 14-LD (b). As esferas pretas ligadas representam os átomos de carbono que serão removidos.	33
3.6	Geometrias relaxadas das estruturas de grafeno com as LDs (a) 558-LD, (b) 4-LD, (c) 14-LD, (d) 48-LD e com os defeitos pontuais (e) 585-DP ₁ e (f) 585-DP ₂ com alguns ângulos e comprimentos de ligações.	34
3.7	Densidade de spin para as ZGNRs: Sem defeito (a), com linhas de defeitos (b) 558-ZGNR, (c) 4-ZGNR, (d) 14-ZGNR, (e) 48-ZGNR e com defeitos pontuais (f) 585-DP ₁ -ZGNR e (g) 585-DP ₂ -ZGNR.	35
3.8	Momento magnético e energia de formação para as ZGNRs sem defeito, em função do número de cadeias em zigzag para $N_z = 1 - 17$	36
3.9	Estruturas de banda e densidade de estado (DOS) do grafeno: Sem defeito (a), com linhas de defeitos (b) 558-LD, (c) 4-LD, (d) 14-LD, (e) 48-LD e com defeitos pontuais (f) 585-DP ₁ e (g) 585-DP ₂	37
3.10	Estruturas de banda das nanofitas zigzag de grafeno: Sem defeito (a) 10-ZGNR, com linhas de defeitos (b) 558-LD-ZGNR, (c) 4-LD-ZGNR, (d) 14-LD-ZGNR, (e) 48-LD-ZGNR e com defeitos pontuais (f) 585-DP ₁ -ZGNR e (g) 585-DP ₂ -ZGNR.	39
3.11	Densidade de estados (DOS) para as ZGNRs: Sem defeito (a), com linhas de defeitos (b) 558-LD-ZGNR, (c) 4-LD-ZGNR, (d) 14-LD-ZGNR, (e) 48-LD-ZGNR e com defeitos pontuais (f) 585-DP ₁ -ZGNR e (g) 585-DP ₂ -ZGNR.	40
4.1	(a) Resultado experimental da formação de uma linha de defeito entre dois domínios de BN, (b) Ampliação da região retangular apresentada em (a), e (c) Modelo construído para essa linha de defeito [65].	41
4.2	(a) Estruturas complexas com múltiplas faces formadas pela combinação de diferentes domínios BN com linhas de defeitos entre eles. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) são combinadas com uma ilustração esquemática das várias estruturas complexas. As linhas de defeito são representadas pelas linhas em preto. (b) Imagem MEV de uma linha de defeito entre dois domínios BN na forma de losango e um diagrama esquemático da configuração atômica de dois domínios triangulares espelhados [66].	42

- 4.3 Esquema ilustrativo para as monocamadas de nitreto de boro (BNMLs) e as nanofitas zigzag de nitreto de boro (ZBNNRs) antes das estruturas serem relaxadas. (a) Modelo de uma estrutura com uma 4-LD. (b) BNML e ZBNNR sem defeito e, apresentando um 4-LD composto por átomos de: (c) Nitrogênio (BNML_N e ZBNNR_N), (d) boro (BNML_B e ZBNNR_B), (e) carbono (BNML_C e ZBNNR_C), (f) carbono-nitrogênio (BNML_{CN} e ZBNNR_{CN}), (g) carbono-boro (BNML_{CB} e ZBNNR_{CB}) e (h) nitrogênio-boro (BNML_{NB} e ZBNNR_{NB}). Os átomos de hidrogênio, boro, carbono e nitrogênio são representados pelas esferas branca, rosa, cinza e azul, respectivamente. 43
- 4.4 Visão superior e lateral das estruturas após o processo de otimização: (a) BNML (acima) e ZBNNR (abaixo) sem defeito e com uma linha de defeito formada por anéis tetragonais (4-LD) (b) BNML_N e ZBNNR_N, (c) BNML_B e ZBNNR_B, (d) BNML_C e ZBNNR_C, (e) BNML_{NC} e ZBNNR_{NC}, (f) BNML_{BC} e ZBNNR_{BC}, e (g) BNML_{BN} e ZBNNR_{BN}. Alguns comprimentos de ligação (em Å) são mostrados. 45
- 4.5 Estruturas de banda e densidade de estado (DOS) para: (a) BNML e ZBNNR, (b) BNML_N e ZBNNR_N, (c) BNML_B e ZBNNR_B, (d) BNML_C e ZBNNR_C, (e) BNML_{NC} e ZBNNR_{NC}, (f) BNML_{BC} e ZBNNR_{BC}, e (g) BNML_{BN} e ZBNNR_{BN}. . 48
- 5.1 (a) Ilustração do processo de fabricação de heteroestruturas planas de grafeno/h-BN, as etapas são: A preparação de filmes de h-BN utilizando o método CVD; São feitas gravuras no h-BN por íons argônio para dar padrões pré-projetados; Por fim o crescimento CVD subsequente do grafeno nas regiões gravadas. (b) e (c) Imagens usando microscopia eletrônica de varredura mostrando listras de grafeno/h-BN e um anel de h-BN rodeado por grafeno [73]. 50
- 5.2 Os vários materiais possíveis de serem obtidos a partir de diferentes combinações entre B, N e C. 51
- 5.3 Heteroestruturas de grafeno/h-BxCyNz. (a) Esquema do crescimento de heteroestruturas de grafeno/h-BxCyNz, (b-c) Imagens ópticas e (d-e) Usando espectroscopia Raman [18]. 51
- 5.4 (a) Filme estendido de BC₂N, (b) Uma vista ampliada do filme de BC₂N na região quadrada, os pontos brilhantes indicam os átomos de C e a matriz escura os de BN, (c) Imagem de microscopia eletrônica de varredura processada para análise estequiométrica, (d) A estequiometria de h-BC₂N é revelada pela análise da relação entre as áreas integradas de pontos brilhantes (C) e regiões escuras (BN) e (e) Imagens atômicas do h-BC₂N, revelam duas estruturas mais estáveis. Os pontos verdes, azuis e rosas sobrepostos a imagem experimental representam os átomos de C, N e B respectivamente [18]. 52

- 5.5 Monocamadas (MLs) e nanofitas (NRs) híbridas de grafeno-BC₂N após otimização, bem como seus modelos iniciais, nos quais elas apresentam linhas de defeitos estendidas (ELDs) formadas por anéis octogonais ou tetragonais (8 ou 4), onde diferentes átomos podem ser depositados (D) entre os domínios de grafeno-BC₂N e tendo o BC₂N diferentes domínios, onde cada domínio de BC₂N é caracterizado pelo átomo de fronteira (AF). Desta forma, as estruturas estudadas serão rotuladas por: GBML_{(ELD)(D)(AF)} e ZGBNR_{(ELD)(D)(AF)}. Existem quatro modelos propostos, **Modelo 1:** (a) (GBML_{8CN} e ZGBNR_{8CN}), (b) (GBML_{8NN} e ZGBNR_{8NN}), (c) (GBML_{8BN} e ZGBNR_{8BN}); **Modelo 2:** (d) (GBML_{8CC} e ZGBNR_{8CC}), (e) (GBML_{8NC} e ZGBNR_{8NC}), (f) (GBML_{8BC} e ZGBNR_{8BC}); **Modelo 3:** (g) (GBML_{4CN} e ZGBNR_{4CN}), (h) (GBML_{4NN} e ZGBNR_{4NN}), (i) (GBML_{4BN} e ZGBNR_{4BN}); **Modelo 4:** (j) (GBML_{4CC} e ZGBNR_{4CC}), (k) (GBML_{4NC} e ZGBNR_{4NC}), (l) (GBML_{4BC} e ZGBNR_{4BC}). Os átomos de H, B, C e N são representados pelas esferas branca, rosa, cinza e azul, respectivamente. Os átomos depositados são representados pelas esferas pretas. 53
- 5.6 Densidade de spin representada pelas isosuperfícies pretas em cada supercélula das GBMLs e ZGBNRs. 56
- 5.7 Estrutura de banda de monocamadas de grafeno (GML) (a) e BC₂N (BC₂NML) (b). 57
- 5.8 Estrutura de banda de todas as GBML estudadas: (a) GBML_{8CN}, (b) GBML_{8NN}, (c) GBML_{8BN}, (d) GBML_{8CC}, (e) GBML_{8NC}, (f) GBML_{8BC}, (g) GBML_{4CN}, (h) GBML_{4NN}, (i) GBML_{4BN}, (j) GBML_{4CC}, (k) GBML_{4NC} e (l) GBML_{4BC}. 57
- 5.9 Estrutura de banda de todas as ZGBNRs estudadas e respectivos momentos magnéticos: (a) ZGBNR_{8CN}, (b) ZGBNR_{8NN}, (c) ZGBNR_{8BN}, (d) ZGBNR_{8CC}, (e) ZGBNR_{8NC}, (f) ZGBNR_{8BC}, (g) ZGBNR_{4CN}, (h) ZGBNR_{4NN}, (i) ZGBNR_{4BN}, (j) ZGBNR_{4CC}, (k) ZGBNR_{4NC} e (l) ZGBNR_{4BC}. 58

Lista de Tabelas

3.1	Energia de formação por átomo (E_{for}) para as estruturas de grafeno e as ZGNRs investigadas, bem como o momento magnético por célula unitária (μ). Todas as informações relativas as ZGNRs estão em negrito.	32
4.1	Energia de formação (E_{for}), momento magnético por supercélula (μ), gap (eV), o comprimento inicial (L_i) e o final (L_f) das estruturas estudadas.	46
5.1	Energia de formação (E_{for}), momento magnético por supercélula (μ), configuração de spin do estado fundamental (CS), gap (eV) e tipo de ELD após a otimização. Todas as informações relativas as ZGBNRs estão em negrito. . . .	54

Introdução

A nanotecnologia representa atualmente um dos temas de maior interesse em todo o mundo, por seu enorme e revolucionário potencial de aplicação nos mais variados setores. O interesse em manipular átomos já vem de muito tempo atrás. Durante uma palestra para a sociedade americana de física em 1959, o físico americano Richard Feynman apresentou seu projeto para uma nova pesquisa. O estudo era baseado na possibilidade de poder organizar os átomos da maneira que desejarmos. Porém, essa ideia era muito avançada para época [1]. No entanto, nos últimos anos a ideia de Feynman vem tomando forma na ciência do muito pequeno, a nanotecnologia, denominada dessa forma porque seus objetos de estudo costumam ser medidos em nanômetros. Um nanômetro (nm) equivale a um bilionésimo de metro.

Nanomateriais à base de carbono têm atraído nos últimos anos bastante interesse da comunidade científica, tanto devido aos desafios relacionados à compreensão de suas propriedades físicas e químicas, quanto às diversas possibilidades de aplicações tecnológicas que apresentam. Devido à flexibilidade de ligação que o átomo de carbono possui, nanomateriais de carbono podem possuir diferentes dimensionalidades e uma diversidade de forma com propriedades bastante peculiares [2].

Um desses materiais é o grafeno, que tem sido chamado o material do século XXI, devido às suas extraordinárias propriedades, facilidade de isolamento, bem como a rica física envolvida em sua descrição [3]. Isso tudo permitiu uma explosão nas pesquisas de nanomateriais, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, que resultou na síntese de vários materiais de mesma dimensionalidade que o grafeno [4] como o nitreto de boro (BN) [5], quanto de materiais de outras dimensionalidades como as nanofitas de grafeno [6], obtidas a partir do corte da folha de grafeno e com propriedades bem diferentes do grafeno. Nos últimos anos houve um enorme progresso na síntese e controle desses materiais em escala atômica, onde um dos objetivos disso é ajustar muitas das propriedades desses nanomateriais como o gap e o momento magnético para possíveis aplicações [7].

Muitas das aplicações propostas para o grafeno e materiais similares requerem a habilidade de ajustar sua estrutura eletrônica em nanoescala. Vários métodos têm sido propostos para ajustar essas propriedades, um deles é incorporar defeitos, sejam defeitos pontuais (DPs) ou linhas de defeitos (LDs) [8]. Nesta tese, vamos usar cálculos de primeiros princípios para investigar como alguns tipos de defeitos modificam as propriedades das monocamadas e nanofitas de

grafeno, BN e híbridas de grafeno-BC₂N.

Esta tese está organizada da seguinte forma. No Capítulo 1, fizemos uma breve revisão sobre os materiais que estudamos. No Capítulo 2, descrevemos a metodologia utilizada. Nos capítulos 3, 4 e 5, apresentamos os problemas, objetivos, resultados, discussões e conclusões de cada um dos temas tratados, ou seja, defeitos em monocamadas e nanofitas de grafeno, BN e híbridas grafeno-BC₂N. Por fim, no último capítulo apresentamos as principais conclusões obtidas.

Nanoestruturas

1.1 Os átomos de carbono, boro e nitrogênio

O carbono é o sexto elemento químico na tabela periódica, e é o elemento mais leve no grupo IV. Um átomo de carbono (C) possui um total de seis elétrons, sua distribuição eletrônica no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$. Os dois elétrons do orbital $1s^2$ são do caroço (elétrons da camada mais interna) e os quatro elétrons dos orbitais $2s^2 2p^2$ são os elétrons de valência (elétrons da camada mais externa) [9].

No átomo de C a diferença de energia entre os orbitais $2s$ e $2p$ é pequena, comparada a diferença entre os orbitais $1s$ e $2s$. Assim, os orbitais $2s$ e $2p$ podem se misturar durante o processo de formação das ligações. Esse fenômeno é conhecido como hibridização. Se um orbital s se mistura com um número n de orbitais p , então o átomo possui uma hibridização sp^n , onde $n = 1, 2, 3$ [10].

A Figura 1.1, mostra o átomo de C no estado fundamental e com hibridizações sp^2 e sp^3 (Figura 1.1(a)), bem como algumas formas alotrópicas incluindo o grafite e o diamante (Figuras 1.1(b) e (c)). No estado fundamental o átomo de C tem p_z vazio, nos estados hibridizados ele é preenchido.

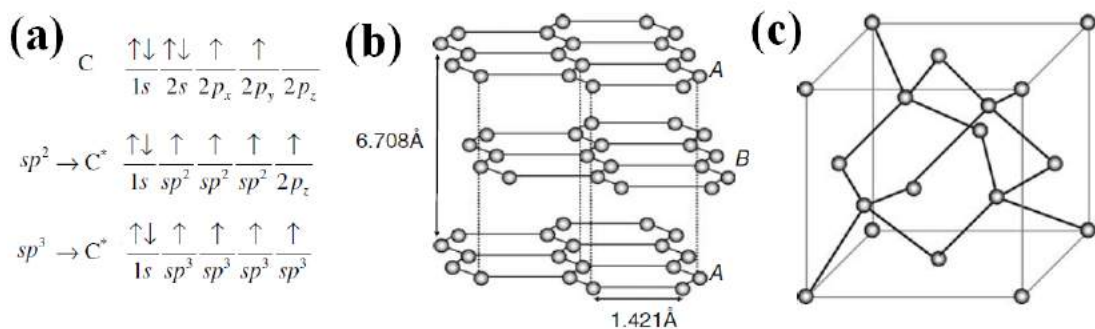


Figura 1.1 (a) Representação do átomo de carbono no estado fundamental e com hibridização sp^2 e sp^3 , modelos de estrutura cristalina do grafite (b), e do diamante (c) (Adaptado de [10]).

O grafite é formado pelo empilhamento de planos de átomos de C (grafeno). Neles os átomos de C, possuem hibridização sp^2 e formam fortes ligações no plano chamadas de ligações σ , com um ângulo de 120° entre si e distância interatômica de 1.42 Å. Os elétrons dos orbitais

$2p_z$ formam ligações π deslocalizadas, responsáveis pela condutividade elétrica do grafite. No diamante os átomos de C possuem hibridização sp^3 , o espaçamento interatômico é 1.54 Å e os ângulos de ligação são aproximadamente 109°. Todos os elétrons de valência nele estão envolvidos na formação das ligações σ , como consequência disso ele apresenta condutividade elétrica muito baixa [10].

Os átomos de boro (B) e nitrogênio (N), assim como o átomo de C, apresentam diferentes hibridizações. A Figura 1.2, mostra a configuração eletrônica desses átomos no estado fundamental e com hibridização sp^2 e sp^3 , bem como algumas estruturas cristalinas.

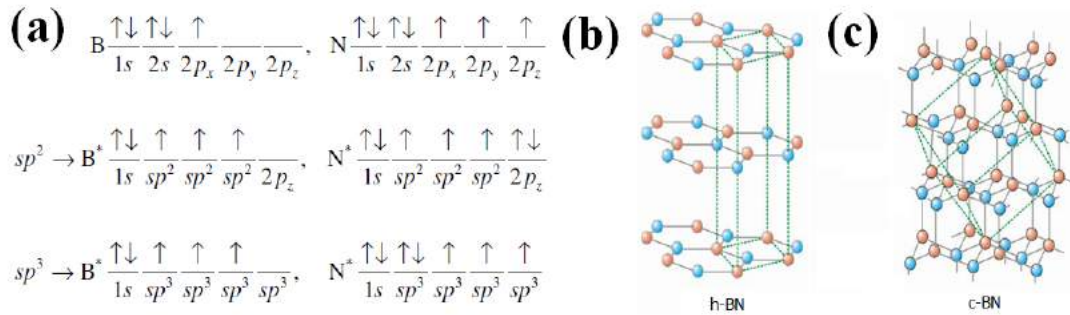


Figura 1.2 (a) Representação dos átomos de boro e nitrogênio no estado fundamental e com hibridização sp^2 e sp^3 , modelos da estrutura cristalina do BN hexagonal (b) e cúbico (c) (Adaptado de [10]).

O N no estado fundamental tem configuração $1s^2 2s^2 2p^3$, mas, se os dois elétrons de $2s$ são desacoplados e um é promovido digamos para o orbital p_z , que fica totalmente preenchido, obtemos a hibridização sp^2 . No caso do B, ele tem configuração $1s^2 2s^2 2p^1$, e o orbital p_z permanece vazio para os dois casos como mostrado na Figura 1.2 [11].

1.2 Grafeno, BN e BC₂N

Grafeno é o nome dado a uma única camada de átomos de C, com hibridização sp^2 , onde cada átomo de C ocupa um vértice de um hexágono, formando uma estrutura bidimensional (2D) conhecida como “favo de mel”, com uma espessura de apenas um átomo de C [4].

A Figura 1.3 (a), mostra a estrutura atômica do grafeno e sobreposta a essa imagem o modelo construído para a sua rede. A estrutura de rede do grafeno contém duas sub-redes (A e B) por célula unitária. Ao lado da célula unitária do grafeno, temos uma supercélula retangular, tal supercélula foi a utilizada para calcular as propriedades eletrônicas. A Figura 1.3(b), mostra que o grafeno possui uma estrutura eletrônica bastante interessante que é uma mistura de um semicondutor e metal (semimetal), uma vez que, não possui um gap, mas, tem uma densidade de estados nula na energia de Fermi [12].

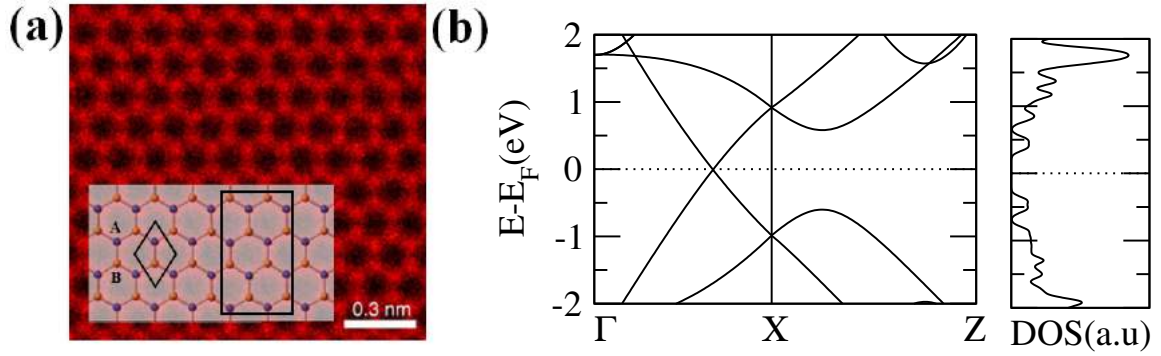


Figura 1.3 (a) Imagem usando microscopia eletrônica de varredura por transmissão mostrando a estrutura atômica do grafeno [13]. (b) Estrutura eletrônica do grafeno usando DFT.

Devido à dispersão linear entre a energia e o vetor de onda (Figura 1.3 (b)), ao invés de parabólica comum quando se resolve a equação de Schrödinger, os portadores de carga no grafeno se comportam como partículas relativistas com massa de repouso zero, podendo ser descrito pela equação de Dirac. Do ponto de vista conceitual ele é considerado o bloco básico de construção para nanoestruturas de carbono de outras dimensionalidades (ver Figura 1.4), isso devido à flexibilidade de ligação que o átomo de C possui [14].

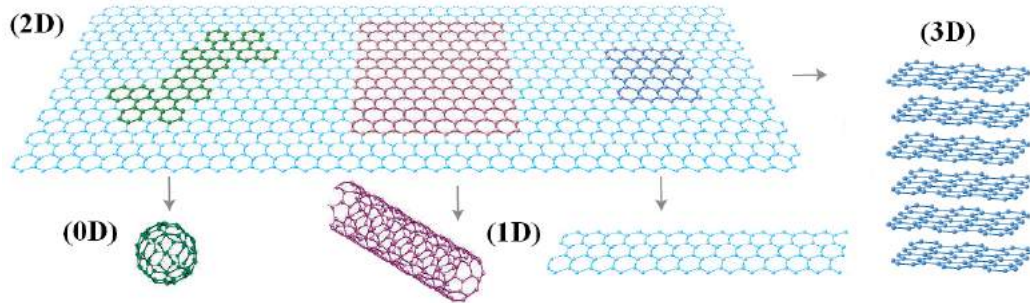


Figura 1.4 O grafeno é um material (2D), ele pode ser embrulhado em fulereno (0D), enrolado e cortado para formar nanotubos e nanofitas (1D) e empilhado em grafite (3D) [14].

A dimensionalidade de uma nanoestrutura depende do número de dimensões entre 0 e 100 nm. As zero-dimensionais (0D) possuem todas as dimensões menores que 100 nm, como por exemplo, o fulereno e as nanopartículas. As unidimensionais (1D) possuem duas dimensões menores que 100 nm, são exemplos: os nanotubos, as nanofitas e os nanofios. Já os bidimensionais (2D) possuem uma dimensão menor que 100 nm, geralmente a espessura, como por exemplo, as monocamadas. Por fim, nos tridimensionais (3D), todas as dimensões são maiores que 100 nm, mas, estes materiais são compostos por blocos individuais que estão na escala nanométrica, um exemplo bem conhecido é o grafite, que é formado pelo empilhamento de planos grafeno [15].

O nitreto de boro (BN) hexagonal é um material sintético, que possui também uma configuração em “favo de mel” muito semelhante a do grafeno, hibridização sp^2 e igual número de átomos de B e N [5]. A Figura 1.5 (a), mostra a estrutura atômica de uma monocamada de

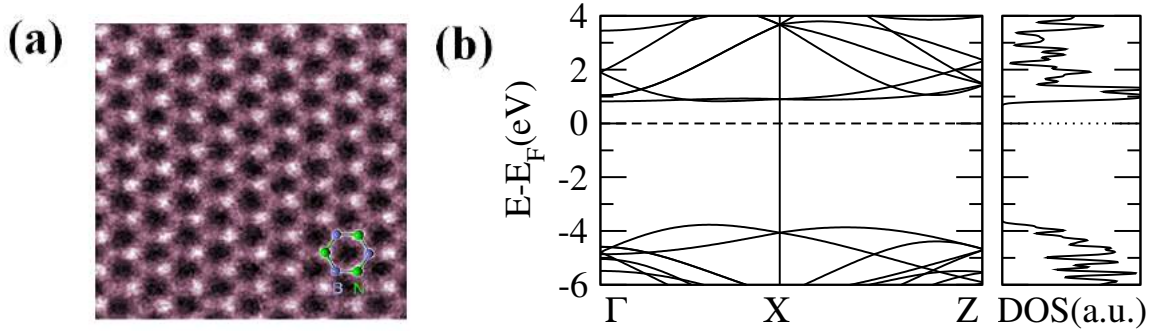


Figura 1.5 (a) Imagens usando microscopia eletrônica de varredura por transmissão mostrando a estrutura atômica do BN [16], (b) a estrutura eletrônica de uma monocamada de BN usando DFT.

BN. Ela contém nas diferentes sub-redes átomos de B e N. Comparando o BN com o grafeno observa-se que um par de átomos B e N é isoeletrônico de um par de átomos de C. Além disso, os átomos B, N e C apresentam raios atômicos bastante semelhantes. Por outro lado, a ligação B-N possui uma diferença da ligação C-C: No grafeno, os átomos de C com hibridização sp^2 , possuem um orbital p_z perpendicular ao plano dos anéis hexagonais com um elétron e a sobreposição entre estes produz uma ligação deslocalizada π , que é responsável pela condutividade elétrica no grafite; No BN os orbitais p_z estão vazios no átomo de B e são ocupados por dois elétrons no N. Consequentemente, a sobreposição para formar as ligações π não é mais possível [11]. Como visto na Figura 1.5 (b), a monocamada de BN é um semiconductor com largo gap. A supercélula utilizada para o BN foi igual a usada para o grafeno.

Assim como no grafeno, existem também nanoestruturas de BN de outras dimensionalidades como: o fulereno (0D), os nanotubos e as nanofitas (1D) e a monocamadas (2D), como mostradas na Figura 1.6.

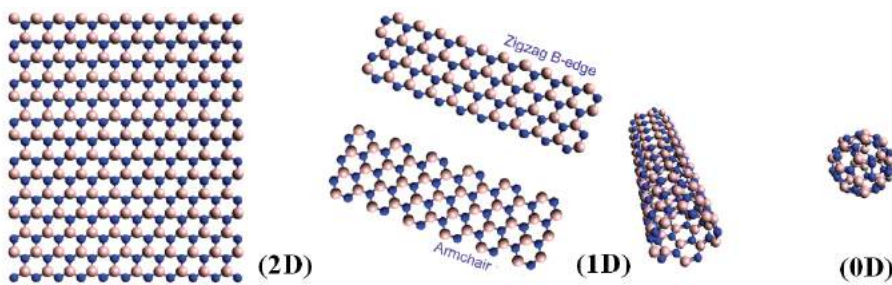


Figura 1.6 Nanoestruturas de BN com diferentes dimensões como: o fulereno (0D), os nanotubos e as nanofitas (1D) e a monocamada (2D) [17].

Uma vez que, o grafeno e BN são estruturalmente semelhantes, híbridos de C e BN têm atraído o interesse científico, devido à possibilidade de obter nanomateriais com propriedades intermediárias entre o grafeno e o BN, uma dessas estruturas é o BC₂N (ver a Figura 1.7 (a)). Há vários arranjos possíveis para o BC₂N, a estrutura de rede do BC₂N contém um átomo de B,

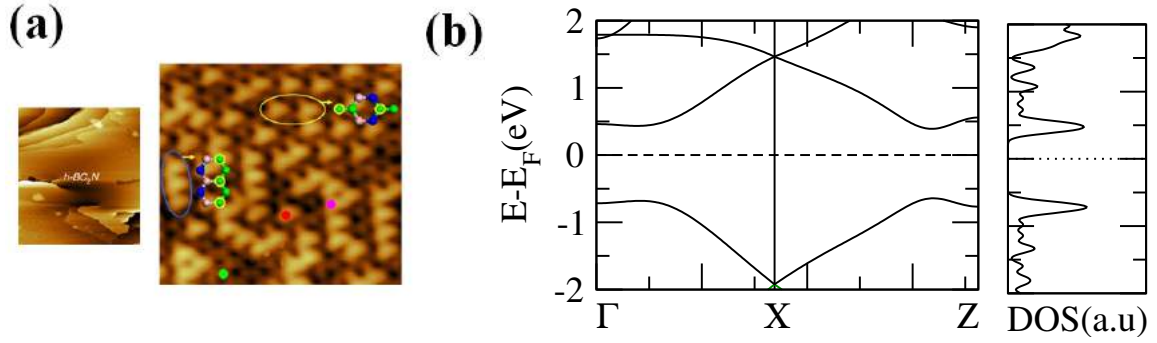


Figura 1.7 (a) Imagens experimentais mostrando algumas configurações experimentais possíveis para o BC₂N, as esferas com as cores rosa, azul e verde representam os átomos de B, N e C, respectivamente [18] e, (b) a estrutura eletrônica para uma monocamada de BC₂N usando DFT.

dois de C e um de N, por célula unitária [18]. A Figura 1.7 (b), mostra um gap em torno de 1 eV para uma monocamada de BC₂N com o máximo número de ligações C-C e B-N. A supercélula utilizada para o BC₂N foi igual a usada para o grafeno e BN.

