



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

LÁZARO GENILSON DA SILVA LEITE

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E**  
**ÓPTICAS DE NANOESTRURAS  $B_x N_y C_z$**

TESE DE DOUTORADO

JOÃO PESSOA, PB  
25 DE FEVEREIRO, 2019

LÁZARO GENILSON DA SILVA LEITE

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E  
ÓPTICAS DE NANOESTRURAS  $B_xN_yC_z$**

*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*

Coorientador:

*Prof. Dr. Bertúlio de Lima Bernardo*

JOÃO PESSOA, PB

25 DE FEVEREIRO, 2019

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

L533e Leite, Lazaro Genilson da Silva.

Estudo teórico das propriedades eletrônicas e ópticas  
de nanoestruturas  $B_xN_yC_z$  / Lazaro Genilson da Silva  
Leite. - João Pessoa, 2019.

80 f. : il.

Coorientação: Bertúlio de Lima Bernardo.

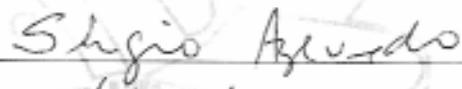
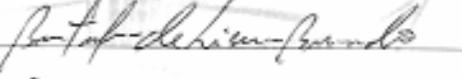
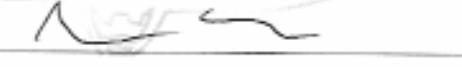
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Grafeno. 2. Nitreto de Boro Hexagonal (h-BN). 3.  
Dopagem - Grafeno. 4. Teoria do Funcional da Densidade  
(DFT). I. Título

UFPB/CCEN

Ata da Sessão Pública da Defesa de Tese de  
**Doutorado** do aluno **Lázaro Genilson da  
Silva Leite**, candidato ao Título de Doutor em  
Física na Área de Concentração Física da  
Matéria Condensada.

1 Aos vinte e cinco dias do mês de fevereiro do ano de dois mil e dezenove, às 10:00, no  
2 Auditório da Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da  
3 Universidade Federal da Paraíba, reuniram-se os membros da Banca Examinadora  
4 constituída para examinar o candidato ao grau de Doutor em Física na área de Física da  
5 Matéria Condensada, **Lázaro Genilson da Silva Leite**. A comissão examinadora foi  
6 composta pelos professores doutores: *Sérgio André Fontes Azevedo* (UFPB), orientador  
7 e presidente da banca examinadora, Bertúlio de Lima Bernardo (UFPB), coorientador,  
8 *Thierry Marcelino Passerat de Silans* (UFPB), *Alexandre da Silva Rosas* (UFPB),  
9 *Leonardo Dantas Machado* (UFRN) e *Fernando Jorge Sampaio Moraes* (UFRPE).  
10 Dando início aos trabalhos, o Prof. Sérgio André Fontes Azevedo comunicou aos  
11 presentes a finalidade da reunião. A seguir, passou a palavra para que o candidato  
12 fizesse, oralmente, a exposição do trabalho de tese intitulado “*Estudo teórico das*  
13 *propriedades eletrônicas e ópticas de nanoestruturas BxNyCz*”. Concluída a exposição,  
14 o candidato foi arguido pela Banca Examinadora, que emitiu o seguinte parecer:  
15 “**aprovado**”. Assim sendo, deve a Universidade Federal da Paraíba expedir o respectivo  
16 diploma de Doutor em Física na forma da lei. E para constar, eu, Danilo Wilson Lemos  
17 Menezes, redigi esta ata que vai assinada por mim e pelos membros da Banca  
18 Examinadora. João Pessoa, Paraíba, **25 de fevereiro de 2019**.  
19

Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo <i>Orientador – PPGF/UFPB</i>	
Prof. Dr. Bertúlio de Lima Bernardo <i>Coorientador – PPGF/UFPB</i>	
Prof. Dr. Thierry Marcelino Passerat de Silans <i>PPGF/UFPB</i>	
Prof. Dr. Alexandre da Silva Rosas <i>PPGF/UFPB</i>	
Prof. Dr. Leonardo Dantas Machado <i>UFRN</i>	
Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio Moraes <i>UFRPE</i>	

# Agradecimentos

Ao Professor Sérgio Azevedo, o meu reconhecimento pela oportunidade de realizar este trabalho ao lado de alguém com tanta sabedoria; meu respeito e admiração pela sua sinceridade, cuidado com todos seus alunos e pelo seu dom no ensino, inibindo sempre a vaidade em prol da simplicidade e eficiência.

Ao Professor Bertúlio, o meu profundo agradecimento pelo seu conhecimento transmitido e por estar sempre disponível para ajudar.

Aos meus pais, irmãos e irmã por serem o meu pilar nesta vida, a vocês devo tudo o que consegui.

Agradeço a minha esposa, Lisa, pelo apoio nessa jornada e por ter dado um novo e melhor sentido para minha vida.

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

Agradeço aos colegas e amigos que eu ganhei durante o doutorado, que tiveram, cada um, a sua relevante contribuição para o meu crescimento pessoal e/ou profissional.

Agradeço o apoio financeiro dado pela CAPES.

*“If you want to find the secrets of the universe,  
think in terms of energy, frequency and vibration.”*

—NIKOLA TESLA

## Resumo

Grafeno, uma rede bidimensional de átomos de carbono, tem sido amplamente estudado durante os últimos anos. Um dos grandes interesses por este material é devido às suas possíveis aplicações tecnológicas. 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. O nitreto de boro hexagonal (h-BN) é um material similar estruturalmente ao grafeno e possui algumas propriedades físicas e químicas consideradas únicas. Contudo, o ajuste de algumas de suas propriedades também é indispensável para que ele possa fazer parte como componente ativo na nanoeletrônica e spintrônica. Todos esses sistemas possuem propriedades bastante ajustáveis e existem vários métodos teóricos e experimentais que podem ser usados para este fim, um deles é dopar o grafeno com h-BN. Isso foi recentemente sintetizado e mostrou ser um método eficiente para abrir o gap no grafeno, obtendo nanomateriais híbridos com propriedades intermediárias entre o grafeno e o h-BN. O controle do tamanho do domínio dopante nos permite adequar a estrutura eletrônica e outras propriedades. Neste contexto, usando cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), investigamos as mudanças provocadas nas propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas devido à dopagem do grafeno com h-BN e estudamos também a adsorção química de hidrogênio nessas nanoestruturas híbridas. Como consequência do estudo dessas nanoestruturas híbridas, observamos uma série de novos resultados na parte eletrônica, magnética e óptica.

**Palavras-chave:** Grafeno, BN, Dopagem, DFT.

# Abstract

Graphene, a two-dimensional lattice of carbon atoms, has been widely studied during the past few years. One of the great interest in this material is due to its possible technological applications. The opening of 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. The hexagonal boron nitride (h-BN) is a structurally similar material to graphene and has some physical and chemical properties considered unique. However, the adjustment of some of its properties is also indispensable so that they can be used as basic components in nanoelectronics and spintronics. 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 h-BN doped graphene. This was recently synthesized and proved to be an efficient method to open the gap in graphene, obtaining hybrid nanomaterials with intermediate properties between graphene and h-BN. The control of the size of the doping domain allows us to adapt the electronic structure and other properties. In this context, using first-principles calculations, based on the density functional theory (DFT), we investigated the changes caused in the electronic, magnetic and optical properties due to the doping of graphene with h-BN and also study the chemical adsorption of hydrogen in these hybrid nanostructures. As a consequence of the study of these hybrid nanostructures, we observed a number of new results in the properties electronic, magnetic and optical.

**Keywords:** Graphene, BN, Doping, DFT.

# Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>i</b>
<b>Resumo</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>vii</b>
<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>1 Nanoestruturas</b>	<b>4</b>
1.1 Grafeno . . . . .	4
1.1.1 Introdução . . . . .	4
1.1.2 Estrutura cristalina e eletrônica . . . . .	5
1.1.3 Propriedades ópticas . . . . .	8
1.1.4 Métodos de obtenção . . . . .	10
1.2 Nitreto de Boro hexagonal (h-BN) . . . . .	13
1.2.1 Introdução . . . . .	13
1.2.2 Estrutura cristalina e eletrônica . . . . .	14
1.2.3 Métodos de obtenção . . . . .	16
1.3 Heteroestruturas de $B_xC_yN_z$ . . . . .	17
<b>PARTE I: Metodologia Empregada</b>	<b>19</b>
<b>2 Introdução à Teoria do Funcional da Densidade</b>	<b>20</b>
2.1 Sistemas multieletrônicos . . . . .	20
2.2 Métodos Básicos . . . . .	22
2.2.1 Aproximação de Hartree . . . . .	22
2.2.2 Aproximação de Hartree-Fock . . . . .	23
2.3 A teoria do funcional da densidade . . . . .	24
2.3.1 A equação de Kohn e Sham . . . . .	25
2.3.2 Pseudopotencial . . . . .	28
2.4 Cálculo de Propriedades Ópticas . . . . .	29
2.5 O SIESTA . . . . .	31

<b>PARTE II: Aplicações da Metodologia no Estudo de Materiais</b>	<b>32</b>
<b>3 Propriedades eletrônicas e ópticas de uma monocamada de <math>B_xC_yN_z</math> com adsorção de átomos de hidrogênio</b>	<b>33</b>
3.1 Motivação . . . . .	33
3.2 Modelos estudados . . . . .	36
3.3 Resultados e discussão . . . . .	37
3.3.1 Estabilidade . . . . .	37
3.3.2 Propriedades Eletrônicas . . . . .	38
3.3.3 Propriedades Ópticas . . . . .	40
3.4 Conclusões . . . . .	42
<b>4 Efeitos do tamanho e da forma do domínio de nitreto de boro dopando grafeno nas propriedades eletrônicas e ópticas</b>	<b>44</b>
4.1 Motivação . . . . .	44
4.2 Modelos estudados . . . . .	46
4.3 Resultados e discussões . . . . .	47
4.3.1 Propriedades eletrônicas . . . . .	47
4.3.2 Propriedades ópticas . . . . .	48
4.4 Conclusões . . . . .	52
<b>5 Considerações Finais</b>	<b>53</b>
<b>Apêndice A</b>	<b>56</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>59</b>

## 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 [17]). . . . . 4
- 1.2 (a) Ilustração nas três dimensões da forma dos orbitais  $2s$  e  $2p$  e dos orbitais  $sp^2$  resultantes da hibridização. (b) Projeção dos orbitais  $sp^2$  no plano x-y para ressaltar a angulação específica de  $120^\circ$  entre eles. (c) Ilustração representando as ligações covalentes entre orbitais  $sp^2$  de alguns átomos de carbono, justificando a forma hexagonal do cristal do grafeno. . . . . 5
- 1.3 (a) Imagem usando microscopia eletrônica de transmissão e varredura mostrando a estrutura atômica do grafeno. (b) A estrutura hexagonal do grafeno representada como duas redes triangulares de pontos não equivalentes sobrepostas, A e B, cujos vetores primitivos são  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{\delta}_i$ , com  $i = 1, 2, 3$ , são os vetores que localizam os vizinhos mais próximos. A célula unitária está mostrada em amarelo. (c) As duas primeiras zonas de Brillouin e os pontos de alta simetria da rede recíproca ( $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$ ) [18]. . . . . 6
- 1.4 (a) mostra a estrutura da banda plotada ao longo do eixo  $k_x$  com intersecção dos pontos  $K'$ ,  $\Gamma$  e  $K$  na zona de Brillouin, mostrada como a linha pontilhada. (b) Relação de dispersão dos elétrons  $\pi$  do grafeno em toda a região da zona de Brillouin. À direita de (b), uma ampliação da dispersão de energia em um dos pontos de Dirac. O ponto de Dirac localiza-se na região de transição entre as bandas de valência e condução (Adaptado de [19]). . . . . 7
- 1.5 Condutividade óptica experimental para grafeno de uma única e algumas camadas. A linha tracejada é um guia para o pico de ressonância (Adaptado de [25]). . . . . 9
- 1.6 (a) Fotografia do grafeno de camada simples e camada dupla (Adaptado de [28]). (b) Espectros de transmitância e valores de transmitância para grafenos de diferentes camadas (Adaptado de [29]). . . . . 10

- 1.7 A esquerda de (a) ilustração do empilhamento das folhas de grafeno que formam o grafite, (b) Flocos de grafite em fita adesiva para isolar o grafeno. (c) são imagens ópticas de grafeno de poucas camadas obtidas por esfoliação micromecânica a partir de grafite. As cores estão relacionadas com a espessura local da amostra. A cor amarelada indica amostras mais grossas enquanto o contraste azulado e mais claro indica amostras mais finas. Adaptado das Refs. [34] e [35]. . . . . 11
- 1.8 Imagens de filmes finos de grafeno sintetizado pelo método CVD em (a) substrato de Si/SiO<sub>2</sub>; (b) sobre filme fino de Ni, as setas na imagem feita por microscópio óptico indicam as regiões onde se encontram monocamadas ou bicamadas de grafeno e (c) sobre folha de cobre. Adaptado das Refs. [32, 37]. . . . . 12
- 1.9 (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 [17]). . . . . 13
- 1.10 (a) Imagens usando microscopia eletrônica de transmissão e varredura mostrando a estrutura atômica do BN. (b) Estrutura cristalina do nitreto de boro hexagonal (hBN): composta por átomos de nitrogênio e boro. No espaço real, o losango amarelo representa a célula unitária que é delimitada pelos vetores unitários  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  e contém dois átomos A e B e (c) no espaço recíproco, com seus vetores unitários  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ . A região colorida representa a 1ª zona de Brillouin, e nela são mostrados os pontos de alta simetria M, K e  $\Gamma$  (Adaptado de [39]). . . . . 14
- 1.11 A figura mostra a relação de dispersão plotada ao longo do eixo de alta simetria  $\Gamma - K - M - \Gamma$ , usando métodos de primeiros princípios. À direita tem-se a zona de Brillouin com os respectivos pontos. A linha pontilhada refere-se à energia de Fermi (Adaptado de [14]). . . . . 15
- 1.12 (a) Imagem de microscópio óptico de h-BN esfoliado mecanicamente e transferido para um substrato de silício com 300nm de óxido. (b) Imagem de microscópio óptico de poucas camadas (4~ 6) de um filme de hBN crescido por CVD (Adaptado de [39]). . . . . 16
- 1.13 (a) Imagem de uma única camada de BCN, a inserção mostrada é uma rápida transformada de Fourier a partir da imagem, indicando uma estrutura atômica hexagonal. (b) Modelo atômico do filme h-BNC mostrando domínios híbrido de h-BN e grafeno. (c) Imagem da estrutura atômica detalhada da interface grafeno/h-BN usando microscopia eletrônica de transmissão e varredura, com a posição da interface destacada com a linha tracejada (Adaptado de [15, 45]). . . . . 17

2.1	Sistema de coordenadas para um sistema formado por dois elétrons $i$ e $j$ , e por dois núcleos $A$ e $B$ [48]. . . . .	21
2.2	Ilustração do ciclo autoconsistente para a resolução das equações de Kohn-Sham.	27
2.3	Sistema atômico do carbono mostrando o núcleo congelado e os elétrons de valência para a construção do pseudopotencial [53]. . . . .	28
2.4	Representação esquemática do método do pseudopotencial. O potencial $V$ e o orbital $\phi$ de todos os elétrons e o pseudopotencial $V^{ps}$ e o pseudo-orbital $\phi^{ps}$ dentro de um raio de corte $r_c$ . . . . .	29
3.1	(a) Modelo atômico do grafeno com adsorção de hidrogênio. (b) Estrutura de bandas e densidade de estados projetada (PDOS) da estrutura [7]. . . . .	34
3.2	(a) Mostra o modelo químico $\pi$ ressonante do grafeno, (b) e (c) mostram a alternância de spin depois da adsorção do átomo de hidrogênio [69]. . . . .	35
3.3	Todas as configurações analisadas. A geometria da supercélula utilizada nos cálculos pode ser vista em (a) grafeno, (b) nitrito de boro (h-BN), (c) $B_{27}N_{27}$ grafeno com nanodomínio $B_{27}N_{27}$ , (d) $N_{27}B_{27} - H^1$ , um átomo de hidrogênio foi absorvido no topo da supercélula. (e) $N_{27}B_{27} - {}_1H^1$ , dois átomos de hidrogênio foram absorvidos, o H em vermelho representa o hidrogênio na parte inferior da supercélula. (f) $B_{27}N_{27} - {}_1HH^1$ , dois átomos de hidrogênio absorvidos no carbono ligado a átomos diferentes (g) $B_{27}N_{27} - H^1$ , hidrogênio absorvido no carbono ligado ao nitrogênio (f) $B_{27}N_{27} - {}_1H^1$ , dois átomos de hidrogênio foi absorvido no átomo de carbono que está ligado ao nitrogênio. . . . .	36
3.4	Energia de formação de um único átomo de hidrogênio na estrutura. (a) Um esquema da supercélula. Os números pretos marcados em átomos indicam diferentes posições de adsorção. (b) Energia de formação de um átomo de hidrogênio em diferentes posições. A linha pontilhada é um guia visual. . . . .	38
3.5	Estrutura de banda calculada das configurações estudadas. A energia é dimensionada em relação à energia de Fermi (linha pontilhada). $E_g$ é energia do gap na banda, $m$ é momento magnético e $\mu_B$ significa magneton de Bohr. Os spin-up e spin-down são representados por linhas pretas e vermelhas, respectivamente. . . . .	39
3.6	Representação das monocamadas a) de grafeno com domínio $B_{27}N_{27}$ e b) com domínio $N_{27}B_{27} - H^1$ . Em c) e d) temos, respectivamente, os perfis das partes reais e imaginárias da permissividade elétrica em função da energia de excitação, em comparação com as das monocamadas de grafeno e BN. As propriedades de condutividade são mostradas em e). . . . .	40

- 3.7 Representação das monocamadas a) de grafeno com domínio  $N_{27}B_{27-1}H^1$  e b) com domínio  $B_{27}N_{27-1}HH^1$ . Em c) e d) temos, respectivamente, os perfis das partes reais e imaginárias da permissividade elétrica em função da energia de excitação, em comparação com as das monocamadas de grafeno e BN. As propriedades de condutividade são mostradas em e). . . . . 41
- 3.8 Representação das monocamadas a) de grafeno com domínio  $B_{27}N_{27} - H^1$  e b) com domínio  $B_{27}N_{27-1}H^1$ . Em c) e d) temos, respectivamente, os perfis das partes reais e imaginárias da permissividade elétrica em função da energia de excitação, em comparação com as das monocamadas de grafeno e BN. As propriedades de condutividade são mostradas em e). . . . . 42
- 4.1 Criação de heteroestruturas planas de grafeno/h-BN de tamanho milimétrico. (a), Ilustração do procedimento de fabricação de heteroestruturas de grafeno/h-BN no plano. Etapas: preparação de filmes de h-BN usando o método CVD; gravação parcial de h-BN por íons de argônio para fornecer padrões pré-projetados; crescimento subsequente de CVD de grafeno nas regiões gravadas. (b), Imagem ótica das camadas estampadas de grafeno/h-BN (forma de pentes, barras e anéis) sobre uma folha de cobre. Áreas claras são h-BN e áreas escuras são grafeno. (c), imagem ótica de uma película de grafeno/h-BN separada do cobre, na água, após o revestimento com PMMA e gravação da folha de cobre. (d), imagem mostrando um anel h-BN rodeado por grafeno. (e) e (f), padrões de grafeno/h-BN coruja que foram transferidos em sílica e PDMS, respectivamente [45]. . . . . 45
- 4.2 Supercélulas de grafeno dopado com BN em diferentes concentrações e configurações de dopantes: (a) $B_1N_1$ , (b) $B_3N_3$  e (c) $B_{12}N_{12}$  (chamada de ponto quântico). (d) $B_3N_6$  e (e) $B_6N_{10}$  tipo de forma triangular (ambos com átomos de nitrogênio na borda). (f) $B_6N_3$  e (g) $B_{10}N_6$  de forma triangular (ambos com átomos de boro na borda). Os átomos de boro, carbono e nitrogênio são representados por esferas rosa, cinza e azul, respectivamente. . . . . 46
- 4.3 Estrutura de banda calculada das configurações estudadas. A energia é dimensionada em relação à energia de Fermi (linhas tracejadas). (a) grafeno; (b) $B_1N_1$ , (c) $B_3N_3$  and (d) $B_{12}N_{12}$ , (chamada de ponto quântico); (e) $B_3N_6$  e (f) $B_6N_{10}$  ambos com átomos de tipo triangular e de nitrogênio na borda; (g) $B_6N_3$  e (h) $B_{10}N_6$  ambos com átomos de tipo triangular e de boro na borda. . . . . 47
- 4.4 Densidade local de estados para configurações (a) $B_{12}N_{12}$ , chamada de ponto quântico; (b) $B_3N_6$  e (c) $B_6N_3$ , tipo forma triangular com nitrogênio e boro na borda, respectivamente. . . . . 49

- 4.5 Absorção óptica em função da energia do fóton para as estruturas: (a) grafeno; (b) $B_1N_1$ , (c) $B_3N_3$  e (d) $B_{12}N_{12}$ , tipo ponto quântico; (e) $B_3N_6$  e (f) $B_6N_{10}$  ambos com forma tipo triangular com átomos de nitrogênio na borda; (g) $B_6N_3$  e (h) $B_{10}N_6$  ambos com forma tipo triangular com átomos de boro na borda. . . . 50
- 4.6 Densidade projetada de estados para (a) $B_{12}N_{12}$ , tipo ponto quântico; (b) $B_3N_6$  e (c) $B_6N_3$ , tipo triangular com nitrogênio e boro na borda, respectivamente. . . . 51
- 4.7 Espectro de condutividade em função da energia para as estruturas: (a) grafeno; (b) $B_1N_1$ , (c) $B_3N_3$  e (d) $B_{12}N_{12}$ , tipo ponto quântico; (e) $B_3N_6$  e (f) $B_6N_{10}$  ambos com forma tipo triangular com átomos de nitrogênio na borda; (g) $B_6N_3$  e (h) $B_{10}N_6$  ambos com forma tipo triangular com átomos de boro na borda. . . . 51

# Introdução

Grande parte do desenvolvimento tecnológico que surgiu da física do estado sólido tem sua origem na fabricação de heteroestruturas semicondutoras. Atualmente, tais estruturas são o objeto de investigação de dois terços de todos os grupos de pesquisa que atuam em física de semicondutores [1]. Isto se deve ao fato de novas propriedades surgirem por alterações na estrutura de diferentes materiais quando os mesmos são colocados em contato. O aperfeiçoamento da tecnologia de fabricação de heteroestruturas trouxe grandes mudanças em nosso cotidiano. Aparelhos eletrônicos baseados em heteroestruturas são amplamente utilizados em muitas áreas da atividade humana. A vida sem sistemas de telecomunicação que utilizam lasers, diodos emissores de luz (LEDs) e transistores, incluindo os sistemas de televisão por satélite, é dificilmente concebível. Avanços tecnológicos mais surpreendentes são alcançados quando um novo material, com propriedades e dimensionalidade incomuns, é descoberto. Dentre os exemplos mais conhecidos podemos citar os supercondutores baseados em compostos com ferro, os nanotubos de carbono, o fulereno, o grafeno, os isolantes topológicos e os polímeros condutores. Assim, através da compreensão das propriedades dos compostos individuais deve-se ser capaz de criar combinações de materiais que possuam propriedades estruturais, eletrônicas e óticas desejáveis. Nesse contexto, desde a descoberta experimental do grafeno e outros cristais bidimensionais (2D) como o nitreto de boro hexagonal (hBN) e o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) iniciou-se um novo e rico campo de pesquisas teórica e experimental na física da matéria condensada.

Nanomateriais à base de carbono têm atraído nos últimos anos bastante interesse da comunidade científica. Um desses materiais é o grafeno, uma folha de um átomo de espessura, constituída somente por átomos de carbono dispostos como um mosaico hexagonal, uma geometria que lembra os favos de mel das abelhas. A primeira obtenção experimental deste material só foi obtida com êxito em 2004 pelo grupo liderado por Andre Geim e Konstantin Novoselov [2]. Os dois foram agraciados com o prêmio Nobel de Física de 2010 pelos experimentos inovadores que realizaram com esse material. O grafeno ganhou as coroas do material mais fino, mais forte e mais elástico, juntamente com a mobilidade eletrônica e a condutividade térmica extremamente altas [3, 4, 5].

Um grafeno cristalino infinito é um semicondutor de gap zero (por isso geralmente chamado de semi-metal) com dispersão de energia linear próximo aos pontos de Dirac ( $K$  e  $K'$ ) na zona de Brillouin (BZ) hexagonal, fazendo com que nesses pontos os elétrons no grafeno se comportem

como férmions de Dirac sem massa, semelhantes às partículas relativistas da eletrodinâmica quântica e, portanto, reuniram diferentes ramos da ciência sob uma plataforma verdadeiramente interdisciplinar [6]. Essa falta de gap limita sua aplicação mais esperada na eletrônica, já que a taxa de corrente não pode ser controlada ao ser empregado em um dispositivo. A abertura de um gap de banda é, portanto, essencial do ponto de vista da eletrônica, mantendo uma alta mobilidade dos portadores. Diversas abordagens já foram feitas pela modificação do grafeno, seja quimicamente [7, 8], pelo confinamento estrutural [9, 10] ou por esfoliação mecânica [6], para melhorar suas possibilidades de aplicação, tanto da teoria quanto do experimento. Deve-se notar que, em estudos teóricos, o uso da teoria do funcional da densidade (DFT) [11, 12] sempre desempenhou um papel fundamental na compreensão e previsão das propriedades dos materiais, muitas vezes de maneira quantitativa.

