

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-graduação em Física

Eduardo Afonso Moreira Santos

**ESTADOS MAGNÉTICOS ITINERANTES EM INTERFACES DE
HETEROESTRUTURAS BI-DIMENSIONAIS LATERAIS DE GRAFENO E NITRETO
DE BORO**

Belo Horizonte

2024

Eduardo Afonso Moreira Santos

**ESTADOS MAGNÉTICOS ITINERANTES EM INTERFACES DE
HETEROESTRUTURAS BI-DIMENSIONAIS LATERAIS DE GRAFENO E NITRETO
DE BORO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador(a): Ricardo Wagner Nunes

Coorientador(a): Lídia Carvalho Gomes

Belo Horizonte

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S237e Santos, Eduardo Afonso Moreira.
Estados magnéticos itinerantes em interfaces de heteroestruturas bi-
dimensionais laterais de grafeno e nitreto de boro / Eduardo Afonso Moreira
Santos. – 2024.
39 f. : il.

Orientador: Ricardo Wagner Nunes.
Coorientadora: Lídia Carvalho Gomes.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 37-39.

1. Grafeno. 2. Nitreto de boro. 3. Magnetismo. 4. Heteroestrutura. I. Título. II.
Nunes, Ricardo Wagner. III. Gomes, Lídia Carvalho. IV. Universidade Federal
de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 547.12 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

A presente dissertação, intitulada “**Estados Magnéticos Itinerantes em Interfaces de Heteroestruturas Bi-dimensionais Laterais de Grafeno e Nitreto de Boro**”, de autoria de **EDUARDO AFONSO MOREIRA SANTOS**, submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA** em primeiro de março de 2024.

Belo Horizonte, 01 de março de 2024.

Prof. Ricardo Wagner Nunes
Orientador do aluno
Departamento de Física/UFMG

Profa. Lídia Carvalho Gomes
Coorientadora do aluno
Departamento de Física/UFPE

Prof. Edmar Avellar Soares
Departamento de Física/UFMG

Prof. Matheus Josué de Souza Matos
Departamento de Física/UFOP



Documento assinado eletronicamente por **Matheus Josué de Souza Matos, Usuário Externo**, em 01/03/2024, às 14:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Edmar Avellar Soares, Professor do Magistério Superior**, em 01/03/2024, às 15:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Lídia Carvalho Gomes, Usuária Externa**, em 08/03/2024, às 09:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3071843** e o código CRC **FF7D0088**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço sinceramente ao meu orientador, Ricardo Wagner Nunes e a minha co orientadora Lúdia Carvalho Gomes, pela sua orientação valiosa, apoio constante e incentivo ao longo deste processo. Sem a sua orientação, este trabalho não teria sido possível. Expresso minha gratidão aos membros do meu comitê de avaliação, por sua dedicação em revisar e fornecer *feedback* construtivo sobre este trabalho. Sou grato aos meus amigos e familiares por seu apoio incondicional principalmente à minha namorada Aline que sua paciência e encorajamento ao longo deste período desafiador me permitiram concluir essa etapa e suas palavras de incentivo e seu apoio foram fundamentais para me manter motivado e focado em alcançar meus objetivos. Quero estender meus agradecimentos aos meus colegas de laboratório e de curso, cujas discussões e *insights* enriqueceram minha pesquisa e contribuíram para o desenvolvimento das ideias apresentadas neste documento. Gostaria de reconhecer o apoio financeiro fornecido pela Capes, que tornou possível a realização deste projeto de pesquisa. Agradeço também a todos os participantes do grupo de pesquisa, cuja contribuição foi essencial para a obtenção dos dados necessários para este estudo. Por fim, dedico este trabalho aos meus pais, cujo amor, apoio e sacrifícios ao longo da minha jornada acadêmica foram inestimáveis.

RESUMO

A notoriedade e o interesse crescente nos materiais bidimensionais, como o grafeno e o nitreto de boro hexagonal (h-BN) ocorre devido às suas propriedades únicas e potenciais aplicações em áreas como transistores e sensores. Esses materiais oferecem flexibilidade na modulação de semicondutores e têm uma ampla superfície de contato. Métodos de manipulação, como aplicação de “strain” e inserção ou remoção de átomos, permitem ajustar suas propriedades. A compreensão das interfaces em heteroestruturas é crucial, pois influenciam propriedades de transporte e desempenho em dispositivos. O estudo em questão investiga as características eletrônicas de uma heteroestrutura de grafeno e h-BN, revelando a presença de estados magnéticos, principalmente nas interfaces e bordas dos materiais. Os átomos de carbono na interface desempenham um papel significativo nos estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi. Esses resultados são fundamentais para entender as propriedades dessas heteroestruturas e podem guiar futuras aplicações em dispositivos eletrônicos e magnéticos.