Na Figura 1.8 é mostrada a energia de formação para vários arranjos possíveis e comparado com o grafeno e BN. O arranjo mais estável, como pode ser visto, é aquele em que o

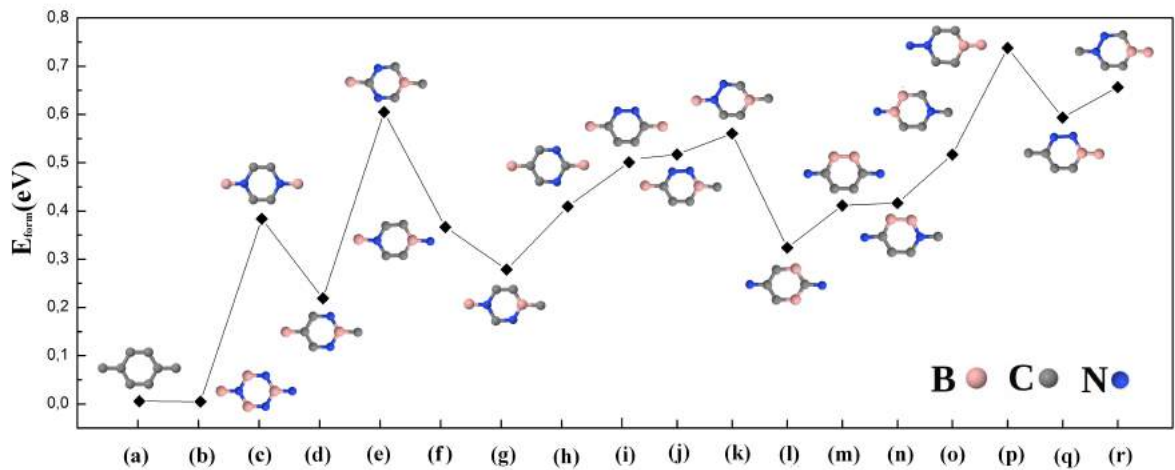


Figura 1.8 Energia de formação para estruturas de: (a) Grafeno, (b) BN e (c-r) BC₂N. Cada estrutura é identificada pelo bloco de construção correspondente. Os símbolos dos elementos são indicados na figura.

número de ligações C-C e B-N são maximizadas [19]. Além disso, vimos [20] que as estruturas

que apresentam menor energia de formação, foram as que tiveram menor variação no comprimento de ligação entre os átomos de B, C e N dentre os vários arranjos possíveis do BC₂N, ou seja, a estabilidade estrutural está intimamente relacionada com as variações nos comprimentos das ligações, os quais induzem deformações estruturais.

1.3 Nanofitas de grafeno, BN e BC₂N

Propriedades eletrônicas e magnéticas interessantes tais como gap e momento magnético dependente da largura e tipo de borda, surgem quando cortamos o grafeno em nanofitas com configurações específicas. Dependendo de como o corte é feito as nanofitas podem apresentar diferentes formas, tipos de bordas e larguras. As mais conhecidas são as com bordas armchair e zigzag. A Figura 1.9, mostra uma representação artística de como elas podem ser obtidas a partir de uma folha de grafeno, BN e BC₂N.

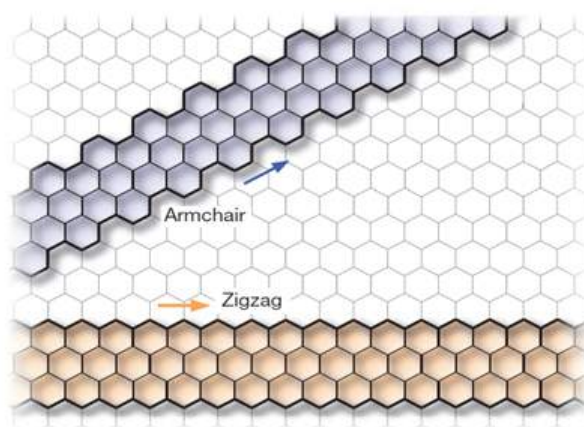


Figura 1.9 Representação artística de como obter nanofitas com bordas armchair e zigzag a partir de uma folha de grafeno, BN e o BC₂N [6].

As nanofitas apresentam uma grande variedade de comportamento como: gaps de energias ajustáveis dependente da forma, tipo de borda e da largura, estados magnéticos (ou spin) nas suas bordas que estão orientados ferromagneticamente (FM) em cada borda e podem estar orientados FM ou antiferromagneticamente (AF) entre cada borda dependendo da largura, possuem estrutura eletrônica intimamente relacionada com a interação magnética entre as bordas [21, 22, 23, 24, 25].

A Figura 1.10, mostra que o gap de energia em função da largura das nanofitas armchair (N_a), são separados em três diferentes tipos: $N_a = 3n, 3n + 1, 3n + 2$ com n inteiro e que nos três tipos o gap decresce com o aumento da largura, isso ocorre devido aos efeitos do confinamento quântico [22]. Não foi encontrado momento magnético para as nanofitas armchair. Para as

nanofitas com bordas zigzag o gap também diminui com a largura e os estados das bordas são sempre orientados FM em cada borda e podem estar FM ou AF entre as bordas dependendo da largura [24].

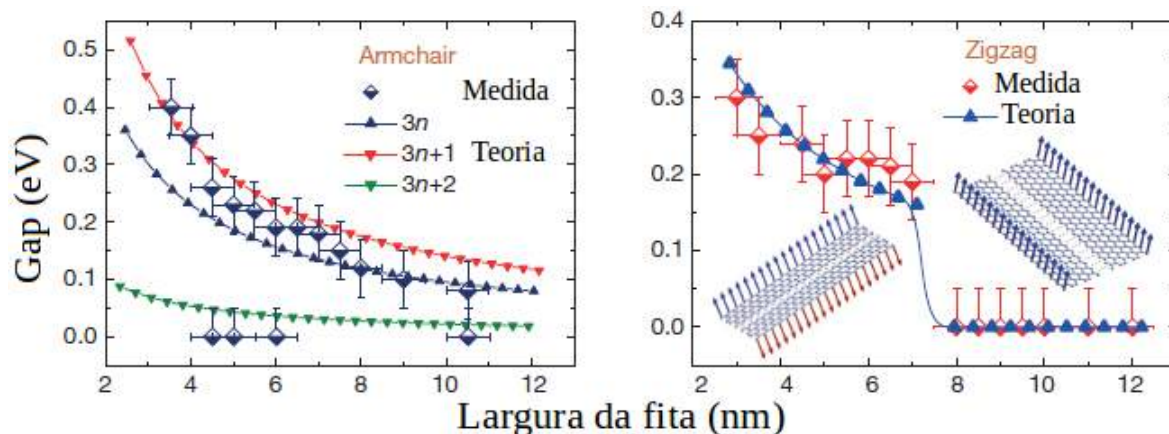


Figura 1.10 Relação entre energia do gap, interação magnética entre as bordas e largura das nanofitas de grafeno, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental [24].

Para as nanofitas de BN, é observado que se elas possuem bordas armchair com ou sem hidrogênio (H) nelas e zigzag com H são todas semicondutoras não magnéticas com gap largo que depende da largura das nanofitas, como mostra a Figura 1.11. As nanofitas zigzag sem H nas bordas são metálicas e magnéticas. A hidrogenação faz desaparecer os estados de bordas, aumentando o gap [26].

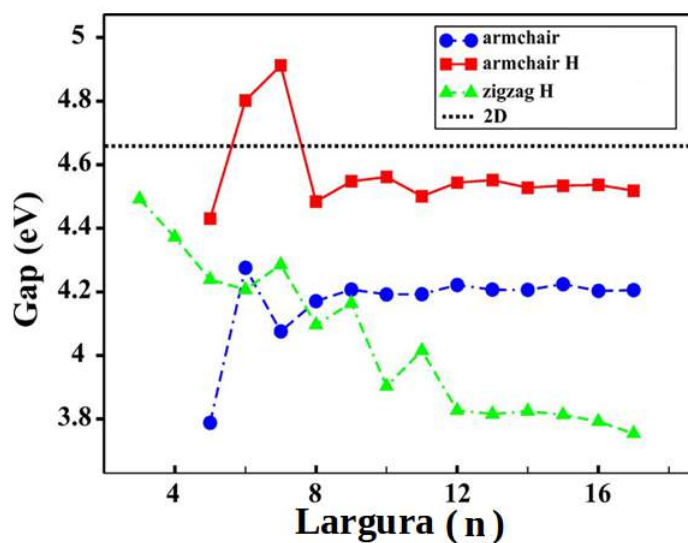


Figura 1.11 Relação entre o gap de energia e largura das nanofitas de BN, com bordas armchair e zigzag com e sem hidrogênio nas bordas. O gap das nanofitas é comparado com o de uma monocamada de BN plana (2D) [26].

As nanofitas zigzag de BC₂N podem ter comportamento semicondutor ou metálico dependendo do tipo de átomo da borda e largura da nanofita como mostra a Figura 1.12. As nanofitas

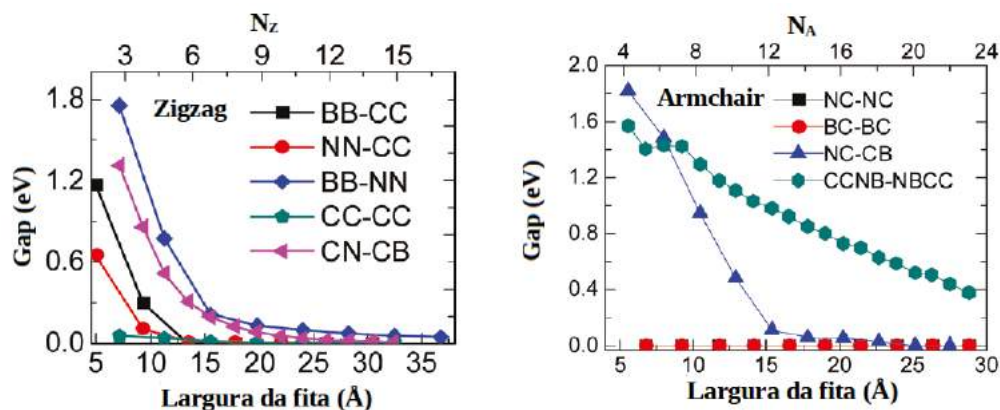


Figura 1.12 Relação entre o gap de energia e largura das nanofitas de BC₂N com bordas zigzag e armchair com diferentes átomos nas bordas [27].

de BC₂N, com bordas armchair, também podem ter comportamento semicondutor ou metálico, dependendo da proporção de átomo de B, C e N. O gap de energia nas nanofitas de BC₂N diminui com o aumento da largura, devido à interação de Coulomb depender da distância [27]. A notação XY-ZW significa que uma borda é formada pelos átomos X e Y, enquanto a outra por Z e W.

Devido aos recentes progressos na síntese das nanofitas, configurações com diversas formas, tipos de bordas e largura têm sido sintetizadas usando litografia, precursores moleculares e polímeros lineares, descompactando nanotubos, crescida epitaxialmente como mostra a Figura 1.13 [6, 7].

Na Figura 1.13 (a), temos um esquema onde o grafeno é depositado sobre um substrato e nanofios são colocados em cima dele. O sistema é submetido a um tratamento por plasma de oxigênio e todo o grafeno desprotegido é eliminado. Removendo os nanofios, são reveladas no substrato as nanofitas como mostra a imagem de um microscópio de tunelamento por varredura (STM). Já na Figura 1.13 (b), vemos um processo de descompactação de nanotubos de carbono com parede simples por agentes químicos formando nanofitas. Uma imagem STM do nanotubo de carbono descompactado também é mostrada. A Figura 1.13 (c), a esquerda mostra imagens STM de nanofitas obtidas a partir de litografia e a resolução atômica da fita. São obtidas nanofitas com bordas zigzag e armchair, devido à mudança de direção do corte. E na Figura 1.13 (d), as nanofitas de grafeno são obtidas por uma reação catalítica com partículas catalíticas. As imagens são obtidas usando microscopia de força atômica. Enquanto na Figura 1.13 (e), a nanofita é obtida usando precursores moleculares, apresentando bordas atômicas precisas como mostra a imagem. Por fim, na Figura 1.13 (f), as nanofitas são obtidas por meio da deposição

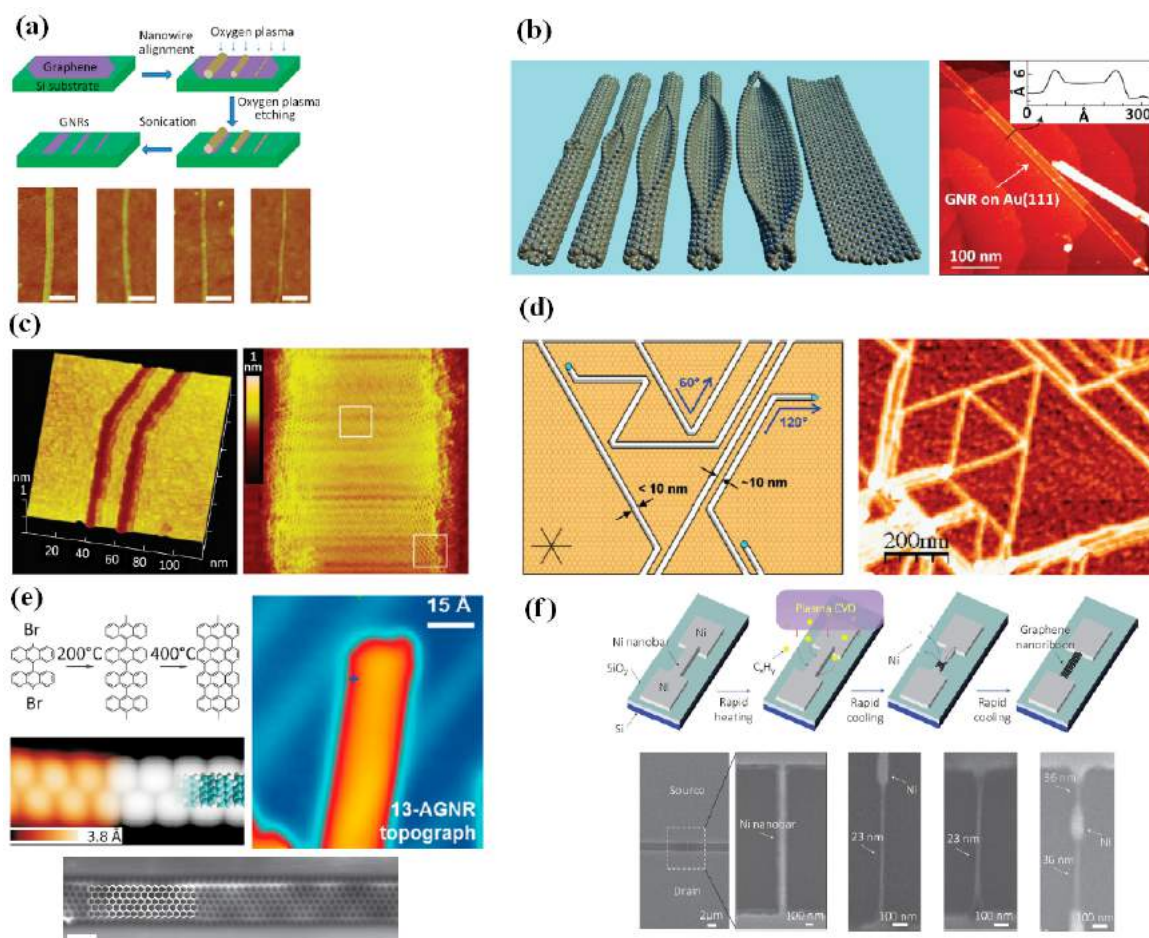


Figura 1.13 Esquemas representando o processo de síntese e imagens experimentais de nanofitas obtidas a partir de diferentes métodos [7].

de vapor químico (CVD) usando nanobarras de níquel. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, mostram nanofitas com diferentes tamanhos.

Metodologia

Muitos dos problemas de interesse em física da matéria condensada consistem em sistemas com um grande número de partículas que interagem. Esses sistemas, no caso de escala atômica são descritos pela equação de Schrödinger, cuja solução é uma função de onda, seja o sistema um átomo, uma molécula ou um sólido. Ela contém toda a informação necessária para determinar o estado do sistema, no entanto, uma solução exata da equação de Schrödinger é possível apenas para sistemas com um pequeno número de partículas como o átomo de hidrogênio. Diante deste problema, os químicos e os físicos têm tentado descobrir formas aproximadas de resolver a equação de Schrödinger, o que deu origem a vários métodos para solução da equação de Schrödinger para um número grande de partículas.

Entre os métodos computacionais que simulam ou modelam átomos, moléculas ou sólidos destacamos os métodos de primeiros princípios ou métodos *ab-initio*, uma vez que, eles preveem as propriedades do sistema a partir das posições dos átomos e interações fundamentais entre eles, sem utilizarem nenhuma informação empírica sobre o sistema estudado, por essa razão recebe essa denominação. Neste capítulo, faremos um estudo dos métodos de primeiros princípios, dentro da teoria do funcional da densidade, partindo dos fundamentos da mecânica quântica e usando as aproximações necessárias para resolver o problema de sistemas com muitas partículas.

2.1 A equação de Schrödinger para muitos corpos

Há quatro forças fundamentais que determinam todas as interações entre as partículas individuais e o comportamento em larga escala, de toda a matéria no universo, são elas: a força nuclear forte, a força nuclear fraca, a força eletromagnética e a força gravitacional. Nos preocuparemos apenas com a força eletromagnética que é a força dominante entre os núcleos e elétrons em um átomo/molécula.

Os sistemas físicos na escala atômica, tais como moléculas, átomos, elétrons, prótons e outras partículas subatômicas são regidos pela mecânica quântica. Em tais sistemas, todas as informações possíveis de se conhecer estão contidas na função de onda, que é solução da equação de Schrödinger.

Para um sistema constituído por N elétrons e M núcleos, descritos pelos vetores posição $\mathbf{r}_i$

e $\mathbf{R}_j$ respectivamente, como mostra a Figura 2.1, a equação de Schrödinger e independente do tempo pode ser escrita como [28, 29]:

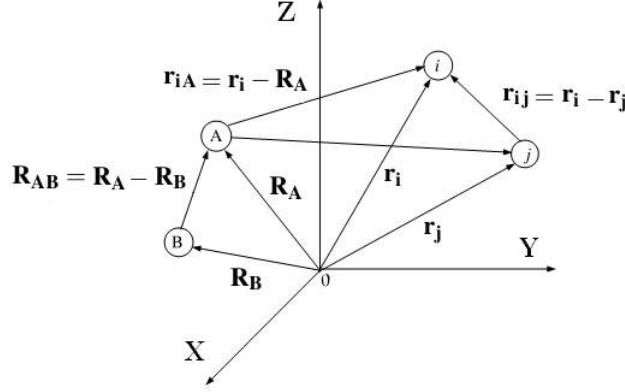


Figura 2.1 Sistema de coordenadas para um sistema formado por dois elétrons i e j , e por dois núcleos A e B [28].

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (2.1)$$

onde $\hat{H}$, Ψ e E são o operador hamiltoniano, a função de onda e a energia do sistema, respectivamente. O operador $\hat{H}$ para esse sistema é:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}),$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{m_e} + \sum_{A=1}^M \frac{\hat{P}_A^2}{M_A} \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[- \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \right],$$

onde $\hat{T}_e$ e $\hat{T}_n$ são os operadores energia cinética dos elétrons e núcleos; $\hat{V}_{ne}$, $\hat{V}_{ee}$, $\hat{V}_{nn}$ são os operadores energia potencial de atração núcleo-elétron (potencial externo), repulsão elétron-elétron e repulsão dos núcleos respectivamente. m_e e M_A são as massas dos elétrons e dos núcleos respectivamente, Z_A é o número atômico dos núcleos, e a carga do elétron e $\hat{P}_i = -i\hbar\nabla_i$ e $\hat{P}_A = -i\hbar\nabla_A$ os operadores do momento dos elétrons e núcleos. Usando as expressões para os operadores dos momentos, unidades atômicas ($m_e = 1$, $\hbar = 1$ e $4\pi\epsilon_0 = 1$) e definindo $r_{iA} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ o módulo da distância entre o i -ésimo elétron e o A -ésimo núcleo, $r_{ij} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ o módulo da distância entre o i -ésimo e o j -ésimo elétron, $R_{AB} \equiv |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ o módulo da distância entre o A -ésimo e o B -ésimo núcleo, a equação acima pode ser escrita como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.2)$$

A solução da Eq.(2.1) com $\hat{H}$ dado pela Eq.(2.2) é extremamente complicada, a função de onda depende de $3N$ coordenadas eletrônicas e $3M$ nucleares. Para viabilizar seu emprego em sistemas reais, algumas aproximações são necessárias. A primeira delas é conhecida como a aproximação de Born-Oppenheimer.

2.2 A aproximação de Born-Oppenheimer

A ideia fundamental de Born e Oppenheimer é que como a energia cinética do núcleo é usualmente pequena, devido sua grande massa em relação aos elétrons (1836 vezes para o átomo de hidrogênio e cerca de 10000 vezes para semicondutores). As posições dos núcleos ($\mathbf{R}$) são consideradas como “congeladas” ($\hat{T}_n \approx 0$) e não se tornam variáveis, mas apenas parâmetros do ponto de vista do elétron [30]. Com isso, podemos desacoplar o movimento dos núcleos e dos elétrons:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n = (\hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}) + (\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}), \quad (2.3)$$

onde $\hat{H}_e$ e $\hat{H}_n$ são os hamiltonianos eletrônico e nuclear. Daí, podemos escrever a função de onda como:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_e \Psi_N, \quad (2.4)$$

e com isso, obtemos a equação de Schrödinger eletrônica:

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e, \quad (2.5)$$

ou ainda,

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi_e = E_e \Psi_e. \quad (2.6)$$

A energia total será:

$$E_{tot} = E_e + E_n. \quad (2.7)$$

Aplicando a Eq.(2.6), para o átomo de He, o átomo mais simples depois do átomo de H, agora os dois elétrons não interagem apenas com os prótons do núcleo, mas, também mutualmente através da interação coulombiana. A equação de Schrödinger eletrônica será:

$$\left[-\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E_e \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (2.8)$$

Esta equação diferencial com seis coordenadas, não pode ser resolvida por separação de variável devido à interação eletrostática elétron-elétron que é de longo alcance e que depende tanto da posição do elétron 1 quanto o 2, que torna a equação acoplada não podendo ser resolvida por separação de variável.

2.3 O método de Hartree

Para resolver esse problema, Hartree sugeriu a aproximação dos elétrons independentes. Se fizermos $V_{12} = 1/r_{12} = 0$, na Eq.(2.8), então $-\partial V/\partial \mathbf{r}_1$ é a força que atua sobre o elétron 1, que está em $\mathbf{r}_1$ e é independente de onde o elétron 2 está, ou seja, não há interação entre os elétrons [31]. Neste caso, podemos escrever a função de onda (simétrica sob a troca de $\mathbf{r}_1$ por $\mathbf{r}_2$) como:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2), \quad (2.9)$$

Esta função de onda de um único elétron $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ é chamada de orbital. Assim um problema com N elétrons pode ser tratado como N problemas de um elétron, onde cada elétron move-se em uma densidade média do restante. O hamiltoniano de um sistema de N elétrons pode ser escrito como a soma do hamiltoniano de cada elétron:

$$\hat{H}_e = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots + \hat{H}_N = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i, \quad (2.10)$$

e a energia total dos N elétrons é a soma da energia de cada elétron:

$$E_e = E_1 + E_2 + \dots + E_N, \quad (2.11)$$

substituindo a Eq.(2.9) na Eq.(2.8), após algumas manipulações (ver Apêndice A), obtemos a equação de Hartree:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \phi_i(\mathbf{r}_i) + \left(\sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_j \right) \phi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \phi_i(\mathbf{r}_i). \quad (2.12)$$

onde o primeiro termo representa o operador energia cinética para o i -ésimo elétron e o potencial externo (interação elétron-núcleos), a soma desses dois termos é o operador hamiltoniano do i -ésimo elétron ($\hat{H}_i$). O último termo, o operador ou potencial de Hartree ($\hat{V}_{ha}$), é simplesmente o potencial eletrostático que resulta da distribuição de carga de $N - 1$ elétrons, ele depende da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, que é escrita como uma soma simples de orbitais não-interagentes ou ocupados:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 = 2 \sum_i^{oc} |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.13)$$

daí, o potencial de Hartree para um elétron em $\mathbf{r}$, com uma densidade eletrônica média em $\mathbf{r}'$ na aproximação de campo médio, pode ser escrito usando a Eq. (2.13) como:

$$\hat{V}_{ha}(\mathbf{r}) = \sum_j \int \frac{|\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (2.14)$$

Se somarmos toda a densidade eletrônica ao longo de todo o espaço, obteremos o número total de elétrons, N :

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.15)$$

A solução da equação de Hartree depende do seu potencial que, por sua vez, depende da solução da equação, sendo portanto uma equação autoconsistente. Uma suposição inicial pode ser feita para o potencial, o problema de autovalor é então resolvido, a densidade calculada e um novo potencial encontrado. Essas etapas são repetidas até que não haja mudança na saída de um ciclo para o próximo até a auto-consistência ser atingida.

O modelo de Hartree descreve bem o átomo de hidrogênio, mas, para átomos com mais elétrons ele produz apenas estimativas grosseiras, uma vez que, ele não inclui alguns princípios básicos da mecânica quântica como:

- O princípio da exclusão de Pauli e da antisimetria da função de onda;
- Não considera as energias de troca e correlação.

2.4 O método de Hartree-Fock

Em 1930, Fock aprimorou o método de Hartree, mudando a função de onda e melhorando o processo variacional [32]. No método de Hartree-Fock (HF) a função de onda é dada pelo determinante de Slater, que satisfaz os princípios de anti-simetria e de Pauli. Para o caso do átomo de hélio, ela pode ser escrita como:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\mathbf{x}_1)\phi_2(\mathbf{x}_2) - \phi_2(\mathbf{x}_1)\phi_1(\mathbf{x}_2)], \quad (2.16)$$

onde $\mathbf{x}_i$ é função das coordenadas da posição ($\mathbf{r}$) e de spin (σ) do elétron i . O termo $\frac{1}{\sqrt{2}}$ é apenas um fator de normalização. O determinante de Slater garante que a função de onda resultante é antissimétrica:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1), \quad (2.17)$$

e ainda, se tentarmos colocar dois elétrons no mesmo orbital ($\phi_1 = \phi_2$), $\Psi = 0$. Isto implica que, se dois elétrons ocupam o mesmo orbital, tal função de onda simplesmente não existe, e assim o princípio de Pauli é satisfeito. A expressão geral do determinante de Slater para um sistema de N elétrons é:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.18)$$

substituindo a Eq.(2.16) na Eq.(2.8), após várias manipulações semelhantes as apresentadas no Apêndice A, obtemos a equação de Hartree-Fock [33]:

$$(\hat{H}_i + \hat{V}_{ha}) \phi_i(\mathbf{x}_1) - \sum_{j=1}^N \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{x}_2) \phi_i(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 \phi_j(\mathbf{x}_1) = E_i \phi_i(\mathbf{x}_1). \quad (2.19)$$

o primeiro termo do lado esquerdo já conhecemos, o segundo termo (o termo de Fock ou de troca), vem da natureza antisimétrica da função de onda na forma do determinante Slater. Para apenas um elétron ($j = i$), os termos de Hartree e Fock se cancelam, como deveriam. Para o átomo de He, uma solução analítica é possível, e um cálculo do método de HF resulta na energia de estado fundamental de -77.5 eV, que é muito próximo do valor experimental de -78.98 eV [34].

O método de HF depende de $3N$ variáveis (três variáveis espaciais para cada elétron) e ainda uma variável de spin. A solução do problema de muitos corpos usando esse método exige um custo computacional muito grande e impraticável. Além disso, uma parte da correlação eletrônica (entre spins opostos) é desconsiderada. Nesse sentido, outros métodos mais eficientes passaram a ser desenvolvidos, dentre eles, a Teoria do Funcional da Densidade.

2.5 A teoria do funcional da densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory) é considerada uma reformulação da mecânica quântica baseada, não em funções de onda, mas na densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, legitimada com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn em 1964 [35] (Ver Apêndice B para suas demonstrações):

Teorema 1: Para qualquer sistema de partículas interagentes, o potencial externo, $V_{ex}(\mathbf{r})$, é determinado unicamente, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

Uma conclusão importante do teorema é que como $\rho_0(\mathbf{r})$, determina univocamente $V_{ex}(\mathbf{r})$, ela também determina Ψ_0 do estado fundamental do sistema. Portanto, se conhecermos $\rho_0(\mathbf{r})$, todas as propriedades do sistema podem ser determinadas.