O nitreto de boro (BN), por outro lado, pode ter diferentes formas de estruturas como *bulk* de BN hexagonal com ligações  $sp^2$ , BN cúbico com ligações  $sp^3$ , análogo a grafite e diamante respectivamente. Uma folha 2D com ligações fortes  $sp^2$  também pode ser derivada dela, que se assemelha ao seu equivalente de carbono, o grafeno [13]. Mas, duas espécies químicas diferentes nas duas sub-redes resulta que uma folha BN hexagonal (h-BN) revela-se, assim, como um isolante com um intervalo de bandas ( $>5$  eV) [14]. Isso abre a possibilidade de ligar esses elementos vizinhos na tabela periódica para formar outra classe interessante de materiais.

Filmes hexagonais (h-BNC) foram recentemente sintetizados [15] em um substrato de cobre (Cu) pelo método de deposição química de vapor (CVD). Para a síntese, amônia borano ( $NH_3$ - $BH_3$ ) e metano foram utilizados como precursores para BN e C, respectivamente. Na situação experimental, é possível controlar a porcentagem relativa de C e BN. O ponto interessante é que os filmes h-BNC podem ser litograficamente padronizados para a fabricação de dispositivos. O comprimento da ligação B-N é 1,7% maior que a ligação C-C e a ligação C-B é 15% maior que a ligação C-N. Então, isso cria tensão na estrutura e afeta sua estabilidade, ao mesmo tempo, a introdução de h-BN no grafeno resulta na abertura de um gap de banda no grafeno e que essas estruturas apresentam propriedades intermediárias entre os dois materiais.

De maneira geral, o objetivo desta tese consiste em estudar propriedades eletônicas e ópticas de sistemas de escala nanométrica. Esta tese está organizada da seguinte forma. No capítulo 1, fizemos uma breve revisão sobre os materiais que estudamos e métodos de obtenção até então descritos na literatura. Como o trabalho realizado envolve simulação computacional, a compreensão da formulação teórica do problema é um passo fundamental. Por esse motivo, o capítulo 2 foi dedicado à descrição do formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT), e sua implementação no código SIESTA. Uma boa compreensão deste código foi importante para o desenvolvimento deste trabalho, uma vez que ele foi utilizado como plataforma de cálculos para as propriedades estudadas. Nos capítulos 3 e 4, apresentamos os problemas, resultados, discussões e conclusões de cada um dos temas tratados, que são: propriedades eletrônicas e

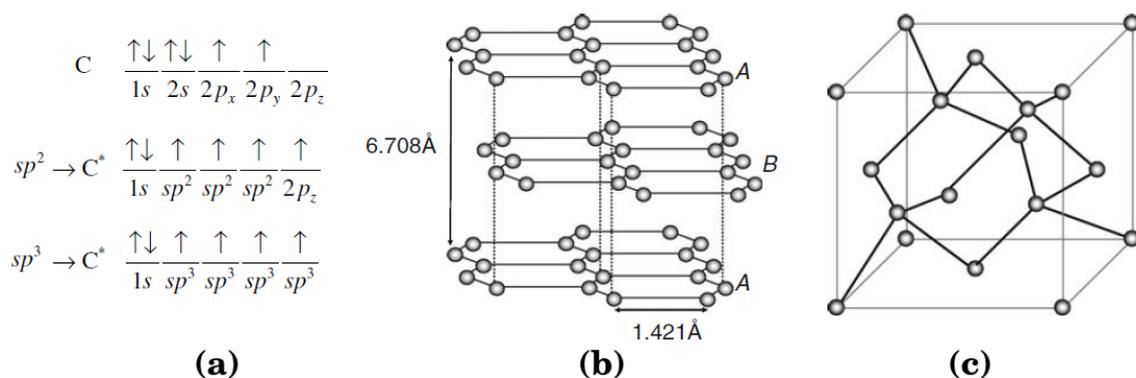
ópticas de monocamadas de BCN com adsorção de átomos de hidrogênio e efeitos do tamanho e da forma do domínios de nitreto de boro dopando grafeno nas propriedades eletrônicas e ópticas, respectivamente. Por fim, no capítulo 5, apresentamos as principais conclusões obtidas.

# Nanoestruturas

## 1.1 Grafeno

### 1.1.1 Introdução

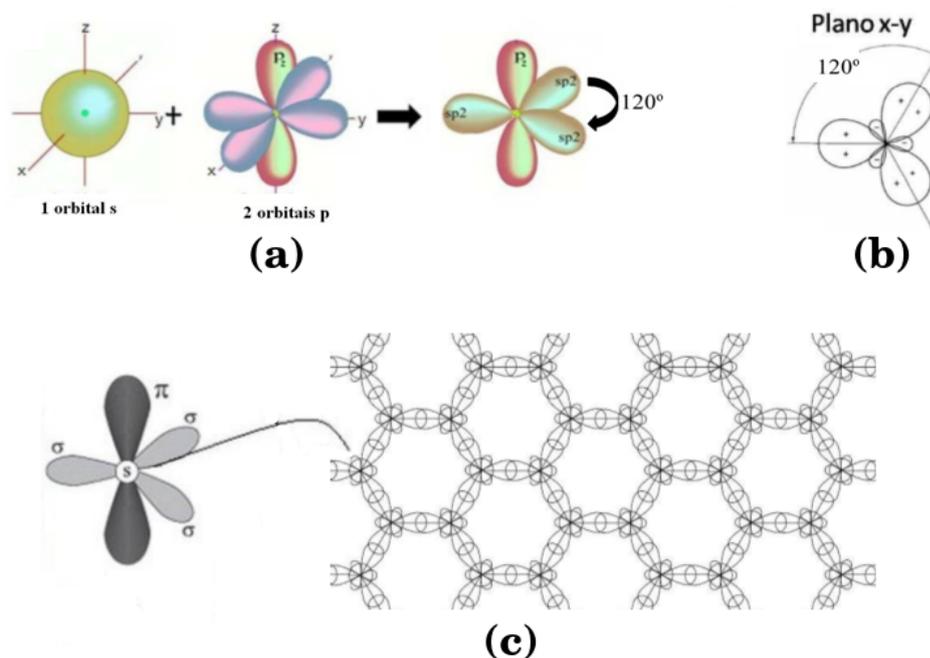
O átomo de carbono é um membro do grupo 14 e o sexto elemento químico na tabela periódica, vizinho a boro e nitrogênio. Isso significa que ele possui seis elétrons, distribuídos no estado fundamental de acordo com a configuração  $1s^2 2s^2 2p^2$ . O orbital  $1s$  é ocupado por dois elétrons fortemente ligados ao núcleo, sendo deste modo irrelevantes para as ligações químicas e são chamados elétrons do caroço. Por outro lado, os outros quatro elétrons, os chamados elétrons de valência, estão mais fracamente ligados devido à blindagem do orbital  $1s$  e se distribuem nos orbitais  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ . Como a diferença de energia entre os orbitais  $2s$  e  $2p$  é pequena, as funções de onda desses orbitais podem combinar-se formando novos estados chamados estados hibridizados [16]. A combinação do orbital  $2s$  com os  $n = 1, 2, 3$  orbitais  $2p$  é chamada hibridização  $sp^n$  e, essencialmente, todas as propriedades elétricas e mecânicas dos materiais de carbono advém de qual desses tipos é a hibridização. A Fig. 1.1, mostra o átomo de C no estado fundamental e com hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$ , bem como algumas formas alotrópicas incluindo o grafite e o diamante.



**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 [17]).

A hibridização dos carbonos constituintes do grafeno é do tipo  $sp^2$ . Na Fig. 1.2(a) ilustramos os orbitais formadores e os resultantes dessa hibridização. Como podemos ver na Fig.

1.2(b), cada átomo de carbono passa a ter três orbitais híbridos simetricamente espaçados no plano x-y (separados por ângulos de  $120^\circ$ ) e o orbital  $p_z$  (ou  $2p_z$ ) é mantido inalterado, perpendicular ao plano x-y. Quando carbonos hibridizados  $sp^2$  se ligam covalentemente nos orbitais planares, o resultado é a formação de um cristal hexagonal como ilustramos na Fig. 1.2(c). As

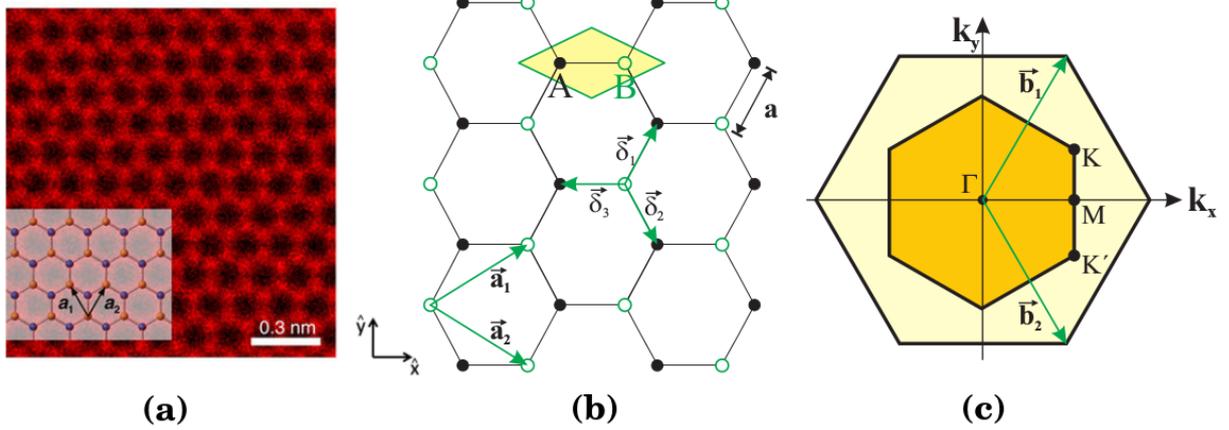


**Figura 1.2** (a) Ilustração nas três dimensões da forma dos orbitais  $2s$  e  $2p$  e dos orbitais  $sp^2$  resultantes da hibridização. (b) Projeção dos orbitais  $sp^2$  no plano x-y para ressaltar a angulação específica de  $120^\circ$  entre eles. (c) Ilustração representando as ligações covalentes entre orbitais  $sp^2$  de alguns átomos de carbono, justificando a forma hexagonal do cristal do grafeno.

ligações covalentes entre os orbitais  $sp^2$ , chamadas ligações- $\sigma$ , são responsáveis pela rigidez e estabilidade mecânica do grafeno. Mas, pelo fato dos elétrons dessas ligações estarem fortemente ligados, os mesmos não contribuem para as propriedades de transporte elétrico, sendo estas determinadas pelos orbitais  $p_z$ , fora do plano, que formam as ligações- $\pi$ .

### 1.1.2 Estrutura cristalina e eletrônica

A rede hexagonal que representa o cristal de grafeno não é uma rede de Bravais. Entretanto, podemos descrevê-la/representá-la como duas redes triangulares de pontos não equivalentes sobrepostas, A e B, ou como uma única rede com dois átomos por célula unitária, como mostrado na Fig. 1.3. Ilustramos parte dessa rede explicitando a célula unitária. Os vetores primitivos da rede de Bravais (ou rede direta) são dados por  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , que podem ser escritos em coordenadas



**Figura 1.3** (a) Imagem usando microscopia eletrônica de transmissão e varredura mostrando a estrutura atômica do grafeno. (b) A estrutura hexagonal do grafeno representada como duas redes triangulares de pontos não equivalentes sobrepostas, A e B, cujos vetores primitivos são  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{\delta}_i$ , com  $i = 1, 2, 3$ , são os vetores que localizam os vizinhos mais próximos. A célula unitária está mostrada em amarelo. (c) As duas primeiras zonas de Brillouin e os pontos de alta simetria da rede recíproca ( $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$ ) [18].

cartesianas como:

$$\vec{a}_1 = \left( \frac{3a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2} \right) \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = \left( \frac{3a}{2}, -\frac{\sqrt{3}a}{2} \right), \quad (1.1)$$

onde  $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2.46\text{\AA}$  é a distância entre células unitárias (parâmetro de rede). Note que o parâmetro de rede é diferente do comprimento da ligação carbono-carbono  $a = a/\sqrt{3} = 1.42\text{\AA}$ .

Os vetores primitivos da rede recíproca  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ , Fig. 1.3(c), são facilmente obtidos pela relação  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , e são dados por:

$$\vec{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\sqrt{3}\pi}{3a} \right) \quad \text{e} \quad \vec{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\sqrt{3}\pi}{3a} \right). \quad (1.2)$$

Na Fig. 1.3(c) ilustramos parte de uma rede recíproca explicitando a primeira zona de Brillouin e os pontos de alta simetria da mesma K,  $\Gamma$  e M. A análise desses pontos é muito importante para a compreensão da estrutura de bandas e, por consequência, o transporte elétrico no grafeno.

Para o cálculo de estrutura de bandas, a aproximação mais utilizada é o modelo Tight-Binding. Nesse modelo, considera-se as funções de onda dos elétrons como uma combinação linear de orbitais atômicos, usando como base as funções de Bloch construídas a partir dos orbitais  $p_z$  e levando-se em conta apenas as interações entre primeiros vizinhos (dados pelos vetores  $\vec{\delta}_1$ ,  $\vec{\delta}_2$  e  $\vec{\delta}_3$ ), Fig. 1.3(b). Como resultado destes cálculos, considerando apenas interações entre primeiros vizinhos, obtém-se a seguinte expressão para a relação de dispersão das bandas de

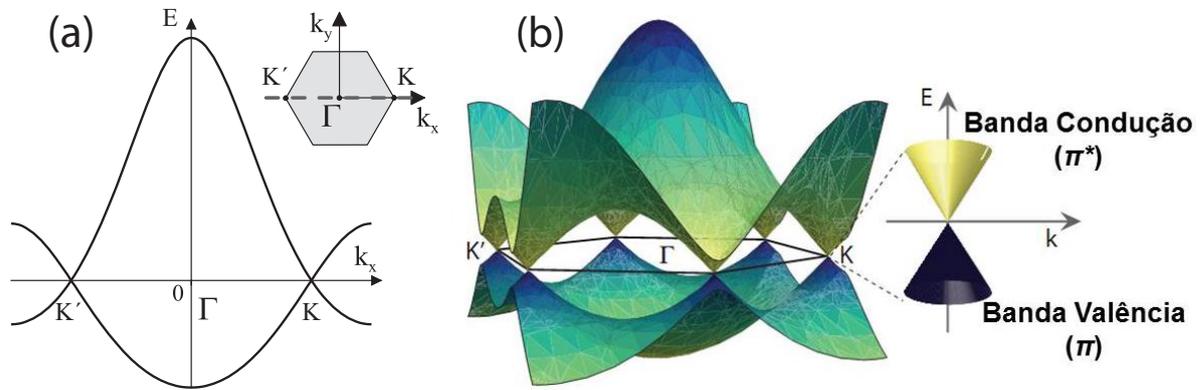
energia:

$$E_{\pm} = \frac{\varepsilon_{p_z} \pm t|f(\vec{\mathbf{k}})|}{1 \mp s_0|f(\mathbf{k})|}, \quad (1.3)$$

onde  $\varepsilon_{p_z}$  corresponde à energia dos elétrons no nível  $p_z$  não hibridizados e os parâmetros  $t$  e  $s_0$  são as integrais de transferência (energia de hopping) e superposição, respectivamente, sendo seus valores estimados por cálculos de primeiros princípios ou medidas experimentais e  $f(\mathbf{k})$  é dado por:

$$f(\vec{\mathbf{k}}) = e^{ik_y a/\sqrt{3}} + 2e^{-ik_y a/2\sqrt{3}} \cos(k_x a/2). \quad (1.4)$$

A equação 1.3 apresenta duas soluções. O sinal superior se refere à banda de condução (banda  $\pi^*$ ) e o sinal inferior se refere à banda de valência (banda  $\pi$ ). Na Fig. 1.4, podemos observar a curva de dispersão de energia obtida por Tight-Binding. Uma característica interessante da estrutura de bandas é que não há *gap* entre elas nos cantos da zona de Brillouin, que são conhecidos como pontos  $K$ s (pontos de Dirac), que são cortados pelo nível de Fermi quando o grafeno não se encontra dopado. As propriedades eletrônicas do grafeno, em sua grande maioria, são consequência da forma cônica das bandas de energia nas proximidades desse ponto.



**Figura 1.4** (a) mostra a estrutura da banda plotada ao longo do eixo  $k_x$  com intersecção dos pontos  $K'$ ,  $\Gamma$  e  $K$  na zona de Brillouin, mostrada como a linha pontilhada. (b) Relação de dispersão dos elétrons  $\pi$  do grafeno em toda a região da zona de Brillouin. À direita de (b), uma ampliação da dispersão de energia em um dos pontos de Dirac. O ponto de Dirac localiza-se na região de transição entre as bandas de valência e condução (Adaptado de [19]).

Se nos concentrarmos na região de dispersão de energia para os vetores de onda  $\vec{\mathbf{k}}$  em torno de um dos pontos  $K$  (ou  $K'$ ) observa-se uma linearidade da energia em função dos vetores de onda da forma

$$E_{\pm} = \pm v_f p, \quad (1.5)$$

onde  $v_f = 1 \times 10^6$  m/s é a velocidade de Fermi (aproximadamente 300 vezes menor que a velocidade da luz).

A dispersão de energia linear dada pela equação (1.5) é semelhante à dispersão de energia de partículas relativísticas  $E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4$  para  $m_0 = 0$ , com a velocidade de Fermi  $v_f$  fazendo o papel da velocidade da luz  $c$ . Por isso, os portadores de cargas no grafeno podem ser descritos pela equação de Dirac para partículas relativísticas, sem massa [6].

### 1.1.3 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas dos materiais estão diretamente relacionadas e surgem a partir de suas propriedades eletrônicas. Como as propriedades ópticas dizem respeito a como ocorrem as interações elétron-fóton no material, no caso do grafeno suas propriedades eletrônicas não convencionais lhe conferem, conseqüentemente, propriedades ópticas especiais. Muito esforço tem sido feito para estudar as propriedades ópticas do grafeno em parte para realizar sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Em particular, a alta transparência do grafeno, a baixa refletância, a alta mobilidade dos portadores e o transporte quase balístico à temperatura ambiente tornam-se uma escolha promissora para eletrodos transparentes. Nesta subseção descreveremos as propriedades ópticas do grafeno a partir de suas propriedades eletrônicas, relacionando a absorção linear com a condutividade óptica do grafeno e mostrando como ambas são determinadas por constantes fundamentais da natureza. Em seguida, mostraremos como a absorção óptica depende do número de camadas.

Vimos na subseção anterior que as propriedades eletrônicas do grafeno são bem descritas pela equação de Dirac para férmions relativísticos sem massa. Esta análise pode ser levada para o estudo da interação dos elétrons do grafeno com campos eletromagnéticos, e considerando a distribuição de Fermi-Dirac, a condutividade óptica do grafeno pode ser dada pela equação 1.6 [20, 21]:

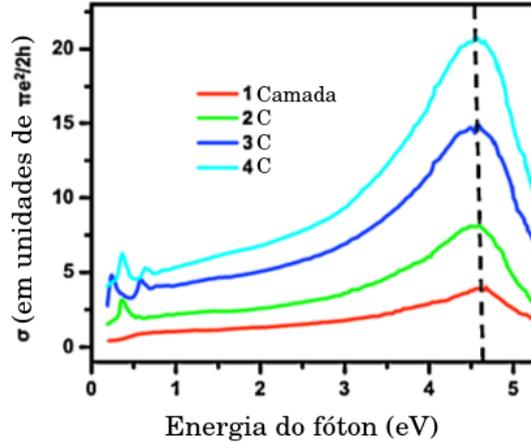
$$\sigma(\omega, \theta) = \frac{\pi e^2}{4h} \left[ \tanh\left(\frac{\hbar\omega + 2E_f}{4k_B\theta}\right) + \tanh\left(\frac{\hbar\omega - 2E_f}{4k_B\theta}\right) \right], \quad (1.6)$$

onde  $\omega$  é a frequência da luz incidente,  $e$  é a carga elétrica elementar,  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida,  $k_B\theta$  é a energia termodinâmica do sistema relacionada à temperatura ambiente  $\theta$ , e  $E_f$  é o nível de Fermi do grafeno. Para o grafeno não dopado ( $E_f = 0$  e levando em consideração que  $\hbar\omega \gg k_B\theta$ ), a condutividade óptica passa a ser determinada apenas por constantes universais. Obtém-se assim o que se denomina condutividade óptica universal do grafeno, como mostrado na equação 1.7 [22]

$$\sigma(\omega, \theta) = \frac{\pi e^2}{2h}. \quad (1.7)$$

O resultado da determinação da condutividade óptica do grafeno apenas por constantes da natureza e não por aspectos geométricos ou propriedades do material é um resultado não usual

em física do estado sólido. Este valor para a condutividade óptica universal do grafeno é válido para frequências ópticas desde o infravermelho até o visível. Para energias menores (infravermelho médio), variações decorrentes de flutuações térmicas, impurezas e dopagem do material são observadas, e para energias maiores (ultravioleta) há alterações da condutividade óptica do grafeno causadas por singularidades do ponto M da rede recíproca do grafeno, Fig.1.5 [23, 24, 25].



**Figura 1.5** Condutividade óptica experimental para grafeno de uma única e algumas camadas. A linha tracejada é um guia para o pico de ressonância (Adaptado de [25]).

A partir da determinação da condutividade óptica do grafeno, é possível determinar a transmitância ( $T$ ) e a reflectância ( $R$ ) do grafeno a partir das condições de contorno para o campo eletromagnético incidente [23, 26]. Desta maneira, a transmitância e a reflectância do grafeno são dadas pelas expressões 1.8 e 1.9:

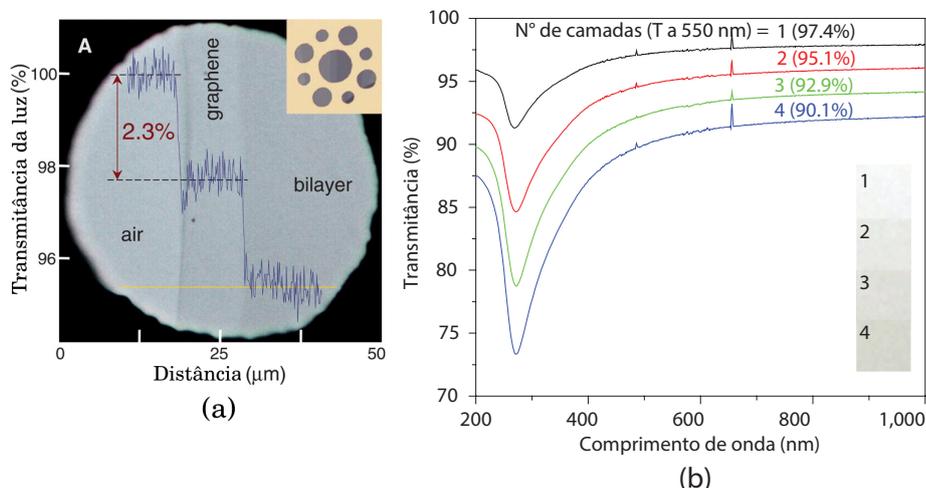
$$T = \left(1 + \frac{\pi\alpha}{2}\right)^{-2} \simeq 1 - \pi\alpha \quad (1.8)$$

$$R = \frac{\pi^2\alpha^2 T}{4}, \quad (1.9)$$

onde  $\alpha = e^2/\hbar c$  é a constante de estrutura fina e  $c$  é a velocidade da luz. Estes resultados são válidos para a faixa do espectro eletromagnético desde o infravermelho até o visível.

Avaliando numericamente as expressões 1.8 e 1.9, conclui-se que o valor para a transmitância do grafeno é de  $T \simeq 97.707\%$  e o valor para a reflectância do grafeno é de  $R \simeq 0.013\%$ . A rigor, portanto, o valor da absorção ( $A$ ) do grafeno monocamada é de  $A \approx 2.280\%$ . Entretanto, como  $R \ll T$ , assume-se que  $A \approx 1 - T \approx \pi\alpha \approx 2.293\%$ . Este valor da absorção óptica  $A = \pi\alpha$  para uma camada de grafeno também é válido para a determinação da absorção óptica em grafeno de poucas camadas. Para uma amostra de grafeno com poucas camadas (tipicamente até 10 camadas), a absorção óptica é dada por  $A = n\pi\alpha$ , sendo  $n$  o número de camadas. A transmitância é dada por  $T = 1 - n\pi\alpha$  [27, 28].

A Fig. 1.6 mostra o que foi verificado experimentalmente e conclui-se que o grafeno tem um valor constante de absorvência de cerca de 2.3% da luz incidente, o que é surpreendentemente grande, considerando sua espessura. Além disso, esse valor é, na maior parte, independente



**Figura 1.6** (a) Fotografia do grafeno de camada simples e camada dupla (Adaptado de [28]). (b) Espectros de transmitância e valores de transmitância para grafenos de diferentes camadas (Adaptado de [29]).