Palavras-chave: Grafeno; Nitreto de Boro Hexagonal; Magnetismo; Heteroestrutura.

ABSTRACT

The prominence and growing interest in two-dimensional materials, such as graphene and hexagonal boron nitride (h-BN), arise from their unique properties and potential applications in areas such as transistors and sensors. These materials offer flexibility in semiconductor modulation and possess a large surface contact area. Manipulation methods, such as the application of strain and the insertion or removal of atoms, allow their properties to be tuned. Understanding interfaces in heterostructures is crucial, as they influence transport properties and device performance. The present study investigates the electronic characteristics of a graphene/h-BN heterostructure, revealing the presence of magnetic states, mainly at the interfaces and edges of the materials. Carbon atoms at the interface play a significant role in the electronic states near the Fermi level. These results are fundamental for understanding the properties of these heterostructures and may guide future applications in electronic and magnetic devices.

Keywords: Graphene; Hexagonal Boron Nitride; Magnetism; Heterostructure.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
1.1	Materiais bidimensionais	8
1.1.1	Grafeno	8
1.1.2	Nitreto de Boro Hexagonal	12
1.2	Controle de Propriedades em Materiais 2D	13
1.2.1	Formação de Heteroestruturas	14
1.2.2	Heteroestruturas Planares: estados de interface	15
2	METODOLOGIA	16
2.1	Teoria do Funcional da Densidade	16
2.1.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	18
2.1.2	Equações de Kohn-Sham	19
2.1.3	O potencial de troca e correlação	22
2.2	Ondas Planas e Pseudopotenciais	23
2.2.1	Teorema de Bloch e Ondas Planas	23
2.2.2	Pseudo-potenciais de norma conservada	24
2.2.3	O código computacional SIESTA	25
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
3.1	Heteroestrutura lateral grafeno-BN sem discordância	26
3.1.1	Estrutura Planar	26
3.1.2	Estrutura com relaxação fora do Plano	28
3.2	Heteroestrutura com o defeito 5-7	30
3.2.1	Estrutura Planar	31
3.2.2	Estrutura com relaxação fora do Plano	33
4	CONCLUSÕES	36
	Referências	37

1 INTRODUÇÃO

1.1 Materiais bidimensionais

Os materiais bidimensionais, classificados como sólidos cristalinos com poucos, ou em alguns casos com apenas um átomo de espessura, têm sido alvo de extenso estudo desde a obtenção do grafeno por meio da exfoliação mecânica (1). Desde então esse material tem sido amplamente estudado para possíveis aplicações em transistores (2). O interesse por materiais bidimensionais tem crescido exponencialmente devido às potenciais aplicações na nanotecnologia, e por apresentarem propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas que podem ser diretamente modificadas. A flexibilidade na modulação dos gaps de semicondutores de baixa dimensionalidade, e a ampla superfície de contato que possibilita a utilização em sensores (3), são algumas das características cativantes dessa categoria. Além do grafeno, outras opções nessa classe incluem o nitreto de boro hexagonal (h-BN), que também possui propriedades notáveis devido à sua estrutura cristalina. No h-BN, os planos basais apresentam ligações covalentes entre átomos de nitrogênio e boro, enquanto as ligações entre esses planos assumem a forma de interações de Van der Waals, conferindo ao material uma anisotropia marcante.

Uma vantagem fundamental que impulsiona a proliferação dos estudos nessa área é a diversidade de métodos para manipular suas propriedades. Através de “*strain*”, aplicação de campos externos, inserção ou remoção de átomos, entre outros, é possível modificar essas propriedades, muitas vezes preservando as características originais, ou controladamente alterando-as.

A compreensão das interfaces em heteroestruturas de materiais bidimensionais é igualmente vital (4). A implementação desses materiais em nanodispositivos resulta em interfaces com outros materiais bidimensionais, superfícies, dielétricos, o que realça a necessidade de caracterizar e entender as propriedades dessas interfaces para avançar nesse campo.

Em muitas aplicações realísticas, ocorrem "fenômenos de interface" que influenciam propriedades de transporte e desempenho em dispositivos (5). Portanto, a compreensão da interação do material com outras estruturas se torna crucial. Construir novas estruturas compostas exclusivamente por materiais bidimensionais é crucial para a miniaturização na nanotecnologia. Analisar características de heterojunções nesses sistemas é essencial para caracterizar novas estruturas híbridas de materiais bidimensionais.