Teorema 2: Existe um funcional¹ universal para a energia em termos da densidade $E[\rho(\mathbf{r})]$, para qualquer potencial externo $V_{ex}(\mathbf{r})$. A energia do estado fundamental é o mínimo global deste funcional e a densidade $\rho(\mathbf{r})$ que minimiza o funcional é a densidade do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

Este funcional da energia para Hohenberg e Kohn é:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ex}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv T[\rho(\mathbf{r})] + E_{ha}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ex}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.20)$$

¹Funcional é uma função de uma função, a dependência funcional é geralmente indicada com colchetes, $O[\rho(\mathbf{r})]$, significa que o observável O é um funcional de $\rho(\mathbf{r})$

onde $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$, é denominado funcional de Hohenberg-Kohn e é um funcional universal, ou seja, válido para qualquer número de partículas e potencial externo. Aqui $T[\rho(\mathbf{r})]$ representa o funcional da energia cinética, $E_{ha}[\rho(\mathbf{r})]$ o da energia potencial de interação dos elétrons, conhecida também como a energia de Hartree e $E_{ex}[\rho(\mathbf{r})]$ para representar a energia de interação dos elétrons com o potencial externo.

Hohenberg e Kohn disseram apenas que os funcionais existem, mas não qual é a sua forma analítica. Há, contudo, aproximações razoáveis para $E[\rho(\mathbf{r})]$, a mais conhecida é a de Thomas-Fermi [36]. Eles consideraram o termo de energia cinética para um gás de elétron livre e homogêneo, escrito em termos de densidade de elétrons e de uma constante C como:

$$T[\rho(\mathbf{r})] = C \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.21)$$

A energia de Hartree, pode ser obtida, em termos do valor esperado do operador de Hartree Eq.(2.14):

$$E_{ha}[\rho(\mathbf{r})] = \int \phi_i^* \hat{V}_{ha}(\mathbf{r}) \phi_i d\mathbf{r} = \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (2.22)$$

e de forma semelhante energia externa (interação elétron-núcleo):

$$E_{ex}[\rho(\mathbf{r})] = \int \phi_i^* \hat{V}_{ex}(\mathbf{r}) \phi_i d\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) \hat{V}_{ex}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.23)$$

Embora a teoria de Thomas-Fermi seja capaz de explicar muitas propriedades, ela não é capaz de descrever as camadas atômicas, nela os átomos não se ligam para formar moléculas ou sólidos e os efeitos de troca e correlação são desprezados. Uma das razões para isso é que $T[\rho(\mathbf{r})]$ foi mal escrito.

2.6 A equação de Kohn e Sham

Em 1965, Kohn e Sham [37] tiveram uma ideia genial. Construíram um sistema de elétrons fictícios não interagente, mas cuja densidade é igual à densidade do sistema interagente. Os elétrons são imersos num potencial efetivo ($V_{ef}(\mathbf{r})$). Como este é um sistema de elétrons independentes, eles obedecem uma equação tipo Schrödinger, a equação de Kohn-Sham.

Para N elétrons interagentes, com vimos, a energia possui quatro termos: a energia cinética, de Hartree, a externa e a de troca.

$$E = T + E_{ha} + E_{ex} + E_x. \quad (2.24)$$

Kohn e Sham assumiram que a energia cinética para o sistema interagente pode ser escrita como:

$$T[\rho(\mathbf{r})] = T_{ni}[\rho(\mathbf{r})] + T_{in}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.25)$$

onde $T_{ni}[\rho(\mathbf{r})]$ e $T_{in}[\rho(\mathbf{r})]$ representam as energias cinéticas do sistema não interagente com uma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ e interagente (correlacionado), respectivamente. Além disso, adicionaram um novo termo para energia de correlação (E_c). Vamos reagrupar todos esses termos de troca e correlação em um único termo, a energia de troca-correlação, que será dado por:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})] + T_{in}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.26)$$

O termo $E_x[\rho(\mathbf{r})]$, representa a energia de troca entre elétrons com o mesmo spin, aparece devido o princípio de exclusão de Pauli, que diz que elétrons de mesmo spin tendem a repelir uns aos outros. $E_c[\rho(\mathbf{r})]$ está associado com a energia de correlação entre elétrons com diferentes spins (correlações quânticas), portanto, subentende-se que $\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{r}, \sigma)$, daqui em diante. A expressão final para a energia total será:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{ni}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ha}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ex}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.27)$$

No esquema de Kohn-Sham, $T_{ni}[\phi_i(\mathbf{r})]$ pode ser expressa como:

$$T_{ni}[\phi_i(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.28)$$

Devido à derivada de segunda ordem ($\nabla^2 \phi_i(\mathbf{r})$), a energia cinética não pode ser escrita em termos da densidade eletrônica. O que temos de fazer agora é minimizar esta energia em relação a $\rho(\mathbf{r})$, para encontrarmos a densidade eletrônica de estado fundamental, que requer diferenciação de funcionais dadas por:

$$\delta F[f(x)] = F[f(x) + \delta f(x)] - F[f(x)] = \int \frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x)} \delta f(x) dx, \quad (2.29)$$

podemos também aplicar as regras usuais do produto e da cadeia na diferenciação de funcionais:

$$\frac{\delta E}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} 2\phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.30)$$

Para a energia mínima, a variação do funcional da energia é zero em relação à função de

onda ou densidade eletrônica, utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange temos:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta}{\delta\phi_i^*(\mathbf{r})} \left(E[\rho(\mathbf{r})] - \lambda \left[\int \rho(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) \right] \right) &= 0, \\
\frac{\delta}{\delta\phi_i^*(\mathbf{r})} \left(E[\rho(\mathbf{r})] - \sum_{ij} \lambda_{ij} \left[\int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) \right] \right) &= 0, \\
\frac{\delta T_{ni}}{\delta\phi_i^*(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_{ha}}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{ex}}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta\rho(\mathbf{r})}{\delta\phi_i^*(\mathbf{r})} - \sum_j \lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) &= 0, \\
\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ha} + V_{ex} + V_{xc} - \lambda_i \right) \phi_i(\mathbf{r}) &= 0, \\
\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ks}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i \right) \phi_i(\mathbf{r}) &= 0, \\
\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ks}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) &= \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \tag{2.31}
\end{aligned}$$

Esta é a equação de Kohn e Sham com $i = 1, 2, 3, \dots, N$. As grandezas $\varepsilon_i = \lambda_i$, multiplicadores de Lagrange, são interpretadas como as respectivas energias de cada elétron. Observe que o hamiltoniano de Kohn e Sham depende apenas de $\mathbf{r}$, e não do índice do elétron. Observamos também que para obtermos $\phi_i(\mathbf{r})$, solução dessa equação, precisamos conhecer $\rho(\mathbf{r})$, que depende de $\phi_i(\mathbf{r})$ que estamos procurando. A solução para esse impasse é alcançada resolvendo essa equação de forma autoconsistente, como mostrada a Figura 2.2.

Para derivar a equação de Kohn e Sham, usamos as Eqs.(2.22) e (2.30) além de:

$$\frac{\delta T_{ni}}{\delta\phi_i^*(\mathbf{r})} = -\nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}), \quad \frac{\delta E_{ex}}{\delta\rho(\mathbf{r})} = V_{ex}[\rho(\mathbf{r})], \quad \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r})} = V_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad \lambda_i = \varepsilon_i \tag{2.32}$$

A parte ainda desconhecida é o funcional troca-correlação. A mais simples aproximação para $V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é a aproximação da densidade local (LDA, do inglês Local Density Approximation) proposta por Kohn e Sham [37]. Eles consideraram que se $\rho(\mathbf{r})$ varia lentamente, tal funcional pode ser escrito como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d(\vec{r}), \tag{2.33}$$

onde $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ representa a energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétron homogêneo de densidade $\rho(\mathbf{r})$.

Quando $\rho(\mathbf{r})$ é não uniforme, a LDA não é uma boa aproximação. Uma forma de melhorar é usar a aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês Generalized Gradient Approximation) que propõe a seguinte forma para o funcional:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \tag{2.34}$$

A escolha da função $f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$ define diferentes GGAs. A mais popular entre os físicos é PBE, proposta em 1996 por Perdew-Burke-Ernzerhof [38]. Essa aproximação que faz com que

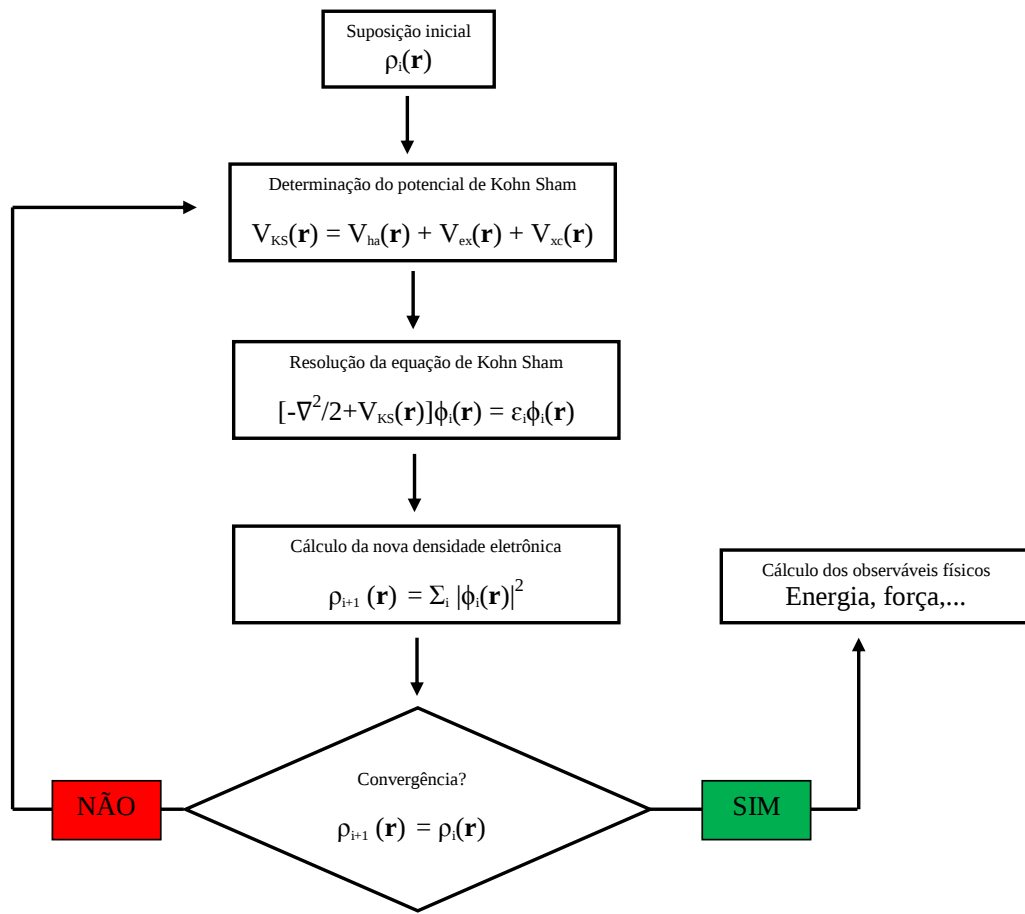


Figura 2.2 Ciclo auto-consistente da solução da equação de Kohn-Sham. Adaptado de [39]

a contribuição do termo de troca de cada célula no sistema não homogêneo não dependa apenas da densidade local, mas também da densidade das células vizinhas expressando o funcional em termos também do gradiente.

2.7 O método LCAO

Vimos que a densidade eletrônica pode ser definida em termos dos orbitais. Precisamos agora achar uma função matemática que represente bem um orbital. Para resolver esse problema, Roothaan [40] propôs um método conhecido como combinação linear de orbitais atômicos (LCAO, do inglês Linear Combination of Atomic Orbitals). Nesse método os orbitais atômicos $\phi_i(\mathbf{r})$ são expandidos em uma combinação linear de funções de base conhecidas Φ_j :

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1} C_{ij} \Phi_j, \quad (2.35)$$

onde C_{ji} são os coeficientes da combinação linear. Substituindo a Eq.(2.35) na equação de Kohn-Sham temos:

$$\hat{H}\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r})\hat{H} \rightarrow \hat{H} \sum_{j=1} C_{ij}\Phi_j = \epsilon_i \sum_{j=1} C_{ij}\Phi_j, \quad (2.36)$$

multiplicando a direita por Φ_k^* e integrando em todo espaço obtemos:

$$\sum_{j=1} C_{ij}H_{kj} = \epsilon_i \sum_{j=1} C_{ij}S_{kj}, \quad (2.37)$$

onde

$$H_{kj} = \int \Phi_k^* H \Phi_j d\mathbf{r}, \quad S_{kj} = \int \Phi_k^* \Phi_j d\mathbf{r}, \quad (2.38)$$

usando a notação matricial a Eq.(2.37) pode ser escrita como:

$$[\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S}] \mathbf{C}_i = 0, \quad (2.39)$$

ela fornece os autovalores ϵ_i e com esses autovalores é possível encontrar os coeficientes C_i .

Devido às limitações computacionais, é preciso fazer uso de um conjunto de base finita. É importante a escolha de funções bases tais que a combinação linear forneça uma boa aproximação com os orbitais de Kohn-Sham. As funções base na LCAO tem a seguinte forma:

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \phi). \quad (2.40)$$

onde $R_{n,l}(r)$ representa a dependência radial da função de onda, e $Y_l^m(\theta, \phi)$ representa a parte angular ou melhor os harmônico esférico.

Como ponto de partida na construção da base, podem ser usadas as soluções para o átomo isolado. Desta forma teremos uma função base para cada valor de l . Esta base é conhecida como base mínima ou *single-zeta* (SZ) e fornece apenas resultados qualitativos. Para incluir flexibilidade radial e angular acrescenta-se uma segunda função base para cada l e funções de polarização (funções que tem momento angular l maior que o último orbital atômico ocupado), de forma que se obtém a base conhecida como *Double-Zeta Polarized* (DZP).

2.8 Pseudopotencial

Cálculos que incluem todos os elétrons ainda continuam sendo computacionalmente custosos. Os elétrons em um sistema atômico são todos iguais uns aos outros, no sentido de que eles têm a mesma massa, carga, spins up e down, etc. No entanto, seu papel é muito diferente, dependendo onde estão. As propriedades físicas de átomos, moléculas e sólidos, em uma boa aproximação dependem somente dos elétrons mais externos (elétrons de valência) são eles

que formam ligações, conduzem eletricidade e podem viajar quase como uma onda plana nos metais, formam bandas, etc. Já os elétrons que estão nas camadas eletrônicas mais internas (elétrons do caroço) possuem energias menores e não participam das ligações, pode-se substituir a contribuição dos elétrons do caroço pelos chamados pseudopotenciais [34]. A Figura 2.3, ilustra essa situação.

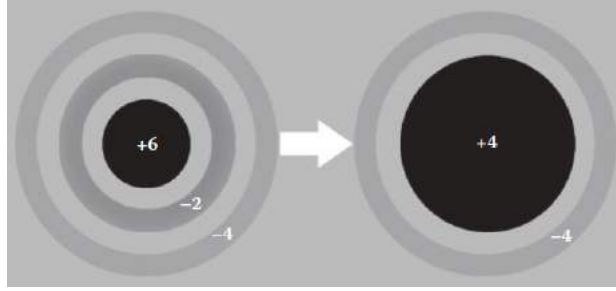


Figura 2.3 Sistema atômico do carbono mostrando o núcleo congelado e os elétrons de valência para a construção do pseudopotencial [34].

A construção do pseudopotencial é feita em termos dos estados de valência e do caroço (núcleo) que satisfaz:

$$\hat{H}|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle, \quad i = c, v. \quad (2.41)$$

onde $i = c, v$ representa os estados do caroço e da valência.

Os pseudoestados de valência ($|\phi_v\rangle$), são determinados a partir de uma variação suave que corresponde aos estados dos elétrons de valência ($|\psi_v\rangle$) e de uma combinação linear dos estados do caroço ($|\psi_c\rangle$):

$$|\phi_v\rangle = |\psi_v\rangle + \sum_c \alpha_{cv} |\psi_c\rangle. \quad (2.42)$$

Considerando a ortogonalidade entre $|\psi_c\rangle$ e $|\psi_v\rangle$, ou seja, $\langle\psi_c|\psi_v\rangle = 0$, determinamos os coeficientes da Eq.(2.42):

$$\langle\psi_c|\phi_v\rangle = \langle\psi_c|\psi_v\rangle + \sum_c \alpha_{cv} \langle\psi_c|\psi_c\rangle \rightarrow \alpha_{cv} = \langle\psi_c|\phi_v\rangle, \quad (2.43)$$

daí,

$$|\phi_v\rangle = |\psi_v\rangle + \sum_c \langle\psi_c|\phi_v\rangle |\psi_c\rangle = |\psi_v\rangle + \sum_c |\psi_c\rangle \alpha_{cv}. \quad (2.44)$$

Atuando $\hat{H}$ na Eq.(2.44) temos:

$$\hat{H}|\phi_v\rangle = E_v |\psi_v\rangle + E_c \sum_c |\psi_c\rangle \alpha_{cv}, \quad (2.45)$$

da Eq.(2.42) temos que:

$$|\psi_v\rangle = |\phi_v\rangle - \sum_c |\psi_c\rangle \alpha_{cv}, \quad (2.46)$$

substituindo a Eq.(2.46) em Eq.(2.45) obtemos:

$$\hat{H}|\phi_v\rangle = E_v|\phi_v\rangle - \sum_c (E_v - E_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi_v \rangle, \quad (2.47)$$

ou melhor,

$$\left[\hat{H} + \sum_c (E_v - E_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \right] |\phi_v\rangle = E_v |\phi_v\rangle \rightarrow \hat{H}^{ps} |\phi_v\rangle = E_v |\phi_v\rangle, \quad (2.48)$$

com,

$$\hat{H}^{ps} = \hat{H} + \sum_c (E_v - E_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c|, \quad (2.49)$$

mas, da Eq.(2.41) temos:

$$\hat{H}|\psi_v\rangle = E_v|\psi_v\rangle, \quad (2.50)$$

ou seja, os autovalores de ψ_v e ϕ_v são os mesmos, mas, os novos estados de valência de ψ_v estão sujeitos a ação de um novo potencial. Como $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, o novo potencial será:

$$\hat{V}^{ps} = \hat{V} + \sum_c (E_v - E_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| = \hat{V} + \hat{V}_R. \quad (2.51)$$

$\hat{V}$ é um potencial atrativo (negativo por definição) e $\hat{V}_R$ é positivo, uma vez que, os autovalores dos estados do caroço são menores do que os estados de valência, dessa forma $\hat{V}_R$ cancela parte de $\hat{V}$. A Figura 2.4, mostra um esquema para a função de onda e o potencial de todos os elétrons e a pseudofunção de onda e o pseudopotencial. É importante notar que a pseudofunção de onda e o pseudopotencial são iguais a função de onda e o potencial de todos os elétrons fora do raio de corte.

Os pseudopotenciais *ab initio* são obtidos a partir da equação de Kohn Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ks}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.52)$$

A maioria dos pseudopotenciais são construídos, tal que satisfaçam quatro condições:

- A pseudofunção de onda gerada a partir do pseudopotencial não deve conter nenhum nó;
- A pseudofunção de onda radial atômica normalizada $R_{n,l}^{ps}(\mathbf{r})$ com momento angular l é igual a função de onda radial normalizada de todos os elétrons $R_{n,l}(\mathbf{r})$ acima do raio de corte escolhido:

$$R_{n,l}^{ps}(\mathbf{r}) = R_{n,l}(\mathbf{r}), \quad r > r_c$$

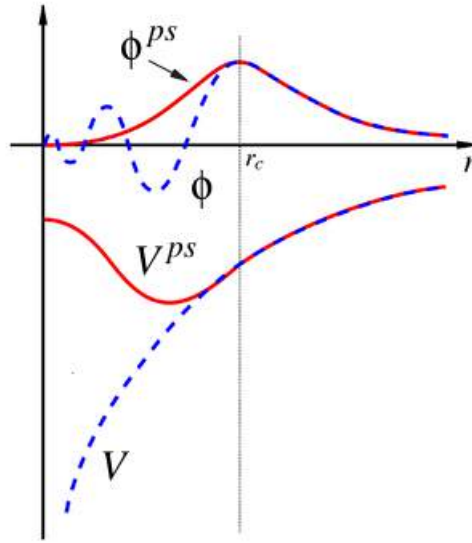


Figura 2.4 Representação esquemática do método do pseudopotencial. O potencial V e o orbital ϕ de todos os elétrons e o pseudopotencial V^{ps} e o pseudo-orbital ϕ^{ps} dentro de um raio de corte r_c .

- A carga contida dentro do r_c para as duas funções de ondas deve ser igual:

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{ps}(\mathbf{r})|^2 r^2 d\mathbf{r} = \int_0^{r_c} |R_{n,l}(\mathbf{r})|^2 r^2 d\mathbf{r}.$$

- Os autovalores da função de onda de todos os elétrons de valência e do pseudopotencial devem ser iguais:

$$\epsilon_{n,l}^{ps} = \epsilon_{n,l}.$$

Se um pseudopotencial atende as condições acima ele é comumente referido como **pseudopotencial de norma conservada**.

Na DFT isto é feito assumindo que a densidade eletrônica e o potencial efetivo são esfericamente simétricos de forma que os orbitais de Kohn-Sham podem ser separados:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = R_{n,l}(\mathbf{r}) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (2.53)$$

omitindo a dependência do número quântico principal n para simplificar a notação e usando separação de variáveis a equação de Kohn-Sham se reduz a uma equação radial,

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{ks}(\mathbf{r}) - \epsilon_l \right] r R_l = 0, \quad (2.54)$$

como as pseudofunções de onda devem ser iguais às funções de onda reais para $r > r_c$ devemos ter:

$$\phi_l^{ps}(\mathbf{r}) = R_l^{ps}(\mathbf{r}) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (2.55)$$

e

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{ps}(\mathbf{r}) - \epsilon_l^{ps} \right] rR_l^{ps} = 0, \quad (2.56)$$

logo, o pseudopotencial é obtido com a inversão da Eq.(2.56):

$$V^{ps}(\mathbf{r}) = \epsilon_l^{ps} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}(\mathbf{r})} \frac{d^2}{dr^2} (rR_l^{ps}(\mathbf{r})), \quad (2.57)$$

Se quisermos que o pseudopotencial seja contínuo, então a pseudofunção deve ser contínua acima e incluindo a derivada segunda; Se quisermos evitar uma singularidade na origem, a pseudofunção de onda deve comportar-se como r^l próximo a origem. Com isso em mente, Kerker [41] definiu a pseudofunção de onda como:

$$R_l^{ps}(\mathbf{r}) = \begin{cases} R_l(\mathbf{r}), & r \geq r_c \\ r^l \exp(p(\mathbf{r})), & r \leq r_c \end{cases}$$

onde $p(\mathbf{r})$ é um polinômio de grau $n = 4$:

$$p(\mathbf{r}) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i, \quad (2.58)$$

Troullier e Martins [42] em 1990, generalizaram o método de Kerker aumentando a ordem do polinômio $p(\mathbf{r})$, sugerindo uma aproximação para o polinômio do tipo:

$$p(\mathbf{r}) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (2.59)$$

Eles consideraram todos os termos de potências ímpares como sendo zero. Os coeficientes adicionais dão a liberdade necessária para investigar as propriedades de suavidade. Esse pseudopotencial mostra-se mais suave que o de Kerker, apresentando uma rápida convergência e é por isso amplamente utilizado na literatura.

2.9 O SIESTA

Todos os cálculos da tese foram realizados usando o código SIESTA (do inglês, Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [43, 44]. Ele é usado para prever propriedades físicas como estrutura eletrônica, otimizar geometrias, calcular polarização de spin, energias, forças atômicas, densidade de estado de átomos, moléculas e sólidos. Nesta tese ele foi utilizado para investigar as propriedades eletrônicas, estruturais, energéticas e magnéticas dos vários sistemas estudados.

O SIESTA realiza cálculos auto-consistentes dentro da teoria funcional da densidade (DFT), resolvendo a equação de Kohn-Sham [37] para os elétrons usando um conjunto de base de

orbitais atômicos numéricos dentro da aproximação de gradiente generalizado (GGA). Com os termos de troca e correlação parametrizados por Perdew-Burke-Ernzerhof [38].

As interações entre os elétrons e o núcleo são descritas por um pseudopotencial não local de norma conservada de Troullier-Martins [42] e um conjunto de função base DPZ. Nos cálculos, apenas os orbitais de valência foram tratados de forma consistente, isto é, consideramos $1s^1$, $2s^2 2p^1$, $2s^2 2p^2$ e $2s^2 2p^3$ para H, B, C e N respectivamente. Os pseudopotenciais foram gerados com estas configurações atômicas dos elétrons de valência.

Todas as geometrias foram otimizadas até que as forças residuais atuando em qualquer átomo fossem menores do que $0.1 \text{ eV/\AA}$. Adotamos uma supercélula retangular. Os cálculos foram realizados no zero absoluto e no vácuo.

O SIESTA funciona muito bem para uma vasta gama de problemas envolvendo as propriedades do estado fundamental do sistema. Ele apresenta limitações ao resolver problemas envolvendo elétrons em estados excitados, subestima o gap de energia de semicondutores e não é bom para realizar envolvendo diretamente as propriedade dos elétrons do núcleo.

Defeitos pontuais e linhas de defeitos estendidas no grafeno e nas nanofitas zigzag de grafeno

3.1 Motivação

Muitas das aplicações propostas para o grafeno e as nanofitas requerem a habilidade de ajustar sua estrutura eletrônica em nanoescala. Existem teoricamente e experimentalmente vários métodos propostos para ajustar as propriedades de nanoestruturas como: o doping, a aplicação de campos elétrico e magnético, tensão, hidrogenação [23, 45, 46, 47, 48, 49]. Outro caminho possível é incorporar defeitos. Defeitos são inevitavelmente formados durante o processo de crescimento de nanoestruturas, modificando significativamente suas propriedades e oferecendo um amplo potencial para aplicações.

Lahiri *et al.* [50] sintetizaram uma linha de defeito (LD) topológica unidimensional contendo pares alternados de anéis pentagonais e um anel octogonal (558-LD), introduzindo uma translação relativa entre dois domínios de grafeno com diferentes sítios de absorção em um substrato de níquel. Mais recentemente, Chen *et al.* [51] sintetizaram a 558-LD, de maneira controlada, usando simultaneamente, irradiação de elétrons e aquecimento Joule pela aplicação de uma corrente elétrica (ver Figura 3.1).

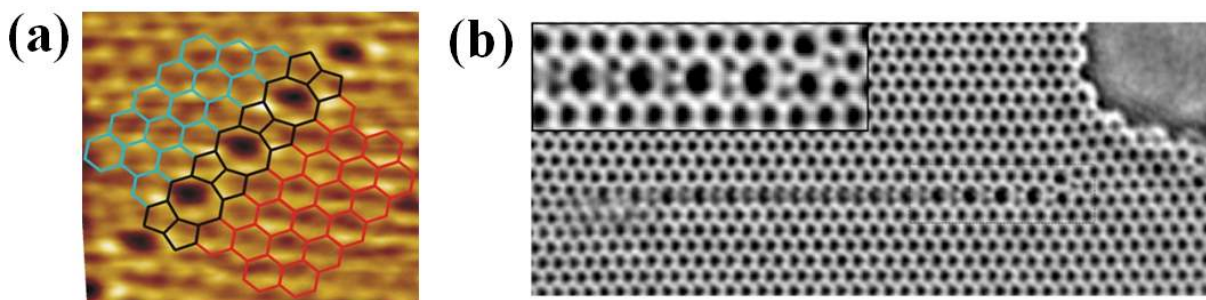


Figura 3.1 Resultados experimentais obtidos para uma linha de defeito contendo pares alternados de anéis pentagonais e um anel octogonal (558-LD) no grafeno usando diferentes métodos. As imagens foram obtidas usando microscopia eletrônica de tunelamento (a) e transmissão (b) [50, 51].

Li *et al.* [52] propuseram uma maneira de formar uma LD estável no grafeno, formada a partir da translação e remoção de certos átomos, resultando na formação de anéis tetragonais de

carbono (4-LD), como pode ser visto na Figura 3.2 (a). Um tipo similar de 4-LD foi observado experimentalmente em monocamadas de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) [53].

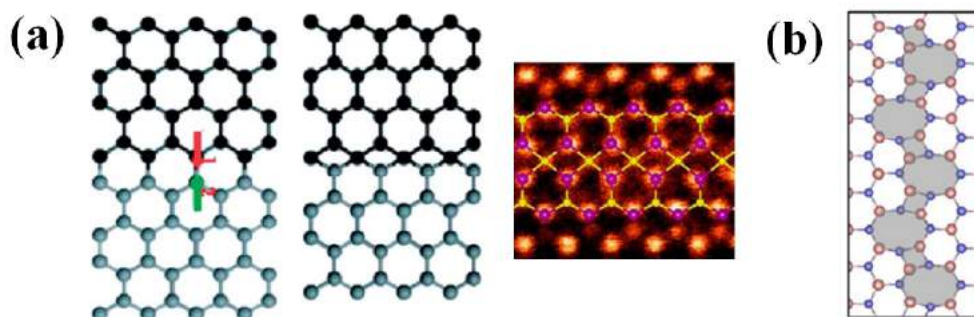


Figura 3.2 (a) Formação de uma linha de defeito a partir de dois domínios de grafeno que se movem até que as linhas 1 e 2 se sobreponham. Removendo um conjunto de átomos de carbono sobrepostos resulta na formação de uma linha de defeitos formada por anéis tetragonais (4-LD) [52] e a comparação com um resultado experimental observado para monocamadas de dissulfeto de molibdênio [53]. (b) Deslocações no BN em diferentes direções formam linhas de defeitos octogonais e tetragonais (48-LD) [54].