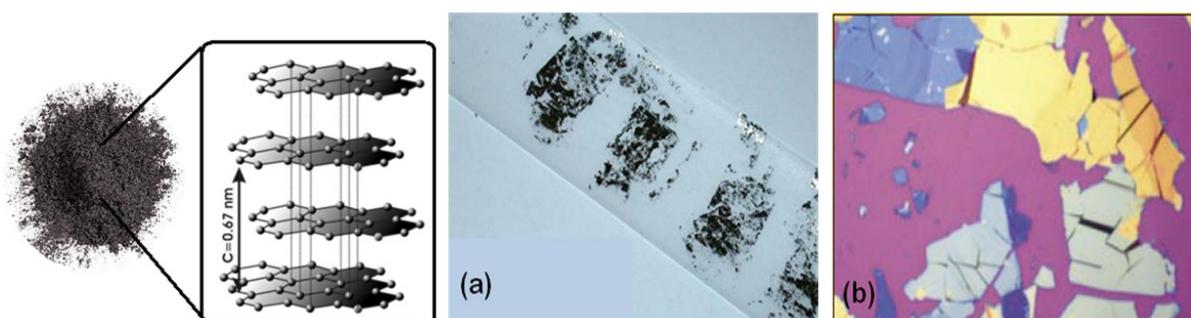
do comprimento de onda e apenas definido por sua constante de estrutura fina o qual é uma consequência direta da natureza 2D do grafeno e da estrutura eletrônica [28]. Para o grafeno multicamada, o resultado experimental ainda adere bem às previsões devido às fracas interações de van der Waals entre as camadas 1.6(b). Isto, em combinação com o fato de que o grafeno reflete muito pouco, prepara o caminho para o uso da medida de absorção como um método confiável para determinar a espessura e o número de camadas.

#### 1.1.4 Métodos de obtenção

Desde a década de 1960, muitos pesquisadores fizeram muitas tentativas para obter uma única folha isolada de grafite. Embora tenham falhado, as técnicas utilizadas nessas tentativas ganharam novas perspectivas com os resultados de Geim e Novoselov [30], o que impulsionou a busca de outros novos métodos de síntese de grafeno e a melhoria das técnicas existentes. Desta forma, embora esta seja uma tese teórica, é importante discutir sobre os métodos mais utilizados para obter o grafeno: esfoliação mecânica [30] e química [31] de cristais de grafite e deposição química na fase vapor (CVD, *chemical vapor deposition*) [32]. Entretanto, existem outros métodos de obtenção de grafeno [33].

O cristal de grafite resulta do empilhamento de várias camadas de grafeno como foi mostrado acima. Assim, o processo de esfoliação consiste basicamente na separação dessas camadas

umas das outras. Porém, as esfoliações mecânica e química dão origem a grafenos bem diferentes. A esfoliação mecânica do grafite geralmente dá origem ao grafeno de melhor qualidade possível em termos de baixa densidade de defeitos estruturais [30]. O processo consiste em colar/grudar uma fita adesiva especial em várias partes da superfície do cristal de grafite. Depois, transfere-se os pedaços que ficaram na fita para um substrato de silício com uma camada de 100 ou 300 nm de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). Nestes dois substratos é possível identificar grafeno e grafite de poucas camadas utilizando um microscópio óptico devido a diferença de contraste entre a amostra e o substrato. A Fig. 1.7 mostra uma amostra de filmes finos de grafite, onde

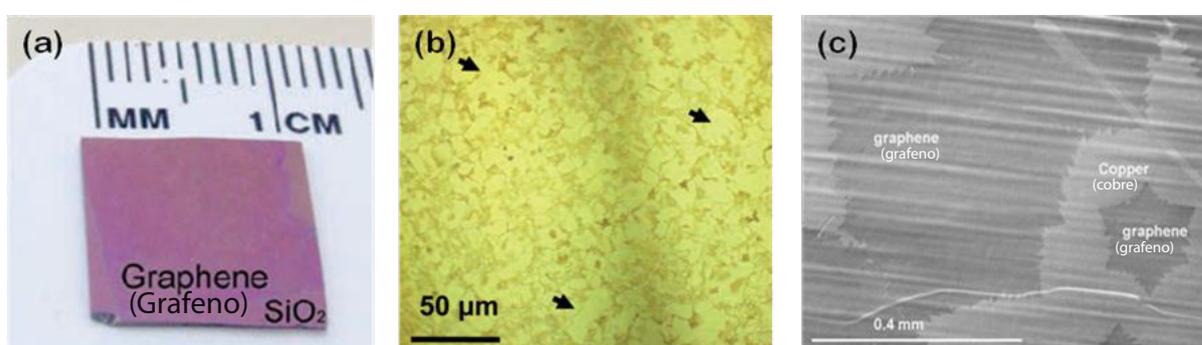


**Figura 1.7** A esquerda de (a) ilustração do empilhamento das folhas de grafeno que formam o grafite, (b) Flocos de grafite em fita adesiva para isolar o grafeno. (c) são imagens ópticas de grafeno de poucas camadas obtidas por esfoliação micromecânica a partir de grafite. As cores estão relacionadas com a espessura local da amostra. A cor amarelada indica amostras mais grossas enquanto o contraste azulado e mais claro indica amostras mais finas. Adaptado das Refs. [34] e [35].

as diferentes cores estão relacionadas ao número de camadas de grafeno. O substrato  $\text{SiO}_2$  com uma espessura de 300 nm tem uma coloração violeta quando observado por microscópio óptico. Com o aumento da espessura devido à presença de grafeno ou grafite, pode-se observar uma mudança de cor para azul na região onde os filmes estão localizados. Quanto mais finos os filmes, mais tênue é a mudança na coloração. Não é possível prever o tamanho, espessura ou formato do grafeno obtido por esse método. Assim, embora o grafeno obtido por esfoliação mecânica seja a referência para se avaliar o quão bom são os novos métodos de obtenção de grafeno (em termos da densidade de defeitos), a natureza não reprodutível desse método o torna inadequado para uma implementação industrial. A esfoliação química por outro lado, consiste em imergir o cristal de grafite em uma solução química, a qual separa as camadas de grafeno umas das outras por oxidação das mesmas. Logo, a esfoliação produz óxido de grafeno (GO) e a obtenção do grafeno é mediante a redução do GO. A reprodutibilidade desse método é maior que a da esfoliação mecânica, mas o tratamento químico envolvido acarreta em um grafeno de mais baixa qualidade eletrônica [31][36].

Outra abordagem é a produção de grafeno em larga escala, que se dá via deposição química

na fase vapor (CVD - *Chemical Vapor Deposition*). Neste processo, um metal (Pt, Ru, Ir, Ni ou Cu) é colocado dentro de um forno contendo um gás carbonáceo (etileno, metano, álcool, entre outros). A uma determinada temperatura, a molécula de gás será dissociada e o carbono liberado desta quebra irá aderir-se à superfície do metal, se organizando na forma de um filme de grafeno. A superfície do metal tem a função tanto de catalisar a quebra da molécula, quanto de capturar os átomos de carbono, de maneira que o crescimento de monocamadas no substrato de cobre, por exemplo, é limitado pelo tamanho da sua folha, uma vez que a reação ocorre apenas na superfície da mesma. Desta forma é possível o desenvolvimento de monocamada de grafeno em uma maior área quando comparado com a esfoliação micromecânica, como podemos ver na Fig.1.8.



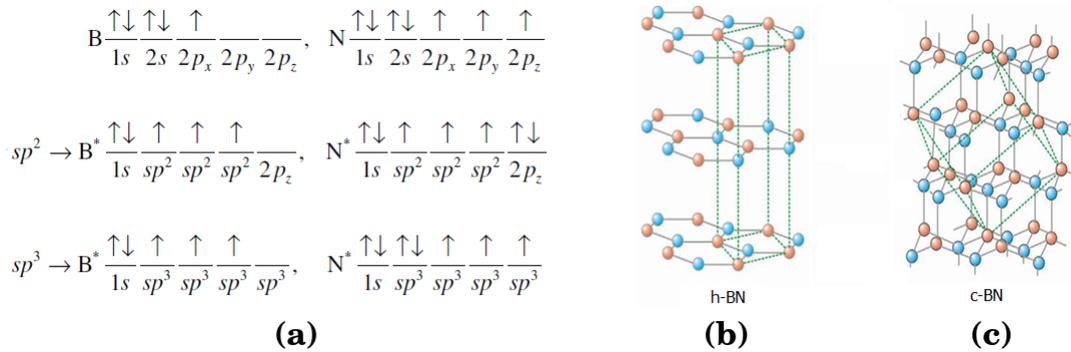
**Figura 1.8** Imagens de filmes finos de grafeno sintetizado pelo método CVD em (a) substrato de Si/SiO<sub>2</sub>; (b) sobre filme fino de Ni, as setas na imagem feita por microscópio óptico indicam as regiões onde se encontram monocamadas ou bicamadas de grafeno e (c) sobre folha de cobre. Adaptado das Refs. [32, 37].

Durante o processo de transferência do grafeno para o substrato de SiO<sub>2</sub>, o filme de grafeno pode apresentar contaminações decorrentes da corrosão química da folha de cobre usada para crescer o mesmo. Além de poder apresentar uma alta dopagem tipo-p relacionado à presença de moléculas de água provenientes do processo de transferência. Podemos citar ainda, a presença de defeitos estruturais ocasionados durante o processo de formação da rede cristalina do grafeno, decorrentes da má condição do crescimento. Logo, tais problemas geram pontos de espalhamento na rede do cristal, provocando uma diminuição na sua condutividade elétrica. Contudo, este processo apresenta de maneira eficaz, a possibilidade de crescimento de grafeno em larga escala. Além disso, o grafeno produzido por tal técnica pode ser explorado para diferentes fins, tais como: dispositivos transparentes e flexíveis. Isso possibilitaria aplicações como: filmes condutores transparentes para telas sensíveis ao toque, células fotovoltaicas, supercapacitores, entre outras.

## 1.2 Nitreto de Boro hexagonal (h-BN)

### 1.2.1 Introdução

Os átomos de boro (B) e nitrogênio (N), assim como o átomo de C, apresentam diferentes hibridizações. A Fig.1.9(a), mostra a configuração eletrônica desses átomos no estado fundamental e com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ . 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 mostrados.



**Figura 1.9** (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 [17]).

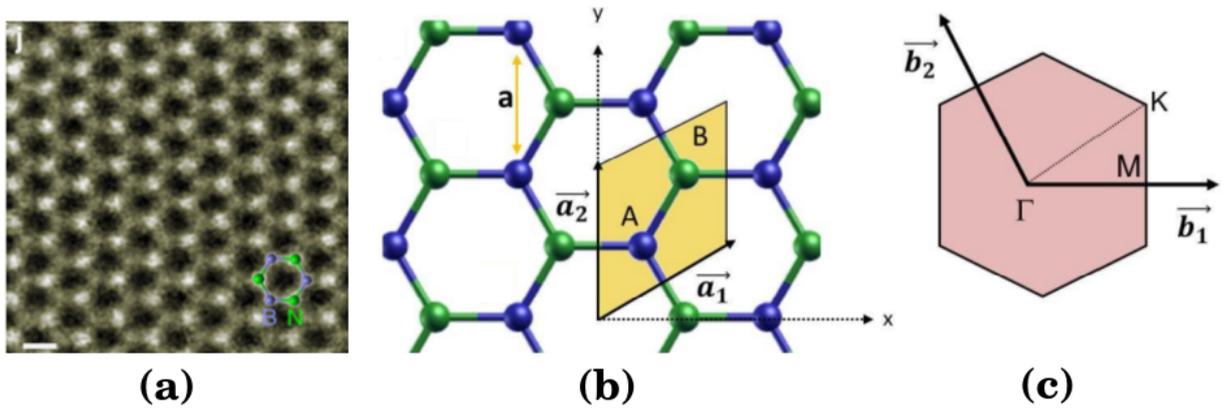
O nitreto de boro (BN) é um composto químico binário formado por átomos de boro e nitrogênio, que apresenta fórmula molecular BN. O BN não é encontrado na natureza e, portanto, precisa ser sintetizado. Um método eficiente para obter o BN consiste de uma reação de  $B_2O_3$  (ácido bórico ou borato de sódio) e uréia em temperaturas superiores a  $2000^\circ\text{C}$  [38]. É um isolante elétrico, porém, conduz o calor tão bem quanto os metais além de ser extremamente duro. O interesse especial atribuído aos compostos de BN está relacionado com o fato de que eles possuem algumas de suas estruturas cristalinas bem semelhantes aos sólidos de carbono, dentre elas o nitreto de boro hexagonal (h-BN) Fig.1.9(b), 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 [17]. A estrutura hexagonal do h-BN é considerada única em relação às propriedades físicas e químicas, como, por exemplo, baixa densidade, alto ponto de fusão, alta condutividade térmica, e resistência à oxidação. As camadas no h-BN estão separadas por  $3.33\text{Å}$ , nas quais cada boro é conectado a três átomos de nitrogênio e vice-versa, sendo a distância da ligação B-N de  $1.5\text{Å}$ . Entre as camadas, cada boro interage com nitrogênio, por meio das forças de van der Waals.

Comparando o h-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  $\pi$ , que é responsável pela condutividade elétrica no grafite. No h-BN os orbitais  $p_z$  estão vazios no átomo de B e são ocupados por dois elétrons no N. Conseqüentemente, a sobreposição para formar as ligações  $\pi$  não é mais possível, o que faz com que a monocamada de BN seja um semicondutor com largo gap [17].

### 1.2.2 Estrutura cristalina e eletrônica

O nitreto de boro hexagonal possui uma estrutura cristalina hexagonal que como o grafeno não é uma rede de Bravais e pode ser vista como uma superposição de duas redes triangulares A e B, conforme mostra a Fig.1.10. O losango amarelo explicitado representa a célula unitária



**Figura 1.10** (a) Imagens usando microscopia eletrônica de transmissão e varredura mostrando a estrutura atômica do BN. (b) Estrutura cristalina do nitreto de boro hexagonal (hBN): composta por átomos de nitrogênio e boro. No espaço real, o losango amarelo representa a célula unitária que é delimitada pelos vetores unitários  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  e contém dois átomos A e B e (c) no espaço recíproco, com seus vetores unitários  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ . A região colorida representa a 1ª zona de Brillouin, e nela são mostrados os pontos de alta simetria M, K e  $\Gamma$  (Adaptado de [39]).

e os vetores primitivos da rede de Bravais podem ser definidos por  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , que em coordenadas cartesianas podem ser escritos como:

$$\vec{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right) \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = (0, a), \quad (1.10)$$

onde  $a = 2.5\text{\AA}$  é a constante de rede.

Os vetores do espaço recíproco  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  representados na Fig.1.10(c), construídos a partir do espaço real através de uma transformada de Fourier, escritos em coordenadas cartesianas são

dados pela Eq.1.11. A zona de Brillouin correspondente é mostrada na Fig.1.10(c), juntamente com os três pontos de alta simetria K, M e  $\Gamma$ .

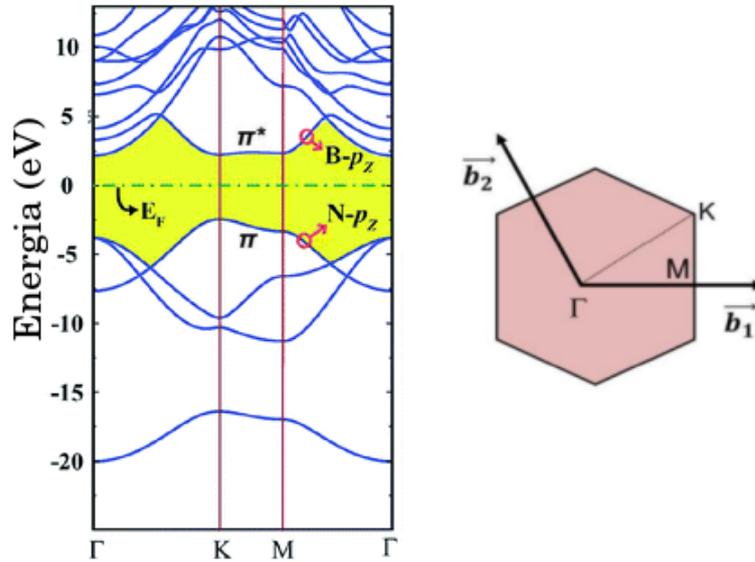
$$\vec{\mathbf{b}}_1 = \left( \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}, 0 \right) \quad \text{e} \quad \vec{\mathbf{b}}_2 = \left( -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right). \quad (1.11)$$

O h-BN possui comportamento eletrônico diferente do grafeno, mesmo apresentando uma estrutura hexagonal semelhante. Tal fato é decorrência da assimetria química em sua célula unitária (losango amarelo da Fig. 1.10(b)), ocupada por duas espécies atômicas. Ao considerar o modelo *tight binding* para uma única camada de h-BN leva-se em consideração o *hopping*  $t$  entre os primeiros vizinhos e as energias no sítio dos átomos de boro ( $E_B$ ) e nitrogênio ( $E_N$ ). Neste caso a relação de dispersão de energia assume a forma [40]:

$$E(\vec{\mathbf{k}}) = E_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{E_g^2 + |f(\vec{\mathbf{k}})|^2}, \quad \text{com} \quad E_0 = \frac{E_B + E_N}{2} \quad \text{e} \quad (1.12)$$

$$f(\vec{\mathbf{k}}) = e^{-ik_x a/\sqrt{3}} + 2e^{ik_x a/2\sqrt{3}} \cos(k_y a/2), \quad (1.13)$$

onde  $E_g = E_B - E_N$  é a energia do *gap*. A presença do termo  $E_g$  aponta para a existência de um *gap* entre as bandas de condução  $\pi^*$  (orbital  $P_z$  do boro) e valência  $\pi$  (orbital  $P_z$  do Nitrogênio), que varia em torno de 5.0 eV [14], Fig.1.11. Tal propriedade indica diretamente o comporta-



**Figura 1.11** A figura mostra a relação de dispersão plotada ao longo do eixo de alta simetria  $\Gamma$  - K - M -  $\Gamma$ , usando métodos de primeiros princípios. À direita tem-se a zona de Brillouin com os respectivos pontos. A linha pontilhada refere-se à energia de Fermi (Adaptado de [14]).

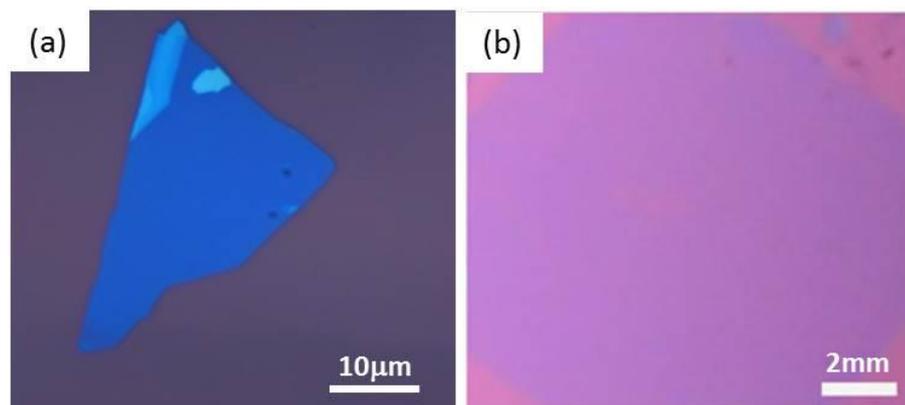
mento isolante deste material. Além disso, devido à eletronegatividade do nitrogênio quando comparado ao boro, acontece uma distribuição desigual de elétrons, o que dá um caráter iônico

à rede. Os parâmetros  $E_0$ ,  $E_g$  e  $t$  podem ser calculados por métodos de primeiros princípios. Apesar dos contrastes em relação ao comportamento eletrônico, grafeno e h-BN se complementam para aplicações em dispositivos baseados em metal-isolante devido às características intermediárias entre os dois materiais.

De acordo com as propriedades eletrônicas discutidas para o h-BN até aqui, podemos ver que é um isolante e tem um *gap* em torno de 5 eV, o que nos leva a entender que em relação as propriedades ópticas esse material não tem absorção abaixo desse intervalo, que compreende a região do espectro eletromagnético que vai do infravermelho ao visível. Isso foi relatado em ambos os cálculos, experimentais e teóricos [14].

### 1.2.3 Métodos de obtenção

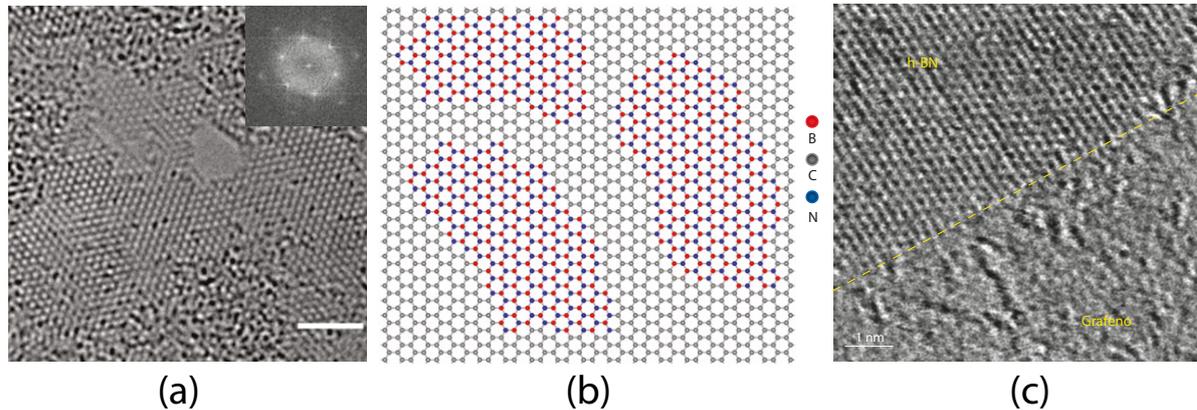
Assim como o grafeno, o h-BN pode ser produzido por esfoliação mecânica ou crescido por CVD. No caso da esfoliação mecânica, o processo é análogo ao do grafeno mencionado anteriormente, dando origem a flocos atômica e planos com espessuras variadas, como mostra a Fig.1.12. Já o crescimento por CVD pode ser realizado tanto em pressão atmosférica (APCVD) [13], quanto em baixa pressão (LPCVD) [41]. Para tal, diferentes gases precursores são adotados para o crescimento:  $B_2H_6/NH_3$  (Diborano/Amoníaco) [42],  $BCl_3/NH_3$  (Tricloreto de Boro/Amoníaco) [43],  $BH_3/NH_3$  (Borano/Amoníaco) [44], entre outros, dando origem a filmes de mono e poucas camadas de h-BN que posteriormente podem ser transferidos para um substrato arbitrário, conforme pode ser visto na Fig.1.12.



**Figura 1.12** (a) Imagem de microscópio óptico de h-BN esfoliado mecanicamente e transferido para um substrato de silício com 300nm de óxido. (b) Imagem de microscópio óptico de poucas camadas (4~6) de um filme de hBN crescido por CVD (Adaptado de [39]).

### 1.3 Heteroestruturas de $B_xC_yN_z$

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 mostrada na Fig.1.13. Somente



**Figura 1.13** (a) Imagem de uma única camada de BCN, a inserção mostrada é uma rápida transformada de Fourier a partir da imagem, indicando uma estrutura atômica hexagonal. (b) Modelo atômico do filme h-BNC mostrando domínios híbrido de h-BN e grafeno. (c) Imagem da estrutura atômica detalhada da interface grafeno/h-BN usando microscopia eletrônica de transmissão e varredura, com a posição da interface destacada com a linha tracejada (Adaptado de [15, 45]).

em 2010, essas estruturas foram concebidas experimentalmente e são conhecidas como BCN [15]. Essa realização experimental, análogo de grafeno, mostrou distribuições de B e N em nanodomínios segregados, onde uma região é rica em carbono e outra rica em nanodomínios de  $B_xN_y$ , como podemos ver nas Figs. 1.13(a e b). A explicação para esse fato é que o boro tem uma forte afinidade com o nitrogênio, resultando em ligações B-N fortes. As ligações covalentes C-C no carbono são, também, fortes, de modo que as energias das ligações C-C e B-N, são comparativamente maiores do que as ligações C-N e C-B, conseqüentemente teremos uma maximização do número de ligações C-C e B-N, criando assim a segregação em dois nanodomínios, um rico em C e outro em B e N, para ganhar estabilidade termodinâmica. Essas heteroestruturas com nanodomínios segregados apresentam uma estabilidade intermediária entre a do grafeno e a do h-BN [46].

Experimento recente mostrou que hoje já se tem o total controle das formas dos domínios, podendo fazer desenho de BN no grafeno [45]. Essas estruturas tem um gap de energia diferente daqueles do grafeno e do h-BN, sendo este gap com valor intermediário entre aqueles do h-BN e do grafeno, como se tivéssemos uma combinação dos comportamentos das duas nanoestruturas. Esta propriedade dá margem para numerosas aplicações em nanoengenharia, em especial na fabricação de dispositivos eletrônicos.