1.1.1 Grafeno

O grafeno, caracterizado como uma monocamada de grafite, foi isolado pela primeira vez em 2004 pelo grupo de pesquisa liderado por André Geim e Konstantin Novoselov (1). Na figura 1(a) é apresentada a estrutura cristalina deste material, caracterizada por dois átomos de carbono na célula unitária, que pode ser vista como duas redes triangulares entrelaçadas (6). Os

vetores da célula unitária podem ser escritos:

$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right); \quad (1.1)$$

onde $a = 2.46 \text{ \AA}$, é a constante de rede do grafeno. Os vetores que denotam as posições dos átomos mais próximos na rede serão:

$$\vec{\delta}_1 = d \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \vec{\delta}_2 = d \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \vec{\delta}_3 = -d(1, 0); \quad (1.2)$$

onde $d = 1.42 \text{ \AA}$, é a distancia dos três átomos primeiros vizinhos de um dado átomo na rede.

Usualmente, mais um vetor pode ser utilizado para representar a estrutura do grafeno \vec{a}_{ac} que define o período da rede ao longo da direção *armchair* do grafeno.

$$\vec{a}_{ac} = \sqrt{3}a (1, 0). \quad (1.3)$$

Por definição, os vetores do espaço recíproco são $\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)}$. Logo, os vetores da rede recíproca do grafeno serão:

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right). \quad (1.4)$$

A zona de Brillouin do grafeno é bidimensional, determinada pelos vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . Esta zona também é hexagonal, porém, rotacionada em 30° em relação à rede no espaço real, como mostrado na Figura 1(b).

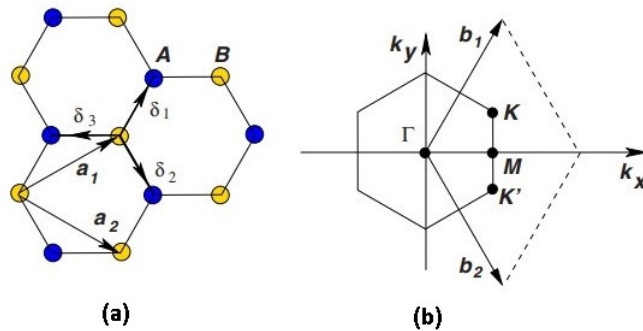


Figura 1 – Estrutura cristalina do grafeno formada por duas redes triangulares interlaçadas e sua zona de Brillouin correspondente.(6)

Já as propriedades eletrônicas do grafeno são bem documentadas(6; 7; 8). Devido à sua estrutura cristalina, cada átomo de carbono interage com cada um dos seus três primeiros vizinhos por uma ligação do tipo covalente. As três ligações estão no mesmo plano com ângulos

de 120° entre si, devido à hibridização sp^2 dos orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$. O orbital remanescente chamado de $2p_z$ é ortogonal ao plano do grafeno e interage com outros orbitais $2p_z$. O método tight-binding pode ser utilizado para descrever a dispersão eletrônica deste material. As bandas de energia para o grafeno têm a forma(9):

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}), \quad (1.5)$$

onde

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y d) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y d\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right). \quad (1.6)$$

Neste caso, temos que a energia de hopping do primeiro vizinho, é aproximadamente $t \approx 2.8$ eV. Este valor de energia se refere a um salto entre as sub redes que fazem parte do grafeno. O parâmetro t' se refere a um salto para o segundo vizinho mais próximo da rede cristalina. Fazendo uma expansão da Eq.1.4 em torno dos vetores \mathbf{K}' e \mathbf{K} , que definem os pontos de alta simetria na zona de Brillouin, como mostrado na Figura 1(b), obtemos:

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) = \pm \hbar v_F |\mathbf{q}| + O\left[\left(\frac{q}{K}\right)^2\right]. \quad (1.7)$$

Na equação 1.6 acima, v_F é a velocidade de Fermi(aproximadamente 1×10^6 m/s), e $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$ ou $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K}'$. A dispersão linear de energia nos arredores dos pontos de alta simetria \mathbf{K}' e \mathbf{K} tem um comportamento efetivo de férmions relativísticos de Dirac, sem massa. Este comportamento é característica marcante do grafeno. A figura 2 mostra a dispersão eletrônica do grafeno.