Liu *et al.* [54] mostraram que uma LD contendo um anel tetragonal e octogonal (48-LD) pode ser formada a partir de deslocações no nitreto de boro em diferentes direções como mostra a Figura 3.2 (b).

Defeitos pontuais também podem ser introduzidos no grafeno através da criação de vacâncias ou divacâncias. Meyer *et al.* [55] mostraram que uma vacância e uma divacância no grafeno podem produzir defeitos pontuais (DPs), formado por um anel pentagonal e um outro eneágono (59-DP) e dois anéis pentagonais separados por uma anel octogonal (585-DP), respectivamente, como mostra a Figura 3.3.

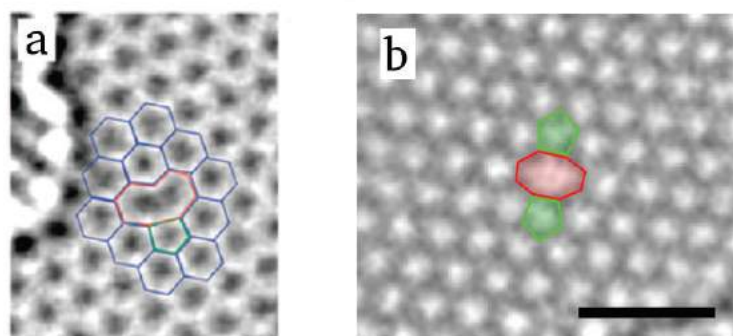


Figura 3.3 (a) Uma única vacância e (b) uma divacância no grafeno como nas imagens experimentais de microscopia eletrônica de transmissão [55].

O objetivo desse capítulo é investigar usando a DFT, como as LDs 558, 4, 585 e 48, além de

uma LD proposta por nós, formada a partir de uma linha de divacância, bem como os DPs 585 em diferentes posições modificam as propriedades eletrônicas do grafeno e das nanofitas zigzag (ZGNRs). Além disso, vamos investigar o custo energético para formação desses defeitos, se eles introduzem magnetismo no grafeno, se alteram as propriedades magnéticas das ZGNRs. Esses resultados fizeram parte de nossa primeira publicação [56].

3.2 Modelos estudados

A Figura 3.4, mostra uma visão superior das sete estruturas investigadas de grafeno e ZGNRs relaxadas e suas respectivas supercélulas. Para cada estrutura de grafeno, com defeito, existe uma ZGNR correspondente.

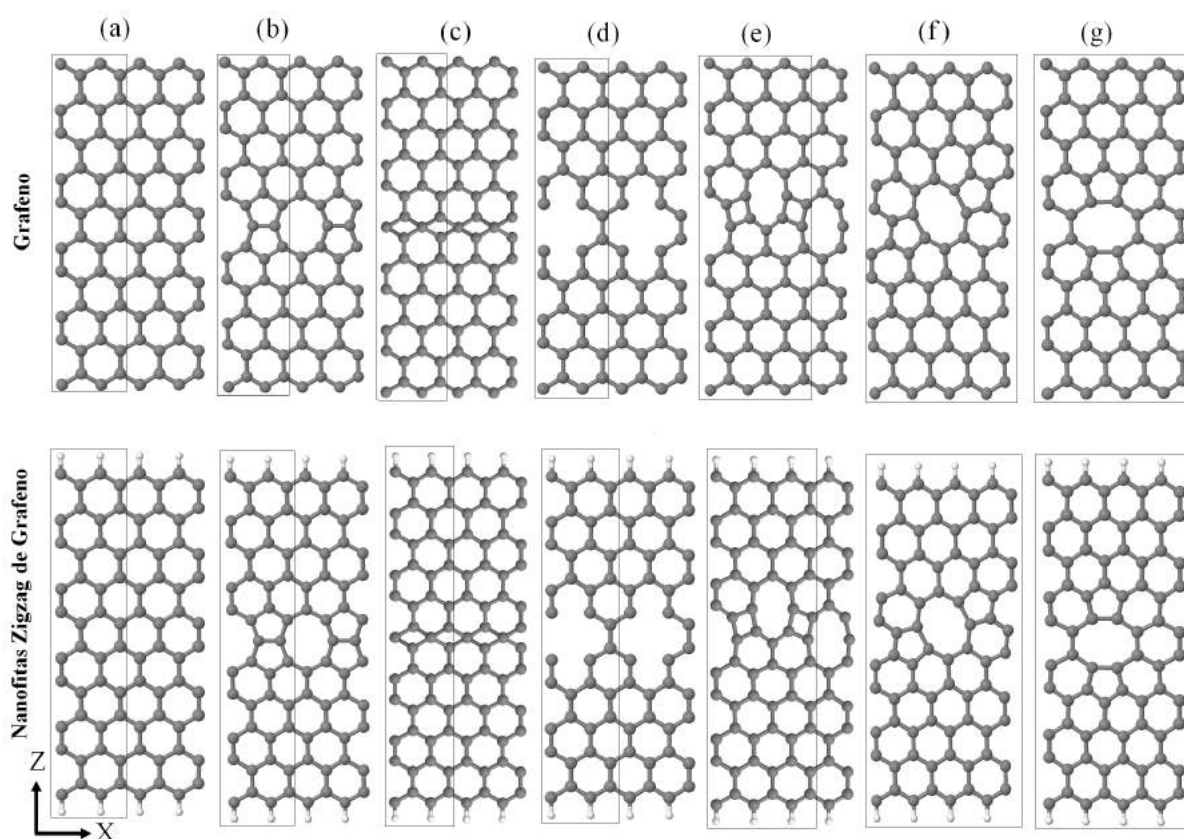


Figura 3.4 Estruturas relaxadas de grafeno e das nanofitas zigzag de grafeno: Sem defeito (a), com linhas de defeitos (b) 558-LD, (c) 4-LD, (d) 14-LD, (e) 48-LD e com defeitos pontuais (f) 585-DP₁ e (g) 585-DP₂. A linha retangular mostra a supercélula utilizada. As esferas cinzas e brancas representam os átomos de carbono e hidrogênio respectivamente.

Na Figura 3.4 (a), temos uma estrutura de grafeno e ZGNR sem defeito. E na Figura 3.4 (b), o grafeno e a ZGNR possuem uma LD formada por pares alternados de anéis pentagonais e um

anel octogonal (558-LD). A Figura 3.4 (c), mostra o grafeno e a ZGNR com uma LD formada por anéis tetragonais distorcidos (4-LD). Essas estruturas podem ser obtidas a partir de duas redes de grafeno que são transladadas uma em relação a outra, seguida da remoção de certos átomos. Após o processo de reconstrução essas LDs são formadas. Na Figura 3.4 (d), vemos o grafeno e a ZGNR com uma LD formada por anéis tetradecagonais (14-LD), onde esse tipo de LD pode ser obtida a partir de uma linha alternada de divacâncias. A Figura 3.4 (e), uma LD composta por um anel tetragonal e um octogonal (48-LD) para o grafeno e a ZGNR é mostrada, onde nesse caso pode ser obtida através de deslocamentos em diferentes direções. As Figuras 3.4 (f) e (g), mostram o grafeno e a ZGNR com DPs compostos por dois anéis pentagonais separados por um anel octogonal (585-DP₁), sem ligações pendentes, em diferentes posições. Esse tipo de DP é formado a partir de uma divacância.

Como pode ser visto na Figura 3.4, as estruturas de grafeno são bem semelhantes as ZGNRs, mas, as ZGNRs possuem bordas (são hidrogenadas ao longo do eixo X, tanto na parte superior quanto na parte inferior), e nelas a direção de crescimento é apenas ao longo do eixo X. No caso das estruturas de grafeno as direções de crescimento são ao longo do eixo X e Z. A supercélula utilizada é retangular, porém, com diferentes números de átomos e tamanhos, devido à termos LDs e DPs diferentes.

3.3 Resultados e discussões

3.3.1 Propriedades estruturais e magnéticas

Para realizarmos o cálculo da estabilidade, usaremos a abordagem termodinâmica de temperatura zero, baseado na determinação do potencial químico como descrita nas referências [57, 58]. Nesta abordagem, a energia de formação por átomo (E_{for}) pode ser escrita como:

$$E_{for} = \frac{E_{tot} - n_C \mu_C - n_H \mu_H}{n_t}, \quad (3.1)$$

onde E_{tot} é a energia total da estrutura obtida a partir do SIESTA quando a estrutura esta relaxada, n_C e n_H são os números de átomos de carbono e de hidrogênio respectivamente, μ_C e μ_H seus respectivos potenciais químicos e $n_t = n_C + n_H$ é o número total de átomos.

O potencial químico para o C é obtido através do cálculo da energia total de uma estrutura de grafeno de referência (E_{tot}^{gra}) que é obtida usando o SIESTA, atribuindo zero a energia de formação dessa estrutura de referência ($E_{for}^{gra} = 0$), obtemos:

$$E_{for}^{gra} = \frac{E_{tot}^{gra} - n_C \mu_C}{n_t} \rightarrow \mu_C = \frac{E_{tot}^{gra}}{n_C} = -154.86 \text{ eV}. \quad (3.2)$$

que é o valor do potencial químico do C que usaremos.

Uma vez que estamos também lidando com sistemas finitos em uma direção, foi utilizado átomos de hidrogênio para saturar as ligações pendentes das bordas. O potencial químico para as ligações $H - C$ (μ_H) é obtido estimando o cálculo da energia total para a mesma estrutura de carbono finita de referência E_{tot}^{gra} agora com hidrogênio nas bordas, usando μ_C e considerando a energia de formação da estrutura de referência como sendo nula, temos:

$$E_{for}^{gra} = \frac{E_{tot}^{gra} - n_C \mu_C - n_H \mu_H}{n_t} \rightarrow \mu_H = \frac{E_{tot}^{gra} - n_C \mu_C}{n_H} = -15.71 \text{ eV} \quad (3.3)$$

usando esses valores para os potenciais químicos e sabendo os n_C e n_H bem como o valor da energia total obtido pelo SIESTA para cada estrutura, a energia de formação pode ser calculada usando a Eq. (3.1).

Com o objetivo de estimar o custo energético e as alterações nas propriedades magnéticas desses sistemas. Realizamos uma análise comparativa da energia de formação por átomo e do momento magnético por célula unitária (μ), para as sete estruturas de grafeno e nanofitas estudadas, como mostra a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Energia de formação por átomo (E_{for}) para as estruturas de grafeno e as ZGNRs investigadas, bem como o momento magnético por célula unitária (μ). Todas as informações relativas as ZGNRs estão em negrito.

Estruturas estudadas	E_{for} (eV)	μ (μ_B)
Grafeno/ 10-ZGNR	0.00/ 0.00	0.00/ 1.00
558-LD/ 558-LD-ZGNR	0.05/ 0.05	0.00/ 0.90
4-LD/ 4-LD-ZGNR	0.18/ 0.17	0.00/ 1.30
14-LD/ 14-LD-ZGNR	0.24/ 0.22	0.00/ 1.60
48-LD/ 48-LD-ZGNR	0.17/ 0.16	0.00/ 2.00
585-PD ₁ / 585-PD₁-ZGNR	0.08/ 0.08	0.00/ 2.00
585-PD ₂ / 585-PD₂-ZGNR	0.14/ 0.14	0.00/ 2.00

Os nossos resultados apresentaram bastante concordância com as observações experimentais para o grafeno. Na Tabela 3.1, notamos que a 558-LD, o 585-DP₁ e o 585-DP₂, os sistemas observados experimentalmente [50, 51, 55], são os defeitos com menores energias de formação em relação ao grafeno sem defeito, que foi a nossa estrutura de referência. Em seguida temos 48-LD e 4-LD com energia de formação bem próxima, a 4-LD teve sua existência predita por Li *et al.* [52] e nossos resultados mostram que a 48-LD no grafeno possui uma energia de formação um pouco menor que a 4-LD.

Vimos também que diferentes processos de reconstruções alteram significativamente a energia de formação do grafeno. Este é o caso da 558-LD ($E_{for} = 0.05 \text{ eV}$) e 14-LD ($E_{for} = 0.24$

eV). Na Figura 3.5, temos dois processos de reconstruções diferentes de uma linha de divacância no grafeno. A remoção de dímeros de carbono (inclinados em relação as cadeias em zigzag) resulta em uma série alternada de anéis pentagonais e um anel octogonal Figura 3.5 (a). Por outro lado, se retirarmos dímeros de carbono orientados perpendicularmente em relação às cadeias em zigzag Figura 3.5 (b), é intuitivamente esperado que, após o relaxamento, a estrutura seria composta por dois anéis pentagonais separados por um anel octogonal. No entanto, o que acontece, é a formação de anéis tetradecagonal (14-LD).

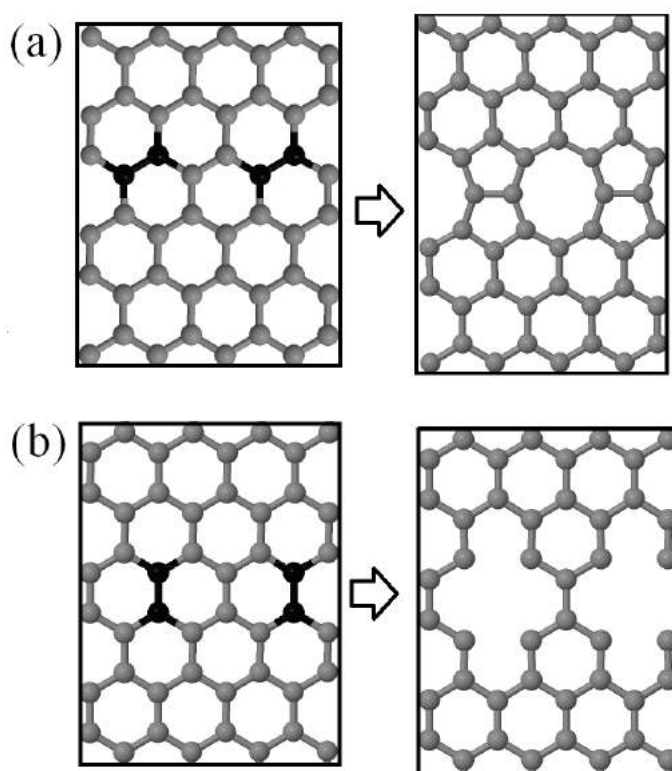


Figura 3.5 Geometrias relaxadas de dois tipos de LDs no grafeno formadas a partir de linhas de divacância em posições diferentes, resultando numa 558-LD (a) e 14-LD (b). As esferas pretas ligadas representam os átomos de carbono que serão removidos.

Se usarmos o modelo de que cada átomo de C com hibridização sp^2 faz três ligações σ e uma π , em uma situação temos que dos quatro átomos de C com ligações pendentes, dois precisam fazer uma ligação σ e dois uma π . Enquanto, na outra situação, todos os átomos de C com ligações pendentes precisam fazer apenas ligações simples. Isso deve dificultar/facilitar o processo de reconstrução.

A Figura 3.6, mostra a geometria relaxada das estruturas de grafeno com defeitos, incluindo o ângulo e o comprimento de ligação. Na Figura 3.6 (a), vemos que a introdução da 558-LD não altera significativamente o comprimento da ligação entre os átomos de carbono em relação ao grafeno sem defeito que possui comprimento e ângulo de ligação respectivamente 1.44 Å

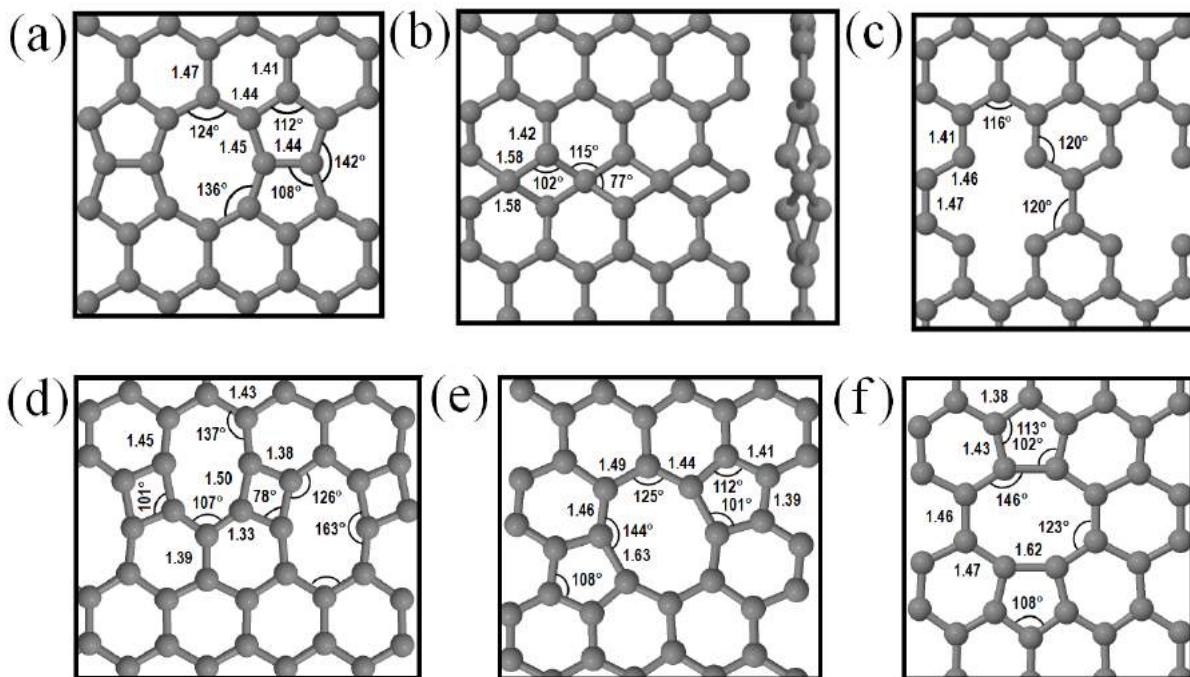


Figura 3.6 Geometrias relaxadas das estruturas de grafeno com as LDs (a) 558-LD, (b) 4-LD, (c) 14-LD, (d) 48-LD e com os defeitos pontuais (e) 585-DP₁ e (f) 585-DP₂ com alguns ângulos e comprimentos de ligações.

e 120°. Por outro lado na Figura 3.6 (b), temos uma visão superior e lateral da 4-LD, onde podemos ver que duas linhas de átomos saem do plano em direções opostas, isso ocorre para que a linha central de átomos de C possam fazer as quatro ligações, ficando com uma hibridização próxima a sp^3 , fazendo com que o ângulo de ligação da linha central de átomos passe de $\sim 60^\circ$ para 77° , após o relaxamento da estrutura. Além disso, podemos verificar que o comprimento da ligação no quadrado de carbono é 1.58 Å. A linha de divacância como mostra a Figura 3.6 (c), aumenta o comprimento da ligação dos átomos de C localizados no centro do defeito e diminui o comprimento e o ângulo de ligação dos átomos mais afastados do centro do defeito. No caso da 48-LD Figura 3.6 (d), o anel tetragonal de C é retangular, o comprimento da ligação em cada lado são 1.38 Å e 1.50 Å. O octógono possui comprimento e ângulos de ligações diferentes da Figura 3.6 (a), com ângulos de ligação maiores na parte central e menores nos extremos. Na Figura 3.6 (e), vemos um defeito pontual criado a partir da divacância os pentágonos apresentam forma e comprimento de ligação bastante semelhante aos da Figura 3.6 (a), com exceção das ligações que formam o octógono que são bem grandes, assim como a parte central do octógono. Por fim, temos a estrutura relaxada de 585-DP₂, Figura 3.6 (f), que é bastante semelhante a Figura 3.6 (e).

Na Tabela 3.1, podemos ver também os resultados da energia de formação para as nanofitas

são muito semelhantes aos observados para o grafeno, como seria esperado, uma vez que, estamos estudando os mesmos tipos de defeito nas ZGNRs. No entanto, uma grande diferença é observada nas propriedades magnéticas. Enquanto, as ZGNRs apresentam grandes momentos magnéticos, o grafeno com defeito, não apresenta momento magnético.

De acordo com o teorema de Lieb [59], o estado fundamental de um sistema de grafeno possui um spin total dado por:

$$S = \frac{1}{2} |N_A - N_B|. \quad (3.4)$$

onde N_A e N_B são os números de orbitais p_z de cada sub-rede, ou seja, podemos concluir que para gerar um momento magnético numa determinada região do grafeno é preciso que haja diferentes números de orbitais p_z em cada sub-rede [60].

Isso acontece porque durante o processo de formação das ZGNRs ocorre a quebra de uma ligação σ e uma π para cada carbono da borda, a hidrogenação com H restaura a ligação σ , restando uma ligação π , daí os elétrons dos orbitais p_z dos carbonos das bordas podem se alinhar magneticamente formando estados de bordas com estados localizados no nível de Fermi. Isso pode ser confirmado a partir da Figura 3.7, onde é mostrado que a densidade de spin está localizada principalmente nas bordas, como já era esperado.

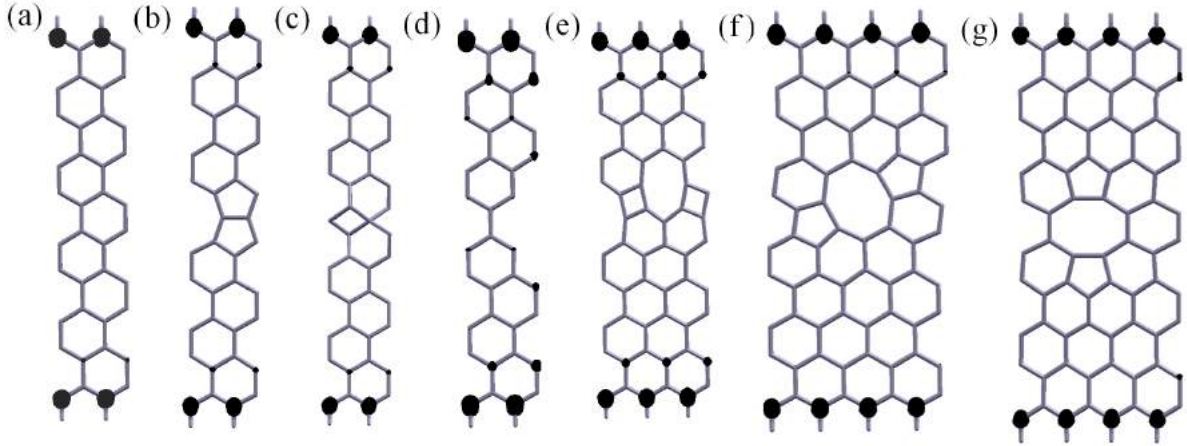


Figura 3.7 Densidade de spin para as ZGNRs: Sem defeito (a), com linhas de defeitos (b) 558-ZGNR, (c) 4-ZGNR, (d) 14-ZGNR, (e) 48-ZGNR e com defeitos pontuais (f) 585-DP₁-ZGNR e (g) 585-DP₂-ZGNR.

O momento magnético é medido por célula unitária e dentre as estruturas com mesmo tamanho, a que apresentou o maior momento magnético foi a 14-LD-ZGNR, que é obtida a partir da divacância, isto ocorre devido às ligações pendentes na LD. A geometria relaxada das ZGNRs com LDs e DPs apresentam aproximadamente os mesmos ângulos e comprimento de ligação que o grafeno com os mesmos defeitos, como já era esperado.

Investigamos também como o momento magnético por supercélula e energia de formação para as ZGNRs sem defeitos variam em função da largura ou do número de cadeias em zigzag (N_z), como pode ser visto na Figura 3.8. A medida que aumentamos a largura das ZGNRs observamos alguns tipos de transições, indicando uma mudança do acoplamento magnético entre bordas opostas das configurações antiferromagnética para a ferrimagnética e ferromagnética. Os resultados para a energia de formação mostram que ela diminui com o aumento da largura para $N_z > 2$.

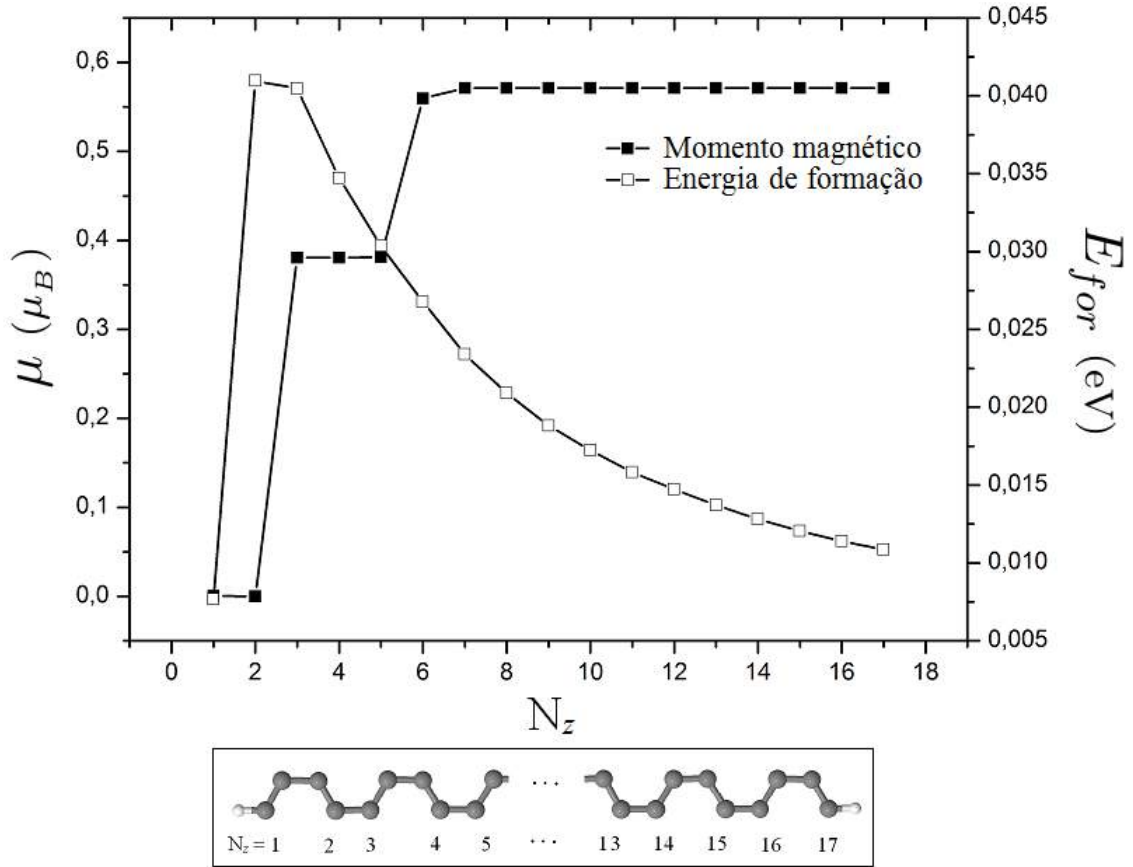


Figura 3.8 Momento magnético e energia de formação para as ZGNRs sem defeito, em função do número de cadeias em zigzag para $N_z = 1 - 17$.