Existem vários estudos para se conseguir um gap de energia controlável no grafeno, um deles é através da dopagem. Neste caso, ocorre uma quebra da simetria do grafeno, e esta distorção resulta na abertura do gap. A presença de vacâncias na estrutura do grafeno também é um método para a abertura do gap [47]. Essas vacâncias formam barreiras de potencial para a movimentação dos portadores de carga, tornando sua movimentação mais difícil através da estrutura, conseqüentemente o tamanho do gap de energia pode ser modulado pela forma e tamanho dessas vacâncias. Neste contexto, podemos preencher estes nanoburacos com nanodomínios de materiais que têm a mesma hibridização  $sp^2$ , uma rede hexagonal e são isolantes, ou seja, podemos preenchê-los com nanodomínios de h-BN, e assim termos estruturas com um gap que podemos controlar através da forma e tamanho desses nanodomínios e que são mais estáveis termodinamicamente.

**PARTE I:**  
**Metodologia Empregada**

# Introdução à Teoria do Funcional da Densidade

## 2.1 Sistemas multieletrônicos

Sistemas com um grande número de partículas que interagem são um dos interesses da física da matéria condensada. Esses sistemas não relativísticos, no caso de escala atômica, são descritos pela equação de Schrödinger, cuja solução é uma função de onda. 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 por exemplo, o átomo de hidrogênio. Deu, diante deste problema, origem a vários métodos aproximativos com intuito de resolver a equação de Schrödinger para um grande número de partículas.

Uma ferramenta poderosa para a compreensão dos fenômenos físicos e químicos em sistemas da matéria condensada é a simulação computacional, o que tem possibilitado uma estreita ligação entre a teoria e a experiência. Os métodos computacionais podem ser divididos basicamente em duas classes: métodos *ab-initio* os quais serão tratados nesta tese, que visam obter soluções aproximadas da equação de Schrödinger de muitos corpos a partir das posições dos átomos e interações fundamentais entre eles e os métodos empíricos ou semi-empíricos em que valores experimentais de quantidades físicas são incluídos nos cálculos.

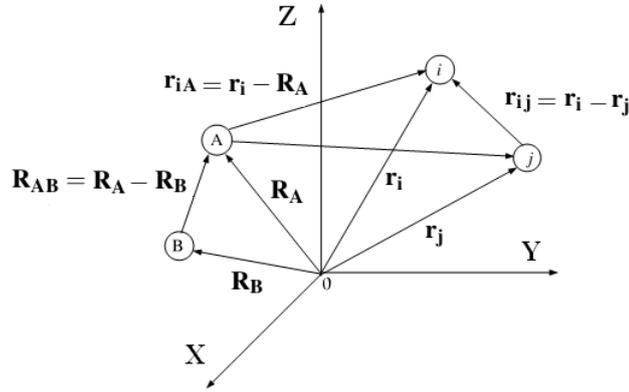
Todas as informações possíveis de se conhecer de qualquer sistema quântico independente do tempo (não relativísticos) podem ser determinadas via solução da equação de Schrödinger [48, 49].

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

em que  $\hat{H}$ ,  $E$  e  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$  indicam o hamiltoniano, a energia total do sistema e a função de onda para um sistema constituído por  $N$  elétrons e  $M$  núcleos. A Figura 2.1 mostra um sistema de coordenadas para dois elétrons  $i$  e  $j$ , e dois núcleos  $A$  e  $B$ .

A matéria consiste de elétrons e núcleos interagindo entre si via lei de Coulomb, seja ela um sólido, líquido ou gás, homogênea ou heterogênea. Assim, o hamiltoniano (usando unidades atômicas  $m_e = 1$ ,  $e = 1$ ,  $\hbar = 1$  e  $4\pi\epsilon_0 = 1$ ) é dado por:

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



**Figura 2.1** Sistema de coordenadas para um sistema formado por dois elétrons  $i$  e  $j$ , e por dois núcleos  $A$  e  $B$  [48].

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

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, e  $M_A$  e  $Z_A$  a massa e o número atômico dos núcleos respectivamente, sendo que foi definido  $r_{iA} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$  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.

Embora tudo seja em princípio exatamente conhecido, a solução da Eq.(2.1) com  $\hat{H}$  dado pela Eq.(2.2) é simplesmente inviável de ser resolvida, pois a função de onda depende de  $3N$  coordenadas eletrônicas e  $3M$  nucleares. O problema quântico de muitos corpos é focalizado na tarefa de encontrar boas aproximações para o hamiltoniano (2.2) e a função de onda  $\Psi$ , obtendo o correto comportamento físico do sistema ao preço de um custo computacional gerenciável.

O que primeiramente pode ser observado é que a escala de tempo associada ao movimento dos núcleos geralmente é muito mais lenta do que a associada aos elétrons. Dentro de uma imagem clássica, poderíamos dizer que, em condições típicas, a velocidade do elétron é muito maior do que a de partículas pesadas (o próton por exemplo). Outro fato é a grande massa dos núcleos em relação aos elétrons (1836 vezes para o átomo de hidrogênio). Nesse espírito, Born e Oppenheimer (1927) propuseram uma primeira aproximação que é separar o movimento de núcleos do dos elétrons, fazendo com que as posições dos núcleos ( $\mathbf{R}$ ) sejam consideradas como “congeladas” ( $\hat{T}_n \approx 0$ ) e não se tornam variáveis, mas apenas parâmetros do ponto de vista do elétron [50]. Assim temos:

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

onde  $\hat{H}$  é um hamiltoniano essencialmente eletrônico. Daí, obtemos a equação de Schrödinger

eletrônica:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E_e\Psi(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

onde a energia total será dada por:

$$E_{tot} = E_e + E_n, \quad (2.5)$$

onde  $E_e$  é a energia eletrônica e  $E_n$  a energia nuclear devido à distância entre os núcleos.

Aplicando a Eq.(2.4), para o átomo de hélio, o átomo mais simples depois do átomo de hidrogênio, 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:

$$\left[ -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E_e\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (2.6)$$

Esta equação diferencial com seis coordenadas, não pode ser resolvida por separação de variáveis devido o último termo, que representa a interação eletrostática elétron-elétron e que depende tanto da posição do elétron 1 quanto do 2, que torna a equação acoplada não podendo ser resolvida por separação de variáveis.

## 2.2 Métodos Básicos

### 2.2.1 Aproximação de Hartree

Com o intuito de resolver esse problema, Hartree (1928) sugeriu a aproximação de assumir que cada elétron é independente e interage com os outros na forma de um campo médio. Isso significa que, para um sistema de  $N$  elétrons, cada elétron não reconhece outros como entidades únicas, mas como um campo médio. Com este modelo simplificado, Hartree tratou um elétron por vez e introduziu um procedimento que ele chamou de método de campo auto-consistente. Neste caso podemos escrever a função de onda como:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2). \quad (2.7)$$

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.

Substituindo a Eq.(2.7) na Eq.(2.6) e após algumas manipulações, obtemos a equação de Hartree:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \phi_i(\mathbf{r}_i) + \left( \sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j \right) \phi_i(\mathbf{r}_i) = E_i\phi_i(\mathbf{r}_i), \quad (2.8)$$

onde os termos da Eq.(2.8) representam o operador energia cinética para o  $i$ -ésimo elétron e o potencial externo (interação elétron-núcleos). O potencial de Hartree ( $V_{ha}$ ) (segundo termo entre parênteses), é simplesmente o potencial eletrostático que resulta da distribuição de carga de  $N - 1$  elétrons e depende da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ . 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 como:

$$\hat{V}_{ha}(\mathbf{r}) = \sum_j \int \frac{|\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (2.9)$$

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

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.10)$$

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;

### 2.2.2 Aproximação de Hartree-Fock

Considerando os elétrons como partículas distinguíveis e o campo médio de Hartree, Fock (1930) aprimorou o método passando a ser chamado Hartree-Fock (HF). Desta vez, a mudança chave estava na função de onda. Fock mostrou como o método do campo auto-consistente poderia ser modificado de modo que todos os elétrons pudessem ser permutados entre todos os orbitais e, assim, satisfazer o princípio de exclusão de Pauli proposto em 1925.

Neste método a função de onda é dada pelo determinante de Slater, que assim escrita satisfaz o princípio de exclusão de Pauli que é uma consequência do princípio da anti-simetria da função de onda. Para o caso do átomo de hélio, ela pode ser escrita como:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\mathbf{x}_1)\phi_2(\mathbf{x}_2) - \phi_2(\mathbf{x}_1)\phi_1(\mathbf{x}_2)], \quad (2.11)$$

onde  $\mathbf{x}_i$  é função das coordenadas da posição ( $\mathbf{r}$ ) e de spin ( $\sigma$ ) do elétron  $i$ . O termo  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  é apenas um fator de normalização. Assim, temos que:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1). \quad (2.12)$$

Se tentarmos colocar dois elétrons com mesmos estados no mesmo orbital ( $\phi_1(\mathbf{x}_1) = \phi_2(\mathbf{x}_2)$ ),  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 0$ , ou seja, tal função de onda simplesmente não existe.

Substituindo a Eq.(2.11) na Eq.(2.6), após várias manipulações semelhantes as anunciadas no item anterior, obtemos a equação de Hartree-Fock:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{ha}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) - \left( \sum_j^N \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} d\mathbf{r}' \right) \phi_j(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

O primeiro termo do lado esquerdo já conhecemos, o segundo termo é o termo de Fock ou de troca, que é de origem puramente quântica e surge da natureza antisimétrica da função de onda, desaparecendo quando  $\sigma_i \neq \sigma_j$ , uma consequência do princípio da exclusão de Pauli. Para o átomo de hélio, 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.

Este método 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.

## 2.3 A teoria do funcional da densidade

Resolver um sistema de  $N$  elétrons interagentes e encontrar sua função de onda implica em resolver um problema de  $3N$  variáveis (função de onda para cada elétron). Para um sistema com algumas dezenas de átomos, isto pode se tornar computacionalmente inviável. A alternativa largamente usada é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory), onde a grandeza fundamental do sistema não é a função de onda, mas sim a sua densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , que depende de apenas 3 variáveis (densidade em três dimensões). Essa teoria foi legitimada com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn (HK) em 1964 [11], a partir da ideia sugerida por Thomas e Fermi, em 1927, de utilizar a densidade eletrônica para descrever as propriedades de um sistema de  $N$ -elétrons. As demonstrações desses teoremas são relativamente simples e podem ser encontradas na referência [51].

*Teorema 1: O potencial externo,  $V_{ex}(\mathbf{r})$ , é determinado unicamente, a menos de uma cons-*

tante, pela densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ .

$$V_{ex}(\mathbf{r}) = V_{ex}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.14)$$

Uma conclusão importante do teorema é que com a densidade do estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ , determina univocamente  $V_{ex}(\mathbf{r})$  exato e também determina  $\Psi_0$  do estado fundamental do sistema. Portanto, se conhecermos  $\rho_0(\mathbf{r})$ , todas as propriedades do sistema podem ser determinadas.

*Teorema 2: Existe um funcional<sup>1</sup> 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 teorema torna possível o uso do princípio variacional para encontrar a densidade do estado fundamental. Existem muitas possibilidades para a densidade eletrônica, porém o problema é resolvido por minimização. Ao encontrar a densidade para a qual a energia é mínima, encontrou-se a densidade do estado fundamental.

Os teoremas de HK garantem que a densidade eletrônica é suficiente para descrever um sistema, porém não mostram como calcular a energia do sistema. O procedimento que calcula energias, foi posteriormente descrito por Kohn e Sham em 1965 [12].

### 2.3.1 A equação de Kohn e Sham

Kohn e Sham propuseram um conjunto de equações, denominadas equações de Kohn-Sham, nas quais um sistema de partículas interagentes é substituído por um sistema de partículas não-interagentes (independentes) submetidas a um potencial efetivo, que reproduz as condições de um sistema interagente. Essa mudança é feita considerando o fato de que em ambos os sistemas, interagentes ou não, a densidade eletrônica é a mesma, aproveitando-se a simplicidade da solução de um sistema não-interagente.

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

$$E = T + E_{ha} + E_{ex} + E_x. \quad (2.15)$$

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

$$T[\rho(\mathbf{r})] = T_{ni}[\rho(\mathbf{r})] + T_{in}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.16)$$

---

<sup>1</sup>Funcional 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  $T_{ni}[\rho(\mathbf{r})]$  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:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})] + T_{in}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.17)$$

O termo  $E_x[\rho(\mathbf{r})]$ , representa a energia de troca entre elétrons com o mesmo spin que aparece devido o princípio de exclusão de Pauli, o que é equivalente à natureza antisimétrica da função de onda em relação à troca de coordenadas de dois elétrons.  $E_c[\rho(\mathbf{r})]$  está associado com a energia de correlação entre elétrons com diferentes spins (correlações quânticas). Podemos escrever o funcional para a energia total como:

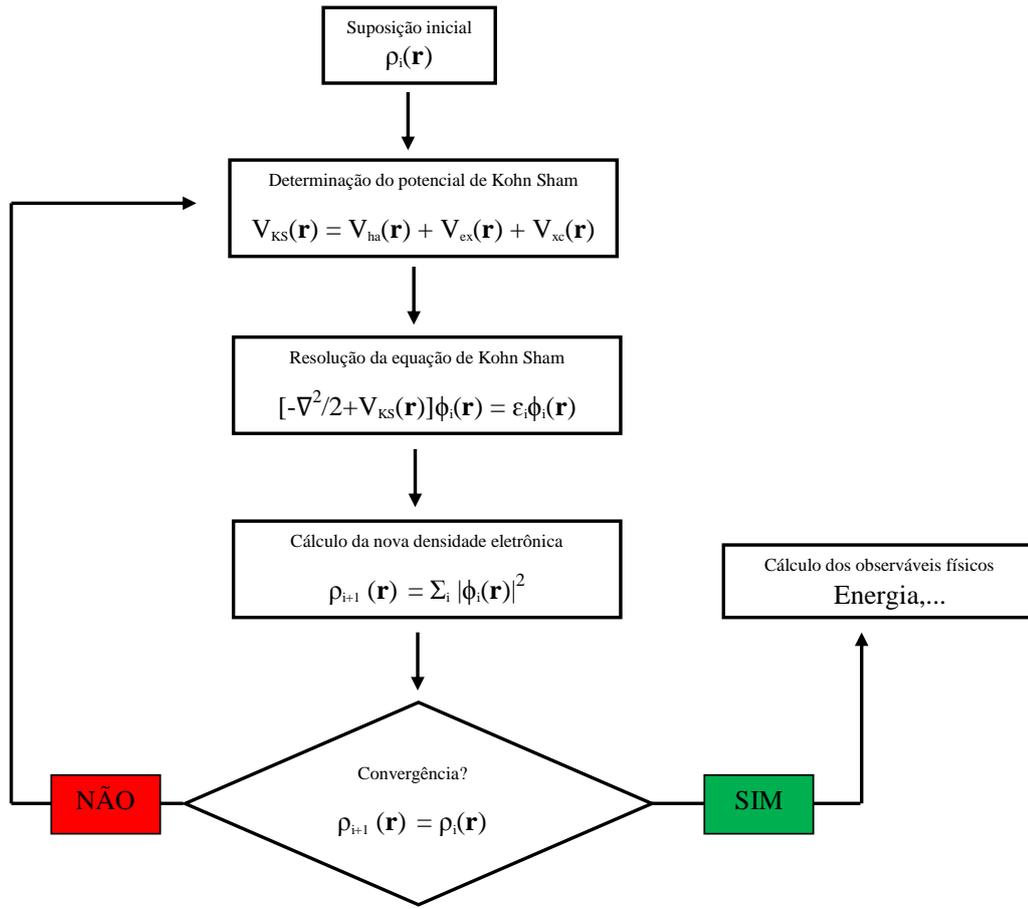
$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{ni}[\phi_i(\mathbf{r})] + E_{ha}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ex}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.18)$$

O que temos de fazer agora é minimizar esta energia em relação a  $\rho(\mathbf{r})$ , para encontrarmos a densidade eletrônica do estado fundamental. Utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange encontra-se:

$$\begin{aligned} \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ha} + V_{ex} + V_{xc} \right) \phi_i(\mathbf{r}) &= \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \\ \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ks}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) &= \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Esta é a equação de Kohn e Sham com  $i = 1, 2, 3, \dots, N$ . 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 auto-consistente, como mostrada a Figura 2.2. Em síntese, podemos descrever como: inicialmente, é atribuído um valor arbitrário para a densidade eletrônica, que determina o potencial de Kohn Sham, que por sua vez determina um autovalor de energia e o correspondente autoestado que geram uma nova densidade eletrônica. Então com essa nova densidade eletrônica determina-se um novo potencial de Kohn Sham e assim sucessivamente, até que após um determinado número de interações, os autovalores de energia e de densidade eletrônica convergem para seus respectivos valores estacionários.

Como foi visto, para a solução da equação de KS é preciso saber calcular o potencial a partir de uma densidade de carga. Para calcular o potencial, ainda falta determinar o termo de troca-correlação. Para isso existem hoje duas teorias mais aceitas para a aproximação desse termo: a aproximação da densidade local (LDA, do inglês Local Density Approximation) proposta por



**Figura 2.2** Ilustração do ciclo autoconsistente para a resolução das equações de Kohn-Sham.

Kohn e Sham [12], e a aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês Generalized Gradient Approximation).

A LDA é muito utilizada na prática da teoria DFT. Sua validade é maior para sistemas que apresentam pequena variação da densidade e, também para aquelas que tenham altas densidades, o que não é o caso de sistemas metálicos. Tal funcional pode ser escrito como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d(\vec{r}), \quad (2.20)$$

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

Muitos sistemas reais não homogêneos têm variações na densidade  $\rho(\mathbf{r})$ . Isso limita o uso da LDA que explora apenas o conhecimento da densidade em um ponto  $\mathbf{r}$ . Para isso foi desenvolvida uma aproximação que inclui esta variação no funcional. Essa aproximação é chamada GGA, que propõe a seguinte forma para o funcional:

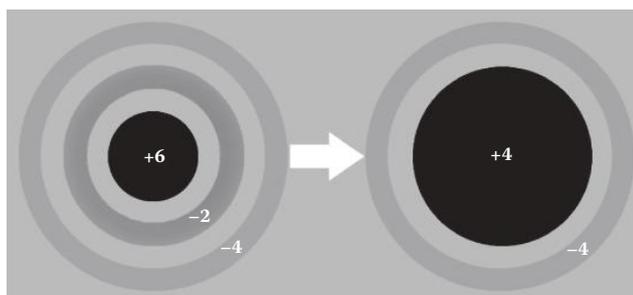
$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.21)$$

A escolha da função  $f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$  define diferentes GGAs. A mais popular entre os físicos é a PBE, proposta em 1996 por Perdew-Burke-Ernzerhof [52]. Os funcionais GGA são bastante precisos nos cálculos de energia até o ponto das ligações químicas. No entanto, falham no cálculo das forças mais fracas (interações de van der waals), o que trabalhos recentes vêm tentando descrever de maneira mais eficiente.

### 2.3.2 Pseudopotencial

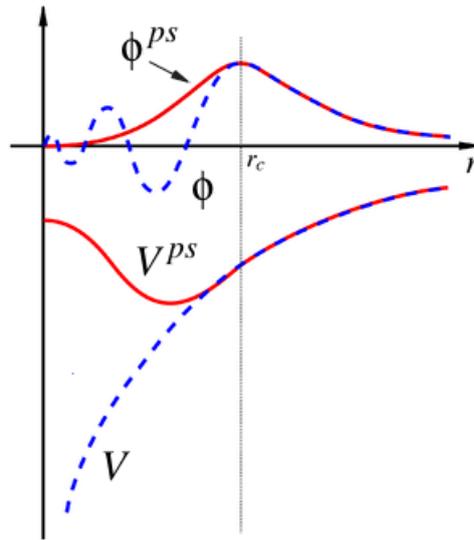
A teoria do pseudopotencial foi uma das primeiras aproximações que se fez para facilitar a solução da equação de Schrodinger. Trata-se de uma aproximação do potencial correspondente à interação elétron-núcleo, mais precisamente o potencial percebido por um elétron presente na camada de valência.

Em um átomo os elétrons são todos iguais uns aos outros, no sentido de que eles normalmente 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, formando bandas. 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 [53]. 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 [53].

A ideia geral é, então, substituir a função de onda real,  $\phi$ , que exibe rápidas oscilações na região próxima aos núcleos, por uma pseudofunção de onda  $\phi^{ps}$ . Essa nova função tem um comportamento mais suave representando bem os elétrons de valência. A Figura 2.4, mostra um esquema para a função de onda e o potencial  $V$  de todos os elétrons e a pseudofunção de onda e o pseudopotencial  $V^{ps}$ . 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  $r_c$ .



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

## 2.4 Cálculo de Propriedades Ópticas

A direção de propagação de uma onda eletromagnética é modificada quando esta muda de meio. A intensidade desta mudança é determinada por uma propriedade do meio material no qual a onda passou a se propagar, considerando que ela se propagava no vácuo. Esta propriedade é descrita pelo índice de refração complexo  $N$  dado por:

$$N = n + ik, \quad (2.22)$$

sendo que  $n$  é o índice de refração e  $k$  o coeficiente de extinção.

Ao se propagar através do material, a radiação perde energia de modo que é possível definir uma propriedade denominada coeficiente de absorção que indica a fração de energia perdida por unidade de espessura do material. O coeficiente de absorção está relacionado com a parte imaginária do índice de refração através da expressão:

$$\alpha(\omega) = \frac{2k\omega}{c}, \quad (2.23)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular e  $c$  é a velocidade da luz.

O coeficiente de reflexão, ou refletância, é definido sobre a superfície plana do material e para o caso de uma incidência normal de radiação sobre a mesma. Ele indica a razão entre a intensidade da radiação refletida e da incidente. Sendo obtido igualando-se os campos elétrico e magnético na superfície, guarda a seguinte relação com o índice de refração

$$R = \left| \frac{1 - N}{1 + N} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (2.24)$$

Um procedimento bastante comum consiste em expressar as propriedades ópticas em termos da função dielétrica complexa,  $\epsilon(\omega)$ , onde a parte real da função dielétrica  $Re[\epsilon(\omega)]$  está relacionado com o índice de refração e a parte imaginária  $Im[\epsilon(\omega)]$  com a absorção, sendo escrita como:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = N^2, \quad (2.25)$$

sendo que as relações entre as partes real e imaginária do índice de refração com a função dielétrica são dadas por

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{e} \quad \epsilon_2 = 2nk. \quad (2.26)$$

Uma grandeza comumente empregada na caracterização óptica de materiais é a condutividade, a qual desempenha um papel importante nas transições intrabandas, em especial na região infravermelha do espectro óptico de metais. A condutividade óptica é definida por

$$\sigma(\omega) = \sigma_1 + i\sigma_2 = -i\frac{\omega}{4\pi}(\epsilon - 1). \quad (2.27)$$

Uma propriedade que descreve a energia perdida por um elétron que passa através de um meio dielétrico homogêneo é denominada função perda de energia. A função perda pode ser obtida a partir da função dielétrica pela expressão

$$L(\omega) = \text{Im} \left( -\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right). \quad (2.28)$$

Do ponto de vista experimental, as propriedades ópticas mais acessíveis são os coeficientes de absorção e reflexão, de forma que uma vez conhecidos, as partes real e imaginária do índice de refração podem ser determinadas. No entanto, a incidência normal da radiação pressuposta nas definições, efeitos de polarização e a geometria das amostras tornam-se fatores complicadores para a realização dos experimentos.

A interação de um fóton com os elétrons no sistema é descrita através de perturbações dependentes do tempo do estado fundamental eletrônico. O campo elétrico do fóton promove transições entre estados ocupados e vazios, sendo o efeito do campo magnético muito pequeno. Os espectros resultantes destas excitações podem ser considerados como um tipo de densidade de estados entre bandas de valência e condução. Assim, a parte imaginária da função dielétrica é diretamente proporcional ao espectro de absorção óptica, que é calculado com a ajuda da teoria de perturbação dependente do tempo na aproximação simples do dipolo que é dada por

$$\epsilon_2(\mathbf{q} = 0, \omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2 \Omega} \sum_{cv} \sum_{\mathbf{k}} |\langle \psi_{c\mathbf{k}} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \psi_{v\mathbf{k}} \rangle|^2 \times \delta(E_{c\mathbf{k}} - E_{v\mathbf{k}} - \hbar\omega), \quad (2.29)$$

para uma transição vertical (essa expressão é válida para transições diretas) de uma banda de valência preenchida  $|\psi_{v\mathbf{k}}\rangle$  de energia  $E_{v\mathbf{k}}$  para uma banda de condução vazia  $\langle \psi_{c\mathbf{k}} |$  de energia

$E_{c\mathbf{k}}$  com o mesmo vetor de onda  $\mathbf{k}$  [54], o cálculo é feito no limite  $\lambda \gg l$  (onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente no material e  $l$  é o parâmetro de rede do material). Dito de outra maneira,  $\mathbf{q} = (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = 0$  (onde  $\mathbf{k}$  é o momento cristalino do elétron na MBV (banda de valência) e  $\mathbf{k}'$  é o momento cristalino do elétron na MBC (banda de condução)). O parâmetro  $\omega$  é a frequência da radiação incidente em unidades de energia,  $\Omega$  representa o volume da supercélula,  $m$  é a massa do elétron,  $\mathbf{p}$  é o operador momento e  $\hat{\mathbf{e}}$  é o vetor unitário de polarização na direção do campo elétrico incidente. A parte real de  $\epsilon(\omega)$  não é independente da parte imaginária; eles estão relacionados um ao outro pela relação Kramers-Kronig [55].

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (2.30)$$

onde  $P$  representa o valor principal de Cauchy.

## 2.5 O SIESTA

Todos os cálculos da tese foram realizados usando o código SIESTA (do inglês, Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [56, 57]. 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, magnéticas e ópticas dos vários sistemas estudados.

O SIESTA realiza cálculos auto-consistentes dentro da teoria do funcional da densidade (DFT), resolvendo a equação de Kohn-Sham [12] 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 [52].

As interações entre os elétrons e o núcleo são descritas por um pseudopotencial não local de norma conservada de Troullier-Martins [58] e um conjunto de função base DPZ (*Double-Zeta Polarized*). 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.

**PARTE II:**  
**Aplicações da Metodologia no Estudo de**  
 **Materiais**

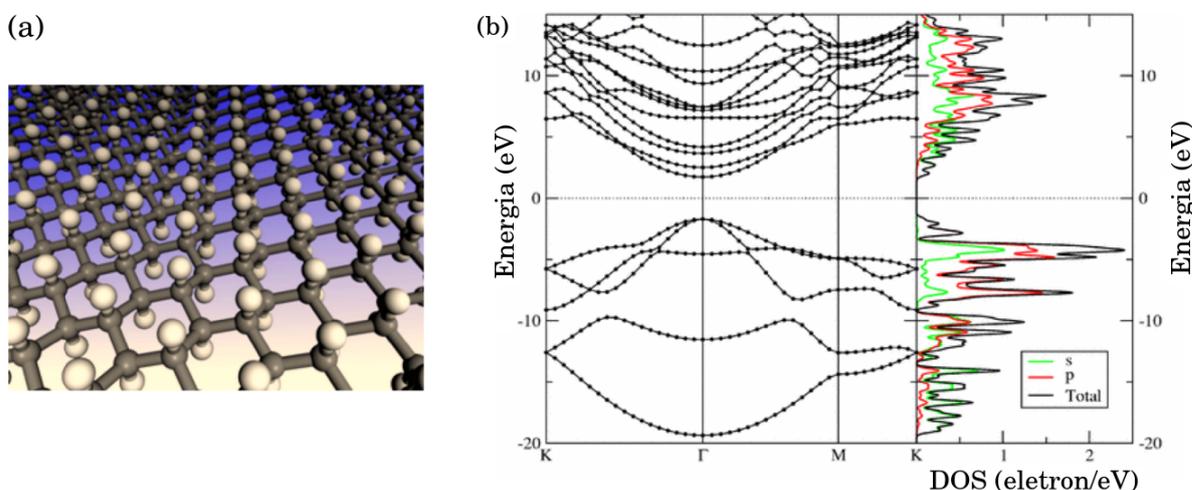
# Propriedades eletrônicas e ópticas de uma monocamada de $B_xC_yN_z$ com adsorção de átomos de hidrogênio

## 3.1 Motivação

Os últimos anos testemunharam um interesse crescente em materiais à base de carbono, sendo o grafeno uma das formas alotrópicas do carbono mais estudadas. Mesmo com propriedades diferenciadas dos demais, em particular, não apresenta um gap na estrutura de banda eletrônica em torno do nível de Fermi, como também não tem momento magnético, o qual, em princípio, se revela inviável para a fabricação de dispositivos eletrônicos, como o diodo e o transistor, por exemplo. Experimentos também mostram que o grafeno tem um valor constante da absorção de cerca de 2.3% da luz incidente na região visível, o que é surpreendentemente grande, considerando sua espessura. Além disso, esse valor é, na maior parte, independente do comprimento de onda e apenas definido por sua constante de estrutura fina. Mesmo considerado que o grafeno tem uma alta absorção, levando em consideração a espessura, muita pesquisa tem sido feita no intuito de aumentar essa propriedade.

Para tentar resolver o problema da falta de gap, já foram propostos vários métodos, dos quais a combinação da monocamada de grafeno com nanodomínios de nitreto de boro, como  $B_xC_yN_z$ , tem mostrado ser um método eficiente, dando origem a uma série de propriedades físicas e uma variedade de possíveis aplicações tecnológicas [59]. Desde 2010, tem sido sintetizadas camadas atômicas de materiais h-BCN (híbridos), constituídos por domínios de BN em grafeno, [15]. Nessa contribuição, foi relatada a obtenção de materiais h-BCN, consistindo em domínios hibridizados, distribuídos aleatoriamente, de fases h-BN e C com composições que variam de BN puro para grafeno. Foi mostrado que os átomos de borda do nanodomínio  $B_xC_yN_z$  se comportam como estados aceitadores que são introduzidos pelos átomos de boro que formam as ligações C-B nos limites do nanodomínio. Por outro lado, os estados doadores podem ser também introduzidos pelas ligações C-N na borda dos domínios. Desta forma, é possível tentar controlar o gap de energia que é associado a impurezas variando o número de ligações C-B e C-N no limite do nanodomínio [60]. Portanto, devido a esta característica importante, surgiu um crescimento experimental de tais materiais híbridos 2D [61, 62, 63, 64].

Uma outra forma de controlar as propriedades eletrônicas e magnéticas no grafeno, e estruturas similares, é através da adsorção química de átomos de hidrogênio, Fig.3.1 [7], de forma similar a outros defeitos, como vacâncias, mas tendo a vantagem de ser mais fácil de realizar. A quimissorção, ou adsorção covalente, tem a característica de alterar as propriedades eletrônicas, e às vezes estruturais, tanto da molécula dopante quanto do grafeno. A quimissorção de um único átomo de hidrogênio tem sido estudada desde os trabalhos de Jeloica e Sidis [65] e Sha e Jackson [66] que previram a reconstrução da estrutura devido à adsorção. Tal reconstrução, que faz o átomo de carbono sair do plano da estrutura, ocorre como uma consequência da rehibridização dos orbitais de valência dos átomos de carbono de  $sp^2$  para  $sp^3$ . Esta rehibridização é necessária para formar a ligação  $\sigma$ , C-H.

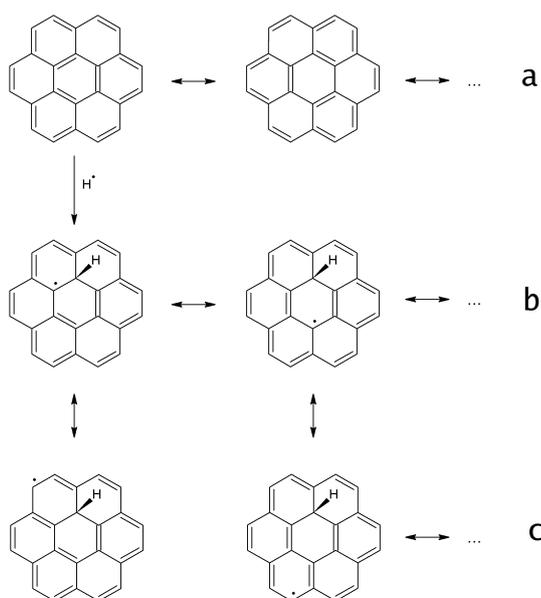


**Figura 3.1** (a) Modelo atômico do grafeno com adsorção de hidrogênio. (b) Estrutura de bandas e densidade de estados projetada (PDOS) da estrutura [7].

Este tipo de interação tem grande importância na fusão nuclear [67] e armazenamento de hidrogênio [68], por exemplo. De maneira similar a outros defeitos em grafeno, a adsorção de átomos de hidrogênio faz com que um ou mais orbitais  $p$  dos carbonos desapareçam do sistema de bandas  $\pi$ - $\pi^*$ , devido a rehibridização do carbono, no qual o hidrogênio foi adsorvido, de  $sp^2$  para  $sp^3$ , este fenômeno pode gerar magnetismo na estrutura. Ademais, a adsorção do átomo de hidrogênio gera um par de estados de spin polarizado no gap de energia da estrutura de bandas do sistema. Existe uma forte dependência da quantidade de átomos de hidrogênio adsorvidos, e suas posições, com as modificações que os mesmos causam nas propriedades eletrônicas e magnéticas do sistema.

O grafeno pode ser visto como um sistema  $\pi$  conjugado. Em sistemas como esse e em hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), o sistema eletrônico  $\pi$  pode ser descrito como uma combinação de estruturas de ligação dupla alternada convencionais, como mostrado na Figura 3.2(a). Uma vez que o átomo de hidrogênio seja adsorvido na superfície da estrutura, um

elétron desemparelhado é deixado em um dos átomos de carbono vizinhos, Figura 3.2(b)(lado esquerdo), este elétron pode então mover-se para um outro átomo de carbono pertencente a mesma subrede (Figura 3.2(b) lado direito e 3.2(c)). De maneira que temos um comportamento “ressonante” de um elétron emparelhado em um vizinho próximo com relação a uma ligação dupla. Esta ressonância pode ser vista como o reacoplamento do elétron com spin desemparelhado com o elétron do sítio vizinho, um processo que libera um segundo elétron na mesma subrede. Com isso, quando adsorvemos um átomo de hidrogênio no átomo de carbono pertencente a uma subrede A, teremos um elétron com spin desemparelhado movendo-se nos sítios da subrede B. Devido a este comportamento, quando um segundo átomo de hidrogênio é adsorvido no átomo de carbono, da subrede B (levando em consideração que já foi adsorvido um átomo de hidrogênio na subrede A), o elétron com spin desemparelhado que resulta da adsorção irá prontamente se emparelhar com o elétron desemparelhado da primeira adsorção, fazendo com que o momento magnético da estrutura desapareça.



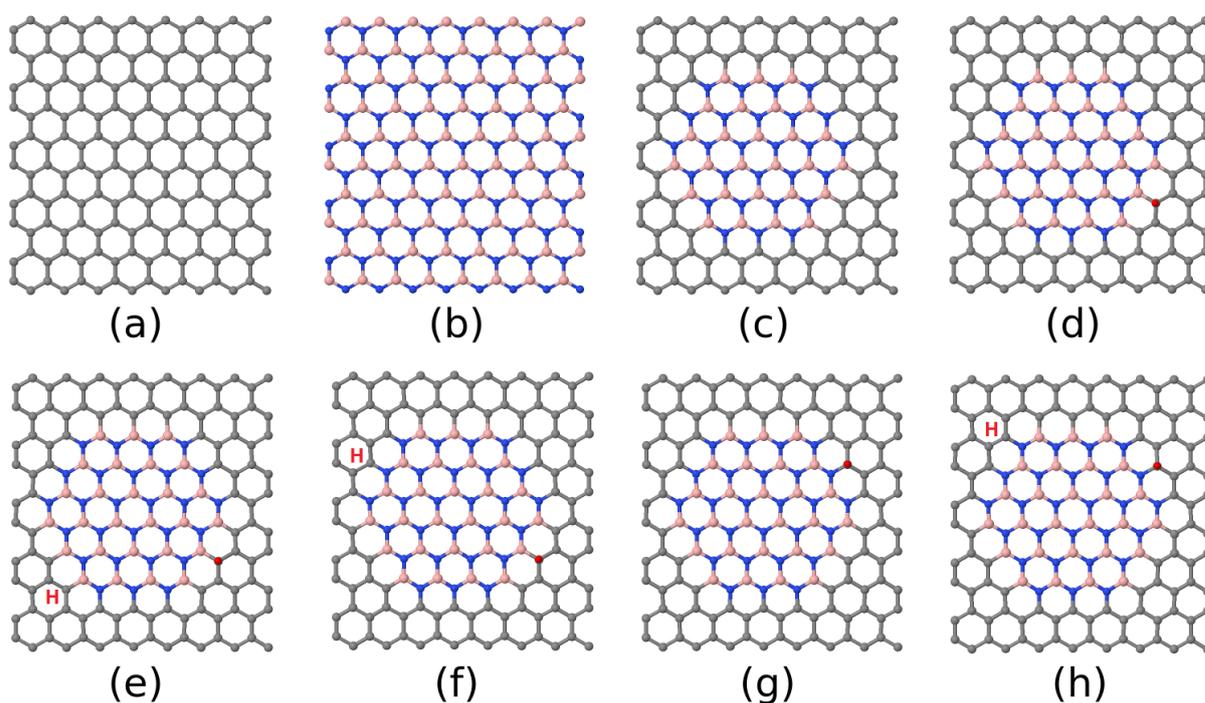
**Figura 3.2** (a) Mostra o modelo químico  $\pi$  ressonante do grafeno, (b) e (c) mostram a alternância de spin depois da adsorção do átomo de hidrogênio [69].

Veremos nas próximas seções que, de forma similar a introdução de defeitos nas estruturas, a adsorção de hidrogênio nas monocamadas híbridas gera, na maioria dos casos, estados localizados e mudanças no gap de energia. Mostraremos a estabilidade dessas estruturas com a adsorção de átomos de hidrogênio através de suas energias de formação. Além disso, certas configurações das monocamadas híbridas podem suprimir a polarização de spin que seria gerada pela adsorção do átomo de hidrogênio, e que este comportamento depende de qual átomo de carbono foi adsorvido o átomo de hidrogênio. Estudaremos também a absorção óptica e à

condutividade dessas estruturas. Acreditamos que as estruturas mostradas aqui são importantes candidatas para a aplicação em futuras implementações experimentais nos campos da optoeletrônica e da spintrônica em nanoescala.

### 3.2 Modelos estudados

Todas as estruturas dos materiais a serem explorados aqui são mostradas na Fig. 3.3. Na



**Figura 3.3** Todas as configurações analisadas. A geometria da supercélula utilizada nos cálculos pode ser vista em (a) grafeno, (b) nitrito de boro (h-BN), (c)  $B_{27}N_{27}$  grafeno com nanodomínio  $B_{27}N_{27}$ , (d)  $N_{27}B_{27} - H^1$ , um átomo de hidrogênio foi absorvido no topo da supercélula. (e)  $N_{27}B_{27} - {}_1H^1$ , dois átomos de hidrogênio foram absorvidos, o H em vermelho representa o hidrogênio na parte inferior da supercélula. (f)  $B_{27}N_{27} - {}_1HH^1$ , dois átomos de hidrogênio absorvidos no carbono ligado a átomos diferentes (g)  $B_{27}N_{27} - H^1$ , hidrogênio absorvido no carbono ligado ao nitrogênio (h)  $B_{27}N_{27} - {}_1H^1$ , dois átomos de hidrogênio foi absorvido no átomo de carbono que está ligado ao nitrogênio.

Fig. 3.3(a), temos uma monocamada de grafeno; A Fig. 3.3(b) mostra uma monocamada de nitreto de boro (h-BN); na Fig. 3.3(c) vemos as monocamadas de grafeno com nanodomínio  $B_{27}N_{27}$  (27 átomos de boro e 27 átomos de nitrogênio); A Fig. 3.3(d) mostra a estrutura  $N_{27}B_{27} - H^1$ , onde um átomo de hidrogênio é adsorvido na parte superior da supercélula por um átomo de carbono que está ligado ao boro ; na Fig. 3.3(e), temos o arranjo  $N_{27}B_{27} - {}_1H^1$ , no qual dois átomos de hidrogênio são adsorvidos em um átomo de carbono que está ligado ao boro,

onde o H representa o átomo de hidrogênio adsorvido na parte inferior da supercélula; A Fig. 3.3(f) exhibe a estrutura  $B_{27}N_{27} - {}_1HH^1$ , onde temos um átomo de hidrogênio adsorvido por um átomo de carbono que está ligado ao átomo de nitrogênio na parte inferior da supercélula e outra adsorvida por um átomo de carbono que está ligado ao átomo de boro na parte superior da supercélula. A Fig. 3.3(g) mostra a configuração  $B_{27}N_{27} - H^1$ , onde um átomo de hidrogênio é adsorvido na parte superior da supercélula por um átomo de carbono que está ligado ao nitrogênio. Finalmente, na Fig. 3.3(h) mostramos a configuração  $B_{27}N_{27} - {}_1H^1$ , caracterizada por dois átomos de hidrogênio adsorvidos pelo átomo de carbono que está ligado ao átomo de nitrogênio.

### 3.3 Resultados e discussão

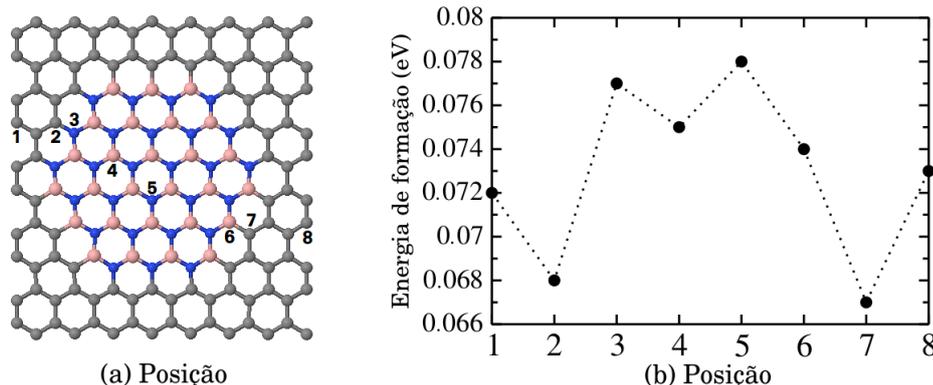
#### 3.3.1 Estabilidade

Para começar, analisamos a estabilidade da monocamada de grafeno com um nanodomínio  $B_{27}N_{27}$  em relação às diferentes posições de adsorção de átomos de hidrogênio. A energia de formação é calculada simulando o ambiente químico em que a estrutura é sintetizada [70]. Neste caso, a energia de formação pode ser escrita como

$$E_{\text{for}} = (E_{\text{tot}} - n_B \upsilon_B - n_N \upsilon_N - n_C \upsilon_C - n_{\text{HB}} \upsilon_{\text{HB}} - n_{\text{HN}} \upsilon_{\text{HN}} - n_{\text{HC}} \upsilon_{\text{HC}}) / n_{\text{atoms}}, \quad (3.1)$$

onde  $E_{\text{tot}}$  é a energia total calculada pelo SIESTA,  $n_B$ ,  $n_N$ ,  $n_C$  são os números de átomos de B, N e C, respectivamente.  $n_{\text{HB}}$ ,  $n_{\text{HN}}$  and  $n_{\text{HC}}$  são os números de ligações B-H, N-H, e C-H, respectivamente.  $\upsilon_B$ ,  $\upsilon_N$ ,  $\upsilon_C$ ,  $\upsilon_{\text{HB}}$ ,  $\upsilon_{\text{HN}}$  e  $\upsilon_{\text{HC}}$  representam os respectivos potenciais químicos teóricos [71], e  $n_{\text{atoms}}$  é o número total de átomos.

Na Fig. 3.4, podemos ver que é energeticamente mais favorável para um único átomo de hidrogênio ser adsorvido em um átomo de carbono ligado ao átomo de boro ou de nitrogênio. O resultado é consistente com trabalhos que fizeram uso de cálculos de primeiro princípios para estudar a energia de adsorção de átomo de hidrogênio na superfície de grafeno e na interface entre a monocamada de nitreto de boro e grafeno [72].



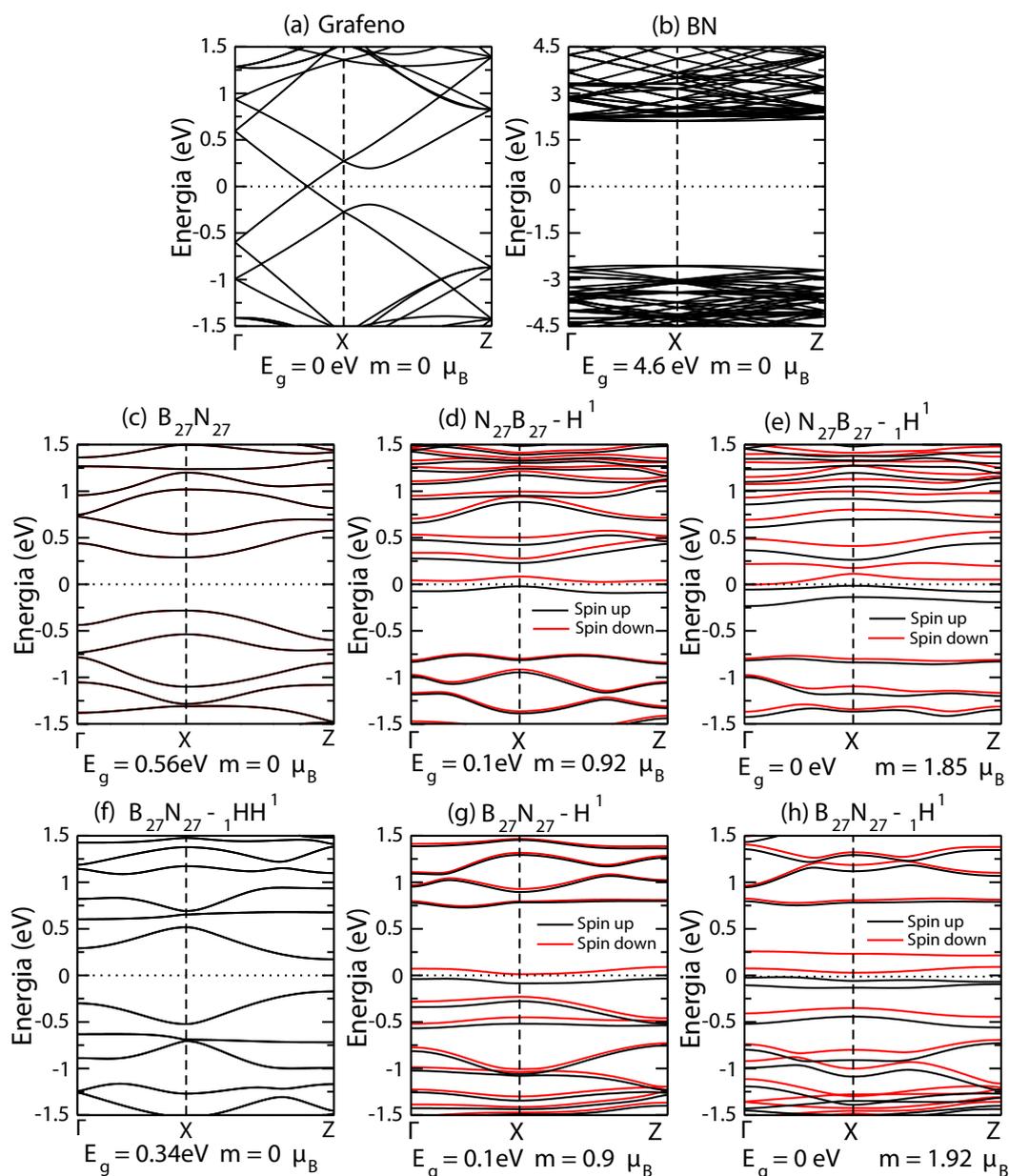
**Figura 3.4** Energia de formação de um único átomo de hidrogênio na estrutura. (a) Um esquema da supercélula. Os números pretos marcados em átomos indicam diferentes posições de adsorção. (b) Energia de formação de um átomo de hidrogênio em diferentes posições. A linha pontilhada é um guia visual.

### 3.3.2 Propriedades Eletrônicas

Para melhor entender a adsorção de átomos de hidrogênio H nas monocamadas de grafeno com um domínio h-BN, calculamos a estrutura de banda de todas as configurações mostradas na Fig. 3.3. Em primeiro lugar, nos concentramos nas estruturas sem adsorção. A estrutura de banda destes sistemas pode ser vista na Fig. 3.5.

A estrutura de banda das configurações mostradas na Fig. 3.5(a) (grafeno), Fig. 3.5(b), nitreto de boro (h-BN) e na Fig. 3.5(c) (grafeno com  $B_{27}N_{27}$ ) nanodomínio mostram que esses sistemas são semi-metálicos, isolante e semicondutor, respectivamente. A estrutura mostrada na Fig. 3.5(c) tem o mesmo número de elétrons do seu composto parental, isto é, é isoeletrônico, e, por esse motivo, não há transportadores de carga extra. Assim, não existem estados no meio do gap. É importante notar que todas as estruturas sem adsorção de hidrogênio não têm momento magnético. Isso acontece porque não há desequilíbrio no sistema  $\pi - \pi^*$ , uma vez que não há desaparecimento de orbitais  $p_z$ .

Agora vamos analisar as propriedades eletrônicas das estruturas nas quais os átomos de H são adsorvidos pelo átomo de carbono que está ligado ao boro na mesma subrede. A estrutura da banda de tais sistemas é mostrada na Fig. 3.5(d), para a adsorção de um único átomo de hidrogênio, e na Fig. 3.5(e), para a adsorção de dois átomos de hidrogênio. As estruturas são semicondutora e metálica, respectivamente, e têm um momento magnético não nulo. Podemos ver que, nesses sistemas, para cada átomo de hidrogênio adsorvido, dois estados de spin polarizado aparecem no gap de energia; os mesmos não são degenerados devido aos efeitos de troca e correlação. Este é um comportamento bem conhecido e esperado, que é causado pelo desaparecimento do orbital  $p_z$  do átomo de carbono devido à rehibridação de  $sp^2$  para  $sp^3$  [73].



**Figura 3.5** Estrutura de banda calculada das configurações estudadas. A energia é dimensionada em relação à energia de Fermi (linha pontilhada).  $E_g$  é energia do gap na banda,  $m$  é momento magnético e  $\mu_B$  significa magneton de Bohr. Os spin-up e spin-down são representados por linhas pretas e vermelhas, respectivamente.