3.3.2 Propriedades eletrônicas

3.3.3 Grafeno

Vamos começar o estudo das propriedades eletrônicas do grafeno, analisando as modificações na sua estrutura eletrônica devido à inclusão dos defeitos mostrados na Figura 3.4. A Figura 3.9, mostra a estrutura de banda desses sistemas. A estrutura de banda do grafeno sem

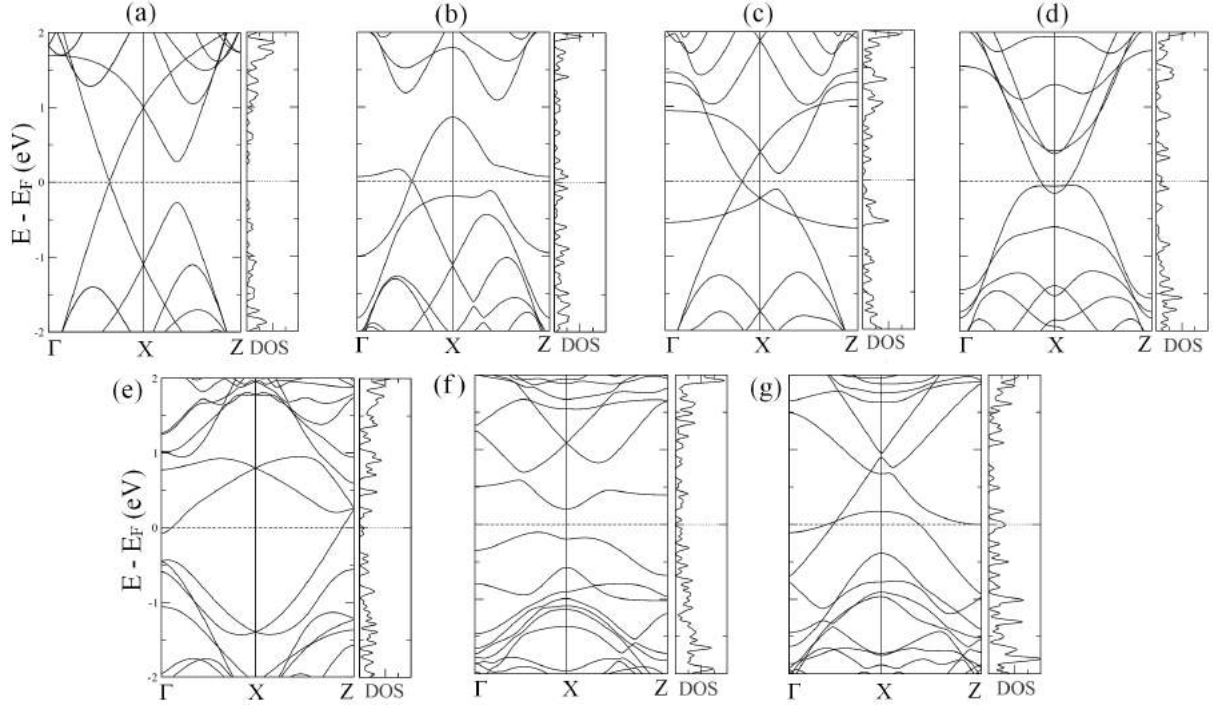


Figura 3.9 Estruturas de banda e densidade de estado (DOS) do grafeno: Sem defeito (a), com linhas de defeitos (b) 558-LD, (c) 4-LD, (d) 14-LD, (e) 48-LD e com defeitos pontuais (f) 585-DP₁ e (g) 585-DP₂.

defeito, Figura 3.9 (a), é caracterizada pelas bandas de condução e valência se tocarem num único ponto, com uma dispersão linear entre a energia e o vetor de onda, conhecido como ponto de Dirac, que resulta numa densidade de estados (DOS) nula na energia de Fermi. Devido ao fato do grafeno não possuir gap (uma vez que as bandas de valência e condução se tocam embora em apenas em um ponto, característica de um metal) e possui uma DOS nula na energia de Fermi (característica de um semiconductor), isso faz com que ele seja caracterizado como um semimetal.

Ao inserirmos um defeito topológico unidimensional no grafeno, contendo dois anéis pentagonais e um octogonal de C com hibridização sp^2 , percebemos que os estados que se dispersavam linearmente próximo ao ponto X na energia de Fermi para o grafeno sem defeito, agora surgem quase planos como mostra a Figura 3.9 (b), isso resulta numa DOS não-nula com picos nessa região, mas, seu caráter semi-metálico é mantido. O cone de Dirac da banda de condução e valência são bastante reduzidos, além disso, observamos a quebra da degenerescência dos estados da banda de valência e uma quebra de estados na banda de condução. Lahiri e colaboradores [50] mostraram que a 558-LD torna o grafeno metálico, com um pico na DOS no nível de Fermi. No nosso caso, dois estados são observados próximos ao nível de Fermi resultando em dois picos nesta região. Em outro trabalho, Chen *et. al* [51] mostraram uma supressão significativa da condutância no ponto de Dirac devido à inclusão dessa linha de defeito no grafeno, que pode estar associada com a quebra de estados na banda de condução e a redução do cone

de Dirac, como pode ser visto Figura 3.9 (b).

A incorporação no grafeno de uma LD, contendo anéis tetragonais de C no meio da folha de grafeno, ou seja, uma linha de átomos de C com hibridização sp^3 , faz com que os átomos dessa linha tenham todos os elétrons de valência saturados, mantendo assim a maior parte da estrutura eletrônica do grafeno, como o ponto de Dirac e o caráter semi-metálico, modificando basicamente a disposição de dois estados que agora surgem planos próximos a energia de Fermi como pode ser visto na Figura 3.9 (c). É possível verificar a partir da DOS, o aparecimento de dois picos nessa região devido à esses estados.

A remoção de dois átomos de C, orientados perpendicularmente em relação às cadeias em zigzag, introduz no grafeno uma LD formada por anéis tetradecagonal (14-LD), com duas linhas de átomos com hibridização sp^2 e ligações σ pendentes. O desequilíbrio entre ligações σ e π introduz bastantes modificações na estrutura de banda do grafeno, que agora tem caráter metálico com o desaparecimento do ponto de Dirac, como mostra a Figura 3.9 (d). Devido ao seu comportamento metálico, um pico na DOS na energia de Fermi é observado. São observados dois tipos pontos de Dirac simétricos, mas agora localizados na banda de valência próximos ao ponto X.

Deslocações no grafeno, em diferentes direções, introduz uma linha de defeito formada por tetrágonos e octógonos de C com hibridização tipo sp^2 . Uma das características desse tipo de defeito é que ele causa modificações estruturais no grafeno e quebra da simetria das sub-redes (embora haja um equilíbrio entre o número de átomos das diferentes sub-redes) causando modificações na estrutura de banda do grafeno. Podemos verificar o desaparecimento do ponto de Dirac, alguns estados cruzando o nível de Fermi próximos aos pontos Γ e Z, que são responsáveis pelo caráter metálico e pelo surgimento de pico na DOS no nível de Fermi (ver Figura 3.9 (e)).

Nas Figuras 3.9 (f) e (g), temos a estrutura de banda do grafeno, com um defeito pontual criado a partir de divacâncias em lugares diferentes, que resultam na formação de dois anéis pentagonais separados por um octogonal. Uma das estruturas apresenta um pequeno gap indireto de cerca de 0.27 eV, a outra tem comportamento metálico. Essa diferença de comportamento, pode ser explicada se usarmos o modelo de que cada átomo de carbono com hibridização sp^2 faz três ligações σ e uma π . Em uma das estruturas, dos quatro átomos que ficam com ligações pendentes devido à divacância, dois precisam fazer uma ligação σ e dois uma π , mas, é possível apenas a formação de ligações σ ficando dois átomos de sub-redes diferentes com ligações pendentes. Na outra situação, os quatro átomos com ligações pendentes precisam fazer apenas ligações σ e estas são formadas. Isso resulta em diferentes comportamentos eletrônicos (semicondutor e metálico), como podem ser visto nas Figuras 3.9 (f) e (g).

3.3.4 Nanofitas de grafeno

Investigamos também as modificações causadas nas propriedades eletrônicas das ZGNRs devido à inclusão das LDs e DPs. A Figura 3.10, mostra as estruturas de bandas das ZGNRs estudadas.

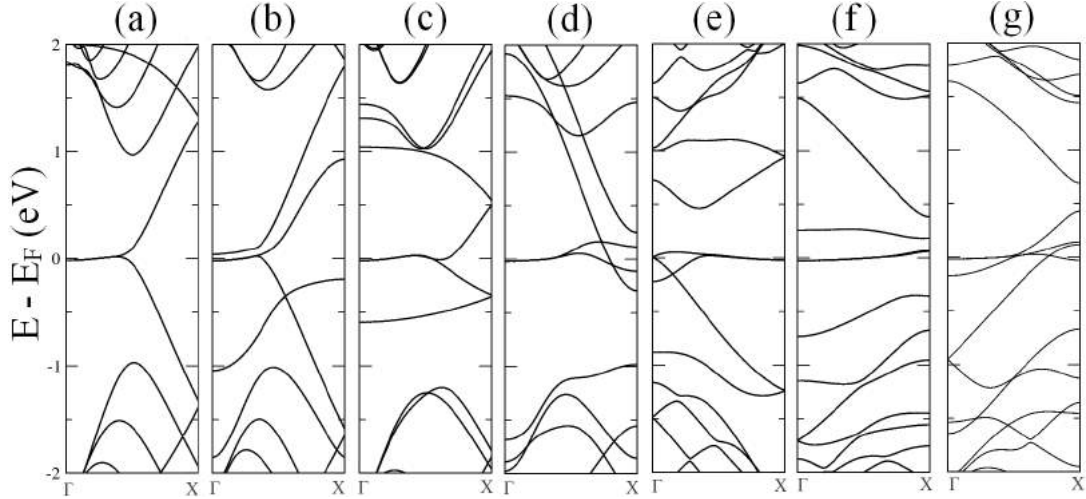


Figura 3.10 Estruturas de banda das nanofitas zigzag de grafeno: Sem defeito (a) 10-ZGNR, com linhas de defeitos (b) 558-LD-ZGNR, (c) 4-LD-ZGNR, (d) 14-LD-ZGNR, (e) 48-LD-ZGNR e com defeitos pontuais (f) 585-DP₁-ZGNR e (g) 585-DP₂-ZGNR.

A estrutura de banda de uma 10-ZGNR sem defeito, Figura 3.10 (a), apresenta uma notável característica que é o mais alto estado ocupado da banda de valência e o mais baixo estado desocupado da banda de condução são degenerados e planos em uma parte do nível de Fermi, na outra parte esses dois estados se dispersam linearmente em direções opostas, os estados planos nessa região surgem devido aos estados de bordas, como resultado disso um pico na DOS é observado como mostra a Figura 3.11 (a). As Figuras 3.10 (b-g) mostram que a inserção de LDs e DPs nas ZGNRs, apresentam algumas características observadas para o grafeno com os mesmos tipos de defeitos, como a presença de estados em torno e cruzando o nível de Fermi, ausência de estados em uma parte da banda de valência ou condução, surgimento de tipos de cones de Dirac próximos ao nível de Fermi, surgimento de um pequeno gap, dentre outras características.

De uma forma geral, observamos que a inclusão desses defeitos nas ZGNRs introduz novos estados no nível de Fermi, que somados com os estados de bordas resultam em grandes picos na DOS nessa região, como mostra a Figura 3.11, esses picos são também proporcionais aos módulos dos momentos magnéticos.

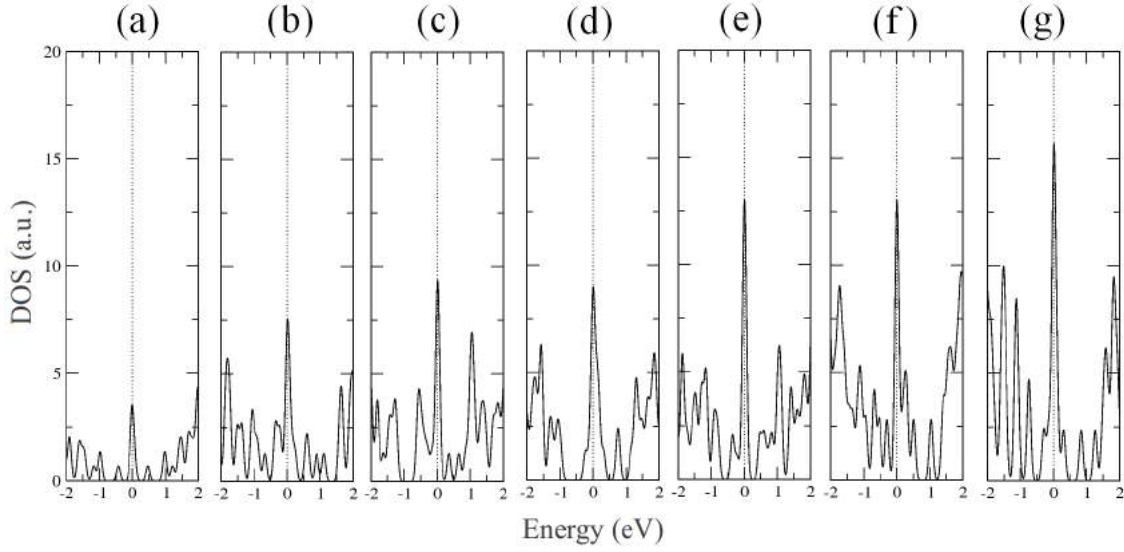


Figura 3.11 Densidade de estados (DOS) para as ZGNRs: Sem defeito (a), com linhas de defeitos (b) 558-LD-ZGNR, (c) 4-LD-ZGNR, (d) 14-LD-ZGNR, (e) 48-LD-ZGNR e com defeitos pontuais (f) 585-DP₁-ZGNR e (g) 585-DP₂-ZGNR.

3.4 Conclusões

A inclusão de LDs e DPs no grafeno pode manter seu caráter semi-metálico ou alterar para metálico ou semiconductor dependendo do tipo de defeito. Dessa maneira o crescimento controlado desses defeitos no grafeno, oferecem novas possibilidades de ajustar suas propriedades eletrônicas, que podem ser importantes para possíveis aplicações na nanoeletrônica.

Os tipos de defeitos estudados no grafeno não criam magnetismo, uma vez que, eles não alteram o número de átomos de carbonos nas diferentes subredes, pois na sua maioria são formados a partir de divacâncias.

Nas ZGNRs, a inclusão de defeitos desempenha um papel importante no controle dos estados no nível de Fermi, que se manifestam por picos pronunciados na DOS. Estes picos são resultado de efeitos de borda combinados com os estados que surgem devido à inclusão dos defeitos. Consequentemente, podem ser importantes para a observação de fenômenos fortemente correlacionados nas ZGNRs.

Para as ZGNRs, sem defeito, verificamos que a largura da nanofita desempenha um papel importante tanto na energia de formação como no acoplamento magnético entre as bordas, indo de antiferromagnético para ferrimagnético e ferromagnético. Tal comportamento pode ter implicações importantes na spintrônica.

Linhas de defeitos em nanoestruturas de nitreto de boro

4.1 Motivação

As nanoestruturas de BN são reconhecidas por possuírem alta condutividade térmica e rigidez mecânica, resistência à oxidação, alta transparência e baixo coeficiente de atrito em altas temperaturas. Do ponto de vista eletrônico e magnético elas são conhecidas por serem semicondutoras não magnéticas com um largo gap que varia entre (4.0 - 6.0 eV) [17, 16, 61, 62, 63, 64]. Essas duas últimas características as inviabilizam de fazerem parte de componentes ativos na nanoeletrônica e spintrônica.

No entanto, a utilização destes materiais como partes funcionais de dispositivos tecnológicos reais depende da capacidade de ajustar as propriedades eletrônicas em nanoescala. Existem várias formas possíveis de alterar as propriedades das nanoestruturas BN, aqui vamos nos concentrar na incorporação de defeitos.

Auwärter *et al.* [65] mostraram que o crescimento de BN sobre Ni(111) resulta em ilhas triangulares com orientações cristalográficas diferentes (sítios de absorções diferentes) e nas fronteiras de dois domínios são observados linhas de defeitos, como pode ser visto na Figura 4.1.

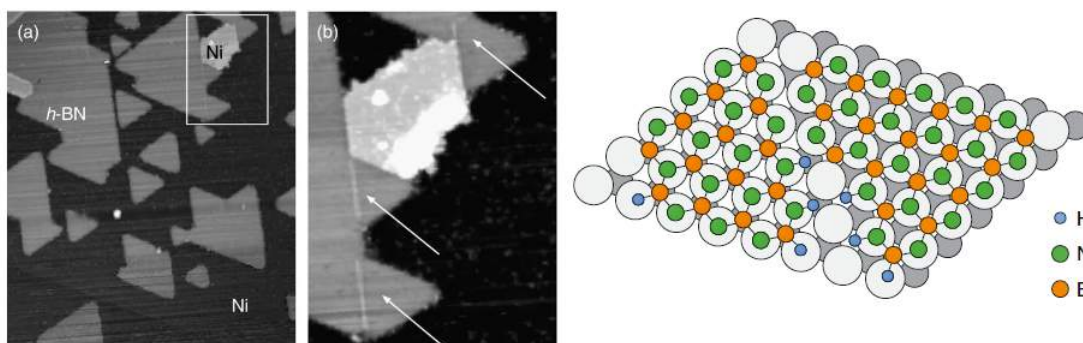


Figura 4.1 (a) Resultado experimental da formação de uma linha de defeito entre dois domínios de BN, (b) Ampliação da região retangular apresentada em (a), e (c) Modelo construído para essa linha de defeito [65].

Em um trabalho bem recente, Tay *et al.* [66] relataram o crescimento de filmes atomicamente finos de BN, compostos de domínios de BN sobre cobre. Os filmes consistem de monocamadas e domínios com várias formas e tamanho. Imagens de microscopia eletrônica de varredura revelam que esses domínios estão alinhados por distâncias de mais de um centímetro. Linhas de defeito são geradas ao longo das fronteiras entre esses domínios devido às duas polaridades diferentes (BN e NB) e as bordas com a mesma terminação. A Figura 4.2, mostra as estruturas de BN com diversas formas e linhas de defeitos entre os diferentes domínios.

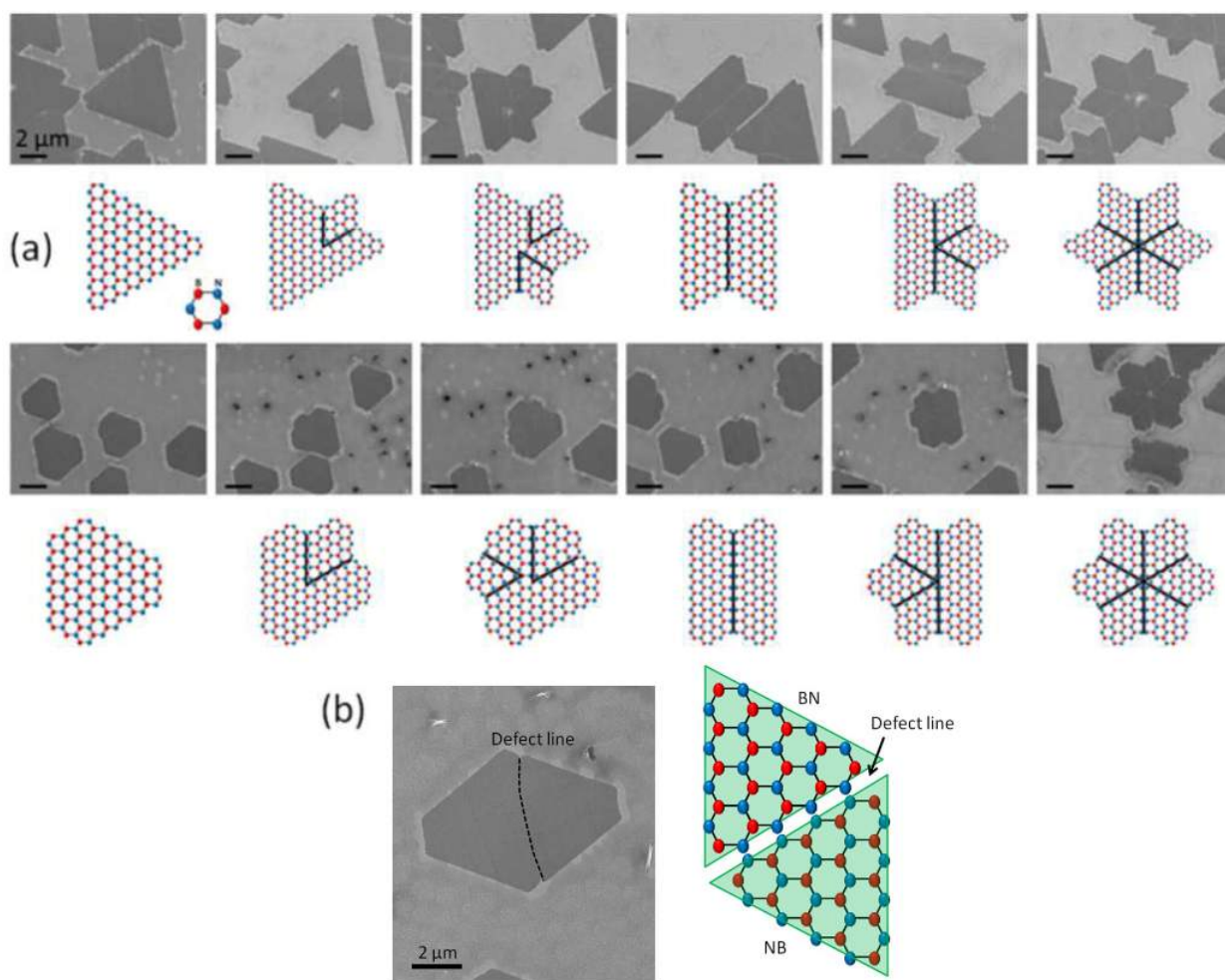


Figura 4.2 (a) Estruturas complexas com múltiplas faces formadas pela combinação de diferentes domínios BN com linhas de defeitos entre eles. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) são combinadas com uma ilustração esquemática das várias estruturas complexas. As linhas de defeito são representadas pelas linhas em preto. (b) Imagem MEV de uma linha de defeito entre dois domínios BN na forma de losango e um diagrama esquemático da configuração atômica de dois domínios triangulares espelhados [66].

Motivados pelos resultados experimentais, usamos cálculos de primeiros princípios para realizarmos um estudo sistemático com o objetivo de entender os diferentes processos de recons-

trução das linhas de defeitos entre os domínios nas monocamadas de nitreto de boro (BNMLs) e nas nanofitas zigzag de nitreto de boro (ZBNNRs). Bem como entender quais são alterações nas propriedades eletrônicas e magnéticas devido à inclusão desses defeitos nessas estruturas, esse estudo fez parte do nosso segundo trabalho [67].

4.2 Modelos estudados

A Figura 4.3, mostra as estruturas estudadas. Na Figura 4.3 (a), apresentamos um modelo esquemático para uma BNML, onde temos dois domínios de BN com diferentes orientações e, entre esses domínios, podemos introduzir átomos B, N e C criando BNMLs (na parte superior) e ZBNNRs (na parte inferior) com diferentes átomos e consequentemente diferentes linhas de defeito formadas por anéis tetragonais (4-LD). Os átomos inseridos nas linhas de defeitos, aparecem como subscritos em BNMLs e ZBNNRs. Na Figura 4.3 (b), temos as estruturas de

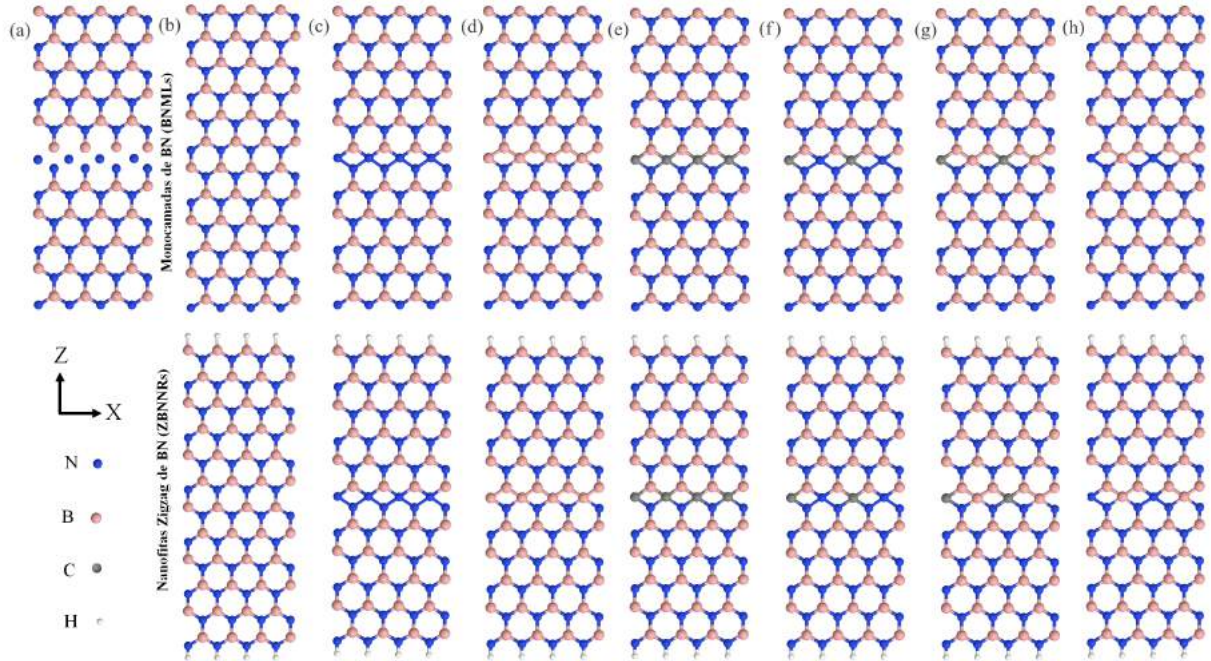


Figura 4.3 Esquema ilustrativo para as monocamadas de nitreto de boro (BNMLs) e as nanofitas zigzag de nitreto de boro (ZBNNRs) antes das estruturas serem relaxadas. (a) Modelo de uma estrutura com uma 4-LD. (b) BNML e ZBNNR sem defeito e, apresentando um 4-LD composto por átomos de: (c) Nitrogênio (BNML_N e ZBNNR_N), (d) boro (BNML_B e ZBNNR_B), (e) carbono (BNML_C e ZBNNR_C), (f) carbono-nitrogênio (BNML_{CN} e ZBNNR_{CN}), (g) carbono-boro (BNML_{CB} e ZBNNR_{CB}) e (h) nitrogênio-boro (BNML_{NB} e ZBNNR_{NB}). Os átomos de hidrogênio, boro, carbono e nitrogênio são representados pelas esferas branca, rosa, cinza e azul, respectivamente.

uma BNML e uma ZBNNR sem defeito. Já na Figura 4.3 (c), podemos observar uma 4-LD

formada pela inclusão de uma linha de átomos de N (BNML_N e ZBNNR_N). Nas Figuras 4.3 (d) e (e) mostramos uma 4-LD formado pela inserção de átomos B e C (BNML_B e ZBNNR_B) e (BNML_C e ZBNNR_C), respectivamente. Nas Figuras 4.3 (f) e (g) mostramos uma 4-LD formado pela inclusão de átomos de C e N (BNML_CN e ZBNNR_CN) e átomos C e B (BNML_CB e ZBNNR_CB), respectivamente. Finalmente, a Figura 4.3 (h), mostra uma 4-LD formado pela inclusão de átomos de N e B (BNML_NB e ZBNNR_NB).

4.3 Resultados e discussões

4.3.1 Propriedades estruturais e magnéticas

O cálculo da estabilidade energética das várias BNMLs e ZBNNRs foi realizado utilizando uma abordagem de temperatura zero baseada na determinação prévia de potenciais químicos convenientes, como descrito em [19, 68, 69]. Nessa abordagem, a energia de formação por átomo (E_for) pode ser escrita como:

$$E_\text{for} = (E_\text{tot} - n_\text{C}\mu_\text{C} - n_\text{B}\mu_\text{B} - n_\text{N}\mu_\text{N} - n_\text{HN}\mu_\text{HN} - n_\text{HB}\mu_\text{HB})/n_\text{t}. \quad (4.1)$$

onde E_tot é a energia total calculada pelo SIESTA, n_C , n_B , n_N , n_HB , e n_HN são os números de átomos de C, B, N e H-B, H-N o número de ligações entre H-B e H-N, e seus respectivos potenciais químicos, μ_C , μ_B , μ_N , μ_HB e μ_HN .

Inicialmente vamos analisar os diferentes processos de reconstrução das estruturas estudadas, após o processo de otimização, a Figura 4.4, mostra as BNMLs e ZBNNRs relaxadas. Na Figura 4.4 (a), temos uma BNML e uma ZBNNR sem defeito. Na Figura 4.4 (b), podemos observar que a introdução de uma linha de átomos de N formando uma 4-LD (BNML_N e ZBNNR_N), planar e com uma linha de átomos de N com quatro coordenadas, não é energeticamente estável. A razão disso deve estar associada ao excesso de elétrons do átomo de N e a forte repulsão coulombiana na pequena região da 4-LD. Como resultado disso, temos a formação das diferentes LDs mostrados na Figura 4.4 (a), caracterizadas pela presença de dois anéis pentagonais e um anel octogonal (558-LD). Neste arranjo, todos os átomos de N possuem três coordenados e este tipo de defeito apresenta uma pequena energia de formação como pode ser visto em Tabela 4.1.