Foi mostrado na Ref. [74] que um gap na banda de 1.25 eV é aberto com adsorção de hidrogênio em grafeno puro. Além disso, foi demonstrado que esse gap é causado pelo  $H^+$  ion

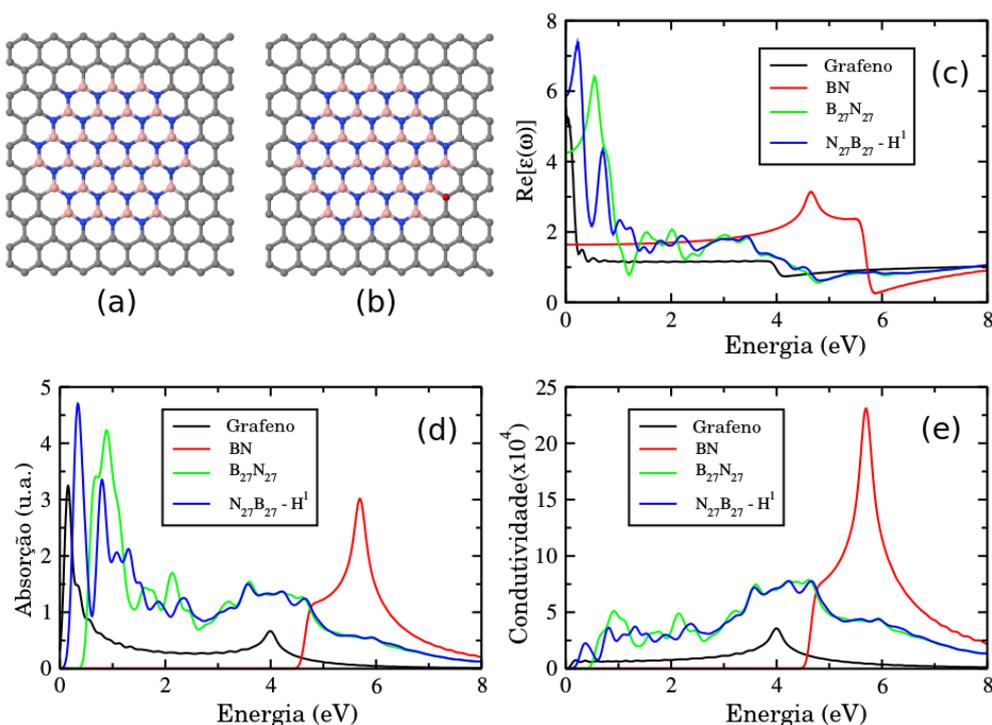
A Fig. 3.5(f) mostra a estrutura de banda da configuração em que dois átomos de hidrogênio são adsorvidos pelo carbono ligado a diferentes átomos. Essas configurações não têm spin líquido, porque quando o átomo de hidrogênio está ligado ao átomo de carbono que se liga a

um átomo de boro ou de nitrogênio (em subredes diferentes e assim a diferença de spins entre as subredes é zero), temos a formação de um par elétron-buraco. Além disso, podemos ver que os estados degenerados no meio do gap pelos átomos de H adsorvidos são uma consequência da quebra das ligações duplas de carbono.

Por outro lado, quando analisamos os sistemas em que os átomos de H são adsorvidos no átomo de carbono que está ligado ao nitrogênio na mesma subrede, como mostrado nas Figs. 3.5(g e h), é possível verificar que a primeira figura é semicondutora e a segunda metálica, bem como o aparecimento de spin líquido nas estruturas devido à presença do átomo de hidrogênio.

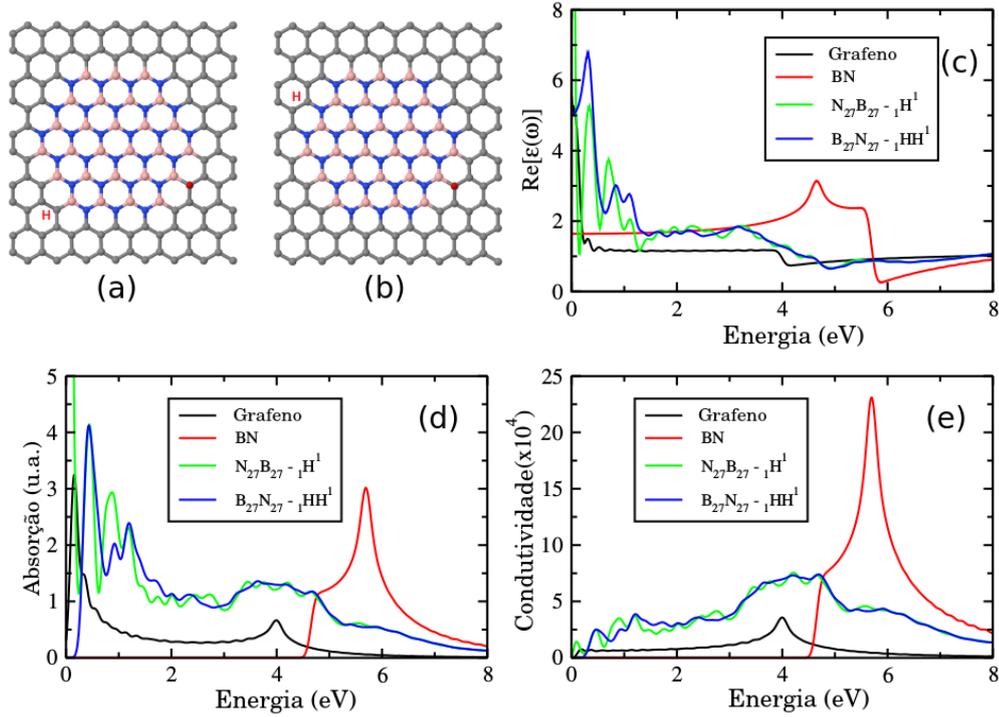
### 3.3.3 Propriedades Ópticas

Nesta seção investigamos as propriedades ópticas dos compostos analisados acima. Nas Figs.3.6-3.8 mostramos a parte real e imaginária da permissividade dielétrica, bem como a condutividade dos materiais acima mencionados em comparação com as estruturas do grafeno e do BN. Especificamente, nas Figs. 3.6(d), 3.7(d) e 3.8(d) observamos o comportamento da



**Figura 3.6** Representação das monocamadas a) de grafeno com domínio  $B_{27}N_{27}$  e b) com domínio  $N_{27}B_{27} - H^1$ . Em c) e d) temos, respectivamente, os perfis das partes reais e imaginárias da permissividade elétrica em função da energia de excitação, em comparação com as das monocamadas de grafeno e BN. As propriedades de condutividade são mostradas em e).

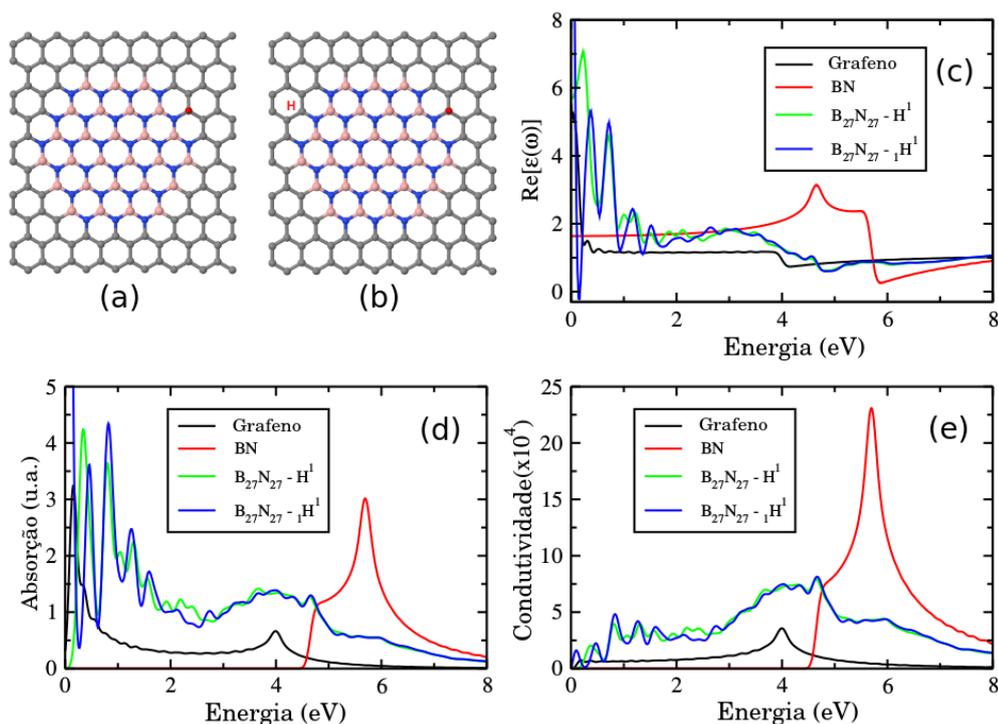
parte imaginária da permissividade, que está relacionada à absorção de luz. Como podemos ver,



**Figura 3.7** Representação das monocamadas a) de grafeno com domínio  $N_{27}B_{27}-1H^1$  e b) com domínio  $B_{27}N_{27}-1HH^1$ . Em c) e d) temos, respectivamente, os perfis das partes reais e imaginárias da permissividade elétrica em função da energia de excitação, em comparação com as das monocamadas de grafeno e BN. As propriedades de condutividade são mostradas em e).

para o grafeno, temos uma janela de energia contínua, que é característica de um semimetal, com dois picos bem definidos que representam as regiões em que a densidade de estados é maior e uma região de baixa absorção em torno de 2 eV correspondente a a região do ponto de Dirac. Por outro lado, para a monocamada BN, observamos a absorção somente para valores de energia maiores do que 4.5 eV, que caracteriza um isolante.

A situação é mais interessante quando os átomos de hidrogênio são adsorvidos na borda do domínio BN na monocamada de grafeno como, por exemplo, nas monocamadas  $B_{27}N_{27}-H^1$  e  $B_{27}N_{27}-1H^1$ , mostradas nas Figs. 3.6(d) e 3.7(d). Nesses casos, observamos um surgimento de uma família de picos de absorção de 0.5 eV a 2.5 eV, seguido por uma região contínua de absorção para maiores valores de energia. Tais picos de absorção representam uma assinatura (excitônica) dos pares  $e-h$  formados naturalmente nessas estruturas devido às ligações C-B e C-N. De fato, as variações da diferença de energia nas estruturas híbridas ocorrem a partir dos elétrons e buracos criados pelas ligações C-B e C-N no limite do domínio. Não menos importante, também pode ser visto nas Figs. 3.6 a 3.8 que as estruturas híbridas absorvem mais luz em comparação com o grafeno em todas as faixas de energia estudadas. Nesse sentido, a localização e o número de átomos de hidrogênio adsorvidos no domínio da fronteira servem



**Figura 3.8** Representação das monocamadas a) de grafeno com domínio  $B_{27}N_{27}-H^1$  e b) com domínio  $B_{27}N_{27}-1H^1$ . Em c) e d) temos, respectivamente, os perfis das partes reais e imaginárias da permissividade elétrica em função da energia de excitação, em comparação com as das monocamadas de grafeno e BN. As propriedades de condutividade são mostradas em e).

como um método de controle para ajustar a quantidade e a frequência da luz absorvida.

Essas propriedades das monocamadas híbridas levantam a possibilidade de sua aplicação em sistemas de conversão de energia solar em nanoescala. Sobre as propriedades de condutividade elétrica, é mostrado nas Figs. 3.6 a 3.8 o comportamento das estruturas híbridas em comparação com as monocamadas de grafeno e BN. Em todos os casos, podemos ver que os materiais híbridos conduzem consideravelmente mais do que o grafeno, com exceção da estrutura  $B_{27}N_{27}$  que apresentou um pequeno intervalo de energia de aproximadamente 0,5 eV, o que é uma característica de um semicondutor.

### 3.4 Conclusões

Realizamos nosso estudo sobre adsorção de hidrogênio em monocamadas híbridas de grafeno com nanodomínio de h-BN, a fim de entender quais mudanças ocorrem nas propriedades eletrônicas e ópticas, devido à interação dos átomos de H com o sistema. Primeiro, mostramos que a adsorção de átomos de hidrogênio é mais estável na borda do nanodomínio h-BN. Em

segundo lugar, avaliamos as propriedades eletrônicas por meio da análise da estrutura da banda, a partir da qual são calculados tanto o gap como o momento magnético. Percebemos que o gap pode ser ajustável com a adsorção de hidrogênio como também o momento magnético. Finalmente, fornecemos as propriedades ópticas dos compostos, ou seja, as partes real e imaginária da função dielétrica, que estão relacionadas ao índice de refração e ao coeficiente de absorção, respectivamente. Nossos resultados mostram que os materiais estudados têm uma absorção óptica melhorada na faixa visível bem como uma condutividade elétrica melhorada quando comparados com o grafeno. Assim, o presente trabalho introduz a ideia de que o uso de monocamadas de grafeno com domínios de nitreto de boro e a adsorção de átomos de hidrogênio, para fins optoeletrônicos em nanoescala, podem servir como nanomateriais de absorção com ajuste fino em relação à frequência e a quantidade de luz absorvida.

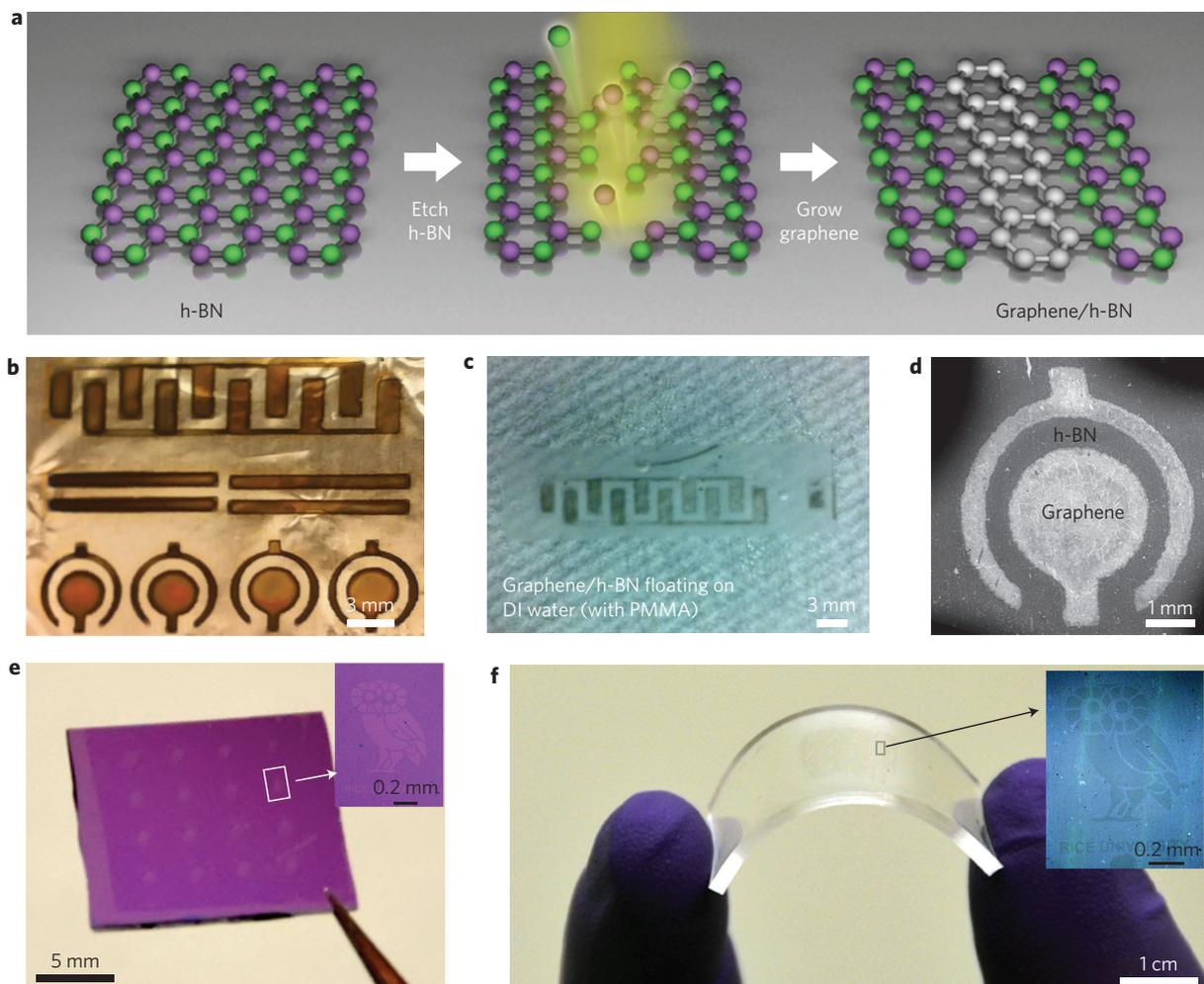
# Efeitos do tamanho e da forma do domínio de nitreto de boro dopando grafeno nas propriedades eletrônicas e ópticas

## 4.1 Motivação

As nanoestruturas de h-BN são reconhecidas por possuírem alta condutividade térmica, 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 com um largo gap ( $>5$  eV)[14] e não magnéticas. Essas duas últimas características as inviabilizam de fazerem parte de componentes ativos na nanoeletrônica e spintrônica.

Com a descoberta da similaridade entre estruturas de nitreto de boro e carbono, muito esforço tem sido investido para explorar uma forma mista entre tais estruturas. Essas tentativas podem ser classificadas em três: a busca por uma fase hexagonal de estruturas BCN ( $h-B_xC_yN_z$ ), a busca por uma fase cúbica de BCN e a busca por estruturas híbridas BCN, como por exemplo, nanofitas, nanotubos e nanocones. Tais estruturas devem apresentar propriedades intermediárias entre as estruturas constituídas apenas com carbono, ou estruturas constituídas apenas com nitreto de boro. Tais materiais podem ser úteis onde estruturas com apenas carbono ou apenas nitreto de boro não são utilizáveis. Os esforços para produzir tais materiais se intensificou e em 2013, Zheng Liu et al [45] mostraram que é possível sintetizar heteroestruturas de grafeno e h-BN com os nanodomínios de tamanho controlado através do método CVD (deposição química de vapor) em substratos de cobre/níquel. O tamanhos e a forma dos nanodomínios podem ser precisamente controlados, como vemos na Figura 4.1. Com isso, temos uma forte motivação para o estudo de heteroestruturas com diversas formas de nanodomínios de h-BN, pois, através da combinação apropriada de nanodomínios, dispositivos eletrônicos podem ser criados inteiramente em uma única camada.

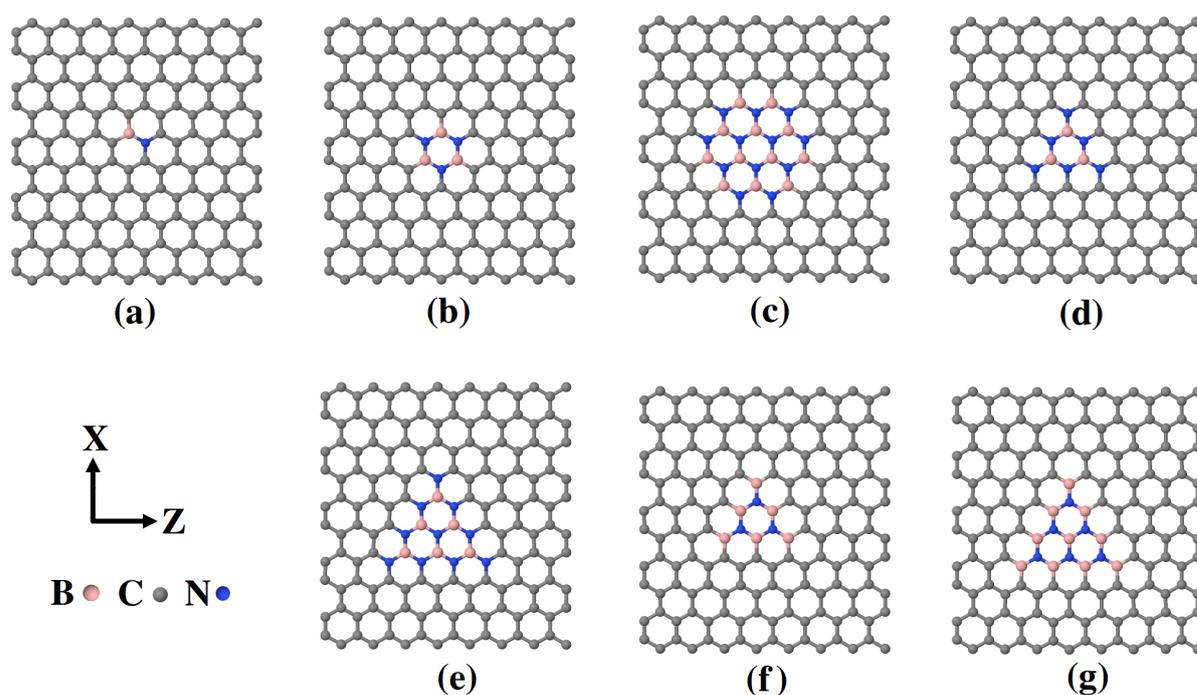
Motivados pelos resultados experimentais, usamos cálculos de primeiros princípios, realizamos investigações sobre o efeito da dopagem de h-BN em grafeno para diferentes concentrações e forma do domínio dopante sobre a estrutura eletrônica e propriedades ópticas.



**Figura 4.1** Criação de heteroestruturas planas de grafeno/h-BN de tamanho milimétrico. (a), Ilustração do procedimento de fabricação de heteroestruturas de grafeno/h-BN no plano. Etapas: preparação de filmes de h-BN usando o método CVD; gravação parcial de h-BN por íons de argônio para fornecer padrões pré-projetados; crescimento subsequente de CVD de grafeno nas regiões gravadas. (b), Imagem ótica das camadas estampadas de grafeno/h-BN (forma de pentes, barras e anéis) sobre uma folha de cobre. Áreas claras são h-BN e áreas escuras são grafeno. (c), imagem ótica de uma película de grafeno/h-BN separada do cobre, na água, após o revestimento com PMMA e gravação da folha de cobre. (d), imagem mostrando um anel h-BN rodeado por grafeno. (e) e (f), padrões de grafeno/h-BN coruja que foram transferidos em sílica e PDMS, respectivamente [45].

## 4.2 Modelos estudados

Analizamos sete modelos BCN representativos, que são mostrados na Fig. 4.2. As estruturas escolhidas são todas termodinamicamente viáveis e têm uma estabilidade estrutural intermediária entre o grafeno e a folha de h-BN [75, 76]. Entre as estruturas, temos três configurações de dopagem que são: nas Figs. 4.2(a)-4.2(c), temos nanodomínios que possuem o mesmo número de elétrons e buracos (chamados de ponto quântico) com o aumento do tamanho do domínio dopante com concentrações h-BN de 1.25 ( $B_1N_1$ ), 3.75 ( $B_3N_3$ ) e 15% ( $B_{12}N_{12}$ ), duas configurações de forma triangular, nas Figs. 4.2(d)-4.2(e) com átomos de nitrogênio na borda, que têm um excesso de elétrons, com concentrações h-BN de 5.62 ( $B_3N_6$ ) e 10% ( $B_6N_{10}$ ) e duas estruturas de forma triangular, nas Figs. 4.2(f)-4.2(g) com átomos de boro na borda, que apresentam um excesso de buracos, com concentrações h-BN de 5.62 ( $B_6N_3$ ) e 10% ( $B_{10}N_6$ ). A folha de grafeno também foi estudada como referência.

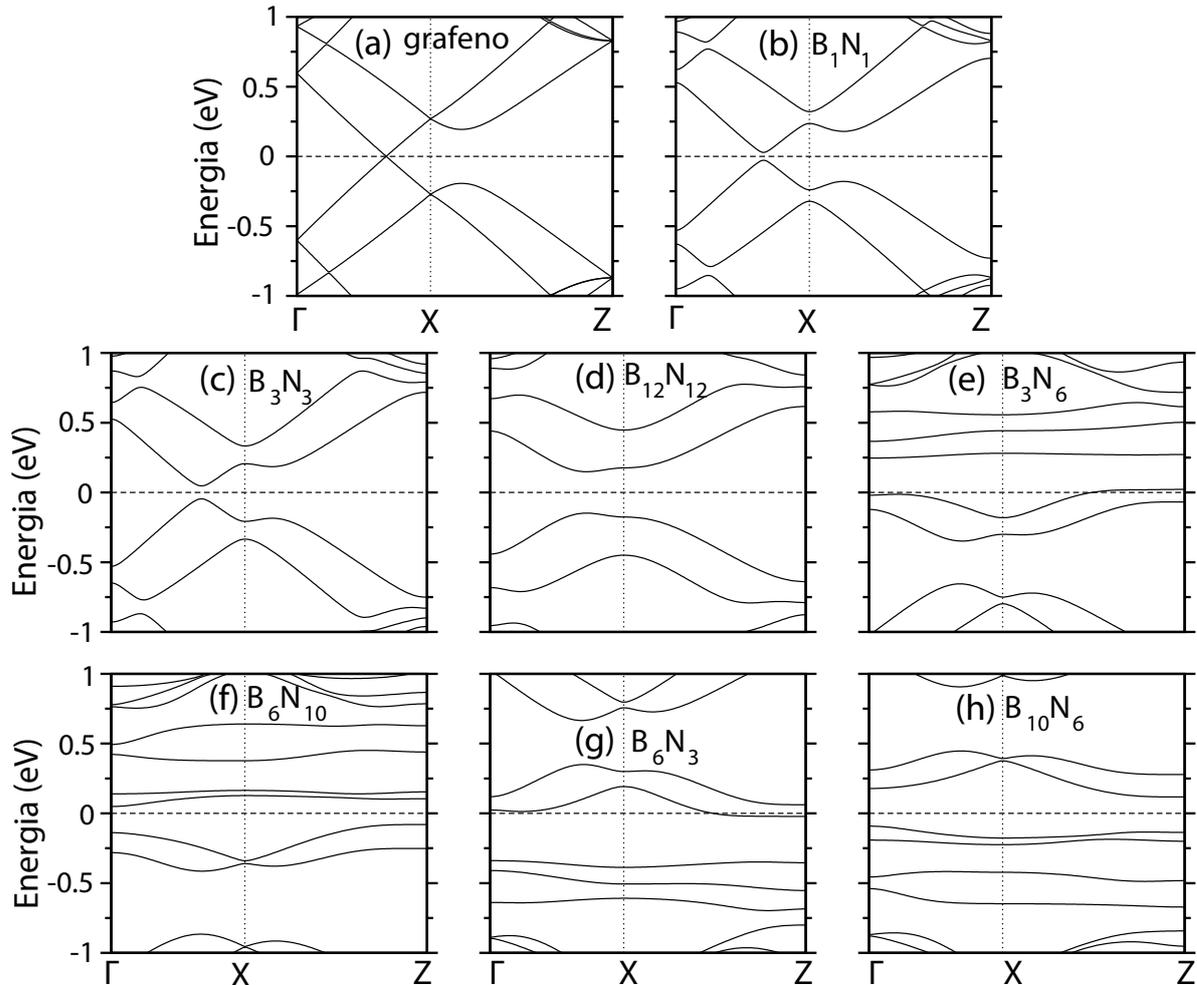


**Figura 4.2** Supercélulas de grafeno dopado com BN em diferentes concentrações e configurações de dopantes: (a) $B_1N_1$ , (b) $B_3N_3$  e (c) $B_{12}N_{12}$  (chamada de ponto quântico). (d) $B_3N_6$  e (e) $B_6N_{10}$  tipo de forma triangular (ambos com átomos de nitrogênio na borda). (f) $B_6N_3$  e (g) $B_{10}N_6$  de forma triangular (ambos com átomos de boro na borda). Os átomos de boro, carbono e nitrogênio são representados por esferas rosa, cinza e azul, respectivamente.

## 4.3 Resultados e discussões

### 4.3.1 Propriedades eletrônicas

As estruturas de banda de todas as configurações são mostradas na Fig. 4.3. Usamos a folha



**Figura 4.3** Estrutura de banda calculada das configurações estudadas. A energia é dimensionada em relação à energia de Fermi (linhas tracejadas). (a) grafeno; (b)  $B_1N_1$ , (c)  $B_3N_3$  and (d)  $B_{12}N_{12}$ , (chamada de ponto quântico); (e)  $B_3N_6$  e (f)  $B_6N_{10}$  ambos com átomos de tipo triangular e de nitrogênio na borda; (g)  $B_6N_3$  e (h)  $B_{10}N_6$  ambos com átomos de tipo triangular e de boro na borda.

de grafeno Fig. 4.3(a) como referência. Figs. 4.3(b) a 4.3(d) exibem a estrutura de banda para três configurações de pontos quânticos (mesmo número de ligações C-B e C-N) no grafeno. Observamos que essas estruturas de banda mostram que esses materiais são semicondutores e têm um gap de banda direto, com o valor máximo da banda de valência (VBM) e o mínimo da banda de condução (CBM) localizado ao longo da direção  $\Gamma - X$ . Além disso, podemos ver que o intervalo de banda é diretamente proporcional ao tamanho do ponto quântico (0.06, 0.1 e

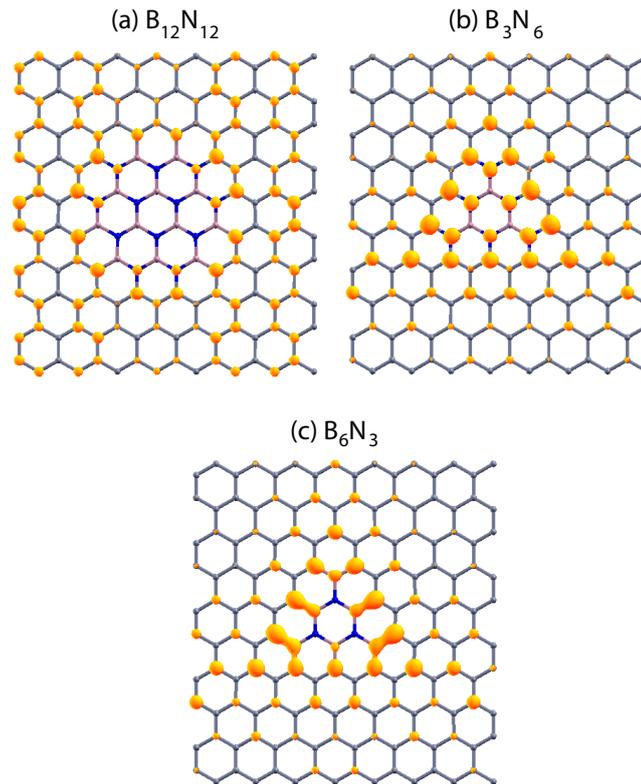
0.3 eV, respectivamente), ou seja, o número de pares de B-N presentes no domínio. Este é um resultado esperado, uma vez que o BN possui um gap largo enquanto o grafeno é um semimetal. Esse comportamento é causado pela barreira de potencial gerada pelo nanodomínio de ponto quântico isolante. Também é possível verificar que essas estruturas exibem o mesmo número de ligações C-B e C-N, portanto, não têm cargas extra e por isso, não existem estados extras no meio do gap próximo do nível de Fermi.

De agora em diante, analisaremos as estruturas com nanodomínios triangulares. Para os nanodomínios triangulares de BN em grafeno, podemos ter diferentes números de ligações C-B e C-N na borda. Para  $B_iN_j$ , quando  $i > j$  ( $i < j$ ), existem mais (menos) ligações C-B do que ligações C-N. Portanto, podemos ter duas configurações possíveis para este sistema: uma com a borda terminada em átomos N e outra com a borda terminada em átomos B. Se o sistema for terminado em N(B), ele terá um excesso de elétrons (buracos), como pode ser visto nas Figs. 4.3(e) à 4.3(h), onde é mostrada a estrutura de banda eletrônica para nanodomínios triangulares. Como pode ser observado, mais ligações C-N [Fig. 4.3(e) e 4.3(f)] promovem propriedades doadoras ao sistema (a energia de Fermi desloca-se para energias mais elevadas), enquanto outras ligações C-B [Figs. 4.3(g) e 4.3(h)] promovem as características do aceitador (o nível de Fermi desloca-se para energias menores). Nas Figs. 4.3(e) e 4.3(g), para ambos os domínios, o sistema exibe propriedades metálicas, uma vez que existe estado que cruza o nível de Fermi. Isso indica a influência de diferentes configurações de dopantes na estrutura eletrônica do BCN quando comparado aos pontos quânticos. Vemos que existem três estados no meio do gap para as configurações. Isto é devido aos três elétrons (buracos) em excesso, uma vez que existem átomos de N(B) adicionais no sistema. Para o caso das configurações das Figs. 4.3(f) e 4.3(h), temos um comportamento de semicondutores com quatro estados de meio do gap. Além disso, é possível verificar que, diferente do caso em que as monocamadas exibem domínios com o mesmo número de ligações C-N e C-B, essas monocamadas, 4.3(f) e 4.3(h) são semicondutores com gap de banda indiretos. A partir da densidade local de estados (LDOS), na Fig. 4.4, é possível ver que apenas os átomos próximos da borda dos nanodomínios fazem contribuições significativas próximo do nível de Fermi.

Também vale a pena notar que os dois sistemas com nanodomínios de forma triangular têm uma simetria de elétron-buraco. Pode-se observar que suas estruturas de banda são inversas uma da outra; esses resultados estão de acordo com as referências [77, 78].

### 4.3.2 Propriedades ópticas

Nesta seção, investigamos as propriedades ópticas dos compostos analisados. Nas Figs. 4.5 e 4.7, mostramos a absorção e a condutividade ópticas para o grafeno 4.5(a), tipo de ponto quântico 4.5(b)-4.5(d), tipo triangular com nitrogênio e boro na borda, 4.5(e)-4.5(h), respecti-

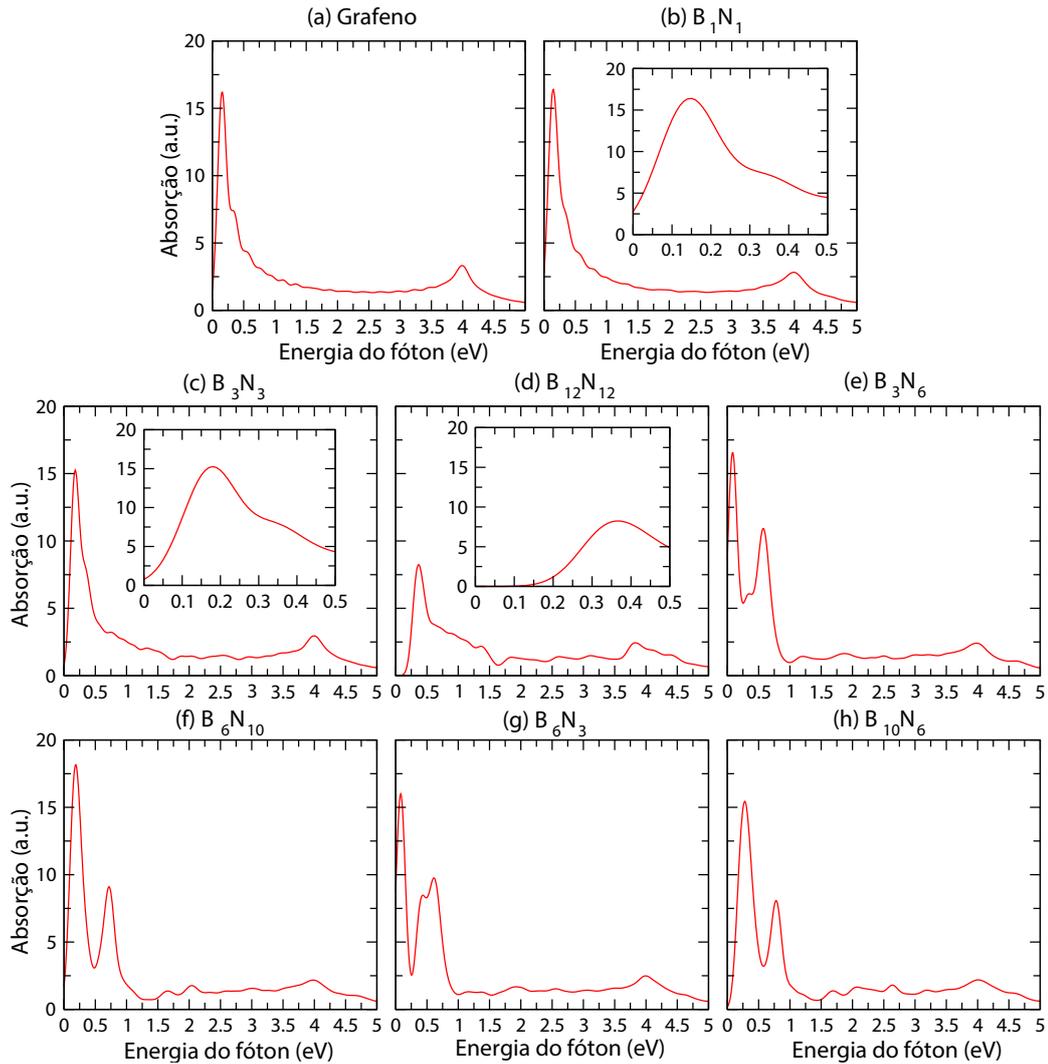


**Figura 4.4** Densidade local de estados para configurações (a) $B_{12}N_{12}$ , chamada de ponto quântico; (b) $B_3N_6$  e (c) $B_6N_3$ , tipo forma triangular com nitrogênio e boro na borda, respectivamente.

vamente. Essas constantes óticas são parâmetros importantes para descrever as propriedades fotoelétricas, que são a base física para aplicações em dispositivos optoeletrônicos. Aqui, mostramos apenas a absorção óptica para o caso de luz polarizada ao longo da direção perpendicular ao plano da monocamada.

Nota-se que os picos de absorção, na Fig. 4.5, ocorrem quando o valor da energia é da ordem do gap entre as bandas de valência e de condução, como pode ser observado na Fig. 4.3. Então, segue-se que a absorção óptica é devida às transições de interbandas eletrônicas localizadas no espaço  $\mathbf{k}$  ao longo da direção  $\Gamma - X$ . Nossos cálculos mostram que, para as estruturas de tipo ponto-quântico 4.5(b)-4.5(d), com o aumento da concentração (1.25, 3.75 para 15%), o pico próximo do nível de Fermi muda em cerca de 0.2 eV (de 0.06 eV para 0.2 eV). Tal evolução é porque o gap de banda aumenta com o tamanho do domínio dopante. A intensidade do pico diminui e estende-se enquanto se desloca para a região visível. Esses picos de absorção são causados por transições de elétrons entre os orbitais  $p_z$  dos átomos de carbono na borda dos nanodomínios, ver Fig. 4.6.

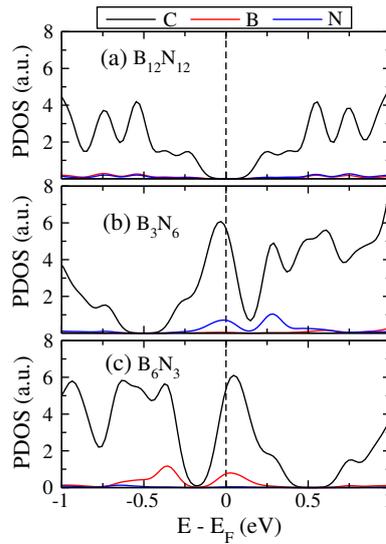
Pode-se notar que a geometria e o número relativo de átomos de boro e nitrogênio no nanodomínio têm influência no espectro de absorção. Na verdade, nas Figs. 4.3(e) à 4.3(h), em que temos estruturas em forma triangular e um desequilíbrio no número de boro e nitrogênio



**Figura 4.5** Absorção óptica em função da energia do fóton para as estruturas: (a) grafeno; (b)  $B_1N_1$ , (c)  $B_3N_3$  e (d)  $B_{12}N_{12}$ , tipo ponto quântico; (e)  $B_3N_6$  e (f)  $B_6N_{10}$  ambos com forma tipo triangular com átomos de nitrogênio na borda; (g)  $B_6N_3$  e (h)  $B_{10}N_6$  ambos com forma tipo triangular com átomos de boro na borda.

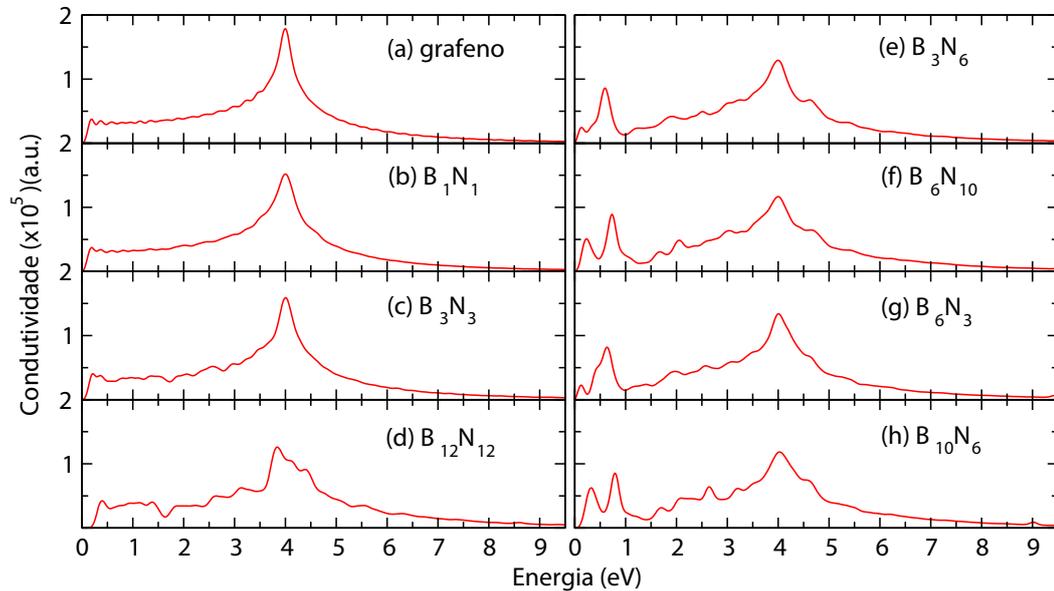
( $B_xN_y$ , com  $x \neq y$ ) nas subredes dos hexágonos próximo da borda, observamos a aparência de dois picos na região infravermelha perto do nível de Fermi. Por outro lado, para as estruturas com ilhas do tipo ponto quântico que tem um número igual de átomos de boro e nitrogênio ( $B_xN_y$ ), Figs. 4.3(b) a 4.3(d), observamos apenas um único pico de absorção próximo da região visível. Especificamente, atribuímos a aparência dos espectros de dois picos ao desequilíbrio no número de átomos dopantes. Isso ocorre porque quando há um excesso de boro na estrutura, há também uma diminuição no número de elétrons na banda de valência, enquanto o excesso de nitrogênio representa um aumento no número de elétrons. Em ambos os casos, ocorre uma mudança dos estados eletrônicos, o que naturalmente altera o espectro de absorção.

No que diz respeito às propriedades de condutividade, como podemos ver na Fig. 4.7,



**Figura 4.6** Densidade projetada de estados para (a) $B_{12}N_{12}$ , tipo ponto quântico; (b) $B_3N_6$  e (c) $B_6N_3$ , tipo triangular com nitrogênio e boro na borda, respectivamente.

observa-se que apresenta uma notável dependência com o tamanho e a forma do domínio dopante. Por exemplo, para as configurações de ponto quântico 4.7(b) à 4.7(d), os gráficos mos-



**Figura 4.7** Espectro de condutividade em função da energia para as estruturas: (a) grafeno; (b) $B_1N_1$ , (c) $B_3N_3$  e (d) $B_{12}N_{12}$ , tipo ponto quântico; (e) $B_3N_6$  e (f) $B_6N_{10}$  ambos com forma tipo triangular com átomos de nitrogênio na borda; (g) $B_6N_3$  e (h) $B_{10}N_6$  ambos com forma tipo triangular com átomos de boro na borda.

tram mais picos quando comparados com a folha de grafeno que mostra uma condução mais suave. À medida que aumenta o nanodomínio, aumenta o gap e apresenta mais picos na região

que vão desde infravermelho até violeta. Nas Figs. 4.7(e) a 4.7(h) para o tipo forma triangular, os picos de condutividade perto do nível de Fermi mostram um valor maior com uma maior intensidade quando comparado aos pontos quânticos e grafeno. Isto quer dizer que a presença do tipo em forma triangular na estrutura serve como um parâmetro de controle para as propriedades de condução. Embora os nanodomínios de forma triangular tenham terminações diferentes, eles não mostram mudanças significativas em suas propriedades ópticas. Desta forma, os materiais estudados com nanodomínios de forma triangular possuem um maior potencial para aplicações em futuros nanodispositivos eletrônicos se comparados às configurações de pontos quânticos e grafeno puro.

#### 4.4 Conclusões

Em conclusão, investigamos os efeitos do tamanho e forma do domínio de nitreto de boro dopando grafeno. Utilizamos a teoria do funcional da densidade para analisar as propriedades eletrônicas e ópticas das estruturas. Nosso estudo mostra que a dopagem de nitreto de boro h-BN dopando grafeno (BCN), altera significativamente as propriedades eletrônicas e ópticas. Os estados próximos do nível de Fermi, são dominadas por átomos da borda do domínio dopante. Descobrimos que as configurações com os nanodomínios de forma triangular, com um desequilíbrio no número de nitrogênio e boro no nanodomínio, exibem um espectro de absorção de dois picos na região infravermelha, ao contrário das outras configurações que exibem apenas um pico nessa região. Com relação à condutividade, as estruturas triangulares apresentam uma melhor condução quando comparadas aos pontos quânticos e grafeno. O presente trabalho teórico pode ajudar a compreender a estrutura eletrônica, as propriedades ópticas e as características de dopagem dos BCNs, que são materiais com potencial para aplicações em futuros nanodispositivos.

## Considerações Finais

Nos últimos anos, grande atenção tem sido dada a estruturas híbridas de grafeno e h-BN, já que estas heteroestruturas têm grande potencial para diferentes aplicações. Várias técnicas para crescimento e preparação dessas estruturas já foram desenvolvidas. Sendo assim, o interesse em entender as propriedades de tais materiais aumenta, pois os mesmos apresentam características atraentes no que diz respeito aos efeitos que mecanismos externos têm em suas propriedades, como, por exemplo, o tamanho do domínio dopante e a adsorção de átomos de hidrogênio.

Nesta tese, usamos cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), implementado no código SIESTA, para investigarmos as mudanças provocadas nas propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas de monocamadas de grafeno com nanodomínio de h-BN com diferentes formas e tamanhos. Estudamos, além disso, os efeitos da adsorção de um ou dois átomos de hidrogênio nessas monocamadas híbridas e qual a melhor posição para esses átomos serem adsorvidos.

Iniciamos nossas investigações com as monocamadas híbridas de grafeno com nanodomínio de h-BN, sendo essas com a seguinte denominação  $B_{27}C_{106}N_{27}$ , ou seja, uma monocamada com 106 átomos de carbono e com um nanodomínio de 27 átomos de boro e 27 de nitrogênio.

- Primeiro, foi analisado em que posição da estrutura o átomo de hidrogênio tinha a menor energia de formação quando adsorvido. Como resultado, mostramos que a adsorção de átomos de hidrogênio é mais estável quando adsorvido no átomo de carbono na borda do nanodomínio de h-BN.
- A estrutura de banda mostrou que para a estrutura sem adsorção de hidrogênio e a estrutura com adsorção de dois átomos de hidrogênios em subredes diferentes se mostraram serem semicondutoras e não magnéticas. Isso acontece porque não há desaparecimento de orbitais  $p_z$  e desequilíbrio no sistema  $\pi - \pi^*$ , respectivamente. As estruturas com a adsorção de um átomo de hidrogênio são semicondutoras e têm momento magnético em torno de  $0.9\mu_B$ , porém as estruturas com adsorção de dois átomos, na mesma subrede, se mostram metálicas e com aproximadamente o dobro do momento magnético. Assim, percebemos que o gap e o momento magnético podem ser ajustáveis com a adsorção de hidrogênio.
- Com relação às propriedades ópticas, nossos resultados mostram que os materiais estu-

dados têm uma melhor absorção óptica no espectro visível bem como uma condutividade elétrica melhorada quando comparados com o grafeno.

Em outro trabalho, motivados pelos estudos experimentais que mostraram que é possível sintetizar heteroestruturas de grafeno e h-BN com os nanodomínios de tamanho controlado através do método CVD (deposição química de vapor) em substratos de cobre/níquel, realizamos investigações sobre o efeito da dopagem de h-BN em grafeno para diferentes concentrações e forma do domínio dopante sobre a estrutura eletrônica e propriedades ópticas.

Entre as estruturas, estudamos três configurações de dopagem, sendo: três estruturas com nanodomínios que possuem o mesmo número de elétrons e buracos, chamados de pontos quânticos, aumentando o tamanho do domínio dopante com concentrações de 1.25 ( $B_1N_1$ ), 3.75 ( $B_3N_3$ ) e 15% ( $B_{12}N_{12}$ ); duas configurações de forma triangular, com átomos de nitrogênio na borda, que têm um excesso de elétrons, com concentrações de 5.62 ( $B_3N_6$ ) e 10% ( $B_6N_{10}$ ); e duas estruturas de forma triangular com átomos de boro na borda, que apresentam um excesso de buracos, com concentrações de 5.62 ( $B_6N_3$ ) e 10% ( $B_{10}N_6$ ) de h-BN no grafeno.