Se for introduzida uma linha de átomos B (BNML_B e ZBNNR_B , Figura 4.4 (c)), temos uma situação oposta a observada, quando inserimos N na 4-LD, ou seja, temos poucos elétrons na região do defeito, devido ao excesso de átomos B. Como resultado disso, temos poucas mudanças e o padrão zigzag para os átomos de B mostrado na Figura 4.4 (c), com a formação de anéis tetragonais distorcidos. Esta distorção está associada com os valores dos comprimentos

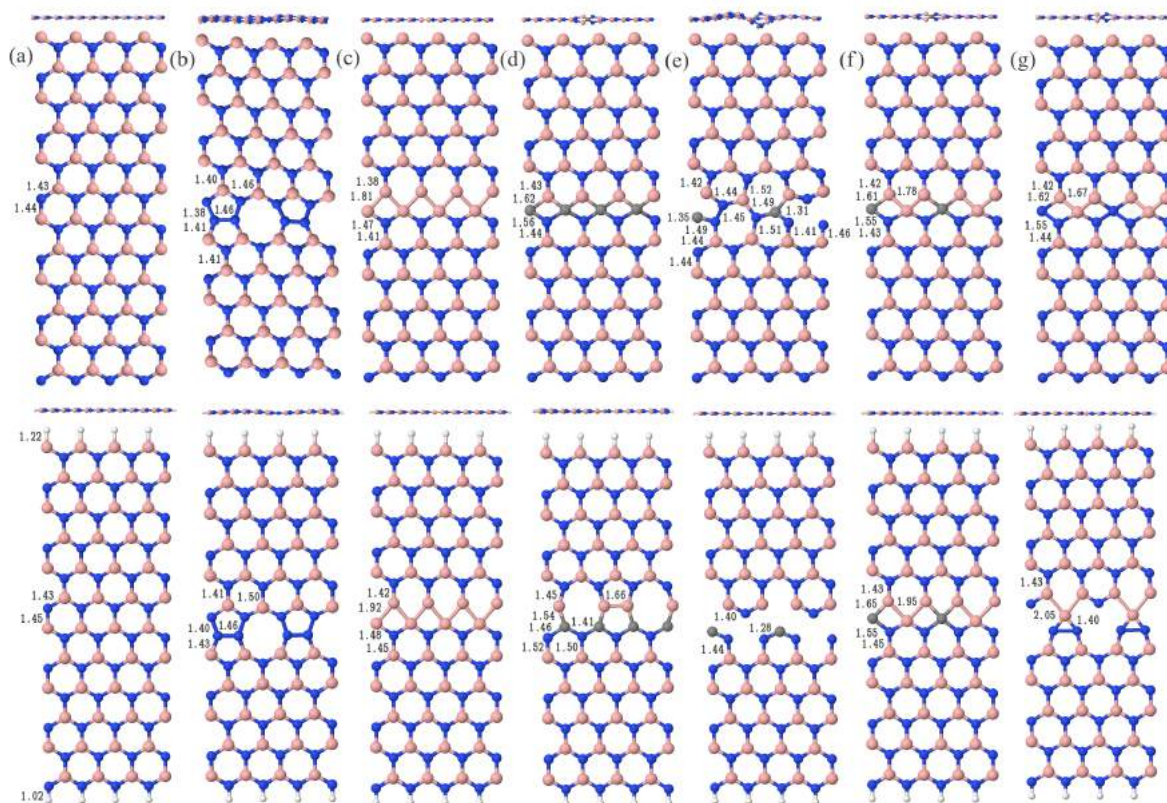


Figura 4.4 Visão superior e lateral das estruturas após o processo de otimização: (a) BNML (acima) e ZBNNR (abaixo) sem defeito e com uma linha de defeito formada por anéis tetragonais (4-LD) (b) BNML_N e ZBNNR_N , (c) BNML_B e ZBNNR_B , (d) BNML_C e ZBNNR_C , (e) BNML_{NC} e ZBNNR_{NC} , (f) BNML_{BC} e ZBNNR_{BC} , e (g) BNML_{BN} e ZBNNR_{BN} . Alguns comprimentos de ligação (em Å) são mostrados.

das ligações B-N e B-B, que são ~ 1.44 Å e ~ 1.81 Å. O átomo de B pode ter até oito elétrons de valência, um par em cada um dos quatro orbitais, mas, no átomo B com hibridização sp^2 , um desses orbitais está completamente vazio e os outros três estão semi preenchidos, com um elétron em cada. Braunschweig *et al.* [70] preencheram os quatro orbitais ligando cada átomo de B a uma molécula que doou dois elétrons de maneira que cada átomo de B poderia preencher completamente seus orbitais. No nosso caso, o átomo B com quatro coordenadas deve receber um par de elétrons do N (lone par), ficando um elétron livre e é ele que deve ser o responsável pela existência do momento magnético como pode ser visto na Tabela 4.1.

Na Figura 4.4 (d), pode-se ver que a introdução de uma linha de átomos de C resulta em diferentes processos de reconstrução devido a termos uma LD rica em elétrons e pela facilidade/dificuldade que os átomos encontram de se moverem para fora ou no plano. Por exemplo, para a BNML_C é formada uma 4-LD com os átomos de C apresentando hibridação tipo sp^3 , com todos os elétrons de valência saturados e alguns átomos movendo-se para fora do plano

Tabela 4.1 Energia de formação (E_{for}), momento magnético por supercélula (μ), gap (eV), o comprimento inicial (L_i) e o final (L_f) das estruturas estudadas.

Tipo de defeito	E_{for} (eV)	μ (μ_B)	Gap (eV)	L_i (Å)	L_f (Å)
BNML/ ZBNNR	0.00/ 0.00	0.00/ 0.00	4.64/ 4.18	24.51/ 24.79	24.51/ 24.79
BNML _N / ZBNNR_N	0.11/ 0.07	0.00/ 0.00	2.82/ 2.60	23.15/ 23.22	23.17/ 24.85
BNML _B / ZBNNR_B	0.20/ 0.15	1.33/ 0.65	0.00/ 0.00	23.15/ 23.22	23.19/ 24.09
BNML _C / ZBNNR_C	0.20/ 0.11	0.00/ 1.34	2.40/ 0.00	23.15/ 23.22	23.16/ 24.10
BNML _{CN} / ZBNNR_{CN}	0.16/ 0.19	0.00/ 2.00	1.29/ 0.00	23.15/ 23.22	23.15/ 24.38
BNML _{CB} / ZBNNR_{CB}	0.20/ 0.20	2.00/ 0.00	0.00/ 0.20	23.15/ 23.22	23.17/ 23.98
BNML _{NB} / ZBNNR_{NB}	0.26/ 0.22	0.00/ 0.00	1.98/ 1.70	23.15/ 23.22	23.16/ 24.49

em torno da LD. Por outro lado, para a ZBNNR_C é formada uma 558-LD, com os átomos C apresentando uma hibridação sp^2 e os elétrons dos orbitais p_z livres resultando em um momento magnético como pode ser visto em Tabela 4.1.

Um resultado análogo é observado quando inserimos uma LD composta por pares alternados de átomos de C e N (Figura 4.4 (e)). O processo de reconstrução para uma BNML_{CN} é uma LD composta por anéis pentagonais, tridecagonais e heptagonais (5-13-7-LD), com os átomos se movendo para fora do plano e na LD. Por outro lado, para a ZBNNR_{CN} temos uma nanofita separada em duas partes, mas, permanecendo no plano, com uma LD que chamamos de W-LD. Com a inserção de uma LD formada por pares de átomos de C e B criamos uma LD com poucos elétrons e portanto, temos poucas mudanças nas 4-LDs para a BNML_{CB} (não plana, Figura 4.4 (f) e para a ZBNNR_{CB} (plana)).

Finalmente, observamos na Figura 4.4 (g), que ocorrem diferentes processos de reconstruções para uma BNML_{NB} e uma ZBNNR_{NB}. Elas são caracterizadas por possuírem os maiores números de ligações homoelementais (B-B e N-N), como resultado disso essas estruturas apresentam as maiores energias de formação (ver Tabela 4.1). As LDs geradas são as mostradas na Figura 4.4 (g), com a BNML_{NB} apresentando uma 4-LD não planar e a ZBNNR_{NB} uma LD plana composta por anéis triangulares, pentagonais e decagonais (3-5-10-LD).

Como tendência geral, para os sistemas estudados, foi observado que a BNML e a ZBNNR mais estável (com menor energia de formação) foi a contendo uma LD composta por átomos de N (BNML_N e ZBNNR_N), juntamente com a nanofita contendo uma LD formada por átomos de C (ZBNNR_C). Estas estruturas são caracterizadas por apresentarem uma LD formada pela presença de anéis pentagonais e octogonais (558-LD).

Por outro lado, os sistemas com as maiores energias de formação foram aquelas que apresentam uma LD composta por átomos de B e N (BNML_{BN} e ZBNNR_{BN}). Este é um resultado esperado, uma vez que, essas estruturas apresentam ligações homoelementais.

Além disso, observamos que as ZBNNRs são, em geral, mais estáveis do que as BNMLs e que o processo de reconstrução das LDs depende se o sistema é 1D ou 2D, com os átomos tendo mais facilidade para mover-se no plano nos sistemas 1D e com mais facilidade para sair do plano nos sistemas 2D. Este fato pode ser facilmente explicado pela geometria das estruturas: Nas monocamadas (2D) falta espaço para os átomos se reorganizarem, por isso eles têm que se mover para fora do plano; Nas nanofitas, por outro lado, têm bastante espaço para eles se rearranjarem, por isso apresentam valores de energia de formação menores e mantendo-se planas e apresentando maior variação no comprimento após o processo de relaxação, como pode ser visto na Tabela 4.1.

Investigamos também as propriedades magnéticas das BNMLs e ZBNNRs. Para as monocamadas e nanofitas de BN, sem defeito, não foi observado nenhum momento magnético ($\mu = 0.0 \mu_B$). O mesmo foi observado para as $BNML_N$ e $ZBNNR_N$, que também apresentam hibridação sp^2 .

Por outro lado, as $BNML_B$ e $ZBNNR_B$, que apresentam uma linha de átomos de B com hibridização tipo sp^3 , onde os átomos de B possuem um elétron extra que recebeu do N (lone pair), apresentam $\mu = 1.33$ e $0.65 \mu_B$, respectivamente. Os sistemas dopados com átomos de C, a $BNML_C$, não apresenta nenhum momento magnético, uma vez que, os átomos de C nessa configuração fazem quatro ligações, enquanto que a $ZBNNR_C$ apresentou um $\mu = 1.34 \mu_B$, que está associado aos orbitais p_z dos átomos de C.

A $BNML_{CN}$ não apresenta qualquer magnetização, mesmo apresentando quatro átomos com ligações pendentes. Por outro lado, a $ZBNNR_{CN}$, a qual é dividida em duas partes, apresenta ligações pendentes na LD e um momento magnético igual a $2.00 \mu_B$. Por outro lado, para os sistemas dopados com C e B ($BNML_{CB}$ e $ZBNNR_{CB}$), observa-se um $\mu = 2.00 \mu_B$, para a monocamada, $\mu = 0.00 \mu_B$, para a nanofita. Por fim, pode-se ver que as estruturas $BNML_{BN}$ e $ZBNNR_{BN}$ apresentam um mesmo número de átomos B e N e, não apresenta momento magnético. A partir desses resultados, podemos constatar que como tendência geral há uma relação direta entre a existência do momento magnético e a ausência de gap de energia.

4.3.2 Propriedades eletrônicas

Aqui apresentamos os resultados do nosso estudo sobre as propriedades eletrônicas das BNMLs e ZBNNRs devido à inclusão das LDs. Na Figura 4.5, temos as estruturas de banda e as densidades de estados (DOS) para estes sistemas.

A estrutura eletrônica de uma BNML tem sido estudada experimental e teoricamente. As estimativas teóricas do gap para uma BNML variam de 3.6 a 6.6 eV, dependendo do método de simulação utilizado e, tanto um gap direto quanto um indireto foram relatados [26, 71, 72]. No nosso caso, uma BNML e uma ZBNNR são semicondutores antiferromagnéticos (AFM) com

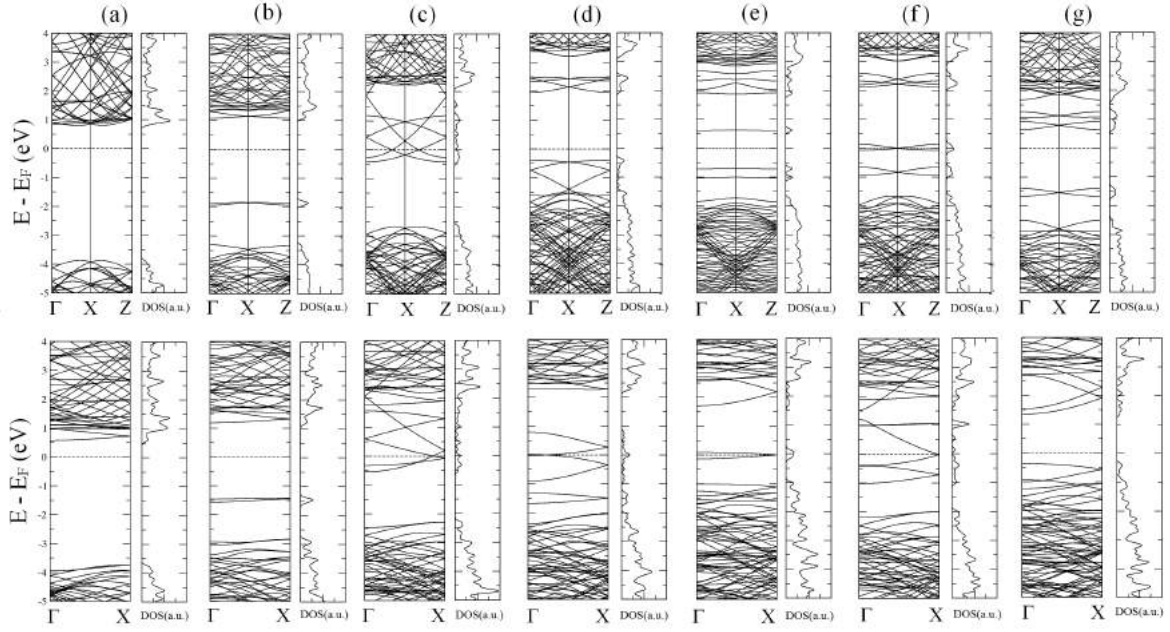


Figura 4.5 Estruturas de banda e densidade de estado (DOS) para: (a) BNML e ZBNNR, (b) BNML_N e ZBNNR_N, (c) BNML_B e ZBNNR_B, (d) BNML_C e ZBNNR_C, (e) BNML_{NC} e ZBNNR_{NC}, (f) BNML_{BC} e ZBNNR_{BC}, e (g) BNML_{BN} e ZBNNR_{BN}.

um largo gap de 4.6 e 4.1 eV, respectivamente (ver Figura 4.5 (a) e Tabela 4.1).

Para os sistemas (BNML_N e ZBNNR_N), contendo incorporado uma 585-LD, vemos que ela introduz estados de impurezas ocupados dentro do gap, fazendo com que haja uma redução do gap para 2.8 e 2.6 eV como mostra a Figura 4.5 (b). Este efeito está associado à inclusão de elétrons nos sistemas.

Na Figura 4.5 (c), vemos que para uma BNML_B e a ZBNNR_B, contendo uma 4-LD, são introduzidos estados de impurezas ocupados e desocupados. Esses estados têm uma dispersão linear em torno do nível de Fermi, que resulta na formação de cones do tipo Dirac, duplos e simples para a BNML_B e a ZBNNR_B, apresentando um momento magnético não nulo em ambos os casos e comportamento semimetálico e metálico, respectivamente. Tais estados estão associados à hibridação tipo sp^3 do átomo B.

A BNML_C com os átomos de C na 4-LD e apresentando uma hibridação tipo sp^3 , ou seja, tendo todos os elétrons de valência saturados, não apresenta drásticas mudanças na sua estrutura eletrônica, quando comparada com uma BNML sem defeito, permanecendo semiconductor AFM com gap igual a 2.4 eV, como pode ser visto na Figura 4.5 (d). Esta redução do gap pode ser atribuída aos estados de impureza da LD.

A ZBNNR_C com uma 585-LD, possui comportamento metálico FM, com quatro estados simétricos e degenerados no nível de Fermi. Estes estados ocupados/desocupados são devidos à linha de átomos B e C na LD e o momento magnético está associado com o orbital p_z do C. Um

resultado similar é observado para os sistemas BNML_{CN} (semicondutor AFM com gap igual a 1.29 eV) e ZBNNR_{C} (metal FM), onde os estados ocupados/desocupados no nível de Fermi são devidos às ligações pendentes dos átomos de C e N (veja a Figura 4.5 (e)).

Na Figura 4.3 (f), podemos ver que os átomos B e C com hibridização sp^3 , introduz estados pouco dispersos em torno do nível de Fermi para a BNML_{CB} (metal FM) e ZBNNR_{CB} (semicondutor AFM com gap de 0.20 eV). Finalmente, a Figura 4.5 (g), mostra que a hibridização tipo sp^3 , dos átomos de B e N introduzem estados ocupados/desocupados em torno do nível de Fermi para BNML_{BN} (Semicondutor AFM com um gap de 1.98 eV). Um resultado similar é observado para a ZBNNR_{BN} (semicondutor AFM com um intervalo de 1.70 eV) com os átomos de B na 3-5-10-LD apresentando hibridização tipo sp^3 , e com os átomos de N com ligações pendentes.

4.3.3 Conclusões

Diferentes processos de reconstrução são observados para as BNMLs e as ZBNNRs, dependendo da natureza dos átomos na LD e do tipo de estrutura. Os processos de reconstrução dependem da natureza da LD, ou seja, se ela é rica em elétrons (ou pobre) e da facilidade (ou dificuldade) para os átomos se moverem para fora (ou dentro) de plano.

Foram observados novos tipos de LDs estáveis (W-, 5-13-7-7-, 3-5-10-LD) nas LDs de BNMLs e ZBNNRs. A LD com menor energia de formação é a 558-LD.

Observamos que a dimensionalidade dos sistemas, ou seja, se são 1D ou 2D, influencia no processo de reconstrução das LDs: para as BNMLs é mais fácil os átomos se moverem para fora do plano, enquanto para as ZBNNRs é mais fácil os átomos se moverem no plano.

A existência do momento magnético está diretamente relacionada com a ausência de um gap, a presença de átomos de C com hibridização sp^2 ou de B com sp^3 .

Dependendo do tipo de defeito, as BNMLs e as ZBNNRs com LDs mantêm o seu caráter semicondutor, se tornam metálico ou semi-metálico.

A inclusão de diferentes defeitos nas BNMLs e ZBNNRs introduzem estados de impurezas ocupados ou desocupados, levando a mudanças profundas nas estruturas eletrônicas. Desta forma, o crescimento controlado dessas estruturas sugere uma nova forma de ajustar as propriedades eletrônicas nas nanoestruturas BN, que são extremamente importantes para promover possíveis aplicações em uma ampla variedade de dispositivos nanoeletrônicos.

Monocamadas e nanofitas híbridas de grafeno-BC₂N com linhas de defeitos estendidas

5.1 Motivação

Como vimos o grafeno é um semimetal de gap zero e o BN um semiconductor de largo gap. A estrutura de rede do grafeno é formada por átomos de C nas duas sub-redes (A e B), enquanto no BN cada sub-rede contém um átomo de B e um de N. As duas estruturas possuem configuração em “favo de mel” sendo portanto, estruturalmente semelhantes, embora possuam propriedades eletrônicas bastante diferentes.

Híbridos de C e BN têm atraído o interesse científico tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, devido à possibilidade de se obter nanomateriais com propriedades intermediárias entre os sistemas de grafeno e BN. A Figura 5.1, mostra híbridos de grafeno e BN. O BN é

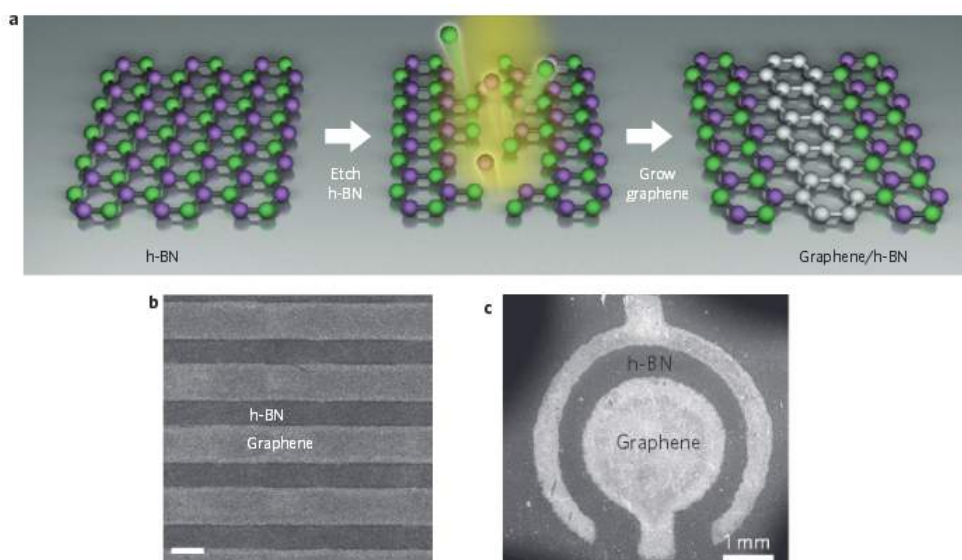


Figura 5.1 (a) Ilustração do processo de fabricação de heteroestruturas planas de grafeno/h-BN, as etapas são: A preparação de filmes de h-BN utilizando o método CVD; São feitas gravuras no h-BN por íons argônio para dar padrões pré-projetados; Por fim o crescimento CVD subsequente do grafeno nas regiões gravadas. (b) e (c) Imagens usando microscopia eletrônica de varredura mostrando listras de grafeno/h-BN e um anel de h-BN rodeado por grafeno [73].

crescido utilizando o método CVD, são feitas gravuras no BN para dar padrões pré-projetados e por fim, o crescimento CVD subsequente do grafeno nas regiões gravadas.

Além dos híbridos grafeno-BN, existe uma série de novos materiais chamados materiais $B_xC_yN_z$. A vantagem prática de utilizar esses materiais $B_xC_yN_z$ se deve à facilidade de controlar suas propriedades eletrônicas, que dependem da sua composição e do arranjo dos átomos [10]. A Figura 5.2, resume alguns dos possíveis materiais $B_xC_yN_z$, onde x , y e z representam diferentes estequiometrias para os átomos de B, C e N como: BCN, BC_2N , BC_4N entre outros.

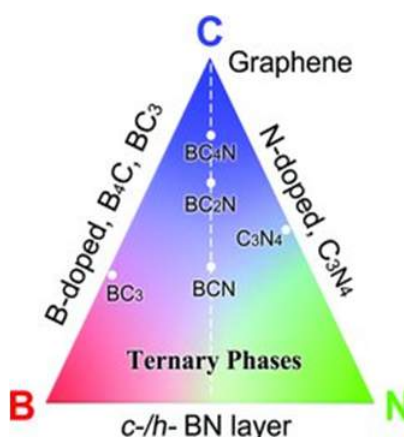


Figura 5.2 Os vários materiais possíveis de serem obtidos a partir de diferentes combinações entre B, N e C.

Já a Figura 5.3, mostra imagens experimentais de híbridos grafeno/h- $B_xC_yN_z$.

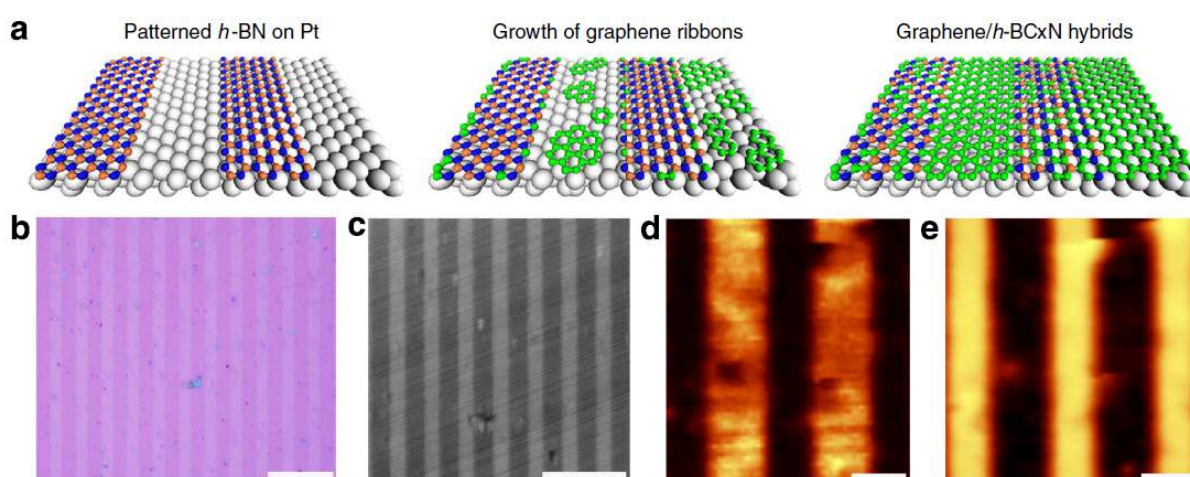


Figura 5.3 Heteroestruturas de grafeno/h- $B_xC_yN_z$. (a) Esquema do crescimento de heteroestruturas de grafeno/h- $B_xC_yN_z$, (b-c) Imagens ópticas e (d-e) Usando espectroscopia Raman [18].

Vários compostos $B_xC_yN_z$ foram sintetizados e vem sendo motivo de estudo. Um dos com-

postos $BxCyNz$ que apresentou maior estabilidade foi o BC_2N , o qual vem sendo sintetizado usando diferentes técnicas experimentais [18, 74, 75]. Existem dezesseis, arranjos possíveis para o BC_2N , do ponto de vista da estabilidade. Azevedo [19] calculou as propriedades energéticas e eletrônicas desses dezesseis possíveis arranjos do BC_2N , e mostrou que as estruturas mais estáveis apresentam um gap variando de 0 a 1.62 eV. Além disso, foi demonstrado que as estruturas mais estáveis são obtidas aumentando o número de ligações C-C e B-N e que as estruturas menos estáveis resultam do número crescente de ligações N-N e B-B. A Figura 5.4, mostra imagens experimentais de filmes finos de BC_2N . Os resultados das análises estequiométrica mostram que a proporção de átomos de C é duas vezes mais que a de B e N.

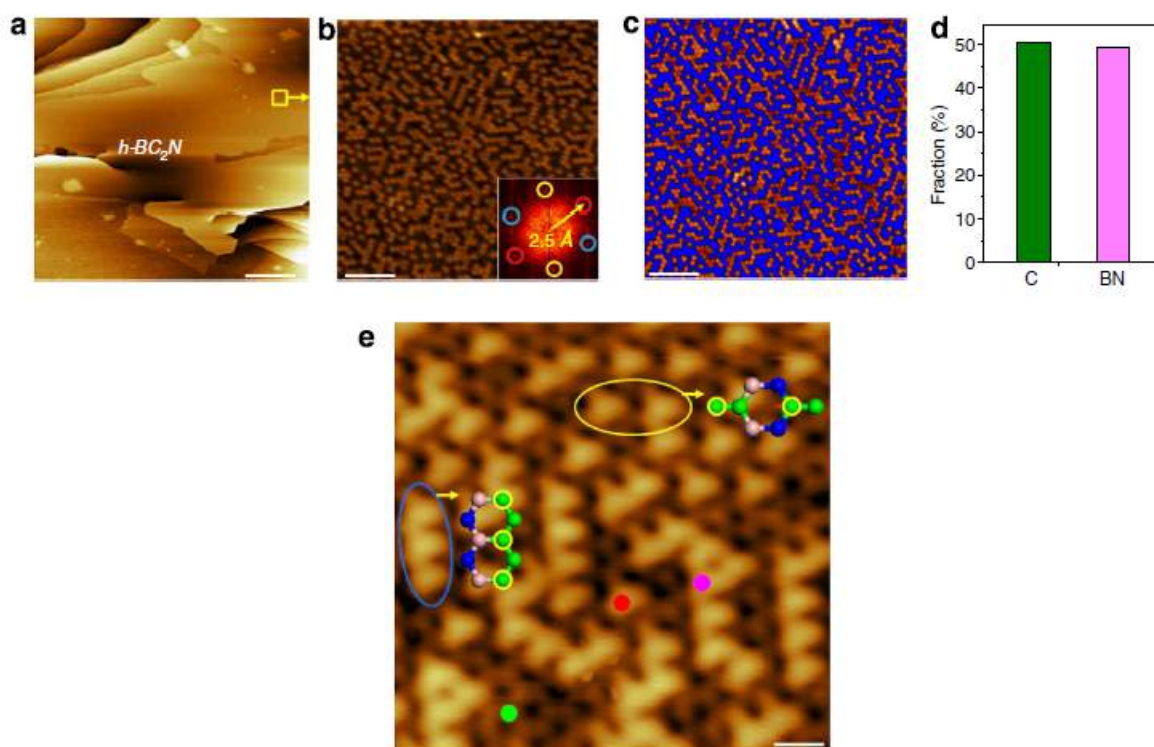


Figura 5.4 (a) Filme estendido de BC_2N , (b) Uma vista ampliada do filme de BC_2N na região quadrada, os pontos brilhantes indicam os átomos de C e a matriz escura os de BN, (c) Imagem de microscopia eletrônica de varredura processada para análise estequiométrica, (d) A estequiometria de $h-BC_2N$ é revelada pela análise da relação entre as áreas integradas de pontos brilhantes (C) e regiões escuras (BN) e (e) Imagens atômicas do $h-BC_2N$, revelam duas estruturas mais estáveis. Os pontos verdes, azuis e rosas sobrepostos a imagem experimental representam os átomos de C, N e B respectivamente [18].

Neste contexto, nosso objetivo nesse capítulo é realizar um estudo, usando método de primeiros princípios, sobre nanoestruturas híbridas de grafeno- BC_2N com diferentes linhas de defeito estendidas (ELDs), em diferentes posições, arranjos de domínios e com diferentes átomos entre esses domínios. Essa simulação, representa uma situação onde temos dois domínios, com

diferentes sítios de absorção do grafeno e o BC_2N e entre esses dois domínios são formadas diferentes ELDs. Essa investigação foi objeto de estudo no nosso terceiro trabalho [76].

5.2 Modelos estudados

Os sistemas estudados, após otimização, podem ser vistos na Figura 5.5. Dois domínios de grafeno- BC_2N , possuem um espaço vazio entre eles, onde átomos são depositados ($D = \text{B}, \text{C}$ e N), formando inicialmente anéis octogonais ou tetragonais (8 ou 4). Os domínios de BC_2N , são caracterizados pelos átomos da fronteira ($\text{AF} = \text{C}, \text{N}$).

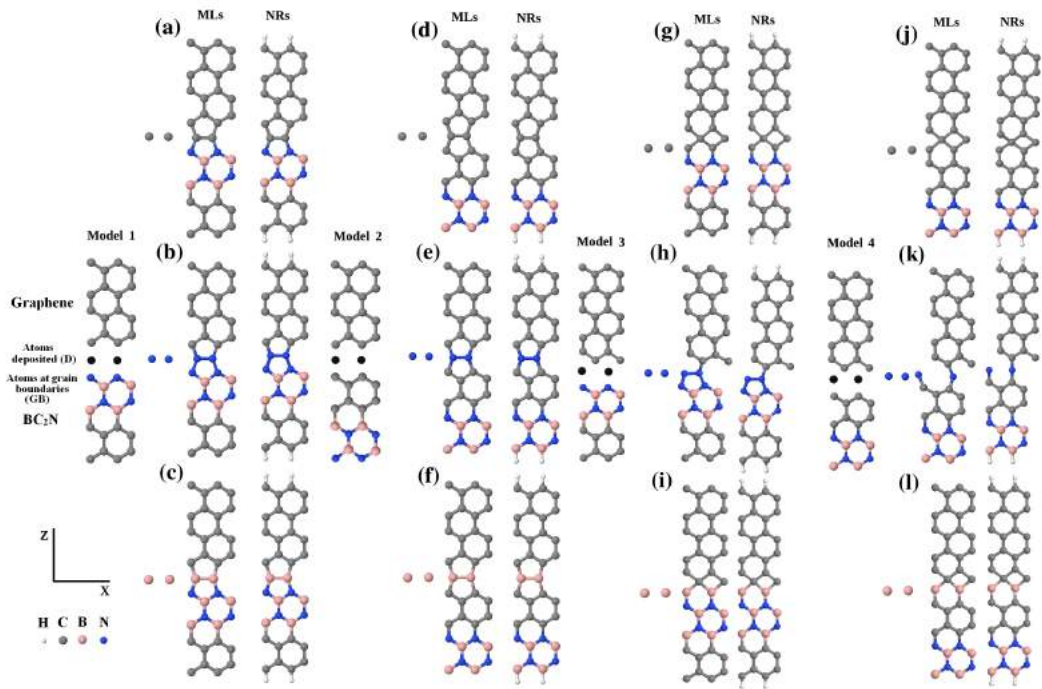


Figura 5.5 Monocamadas (MLs) e nanofitas (NRs) híbridas de grafeno- BC_2N após otimização, bem como seus modelos iniciais, nos quais elas apresentam linhas de defeitos estendidas (ELDs) formadas por anéis octogonais ou tetragonais (8 ou 4), onde diferentes átomos podem ser depositados (D) entre os domínios de grafeno- BC_2N e tendo o BC_2N diferentes domínios, onde cada domínio de BC_2N é caracterizado pelo átomo de fronteira (AF). Desta forma, as estruturas estudadas serão rotuladas por: $\text{GBML}_{(\text{ELD})(D)(\text{AF})}$ e $\text{ZGBNR}_{(\text{ELD})(D)(\text{AF})}$. Existem quatro modelos propostos, **Modelo 1**: (a) ($\text{GBML}_{8\text{CN}}$ e $\text{ZGBNR}_{8\text{CN}}$), (b) ($\text{GBML}_{8\text{NN}}$ e $\text{ZGBNR}_{8\text{NN}}$), (c) ($\text{GBML}_{8\text{BN}}$ e $\text{ZGBNR}_{8\text{BN}}$); **Modelo 2**: (d) ($\text{GBML}_{8\text{CC}}$ e $\text{ZGBNR}_{8\text{CC}}$), (e) ($\text{GBML}_{8\text{NC}}$ e $\text{ZGBNR}_{8\text{NC}}$), (f) ($\text{GBML}_{8\text{BC}}$ e $\text{ZGBNR}_{8\text{BC}}$); **Modelo 3**: (g) ($\text{GBML}_{4\text{CN}}$ e $\text{ZGBNR}_{4\text{CN}}$), (h) ($\text{GBML}_{4\text{NN}}$ e $\text{ZGBNR}_{4\text{NN}}$), (i) ($\text{GBML}_{4\text{BN}}$ e $\text{ZGBNR}_{4\text{BN}}$); **Modelo 4**: (j) ($\text{GBML}_{4\text{CC}}$ e $\text{ZGBNR}_{4\text{CC}}$), (k) ($\text{GBML}_{4\text{NC}}$ e $\text{ZGBNR}_{4\text{NC}}$), (l) ($\text{GBML}_{4\text{BC}}$ e $\text{ZGBNR}_{4\text{BC}}$). Os átomos de H, B, C e N são representados pelas esferas branca, rosa, cinza e azul, respectivamente. Os átomos depositados são representados pelas esferas pretas.

5.3 Resultados e discussões

5.3.1 Propriedades estruturais

A Tabela 5.1, resume os resultados obtidos de um estudo comparativo sobre a energia de formação de todas as estruturas estudadas. Os cálculos foram realizados a partir do mesmo procedimento mostrado no capítulo 4, seção 4.3.1.

Tabela 5.1 Energia de formação (E_{for}), momento magnético por supercélula (μ), configuração de spin do estado fundamental (CS), gap (eV) e tipo de ELD após a otimização. Todas as informações relativas as ZGBNRs estão em negrito.

Estruturas	E_{for} (eV)	μ (μ_B)	CS	Gap (eV)	Tipo de ELD
GBML _{8CN} / ZGBNR_{8CN}	0.13/ 0.13	0.39/ 1.00	FM/FM	0.00/ 0.00	558/ 558
GBML _{8NN} / ZGBNR_{8NN}	0.19/ 0.18	0.00/ 0.64	AFM/FM	0.50/ 0.00	558/ 558
GBML _{8BN} / ZGBNR_{8BN}	0.12/ 0.12	0.88/ 0.90	FM/FM	0.00/ 0.00	558/ 558
GBML _{8CC} / ZGBNR_{8CC}	0.14/ 0.14	0.00/ 0.23	AFM/FM	0.10/ 0.00	558/ 558
GBML _{8NC} / ZGBNR_{8NC}	0.13/ 0.13	0.00/ 0.85	AFM/FM	0.20/ 0.00	558/ 558
GBML _{8BC} / ZGBNR_{8BC}	0.18/ 0.18	0.00/ 0.54	AFM/FM	0.20/ 0.00	558/ 558
GBML _{4CN} / ZGBNR_{4CN}	0.38/ 0.34	0.16/ 1.29	FM/FM	0.00/ 0.00	4/4
GBML _{4NN} / ZGBNR_{4NN}	0.21/ 0.17	0.00/ 0.57	AFM/FM	0.00/ 0.00	558/ 558
GBML _{4BN} / ZGBNR_{4BN}	0.21/ 0.20	0.78/ 1.39	FM/FM	0.00/ 0.00	4/4
GBML _{4CC} / ZGBNR_{4CC}	0.39/ 0.27	0.11/ 0.69	FM/FM	0.00/ 0.00	4/4
GBML _{4NC} / ZGBNR_{4NC}	0.17/ 0.14	0.00/ 0.90	AFM/FM	0.10/ 0.00	558/8
GBML _{4BC} / ZGBNR_{4BC}	0.26/ 0.22	0.53/ 2.00	FM/FM	0.00/ 0.00	4/4

Podemos notar que entre as GBMLs e as ZGBNRs com ELDs, (GBML_{8BN} e ZGBNR_{8BN}) são as estruturas mais estáveis. Essas estruturas, apresentam o máximo número de ligações BN e após o processo de otimização é formada uma 558-ELD. Tal ELD tem sido sintetizada por diferentes métodos [50, 51]. Observamos também a presença de ligações B-B separando os anéis pentagonais. Tais ligações, com os átomos de B ligados a átomos de N também foram observadas experimentalmente [70]. É possível inferir a partir desses resultados, a sua baixa energia de formação, como era de se esperar, pois tais compostos apresentam ligações B-B, que são mais energéticas quando comparadas a outros tipos de ligações.

Nozaki *et al.* [77] estimaram as energias de ligação, ϵ , para os seis possíveis pares formados pelos átomos de B, C e N, onde foi mostrado que $\epsilon_{BN} > \epsilon_{CC} > \epsilon_{CN} > \epsilon_{CB} > \epsilon_{BB} > \epsilon_{NN}$. Essa relação indica a hierarquia da estabilidade energética das ligações B-N, C-C, C-N, C-B, B-B e N-N, respectivamente. A segunda e a terceira estrutura mais estáveis são (GBML_{8CN} e

ZGBNR_{8CN}) e (GBML_{8NC} e ZGBNR_{8NC}), respectivamente. Estas estruturas são mostradas na Figuras 5.5 (a) e (e). Elas também possuem uma 558-ELD e obedecem à lei que indica a hierarquia energética das ligações mencionada anteriormente, uma vez que, elas maximizam o número de ligações C-C ou C-N.

Além disso, verificamos que as GBMLs e GBNRs com as maiores energias de formação correspondem às estruturas que apresentam uma linha de defeito estendida formada por anéis tetragonais de C (4-ELD), como mostra a Tabela 5.1 e as Figuras 5.5 (g) e (j), ou seja, (GBML_{4CC} e GBML_{4CN}). Os átomos de C da parte central nelas, apresentam uma hibridização tipo sp³ planar com alto custo energético, devido eles serem fortemente confinados.

As estruturas (GBML_{4NN} e ZGBNR_{4NN}) e (GBML_{4NC} e ZGBNR_{4NC}), como pode serem vistas nas Figuras 5.5 (h) e (k), respectivamente, deveriam ter 4-ELDs. No entanto, observamos a formação de uma 558 e 8-ELD. Isso acontece por causa do elevado número de elétrons na ELD e devido à facilidade ou dificuldade para os átomos se moverem para fora ou no plano.

5.3.2 Propriedades magnéticas

Realizamos uma análise comparativa, do momento magnético por supercélula (μ), de todas as estruturas estudadas. Um momento magnético no grafeno pode ser induzido, a partir de um desequilíbrio entre o número de átomos C nas diferentes sub-redes. Se considerarmos à estrutura atômica bipartida do grafeno, rotulada pelas sub-redes A e B, e usando o teorema de Lieb [59], o estado fundamental de um sistema de grafeno possui um spin total dado por $S = 1/2 | N_A - N_B |$, onde N_A e N_B são os números de orbitais p_z de cada sub-rede. Ou seja, podemos concluir que para gerar um momento magnético numa determinada região do grafeno é preciso que haja diferentes números de orbitais p_z em cada sub-rede [60].

Conforme mostrado na Tabela 5.1 e na Figura 5.6 (a), a GBML_{8CN} apresenta um momento magnético devido à presença de um pentágono, uma vez que, ele introduz um desequilíbrio entre o número de átomos de C nas sub-redes. Por outro lado, vemos na Figura 5.6 (d), que a existência de dois anéis pentagonais de C, equilibra o número de átomos de C nas sub-redes e como consequência disso temos um momento magnético nulo.

Todas as ZGBNRs apresentam um momento magnético, uma vez que, os átomos de C com hibridização sp² têm um orbital p_z que contém um elétron, que é orientado perpendicular ao plano da estrutura e, como os átomos das bordas fazem apenas três ligações simples no plano, esse elétron fica livre nas bordas resultando em um momento magnético não nulo. O orbital p_z dos átomos B permanece vazio e o dos átomos de N ocupado por dois elétrons para um sistema com hibridização sp². Isso explica porque quando temos bordas formadas por átomos de B ou N a densidade de spin na mesma é nula.

Nas Figuras 5.6 (b), (e), (f), (h) e (k) temos uma ou duas linhas de átomos N ou B, gerando

um tipo borda na ELD nas GBNMLs, mas, como nessas estruturas não existe um desequilíbrio entre o número de átomos de C nas sub-redes isso resulta em um momento magnético nulo. Na Figura 5.6 (c), temos uma linha de átomos B, que recebe um lone pair dos átomos de N, sendo os elétrons remanescentes transferidos para os átomos C, isso faz surgir um momento magnético na estrutura. Finalmente, nas Figuras 5.6 (g), (i), (j) e (l) vemos que uma linha de átomo de C com hibridação sp^3 introduz efeitos tipo bordas nas ELD com ligações pendentes e um momento magnético não nulo. As GBMLs com 4-ELDs apresentam estados de borda induzidos na ELD entre domínios de grafeno e BC_2N .

De uma forma geral observamos para as GBMLs, que o número de átomos de C em cada sub-rede para os domínios de grafeno e BC_2N são iguais. No entanto, com a inserção de átomos nas ELDs, bem como diferentes processos de reconstrução, faz com que o número de átomos de C entre as diferentes sub-redes possa ser igual ou não, gerando um momento magnético ou não.

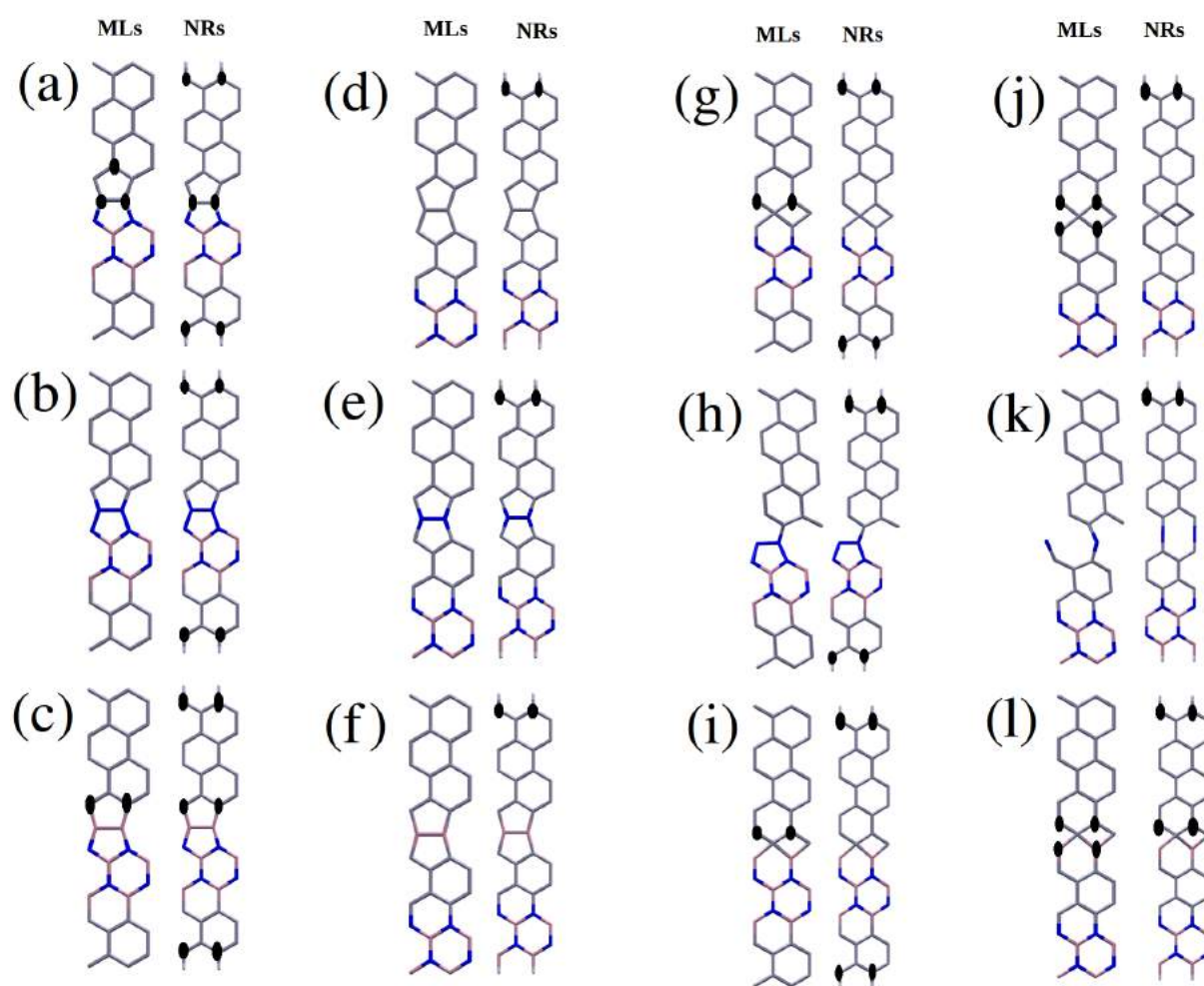


Figura 5.6 Densidade de spin representada pelas isosuperfícies pretas em cada supercélula das GBNMLs e ZGBNRs.

5.3.3 Propriedades eletrônicas

A Figura 5.7, mostra as estruturas de banda para as monocamadas de grafeno (GML) e BC_2N (BC_2NML). O grafeno é um semimetal com uma densidade de estados nula no nível de

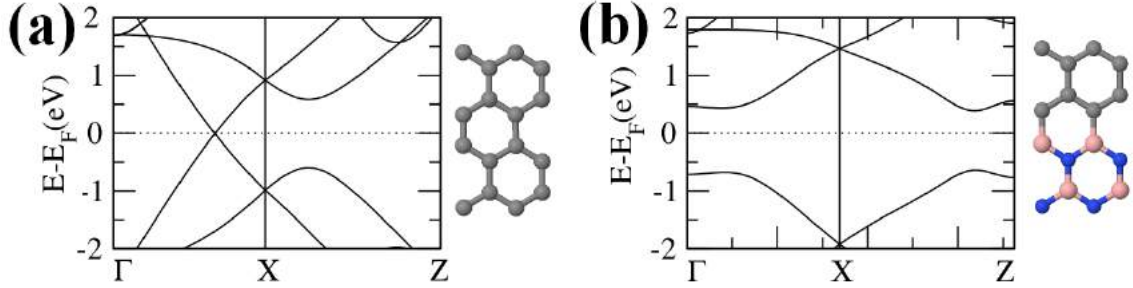


Figura 5.7 Estrutura de banda de monocamadas de grafeno (GML) (a) e BC_2N (BC_2NML) (b).

Fermi [12]. As BC_2NML s mais estáveis possuem um gap de energia variando de 0 a 1.62 eV [19]. Nosso sistema, Figura 5.7 (b), é um semiconductor com gap de cerca de 1 eV. Espera-se que todas as estruturas estudadas tenham estruturas eletrônicas intermediárias as mostradas na Figura 5.7.

Na Figura 5.8, podemos ver as estruturas de banda para todas as GBMLs estudadas. A in-

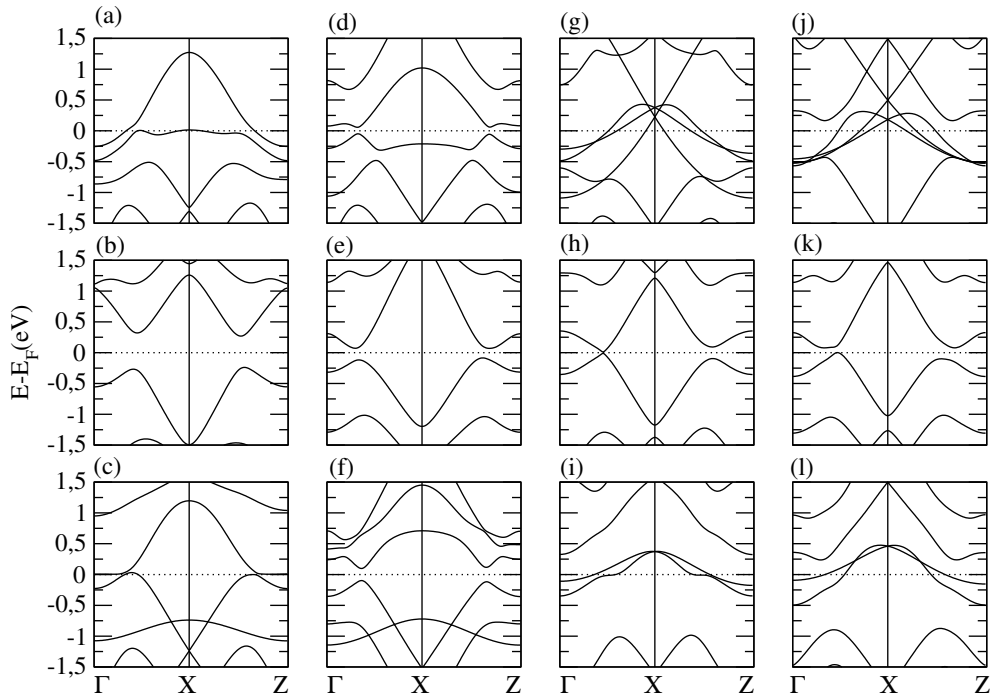


Figura 5.8 Estrutura de banda de todas as GBML estudadas: (a) $\text{GBML}_{8\text{CN}}$, (b) $\text{GBML}_{8\text{NN}}$, (c) $\text{GBML}_{8\text{BN}}$, (d) $\text{GBML}_{8\text{CC}}$, (e) $\text{GBML}_{8\text{NC}}$, (f) $\text{GBML}_{8\text{BC}}$, (g) $\text{GBML}_{4\text{CN}}$, (h) $\text{GBML}_{4\text{NN}}$, (i) $\text{GBML}_{4\text{BN}}$, (j) $\text{GBML}_{4\text{CC}}$, (k) $\text{GBML}_{4\text{NC}}$ e (l) $\text{GBML}_{4\text{BC}}$.

serção de ELDs em GBMLs pode gerar ligações pendentes de átomos de C e consequentemente polarização de spin (momento magnético), dando origem a estados no nível de Fermi, os quais são responsáveis pelo caráter metálico desses sistema magnéticos, o caráter metálico desses sistemas podem ser visto nas Figuras 5.8 (a), (c), (g), (i), (j) e (l).

As Figura 5.5 (b) e (h) mostram a mesma 558-ELD em estruturas com tamanhos e formas diferentes, como resultado disso temos diferentes estruturas de banda, uma apresenta comportamento semicondutor (5.8 (b)) e a outra semimetal (5.8 (h)), respectivamente. Enquanto $\text{GBML}_{8\text{NN}}$ é perfeitamente plana, $\text{GBML}_{4\text{NN}}$ não é plana e possui um domínio maior de grafeno. Um comportamento semelhante foi observado para $\text{GBML}_{8\text{NC}}$. Isso mostra que a forma e o tamanho dos domínios nas GBMLs podem ser importante para ajustar suas propriedades eletrônicas.

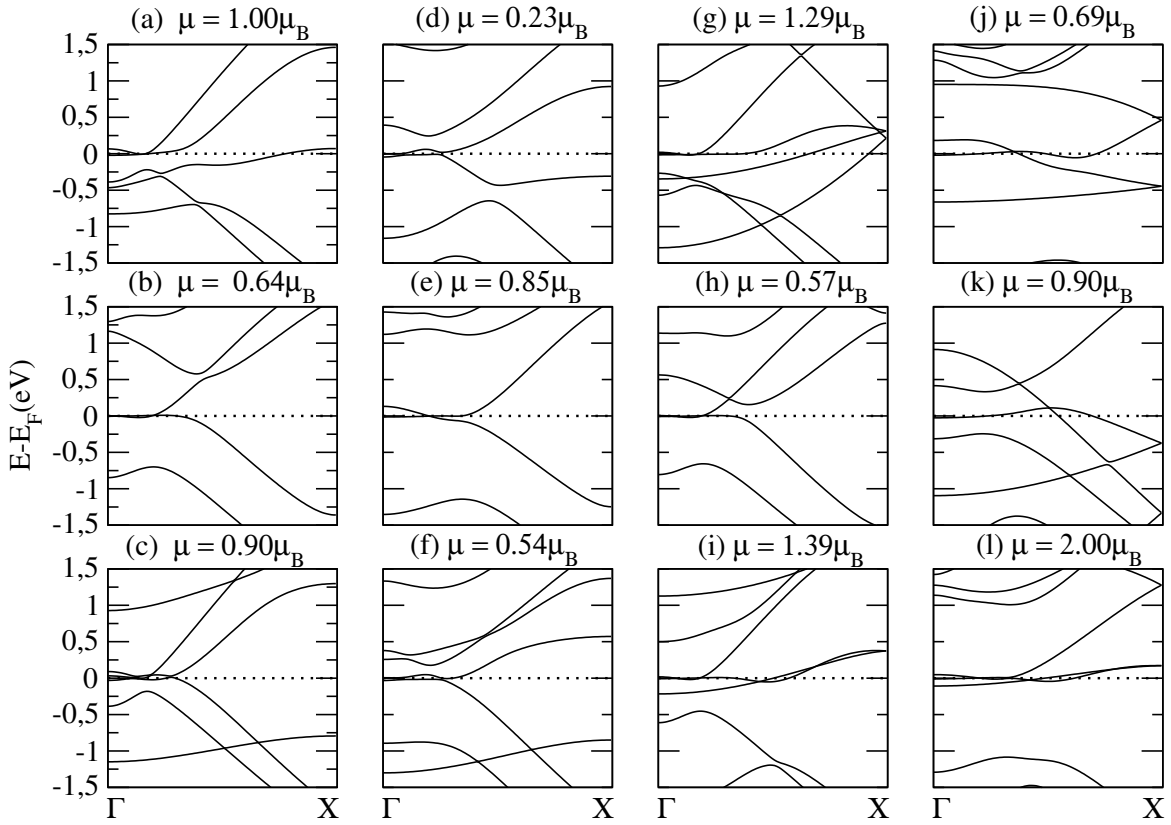


Figura 5.9 Estrutura de banda de todas as ZGBNRs estudadas e respectivos momentos magnéticos: (a) $\text{ZGBNR}_{8\text{CN}}$, (b) $\text{ZGBNR}_{8\text{NN}}$, (c) $\text{ZGBNR}_{8\text{BN}}$, (d) $\text{ZGBNR}_{8\text{CC}}$, (e) $\text{ZGBNR}_{8\text{NC}}$, (f) $\text{ZGBNR}_{8\text{BC}}$, (g) $\text{ZGBNR}_{4\text{CN}}$, (h) $\text{ZGBNR}_{4\text{NN}}$, (i) $\text{ZGBNR}_{4\text{BN}}$, (j) $\text{ZGBNR}_{4\text{CC}}$, (k) $\text{ZGBNR}_{4\text{NC}}$ e (l) $\text{ZGBNR}_{4\text{BC}}$.

Por outro lado, as GBMLs sem ligações pendentes ($\text{GBML}_{8\text{NN}}$, $\text{GBML}_{8\text{CC}}$, $\text{GBML}_{4\text{NN}}$, $\text{GBML}_{8\text{BC}}$ e $\text{GBML}_{4\text{NC}}$) não apresentam momento magnético (ver Tabela 5.1), e todas essas estruturas apresentam um gap também listado na Tabela 5.1 e que também podem ser visto nas Figuras 5.8 (b), (d), (e), (f) e (k). Verificamos que, dependendo do tipo de defeito e do efeito tipo borda, as

GBMLs podem ter um carácter semicondutor, metálico ou semimetálico.

Em nosso trabalho anterior [56], mostramos que a inserção das 558 e 4-ELDs no grafeno mantém seu carácter semi-metálico. As Figuras 5.8 (d) e (j) mostram que GBMLs com esses mesmos tipos de defeitos podem mudar as propriedades eletrônicas do grafeno de semimetal para semicondutores e metal, respectivamente. Isso acontece devido à introdução de um domínio de BN e efeitos tipo bordas, que estão associados ao desequilíbrios de átomos de C nas sub-redes.