- Nossos resultados mostraram que as monocamadas com igual número de pares de B-N presentes no domínio, o intervalo de banda é diretamente proporcional ao tamanho do ponto quântico. Este é um resultado esperado, uma vez que o h-BN possui um gap largo enquanto o grafeno é um semimetal. Esse comportamento é causado pela barreira de potencial gerada pelo nanodomínio de ponto quântico isolante. Também é possível verificar que essas estruturas, por terem o mesmo número de ligações C-B e C-N, não têm cargas extra e por isso, não existem estados extras no meio do gap. Analisando as estruturas com nanodomínios triangulares, podemos ter diferentes números de ligações C-N e C-B (mais elétrons ou buracos, respectivamente), vimos que, para as estruturas onde a diferença entre o número de boro e nitrogênio é ímpar, o sistema exibe propriedades metálicas, quando é um número par, temos um comportamento de semicondutor.
- Notamos que a geometria e o número relativo de átomos de boro e nitrogênio no nanodomínio têm influência no espectro de absorção, por exemplo, para as estruturas com ilhas do tipo ponto quântico, que têm um número igual de átomos de boro e nitrogênio, observamos apenas um único pico de absorção próximo da região visível. A intensidade do pico diminui e estende-se enquanto se desloca para a região visível. Esses picos de absorção são causados por transições de elétrons entre os orbitais  $p_z$  dos átomos de carbono na borda dos nanodomínios. Nas estruturas em forma triangular, onde existe um desequilíbrio no número de boro e nitrogênio, observamos o surgimento de dois picos na região infravermelha perto do nível de Fermi. Atribuímos esse surgimento dos dois picos ao desequilíbrio no número de átomos dopantes. Isso ocorre porque quando há um excesso de

boro na estrutura, há também uma diminuição no número de elétrons na banda de valência, enquanto o excesso de nitrogênio representa um aumento no número de elétrons. Em ambos os casos, ocorre uma mudança dos estados eletrônicos, o que naturalmente altera o espectro de absorção.

- No que diz respeito às propriedades de condutividade, as nanoestruturas apresentam uma notável dependência com o tamanho e a forma do domínio dopante. Por exemplo, para as configurações de ponto quântico, à medida que aumenta o nanodomínio, aumenta o gap e apresenta mais picos na região que vão desde infravermelho até violeta. Para a forma do tipo triangular, os picos de condutividade perto do nível de Fermi mostram um valor maior com uma maior intensidade quando comparados aos pontos quânticos e grafeno. Embora os nanodomínios de forma triangular tenham terminações diferentes, eles não mostram mudanças significativas em suas propriedades ópticas. Desta forma, os materiais estudados com nanodomínios de forma triangular possuem um maior potencial para aplicações em futuros nanodispositivos eletrônicos se comparados às configurações de pontos quânticos e grafeno puro.

# Apêndice A

## Produção científica durante o doutorado

### Artigos relacionados com a tese:

Solid State Communications 253 (2017) 31–36



Communication

Electronic and optical properties of  $B_xN_yC_z$  monolayers with adsorption of hydrogen atoms



L. Leite<sup>a</sup>, S. Azevedo<sup>a,\*</sup>, B. de Lima Bernardo<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, Caixa Postal 5008, 58051-900 João Pessoa-PB, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Campina Grande, 58429-140 Campina Grande-PB, Brazil

#### ABSTRACT

We apply first-principles calculations, using density functional theory, to analyze the electronic and optical properties of monolayers of graphene with a nanodomain of 2D hexagonal boron nitride (h-BN). It also investigated the effects of the adsorption of hydrogen atoms in different atoms at the edge of the h-BN nanodomain. We calculate the electronic band structure, the complex dielectric function and the optical conductivity. For such systems, the calculations demonstrate that the compounds exhibit a prominent excitation in the visible and near-infrared regions. In this form, the present study provides physical basis for potential applications of the considered materials in optoelectronic devices at the nanoscale.

Superlattices and Microstructures 111 (2017) 1137–1144



Effects of domain shape and size in the electronic and optical properties of boron nitride doped graphenes



L. Leite<sup>a</sup>, S. Azevedo<sup>a,\*</sup>, Bertúlio de Lima Bernardo<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, Caixa Postal 5008, 58051-900, João Pessoa, PB, Brazil

<sup>b</sup> Unidade Acadêmica de Física, Universidade Federal de Campina Grande, Caixa Postal 58429-140, Campina Grande, PB, Brazil

#### ARTICLE INFO

Article history:  
Received 9 June 2017  
Received in revised form 29 July 2017  
Accepted 2 August 2017  
Available online 10 August 2017

#### ABSTRACT

The co-dopant, boron nitride (BN) doped graphene (BNG), has been synthesized recently and has been shown to be an efficient method to engineer band gaps in graphene. The control of the dopant domain size allows us to tailor the electronic structure and properties of graphene. We have studied the electronic and optical properties of boron nitride doped graphene with different domain shapes and sizes. Seven different doping configurations (three quantum dot types and four triangular-shaped types, being two with nitrogen and two with boron at the edges, respectively) were chosen and calculated making use of first-principles calculations based on the density functional theory (DFT). Band gap opening has been observed for such structures whose magnitude increases with the doping concentration. We found that only atoms near the dopant boundary make significant contributions to the near Fermi energy. The configurations with triangular-shaped nanodomains with nitrogen and boron at the edge show a different structure of absorption and conductivity peaks when compared with the quantum dot type structures and graphene. Such findings suggest a controllable way of manipulating the optical properties of doped graphene materials.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## Artigos relacionados com trabalhos de colaboração:

Solid State Communications 289 (2019) 5–11



Communication

## Graphene monolayers and nanoribbons with controlled domain sizes of hexagonal boron nitride: An ab initio calculations

T. Guerra<sup>a,b</sup>, L. Leite<sup>c</sup>, S. Azevedo<sup>c,\*</sup><sup>a</sup> Centro Acadêmico do Agreste, Universidade Federal de Pernambuco, 55014-900, Caruaru, PE, Brazil<sup>b</sup> Unidade Acadêmica de Física, Universidade Federal de Campina Grande, 58429-140, Campina Grande, PB, Brazil<sup>c</sup> Departamento de Física, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, Caixa Postal 5008, 58051-900, João Pessoa, PB, Brazil

ARTICLE INFO

Communicated by F. Peeters

ABSTRACT

Boron nitride (BN) doped graphene (G), has been synthesized recently and shown to be an efficient method to engineer energy gaps in graphene. The control of the dopant domain size allows us to tailor the structural, electronic and optical properties of the graphene. Here, we have used first-principles calculations based on the density functional theory (DFT) to investigate the structural, magnetic, electronic and optical properties of graphene monolayers and nanoribbons with different (BN) concentrations. Our results show that the formation energy these systems can increase or decrease with the doping. Interfacial energy in these systems plays an important role. The lowest formation energies were found for the systems that present the smallest variations in the bond lengths. G/BN heterostructures display a value for energy gap, which is tunable and varies almost linearly with the BN concentration. Based on the analysis of the imaginary part of the dielectric function, it is found that such hybrids nanostructures, present potential applications in optical devices.

Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 106 (2019) 277–282

Theoretical investigation of the electronic and optical properties of gallium-doped hexagonal boron nitride through Monte Carlo and *ab initio* calculationsE. Brito<sup>a</sup>, L. Leite<sup>a</sup>, S. Azevedo<sup>a,b,\*</sup>, J. da Rocha Martins<sup>b</sup>, B. de Lima Bernardo<sup>c</sup><sup>a</sup> Departamento de Física, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, Caixa Postal 5008, 58051-900, João Pessoa, PB, Brazil<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, 64049-550, Teresina, PI, Brazil<sup>c</sup> Departamento de Física, Universidade Federal da Paraíba, Caixa Postal 5008, 58051-900, João Pessoa, PB, Brazil

ABSTRACT

We modify a hBN monolayer through substitutional gallium atoms in boron and nitrogen sites. The configurations were created by means of the simulated annealing algorithm, a Monte Carlo calculation based process. As a result, it was found that monoatomic bonds appear during the process in almost all studied structures. The electronic and optical properties were calculated based on first-principles calculations through the SIESTA method, using density functional theory. The results showed that, due to the monoatomic bonds arisen with the present method, localized states appear close to the bandgap. In addition, from the optical absorption and the conductivity analyses we found the presence of states in the visible region of the spectrum, whose intensity and distribution depend on the doping type, which is an important fact if we are interested in the usage of such compounds in the fabrication of optoelectronic nanodevices. With respect to the materials conductivity, it is also shown that it can be controlled by the doping processes.



## Simulated annealing and first-principles study of substitutional Ga-doped graphene

E. Brito<sup>1</sup> · L. Leite<sup>1</sup> · Sergio Azevedo<sup>1</sup> · J. R. Martins<sup>2</sup> · J. R. Kaschny<sup>3</sup>

Received: 2 June 2018 / Accepted: 13 December 2018  
 © Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

### Abstract

The combination of Monte Carlo-based simulated annealing and ab initio calculations were applied to investigate the electronic and optical properties of substitutional Ga-doped graphene. During simulated annealing, it was observed the formation of gallium clusters, which may be an indication of the low dopant solubility. The obtained results indicate that the introduction of a single gallium atom in the graphene layer induces the formation of a band gap. Nevertheless, increasing the dopant concentration, the gap width fluctuates according to the number, odd or even, of dopant atoms. For an odd number, the gap width decreases with increasing dopant concentration. It was obtained that the structure distortions, produced by the introduction of the dopant atoms, induces significant changes in the electronic properties of the layer. Additionally, it is possible to infer that the optical absorption in the infrared region can be tuned as a function of the dopant concentration.

Physica E 95 (2018) 125–131



## Structural and electronic properties of double-walled boron nitride nanocones



E. Brito<sup>a</sup>, T.S. Silva<sup>a</sup>, T. Guerra<sup>a</sup>, L. Leite<sup>a</sup>, S. Azevedo<sup>a</sup>, A. Freitas<sup>b</sup>, J.R. Kaschny<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Federal da Paraíba, Caixa Postal 5008, 58059-900 João Pessoa, PB, Brazil  
<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Caixa Postal 1641, 59078-900 Natal, RN, Brazil  
<sup>c</sup> Instituto Federal da Bahia – Campus Vitória da Conquista, Av. Amazonas 3150, 45075-265 Vitória da Conquista, BA, Brazil

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
 First-principles calculations  
 Carbon  
 Boron nitride  
 Nanocones

### ABSTRACT

First principles calculations were applied to study the structural and electronic properties of different configurations of double-walled boron nitride nanocones with a disclination angle of 60°. The analysis includes different rotation angles, distance between apexes, as well as distinct types of antiphase boundaries. The calculations indicate that the non-rotated configuration of double-walled nanocone with a defective line composed by C and N atoms, forming C-N bonds, is the most stable configuration. It was found that the yam angle, apex distance and defective line composition present significant influence on the electronic properties of such structures. Moreover, analyzing the spin charge density, for the electronic states near the Fermi level, it was also found that the configuration with a defective line containing C atoms presents a net magnetic moment.

Superlattices and Microstructures 104 (2017) 532–539



## Magnetic, electronic and optical properties of different graphene, BN and BC<sub>2</sub>N nanoribbons



T. Guerra<sup>a</sup>, L. Leite<sup>a</sup>, S. Azevedo<sup>a,\*</sup>, B. de Lima Bernardo<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física/CEN, Universidade Federal da Paraíba, Caixa Postal 5008, 58051-900, João Pessoa, PB, Brazil  
<sup>b</sup> Unidade Acadêmica de Física, Universidade Federal de Campina Grande, 58429-140, Campina Grande, PB, Brazil

### ARTICLE INFO

**Article history:**  
 Received 7 February 2017  
 Accepted 4 March 2017  
 Available online 7 March 2017

**Keywords:**  
 Nanoribbons  
 Hybrid materials  
 Optical and conduction properties

### ABSTRACT

Graphene nanoribbons are predicted to be essential components in future nanoelectronics. The size, edge type, form, arrangement of atoms and width of nanoribbons drastically change their properties. However, magnetic, electronic and optical properties of armchair, chevron and sawtooth of graphene, BN and BC<sub>2</sub>N nanoribbons are not fully understood so far. Here, we make use of first-principles calculations based on the density functional theory (DFT) to investigate the structural, magnetic, electronic and optical properties of nanoribbons of graphene, boron nitride and BC<sub>2</sub>N with armchair edge, chevron-type and sawtooth forms. The lowest formation energies were found for the armchair and chevron nanoribbons of graphene and boron nitride. We have shown that the imbalance of carbon atoms between different sublattices generates a net magnetic moment. Chevron-type nanoribbons of BC<sub>2</sub>N and graphene showed a band gap comparable with silicon, and a high light absorption in the visible spectrum when compared to the other configurations.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## Referências Bibliográficas

- [1] Zh. I. Alferov, *The history and future of semiconductor heterostructures*, Semiconductors, **32**, 1-18, (1998).
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, Science **306**, 666 (2004).
- [3] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nature Materials **6**, 183 (2007).
- [4] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *The electronic properties of graphene*, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- [5] A. K. Geim, *Graphene: Status and Prospects*, Science **324**, 1530 (2009).
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, Nature **438**, 197 (2005).
- [7] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari and G. D. Barber, *Graphane: A two-dimensional hydrocarbon*, Phys. Rev. B **75**, 153401 (2007).
- [8] M. Klintonberg, S. Lebegue, M. I. Katsnelson, and O. Eriksson, *Theoretical analysis of the chemical bonding and electronic structure of graphene interacting with Group IA and Group VIIA elements*, Phys. Rev. B **81**, 085433(2010).
- [9] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, *Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons*, Phys. Rev. Lett. **98**, 206805 (2007).
- [10] Y. Zhang, Y. Tan, H. L. Stormer Yan-Wen and P. Kin, *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*, Nature **438**, 201-204 (2005).
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [12] W. Kohn and L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).

- [13] Shi. Yumeng, H. Christoph, J. Xiaoting, K. K. Kang, R. Alfonso, H. Mario, H. A. Long, Z. Kai, L. Henan, J. Zhen-Yu, D. S. Mildred, L. Lain-Jong and K. Jing, *Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Deposition*, Nano Letters, **10**, 4134, (2010)
- [14] W. Jingang, M. Fengcai and S. Mengtao, *Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications*, RSC Adv., **7**, 16801, (2017).
- [15] L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, A. Srivastava<sup>1</sup>, Z. F. Wang, K. Storr, L. Balicas, F. Liu and P. M. Ajayan, *Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains*, Nature Materials, **9**, 430, (2010).
- [16] S. Riichiro, D. Gene, and D. Mildred, *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press, London, (1998).
- [17] H. L. Chee, K. K. Vijaya, W. Jiesheng and Y. K. Yoke, *B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures*, 1<sup>o</sup>ed. New York, Springer, (2009).
- [18] I. Ryo, et al. *Interfacial Atomic Structure of Twisted Few-Layer Graphene*, Scientific Reports, **6**, 21273, (2016).
- [19] E. McCann, *Electronic Properties of Monolayer and Bilayer Graphene*. In: Raza H. (eds) *Graphene Nanoelectronics. NanoScience and Technology*. Springer, Berlin, Heidelberg (2011).
- [20] M. Matthew, W. Jason and B. C. Regan, *Tree-level electron-photon interactions in graphene*, Physical Review B, **81**, 245401, (2010).
- [21] K. F. Mak, M. Y. Sfeir, Y. Wu, C. H. Lui, J. A. Misewich, and T. F. Heinz, *Measurement of the Optical Conductivity of Graphene*, Physical Review Letters, **101**, 196405, (2008).
- [22] N. M. R. Peres, *The transport properties of graphene: An introduction*, Reviews of Modern Physics, **82**, 2673, (2010).
- [23] T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, *The optical conductivity of graphene in the visible region of the spectrum*, Physical Review B, **78**, 085432, (2008).
- [24] K. F. Mak, L. Ju, F. Wang and T. F. Heinz, *Optical spectroscopy of graphene: From the far infrared to the ultraviolet*, Solid State Communications, **152**, 1341, (2012).
- [25] K. F. Mak, J. Shan, and T. F. Heinz, *Seeing Many-Body Effects in Single- and Few-Layer Graphene: Observation of Two-Dimensional Saddle-Point Excitons*, Physical Review Letters, **106**, 046401, (2011).

- [26] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wiley, 3ed, p. 16 (2001).
- [27] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, *Graphene photonics and optoelectronics*, *Nature Photonics*, **4**, 611, (2010).
- [28] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*, *Science*, **320**, 1308, (2008).
- [29] S. Virendra, J. Daeha, Z. Lei, D. Soumen, I. K. Saiful and S. S. Khondaker *Graphene Based Materials: Past, Present and Future*, *Progress in Materials Science*, **56**, 1178, (2011).
- [30] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, *Science* **306**, 666 (2004).
- [31] R. D. Daniel, P. Sungjin, W. B. Christopher and S. R. Rodney, *The chemistry of graphene oxide*, *Chemical Society Reviews*, **39**, 228, (2010).
- [32] L. Xuesong, C. Weiwei, A. Jinho, K. Seyoung, N. Junghyo, Y. Dongxing, P. Richard, V. Aruna, J. Inhwa, T. Emanuel, K. B. Sanjay, C. Luigi and S. R. Rodney, *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils*, *Science* **324**, 1312, (2009).
- [33] R. C. Daniel, D. Benjamin, G. Nageswara, H. Benjamin, H. Michael, H. Alexandre, M. Norberto, M. Mathieu, V. Leron, W. Eric, and Y. Victor, *Experimental review of graphene*, *Condensed Matter Physics*, **2012**, 501686, (2011).
- [34] A. K. GEIM, P. KIM, *Carbon wonderland*, *Scientific American*, **298**, 90, (2008).
- [35] A. K. GEIM, *Nobel Lecture: Random walk to graphene*, *Reviews of Modern Physics*, **83**, 851,(2011).
- [36] S. Sasha, A. D. Dmitriy, D. P. Richard, A. K. Kevin, K. Alfred, J. Yuanyuan, W. Yue, T. N. SonBinh and S. R. Ruoff, *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*, *Carbon*, **45**, 1558, (2007).
- [37] Manuela de Oliveira de Castro, *Síntese de grafeno pelo método CVD*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará - Fortaleza - CE - Brasil, (2011).
- [38] L. Gao and J. Li, *Preparation of Nanostructured Hexagonal Boron Nitride Powder*. *Journal of the American Ceramic Society*, **86**, 1982, (2003).

- [39] Z. Liu, Y. Gong, W. Zhou, L. Ma, J. Yu, J. C. Idrobo, J. Jung, A. H. MacDonald, R. Vajtai, J. Lou and P. M. Ajayan, *Ultrathin high-temperature oxidation-resistant coatings of hexagonal boron nitride*, Nature Communications, **4**, 2541 (2013).
- [40] R. M. Ribeiro and N. M. R. Peres, *Stability of boron nitride bilayers: Ground-state energies, interlayer distances, and tight-binding description*, Physical Review B, **83**, (2011).
- [41] S. Chatterjee, Z. Luo, M. Acerce, D. M. Yates, A. T. C. Johnson, and L. G. Sneddon, *Chemical Vapor Deposition of Boron Nitride Nanosheets on Metallic Substrates via Decaborane/Ammonia Reactions*, Chemistry of Materials, **23**, 4414, (2011).
- [42] A. Ismach, H. Chou, D. A. Ferrer, Y. Wu, S. McDonnell, H. C. Floresca, A. Covacevich, C. Pope, R. Piner, M. J. Kim, R. M. Wallace, L. Colombo and R. S. Ruoff, *Toward the Controlled Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Films*, ACSNano, **6**, 6378, (2012).
- [43] A. S. Rozenberg, Y. A. Sinenko and N. V. Chukanov, *Regularities of pyrolytic boron nitride coating formation on a graphite matrix*, J. Mater. Sci., **28**, 5528, (1993).
- [44] Z. Liu, L. Song, S. Zhao, J. Huang, L. Ma, J. Zhang, J. Lou and P. M. Ajayan, *Direct Growth of Graphene/Hexagonal Boron Nitride Stacked Layers*. Nano Lett., **11**, 2032, (2011).
- [45] Z. Liu, L. Ma, G. Shi, W. Zhou, Y. Gong, S. Lei, X. Yang, J. Zhang, J. Yu, K. P. Hackenberg, A. Babakhani, J. C. Idrobo, R. Vajtai, J. Lou and P. M. Ajayan, *In-plane heterostructures of graphene and hexagonal boron nitride with controlled domain sizes*, Nature Nanotechnology, **8**, 119, (2013).
- [46] S. Azevedo, *Energetic and electronic structure of  $BC_2N$  compounds*, Eur. Phys. J. B, **44**, 203, (2005).
- [47] T. Li, X. Tang, Z. Liu and P. Zhang, *Effect of intrinsic defects on electronic structure of bilayer graphene: First-principles calculations*, Physica E, **43**, 1597, (2011).
- [48] A. Szabo, N. S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. New York: McGraw-Hill, 1989.
- [49] B. H. Bransden, C. J. Joachain, Physics of Atoms and Molecules, Second Edition. Longman: New York, 1983.
- [50] M. Born; K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices. Clarendon Press: Oxford, 1954.

- [51] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [52] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [53] J. G. Lee, *Computational Materials Science: An Introduction*. CRC Press: New York, 2012.
- [54] P.Y. Yu, M. Cardiona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, Springer, Berlin, 2001.
- [55] G. G. Martin Dressel, *Electrodynamics of solids: optical properties of electrons in matter*, (Cambridge University Press, 2002), 1st ed.
- [56] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, *Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets*, *International Journal of Quantum Chemistry* **65**, 453 (1997).
- [57] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon and D. Sanchez-Portal, *The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**, 2745 (2002).
- [58] N. Troullier and J. L. Martins, *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [59] A. Rubio, *Hybridized graphene: Nanoscale patchworks*, *Nature Materials* **9**, 379 (2010).
- [60] S. Azevedo, F. Moraes, and B. Lima Bernardo, *Optical properties of BxNyCz monolayers*, *Applied Physics A* **117**, 2095 (2014).
- [61] M. P. Levendorf, C. J. Kim, L. Brown, P.Y. Huang, R. W. Havener, D. A. Muller, J. Park, *Graphene and boron nitride lateral heterostructures for atomically thin circuitry*, *Nature* **488**, 627 (2012).
- [62] G. H. Han, J. A. Rodriguez-Manzo, C.-W. Lee, N. J. Kybert, M. B. Lerner, Z. J. Qi, E. N. Dattoli, A. M. Rappe, M. Drndic, A. T. C. Johnson, *Continuous Growth of Hexagonal Graphene and Boron Nitride In-Plane Heterostructures by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*, *ACS Nano* **7**, 10129 (2013).
- [63] L. Liu, J. Park, D. A. Siegel, K. F. McCarty, K. W. Clark, W. Deng, L. Basile, J. C. Idrobo, A. P. Li, G. Gu, *Heteroepitaxial Growth of Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride Templated by Graphene Edges*, *Science* **343**, 163 (2014).

- [64] M. Liu, Y. Li, P. Chen, J. Sun, D. Ma, Q. Li, T. Gao, Y. Gao, Z. Cheng, X. Qiu, Y. Fang, Y. Zhang, Z. Liu, *Quasi-Freestanding Monolayer Heterostructure of Graphene and Hexagonal Boron Nitride on Ir(111) with a Zigzag Boundary*, Nano Letters **14**, 6342 (2014).
- [65] L. Jeloica, V. Sidis. *DFT investigation of the adsorption of atomic hydrogen on a cluster-model graphite surface*, Chemical Physics Letters **300**, 157 (1999).
- [66] X. Sha, B. Jackson. *First-principles study of the structural and energetic properties of H atoms on a graphite (0001) surface*, Surface Science **496**, 318 (2002).
- [67] M. Mayer, V. Philipps, P. Wienhold, H. H. J. Seggern, M. Rubel, *Hydrogen inventories in nuclear fusion devices*, Journal of Nuclear Materials **381**, 290-293 (2001).
- [68] L. Schlapbach, A. Züttel, *Hydrogen-storage materials for mobile applications*, Nature **414**, 353 (2001).
- [69] S. Casolo, O. M. Løvvik, R. Martinazzo and G. F. Tantardini, *Understanding adsorption of hydrogen atoms on graphene*, Chemical Physics **130**, 054704 (2009).
- [70] S. Azevedo, *Energetic stability of B-C-N monolayer* Physics Letters A **351**, 109 (2006).
- [71] J. P. Guedes, S. Azevedo, and M. Machado, *Formation energy and geometry of vacancies at BN and B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> nanocones*, The European Physical Journal B **80**, 127 (2011).
- [72] A. Ranjbar, M. S. Bahramy, M. Khazaei, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *First-principles study of structural stability, magnetism, and hyperfine coupling in hydrogen clusters adsorbed on graphene*, Phys. Rev. B **82**, 165446 (2010).
- [73] S. Casolo, O. M. Løvvik, R. Martinazzo, and G. F. Tantardini, *Understanding adsorption of hydrogen atoms on graphene*, The Journal of Chemical Physics **130**, 054704 (2009).
- [74] E. J. Duplock, M. Scheffler, and P. J. D. Lindan, *Hallmark of Perfect Graphene*, Phys. Rev. Lett. **92**, 225502 (2004).
- [75] Y. Stehle, H. M. Meyer, R. R. Unocic, M. Kidder, G. Polizos, P. G. Datskos, R. Jackson, S. N. Smirnov, I. V. Vlassiuk, *Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Monolayer: Control of Nucleation and Crystal Morphology*, Chem. Mater. **27**, 8041 (2015).
- [76] A.C. Bevilacqua, M.H. Köhler, S. Azevedo and R. J. Baierlea, *Stability, and optical and electronic properties of ultrathin h-BNC*, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 5629 (2017).
- [77] A. K. Manna, S. K. Pati, *Tunable Electronic and Magnetic Properties in B<sub>x</sub>N<sub>y</sub>C<sub>z</sub> Nanohybrids: Effect of Domain Segregation*, J. Phys. Chem. C **115**, 10842 (2011).

- [78] S. S. Thiago, A. Sérgio and B. de Lima Bernardo, *Theoretical study of the effect of hydrogen adsorption on the stability and electronic properties of hybrid monolayers*, Eur. Phys. J. B **89**, 258 (2016).