Para as ZGBNRs estudadas, vemos que elas são sempre metálicas e magnéticas como mostra a Figura 5.9. Esse resultado já era esperado, pois todas apresentam pelo menos um borda formado por átomos de C, que se acoplam ferromagneticamente ao longo da borda. Isso, não ocorre quando a borda é formada por B ou N, pois, o p_z desses átomos com hibridização sp^2 são vazios e totalmente preenchido respectivamente.

5.3.4 Conclusões

Se os domínios grafeno e BC_2N são simétricos e os átomos são inseridos na ELD, ocorre a formação de um ELD com anel octogonal (8-ELD) e após o processo de reconstrução é formada uma ELD composta por dois pares de anéis pentagonais e um anel octogonal (558-ELD).

Se os domínios grafeno e BC_2N são anti-simétricos e os átomos inseridos na ELD formam uma ELD com anéis tetragonais (4-ELD), observamos diferentes processos de reconstrução ocorre e são formadas as 4-ELD, 558-ELD e 8-ELD.

O número de elétrons na ELD influencia no processo de reconstrução das ELDs.

Foi visto que, entre as GBMLs e ZGBNRs com ELDs, as estruturas mais estáveis foram as que apresentaram uma 558-ELD e o máximo número de ligações B-N, C-C e C-N.

As estruturas que apresentaram as maiores energias de formação foram as que após o processo de relaxação apresentaram uma 4-ELD.

A forma, o tamanho e a composição dos domínios das GBMLs são importante para ajustar suas propriedades eletrônicas.

A inclusão dessas ELDs podem criar efeitos tipo bordas nas ELDs das GBNMLs, induzindo uma polarização de spin (momento magnético) e criando estados no nível de Fermi, que são responsáveis pelo carácter metálico.

Dependendo do tipo de defeito, da existência de ligações pendentes e do efeito tipo borda, as GBMLs podem ter carácter semicondutor, metálico ou semimetálico.

As ZGBNRs são sempre metálicos com acoplamento ferromagnético entre os átomos de carbono da borda. Se a borda é formada por átomos de boro ou nitrogênio, a densidade de spin na borda é nula.

Principais conclusões obtidas

Nesta tese, usamos cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), para investigarmos as mudanças provocadas nas propriedades eletrônicas, energéticas, estruturais e magnéticas devido à inclusão de vários tipos de defeitos em monocamadas de grafeno, BN e híbridas de grafeno-BC₂N. Investigamos também essas alterações para as nanofitas com bordas zigzag. Tal estudo prediz as propriedades físicas desses sistemas, uma vez que, que essas são difíceis de serem obtidas por cálculos analíticos e também do ponto de vista experimental.

Inicialmente investigamos como alguns tipos de linhas de defeitos e um defeito pontual em diferentes posições alteram as propriedades eletrônicas, energéticas, estruturais e magnéticas do grafeno e das nanofitas de grafeno com bordas zigzag.

- Dentre os defeitos estudados, nossos estudos mostraram que as linhas de defeitos ou defeitos pontuais com menor energia de formação são formados por anéis pentagonais e octogonais. Esse tipo de defeito, dentre os defeitos estudados é o que menos deforma o grafeno, mantendo todos os átomos com ligações sp^2 ;
- Nenhum momento magnético foi observado no grafeno defeituoso, uma vez que, a maioria dos nossos defeitos são obtido a partir de divacâncias, não altera o número de átomos de carbono nas diferentes sub-redes, como previsto pelo teorema de Lieb;
- No entanto as linhas de defeitos e os defeitos pontuais mostraram-se importantes para ajustar a estrutura eletrônica do grafeno, fazendo com que ele mantenha seu caráter semi-metálico ou possa variar entre metálico e semicondutor;
- Para as ZGNRs a inclusão das linhas de defeitos e defeitos pontuais desempenha um importante papel para controlar picos na densidade de estados localizados na energia de Fermi. Esses altos picos são resultados dos efeitos das bordas combinados com estados planos que surgem devido à inclusão dos defeitos. Todas as ZGNRs estudadas são magnéticas e apresentaram comportamento metálico.
- Para as ZGNRs sem defeito foi observado que a medida que ela cresce ocorre um tipo de mudança de acoplamento magnético entre as bordas de antiferromagnético para ferromagnético e ferromagnético, com diminuição da energia de formação.

Em outro trabalho, motivado pelos estudos experimentais envolvendo linhas de defeitos em nanoestruturas de BN, realizamos um estudo sistemático para entender o processo de reconstrução das diferentes linhas de defeitos bem como as alterações nas propriedades eletrônica, energético, estrutural e magnéticas de monocamadas e nanofitas com bordas zigzag de BN.

- Nossos resultados mostraram que as monocamadas e as nanofitas de BN com uma mesma linha de defeito podem ter diferentes processos de reconstrução, e consequentemente diferentes linhas de defeitos. Nos materiais 1D os átomos apresentam mais facilidade para se mover no plano, enquanto nos materiais 2D é mais fácil os átomos se deslocarem para fora do plano. Além disso, o processo de reconstrução depende da natureza dos átomos, ou melhor, se os átomos inseridos são ricos ou pobres em elétrons. Algumas linhas de defeitos novas foram observadas (W, 5-13-7-7, 3-5-10) LD e dentre as estruturas estudadas as que apresentaram menor energia de formação possuem uma 558-LD;
- Os defeitos nas nanoestruturas de BN introduzem estados de impurezas ocupados ou desocupados nas bandas, reduzindo o largo gap das nanoestruturas de BN. Dependendo do tipo de defeito, as nanoestruturas estudadas mantêm o seu caráter semicondutor, se tornam metálico ou semi-metálico;
- A existência do momento magnético está diretamente relacionada com o caráter metálico ou semi-metálico dos sistemas estudados, a presença de átomos de C com hibridização sp^2 ou de B com sp^3 .

Por fim, no nosso último trabalho, realizamos um estudo sobre estruturas híbridas envolvendo o grafeno e o BC_2N . Tanto as monocamadas quanto as nanofitas foram estudadas. Também investigamos as propriedades eletrônicas, energéticas, estruturais e magnéticas desses sistemas.

- Nosso estudo mostrou que se o grafeno e o BC_2N são crescido em dois domínios simétricos e os átomos depositados na linha de defeito são paralelo aos átomos das bordas em zigzag, formando uma linha de defeito estendida composta por anéis octogonais (8-ELD), ocorre um processo de reconstrução e a formação de uma linha de defeito estendida formada por pares alternados de anéis pentagonais e octogonais 558-ELD.
- Se os domínios de grafeno e BC_2N são anti-simétricos e os átomos inseridos formam uma linha de defeito com anéis tetragonais (4-ELD), observamos predominantemente que 4-ELD se mantém e para o caso em que os átomos inseridos na linha de defeito são de nitrogênio observamos a formação das 558 e 8-ELD, devido ao elevado número de elétrons na região. Vimos também que, as estruturas mais estáveis foram as que apresentaram uma 558-ELD e o máximo número de ligações B-N, C-C e C-N.

- Do ponto de vista das propriedades eletrônicas a forma, o tamanho e a composição dos domínios mostraram-se importante para ajustar suas propriedades eletrônicas das monocamadas híbridas grafeno e BC_2N . Dependendo do tipo de defeito, da existência de ligações pendentes e do efeito tipo borda, essas estruturas podem apresentar comportamento semicondutor, metálico ou semimetálico. A inclusão dessas linhas de defeitos podem criar efeitos tipo bordas nessas estruturas, induzindo um momento magnético e criando estados no nível de Fermi, que são responsáveis pelo caráter metálico.
- As nanofitas zigzag híbridas de grafeno e BC_2N com defeitos, são sempre metálica com acoplamento ferromagnético entre os átomos de carbono da borda. Se a borda é formada por átomos de boro ou nitrogênio observamos na borda um acoplamento antiferromagnético.

Apêndice A

A equação de Hartree

A equação de Schrödinger para o átomo de hélio é:

$$\left[-\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (6.1)$$

Usando o produto de Hartree para o átomo de hélio temos:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2). \quad (6.2)$$

a função de onda ϕ_i de um elétron, deve satisfazer a condição de normalização:

$$\int |\phi_i|^2 d\mathbf{r}_i = 1, \quad (6.3)$$

substituindo a eq. (6.2) em (6.1), multiplicando por $\phi_2^*(\mathbf{r}_2)$ e integrando sobre $d\mathbf{r}_2$ obtemos:

$$\int \phi_2^*(\mathbf{r}_2) \left[-\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right] \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = E \int \phi_2^*(\mathbf{r}_2) \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2,$$

daí temos:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{2}{r_1} + \int \frac{|\phi_2(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right) \phi_1(\mathbf{r}_1) + \int \phi_2^*(\mathbf{r}_2) \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_2} \right) \phi_2(\mathbf{r}_2) \phi_1(\mathbf{r}_1) = E \phi_1(\mathbf{r}_1),$$

incorporando essa última integral na energia, obtemos:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{2}{r_1} + \int \frac{|\phi_2(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right] \phi_1(\mathbf{r}_1) = E_1 \phi_1(\mathbf{r}_1). \quad (6.4)$$

substituindo a eq. (6.2) em (6.1), multiplicando por $\phi_1^*(\mathbf{r}_1)$ e integrando sobre $d\mathbf{r}_1$ obtemos:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_2} + \int \frac{|\phi_1(\mathbf{r}_1)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 \right] \phi_2(\mathbf{r}_2) = E_2 \phi_2(\mathbf{r}_2). \quad (6.5)$$

e de uma forma geral,

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_i} \right) \phi_i(\mathbf{r}_i) + \left(\sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j \right) \phi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \phi_i(\mathbf{r}_i). \quad (6.6)$$

onde o primeiro, segundo e terceiro termo representa a energia cinética quântica para o i -ésimo elétron, o potencial atrativo sentido pelo núcleo e a repulsão coulombiana entre o i -ésimo elétron e a densidade de carga da distribuição de todos os outros j elétrons diferentes de i .

Apêndice B

Demonstrações dos teoremas de Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn afirma que:

A densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental (a menos de uma constante) de um sistema de elétrons interagentes em um dado potencial externo $V_{ex}(\mathbf{r})$, determina esse potencial univocamente.

A prova desse teorema é feita baseada numa redução ao absurdo. Seja $\rho(\mathbf{r})$ a densidade do estado fundamental (não degenerado) de um certo sistema de N elétrons sujeitos a um potencial externo $V_1(\mathbf{r})$, caracterizado pela função de onda ϕ_1 e pelo hamiltoniano $\hat{H}_1$ com uma energia E_1 . Sabemos que,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}$$

onde $\hat{T}$ representa a energia cinética, $\hat{V}_{ee}$ a energia da interação elétron-elétron e $\hat{V}_{ne}$ a atração entre os núcleos e os elétrons (potencia externo). Assim,

$$\hat{H}_1|\phi_1\rangle = E_1|\phi_1\rangle \rightarrow \langle\phi_1|\hat{H}_1|\phi_1\rangle = E_1, \quad (6.7)$$

e

$$\langle\phi_1|\hat{H}_1|\phi_1\rangle = \langle\phi_1|\hat{T} + \hat{V}_{ee}|\phi_1\rangle + \langle\phi_1|\hat{V}_1(\mathbf{r})|\phi_1\rangle \quad (6.8)$$

como,

$$\hat{V}_1(\mathbf{r}) = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} = \sum_{i=1}^N V_{ex1}(\mathbf{r}_i). \quad (6.9)$$

Lembremos que podemos escrever a densidade eletrônica como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle\phi|\sum_{i=1}^n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)|\phi\rangle, \quad (6.10)$$

e então

$$\langle\phi_1|\hat{V}_1(\mathbf{r})|\phi_1\rangle = \sum_{i=1}^n \int \int \phi_1(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) V_{ex1}(\mathbf{r}_i) \phi_1^*(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n, \quad (6.11)$$

E portanto,

$$\langle \phi_1 | \hat{V}_1(\mathbf{r}) | \phi_1 \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) V_{ex1}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (6.12)$$

Logo,

$$E_1 = \langle \phi_1 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \phi_1 \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ex1}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (6.13)$$

Agora vamos supor que existe um segundo potencial externo $V_2(\mathbf{r})$ diferente de $V_1(\mathbf{r}) + cte$ que dá origem ao hamiltoniano $\hat{H}_2$ e uma função de onda ϕ_2 que leve à mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$, ou seja,

$$E_2 = \langle \phi_2 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \phi_2 \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ex2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (6.14)$$

Com o método variacional é possível estimar a energia do estado fundamental E_0 de um sistema com hamiltoniano $\hat{H}$, usando uma função de onda tentativa $|\phi\rangle$ como:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_0, \quad (6.15)$$

Considerando estados não degenerados, usando o método variacional temos:

$$\begin{aligned} E_1 &< \langle \phi_2 | \hat{H}_1 | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 + \hat{H}_2 | \phi_2 \rangle, \\ E_1 &< \langle \phi_2 | \hat{H}_2 | \phi_2 \rangle + \langle \phi_2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \phi_2 \rangle, \\ E_1 &< \langle \phi_2 | \hat{H}_2 | \phi_2 \rangle + \langle \phi_2 | \hat{V}_{ex1} - \hat{V}_{ex2} | \phi_2 \rangle, \\ E_1 &< E_2 + \int \rho(\mathbf{r}) (V_{ex1}(\mathbf{r}) - V_{ex2}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (6.16)$$

e, de maneira análoga

$$E_2 < \langle \phi_1 | \hat{H}_2 | \phi_1 \rangle = E_1 + \int \rho(\mathbf{r}) (V_{ex2}(\mathbf{r}) - V_{ex1}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (6.17)$$

Somando-se as equações 6.16 e 6.17 chegamos em

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1. \quad (6.18)$$

Vemos então que não deve existir um segundo potencial diferente de $V_1(\mathbf{r}) + cte$ que resulte na mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$. Se duas funções de onda dão origem a uma mesma densidade eletrônica, elas são obrigatoriamente iguais ($\phi_1 = \phi_2$) e, dada tal densidade eletrônica, o Hamiltoniano fica unicamente determinado e com isso, todas as propriedades do sistema, ou seja, a densidade $\rho(\mathbf{r})$ do estado deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado em questão. Podemos deduzir que um observável físico designado pelo operador $\hat{O}$ é determinado por $O = \langle \phi | \hat{O} | \phi \rangle = O[\rho(\mathbf{r})]$, sendo portanto um funcional único da densidade eletrônica.

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

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ex}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (6.19)$$

onde $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ha}[\rho]$ é denominado funcional de Hohenberg-Kohn e é um funcional universal, ou seja, é o mesmo para qualquer sistema coulombiano de n elétrons. Aqui $T[\rho]$ representa o funcional da energia cinética e $V_{ha}[\rho]$ o da repulsão eletrônica.

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

Em linhas gerais esse teorema assegura que o valor mínimo de $E[\rho]$ é obtido se e somente se a densidade tentativa é a verdadeira densidade $\rho_0(\mathbf{r})$ do estado fundamental, ou seja, $E[\rho] \geq E_0[\rho]$. Para o estado fundamental do sistema, a energia é dada por,

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \langle \phi_0 | \hat{V}_{ex}(\mathbf{r}) | \phi_0 \rangle. \quad (6.20)$$

Como $\rho_0(\mathbf{r})$ determina ϕ_0 e $\rho(\mathbf{r})$ determina ϕ , e tais densidades eletrônicas correspondem a determinados potenciais externos, podemos aplicar o teorema variacional da seguinte forma:

$$E[\phi_0] < E[\phi], \quad (6.21)$$

$$\langle \phi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ha} | \phi_0 \rangle + \langle \phi_0 | \hat{V}_{ex}(\mathbf{r}) | \phi_0 \rangle < \langle \phi | \hat{T} + \hat{V}_{ha} | \phi \rangle + \langle \phi | \hat{V}_{ex}(\mathbf{r}) | \phi \rangle,$$

$$F_{HK}[\rho_0] + \langle \phi_0 | \hat{V}_{ex}(\mathbf{r}) | \phi_0 \rangle < F_{HK}[\rho] + \langle \phi | \hat{V}_{ex}(\mathbf{r}) | \phi \rangle,$$

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (6.22)$$

Dessa maneira, a energia total é um funcional único da densidade eletrônica.

Apêndice C

Produção científica durante o doutorado

Artigos relacionados com a tese:

GUERRA, T.; AZEVEDO, S.; MACHADO, M. Defective graphene and nanoribbons: electronic, magnetic and structural properties. *The European Physical Journal B* **89**, 58 (Mar. 2016).

GUERRA, T.; AZEVEDO, S.; MACHADO, M. Line defects in boron nitride nanostructures: A first-principles study. *Solid State Communications* **234-235**, 45-50 (May 2016).

GUERRA, T.; AZEVEDO, S.; MACHADO, M. Hybrid graphene-BC₂N monolayers and nanoribbons with extended line defects: An ab initio study. *Solid State Communications* **251**, 10-15 (Feb. 2017).

Artigos relacionados com trabalhos em colaboração:

BRITO, E.; FREITAS, A.; SILVA, T.; GUERRA, T.; AZEVEDO, S. Double-walled carbon nanocones: Stability and electronic structure. *The European Physical Journal B* **88**, 153 (Jun. 2015).

GUERRA, T.; LEITE, L.; AZEVEDO, S.; DE LIMA BERNARDO, B. Magnetic, electronic and optical properties of different graphene, BN and BC₂N nanoribbons. *Superlattices and Microstructures* **104**, 532-539 (Mar. 2017).

GUERRA, T.; AZEVEDO, S.; KASCHNY, J.R. Structural, electronic and magnetic properties of chevron-type graphene, BN and BC₂N nanoribbons. *Journal of Solid State Chemistry* **248**, 164-170 (Apr. 2017).

Referências Bibliográficas

- [1] WOLF, E. L. *Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience*. 2nd Edition. New York: Wiley-VCH, 2006.
- [2] GOGOTSI, Y.; PRESSER, V. *Carbon Nanomaterials*. 2nd Edition. New York: CRC Press, 2014.
- [3] DE HEER, W. Epitaxial graphene: A new electronic material for the 21st century. *MRS Bulletin* **36**, 632-639 (Aug. 2011).
- [4] NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666-669 (Oct. 2004).
- [5] CORSO, M. et al. Boron Nitride Nanomesh. *Science* **303**, 217-220 (Jan. 2004).
- [6] RUFFIEUX, P. et al. On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology. *Nature* **531**, 489-492 (Mar. 2016).
- [7] CELIS, A. et al. Graphene nanoribbons: fabrication, properties and devices. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 143001 (Mar. 2016).
- [8] TERRONES, H. et al. The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons. *Reports on Progress in Physics*, 062501 (May 2012).
- [9] DEKOCK, R. L.; GRA, H. B. *Chemical Structure and Bonding*. 1st Edition. Sausalito: University science books, 1989.
- [10] LEE, C. H.; KAYASTHA, V. K.; YAP, Y. K. *B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures*. 1st Edition. New York: Springer, 2009.
- [11] EVANS, R. C. *An Introduction to Crystal Chemistry*. 2nd Edition. Hong Kong: CUP, 1964.
- [12] CASTRO NETO, A. H. et al. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (Jan. 2009).
- [13] ISHIKAWA, R. et al. Interfacial Atomic Structure of Twisted Few-Layer Graphene. *Scientific Reports* **6**, 21273 (Fev. 2016).

- [14] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials* **6**, 183-191 (Mar. 2007).
- [15] POKROPIVNY, V.V.; SKOROKHOD, V.V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Materials Science and Engineering C* **27**, 990-993 (Oct. 2007).
- [16] LIU, Z. et al. Ultrathin high-temperature oxidation-resistant coatings of hexagonal boron nitride. *Nature Communications* **4**, 2541 (Oct. 2013).
- [17] PAKDEL, A; BANDO, Y.; GOLBERG, D. Nano boron nitride flatland. *Chemical Society Reviews* **43**, 934-959 (Nov. 2014).
- [18] LU, J. et al. Order-disorder transition in a two-dimensional boron-carbon-nitride alloy. *Nature Communications* **4**, 2681 (May. 2013).
- [19] AZEVEDO, S. Energetic and electronic structure of BC₂N compounds. *Eur. Phys. J. B* **44**, 203-207 (Apr. 2005).
- [20] GUERRA, T.; AZEVEDO, S.; KASCHNY, J.R. Structural, electronic and magnetic properties of chevron-type graphene, BN and BC₂N nanoribbons. *Journal of Solid State Chemistry* **248**, 164-170 (Apr. 2017).
- [21] PISANI, L. et al. Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons. *Phys. Rev. B* **75**, 064418 (Feb. 2007).
- [22] SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIS, S. G. Energy Gaps in Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803 (Nov. 2007).
- [23] MUÑOZ-ROJAS, F.; FERNÁNDEZ-ROSSIER, J.; PALACIOS, J. J. Giant Magnetoresistance in Ultrasmall Graphene Based Devices. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 136810 (Apr. 2009).
- [24] MAGDA, G. Z. et al. Room-temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons. *Nature* **514**, 608-611 (Oct. 2014).
- [25] BARINGHAUS, J. et al. Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons. *Nature* **506**, 349-354 (Feb. 2014).
- [26] TOPSAKAL, M.; AKTÜRK, E.; CIRACI, S. First-principles study of two- and one-dimensional honeycomb structures of boron nitride. *Phys. Rev. B* **79**, 115442 (Mar. 2009).
- [27] LU, P.; ZHANG, Z.; GUO, W. Electronic Structures of BC₂N Nanoribbons. *J. Phys. Chem. C* **115**, 3572-3577 (Fev. 2011).

- [28] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: McGraw-Hill, 1989.
- [29] BRANSDEN, B. H.; JOACHAIN, C. J. *Physics of Atoms and Molecules*. Second Edition. Longman: New York, 1983.
- [30] BORN, M.; HUANG, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Clarendon Press: Oxford, 1954.
- [31] HARTREE, D. R. *The Calculation of Atomic Structures*. John Wiley: New York, 1957.
- [32] FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik* **61**, 126-148 (Jan. 1930).
- [33] SLATER, J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys. Rev.* **81**, 385 (Feb. 1951).
- [34] LEE, J. G. *Computational Materials Science: An Introduction*. CRC Press: New York, 2012.
- [35] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* **136**, B864 (Nov. 1964).
- [36] THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **23**, 542 (Oct. 1927).
- [37] KOHN, W.; SHAM, L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev. Lett.* **140**, A1133 (Nov. 1965).
- [38] PERDEW, J. P.; BURKE, S.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (Oct. 1996).
- [39] OLIVEIRA, A. F. Density-functional based tight-binding: an approximate DFT method. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **20**, 1193-1205 (Jan. 2009)
- [40] ROOTHAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (Apr. 1951).
- [41] KERKER, G. P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **13**, L189 (1980).
- [42] TROULLIER, N.; MARTINS, J. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (Jan. 1991).

- [43] SANCHEZ-PORTAL, D. et al. Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 453-461 (Dec. 1997).
- [44] SOLER, J. M. et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 2745 (Mar. 2002).
- [45] YUAN, J. et al. Tuning the Electrical and Optical Properties of Graphene by Ozone Treatment for Patterning Monolithic Transparent Electrodes. *ACS Nano* **7**, 4233-4241 (Apr. 2013).
- [46] ZHANG, Y. -H. et al. Tuning the electronic structure and transport properties of graphene by noncovalent functionalization: effects of organic donor, acceptor and metal atoms. *Nanotechnology* **21**, 065201 (Jan. 2010).
- [47] HIURA, H. Tailoring graphite layers by scanning tunneling microscopy. *Appl. Surf. Sci.* **222**, 374-381 (Jan. 2004).
- [48] XU, B. et al. Electronic and magnetic properties of zigzag graphene nanoribbon with one edge saturated. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 163102 (Mar. 2010).
- [49] GHOSH, D.; PARIDA, P.; PATI, S. K. Line defects at the heterojunction of hybrid boron nitride-graphene nanoribbons. *J. Mater. Chem. C* **2**, 392-398 (Oct. 2014).
- [50] LAHIRI, J. et al. An extended defect in graphene as a metallic wire. *Nature Nanotechnology* **5**, 326-329 (Mar. 2010).
- [51] CHEN, J.-H. et al. Controlled growth of a line defect in graphene and implications for gate-tunable valley filtering. *Phys. Rev. B* **89**, 121407(R) (Mar. 2014).
- [52] LI, Y. et al. Energetics and dynamics of a new type of extended line defects in graphene. *Nanoscale* **4**, 2580-2583 (Mar. 2012).
- [53] ZHOU, W. et al. Intrinsic Structural Defects in Monolayer Molybdenum Disulfide. *Nano Lett.* **13**, 2615-2622 (May 2013).
- [54] LIU, Y.; ZOU, X.; YAKOBSON, B. I. Dislocations and Grain Boundaries in Two-Dimensional Boron Nitride. *ACS Nano* **6**, 7053-7058 (Jul. 2012).
- [55] MAYER, J. C. et al. Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes. *Nano Lett.* **8**, 3582-3586 (Jun. 2008).
- [56] GUERRA, T.; AZEVEDO, S.; MACHADO, M. Defective graphene and nanoribbons: electronic, magnetic and structural properties. *Eur. Phys. J. B* **89**, 58 (Mar. 2016).

- [57] AZEVEDO, S. et al. Stability of antiphase line defects in nanometer-sized boron nitride cones. *Phys. Rev. B* **70**, 205412 (Nov. 2004).
- [58] AZEVEDO, S. et al. Electronic structure of defects in a boron nitride monolayer. *Eur. Phys. J. B* **67**, 507-512 (Fev. 2009).
- [59] LIEB, E. H. Two theorems on the Hubbard model. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1201 (Mar. 1989).
- [60] GONZÁLEZ-HERRERO, H. et al. Atomic-scale control of graphene magnetism by using hydrogen atoms. *Science* **352**, 437-441 (Apr. 2016).
- [61] WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KANDA, H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature Materials* **3**, 404-409 (May 2004).
- [62] ISHIDA, H.; RIMDUSIT, S. Very high thermal conductivity obtained by boron nitride-filled polybenzoxazine. *Thermochimica Acta* **320**, 177-186 (Jun. 1998).
- [63] WU, Q. et al. Single Crystalline Film of Hexagonal Boron Nitride Atomic Monolayer by Controlling Nucleation Seeds and Domains. *Scientific Reports* **5**, 16159 (Nov. 2015).
- [64] SMITH, E. A. Graphite and boron nitride (white graphite) aspects of structure, powder size, powder shape and purity. *Powder Metallurgy* **14**, 110-123 (Nov. 1971).
- [65] AUWÄRTER, W. et al. Defect lines and two-domain structure of hexagonal boron nitride films on Ni(111). *Surface Science* **545**, L735-L740 (Nov. 2003).
- [66] TAY, R. Y. et al. Synthesis of aligned symmetrical multifaceted monolayer hexagonal boron nitride single crystals on resolidified copper. *Nanoscale* **8**, 2434-2444 (Dez. 2016).
- [67] GUERRA, T.; AZEVEDO, S.; MACHADO, M. Line defects in boron nitride nanostructures: A first-principles study. *Solid State Communications* **234-235**, 45-50 (May 2016).
- [68] ALEXANDRE, S. S.; CHACHAM, H.; NUNES, R. W. Structure and energetics of boron nitride fullerenes: The role of stoichiometry. *Phys. Rev. B* **63**, 045402 (Jan. 2001).
- [69] GUEDES, J. P.; AZEVEDO, S.; MACHADO, M. Formation energy and geometry of vacancies at BN and B_xC_yN_z nanocones. *Eur. Phys. J. B* **80**, 127-135 (Mar. 2011).
- [70] BRAUNSCHWEIG, H. et al. Ambient-Temperature Isolation of a Compound with a Boron-Boron Triple Bond. *Science* **336**, 1420-1422 (Jun. 2012).
- [71] LIU, L.; FENG, Y. P.; SHEN, X. Structural and electronic properties of h-BN. *Phys. Rev. B* **68**, 104102 (Set. 2003).

- [72] CAPPELLINI, G.; SATTA, G. Optical properties of BN in cubic and layered hexagonal phases. *Phys. Rev. B* **64**, 035104 (Jun. 2001).
- [73] LIU, Z. et al. In-plane heterostructures of graphene and hexagonal boron nitride with controlled domain sizes. *Nature Nanotechnology* **8**, 119-124 (Dec. 2013).
- [74] SOLOZHENKO, V. L. et al. Synthesis of superhard cubic BC₂N. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1385-1387 (Feb. 2001).
- [75] CASTILLO, H. A. et al. Synthesis and characterization of cubic BC₂N grown by reactive laser ablation. *Surf. Coat. Technol.* **204**, 4051-4056 (sep. 2010).
- [76] GUERRA, T.; AZEVEDO, S.; MACHADO, M. Hybrid graphene-BC₂N monolayers and nanoribbons with extended line defects: An ab initio study. *Solid State Communications* **251**, 10-15 (Feb. 2017).
- [77] NOZAKI, H.; ITOH, S. Structural stability of BC₂N. *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 41-49 (Jan. 1996).