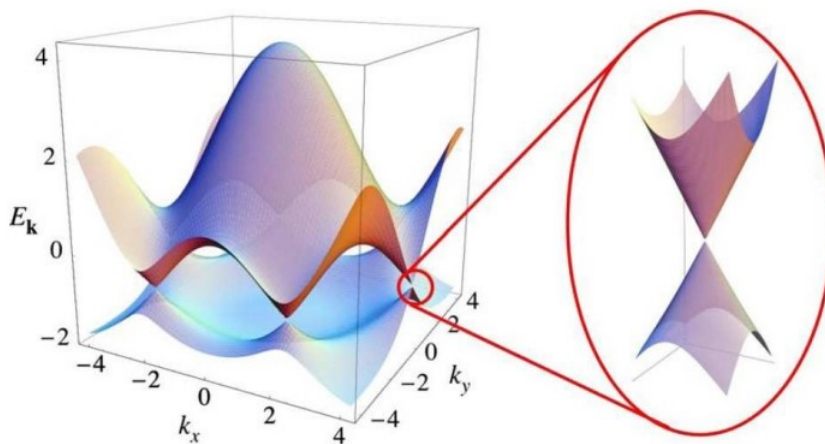


Figura 2 – Estrutura eletrônica do grafeno. Os pontos de Dirac estão localizados nas seis pontas do hexágono, nas proximidades destes pontos há uma dispersão linear de energia. (6)

Na figura apresentada acima, o caráter semimetálico do grafeno é evidenciado. Nos pontos de alta simetria \mathbf{K}' e \mathbf{K} , a formação de um cone de Dirac é observada. Nesses pontos, a

banda de condução e a banda de valência se tocam, conferindo ao grafeno a característica de um semicondutor de gap nulo.

Na figura 3 mostramos uma estrutura de bandas do grafeno calculada com o código computacional SIESTA, com uma base de orbitais atômicos de valência $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ em cada átomo de carbono. As bandas indicadas por σ e σ^* resultam da dispersão dos híbridos sp^2 formados pelos orbitais $2s$, $2p_x$, e $2p_y$, enquanto que as bandas que tocam o nível de Fermi indicadas por π e π^* são as bandas que resultam da hibridização dos orbitais p_z .

Uma análise mais minuciosa dessa estrutura revela que os orbitais s do carbono contribuem para os estados de energia mais baixos, enquanto os orbitais p são responsáveis pelos estados de energia mais elevados na banda de valência.

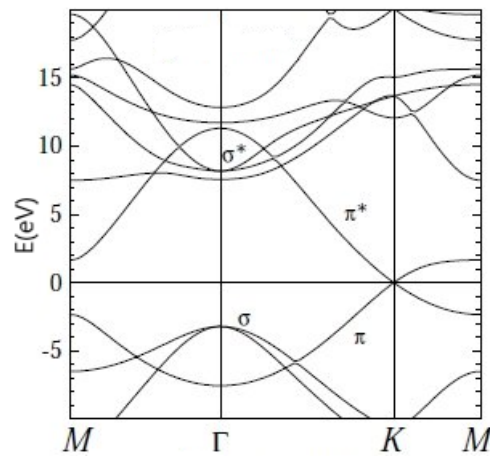


Figura 3 – Estrutura de bandas do grafeno.

Com a evolução das pesquisas sobre o grafeno, diversas técnicas de manipulação de materiais foram exploradas para controlar ou otimizar o valor do gap, com o intuito de viabilizar a sua aplicação. Além disso, esforços significativos foram empreendidos para modificar outras características do material, incluindo sua resistência à ruptura (10), uma impermeabilidade do material (11) e a transparência desse material (12). Algumas das técnicas empregadas abarcam a adsorção ou substituição de átomos na estrutura (13), aplicação de campos externos e indução de deformações (ou *strain*) na estrutura. Há também um marcante interesse na compreensão das interações do grafeno com outros materiais e na investigação de potenciais propriedades emergentes nas interfaces formadas(14).

Nesse contexto, estudos sobre como o grafeno interage com outros materiais, e se tais interfaces podem resultar em novas propriedades de interesse, têm sido uma área de grande muito explorada.

1.1.2 Nitreto de Boro Hexagonal

O nitreto de boro hexagonal possui uma estrutura cristalina semelhante à do grafeno, que é caracterizada por uma estrutura em formato de favo de mel. Assim como no grafeno, duas redes triangulares se entrelaçam para formar este material, mas neste caso uma delas é composta por átomos de nitrogênio e a outra por átomos de boro, como mostrado na figura 4. Outra diferença deste material em relação ao grafeno é a distância entre os átomos de boro e nitrogênio (primeiros vizinhos), que é $d = 1.45 \text{ \AA}$ (15). Os átomos de N e B da rede se ligam por ligações do tipo covalente no plano, por meio de orbitais hibridizados do tipo sp^2 , assim como o grafeno.

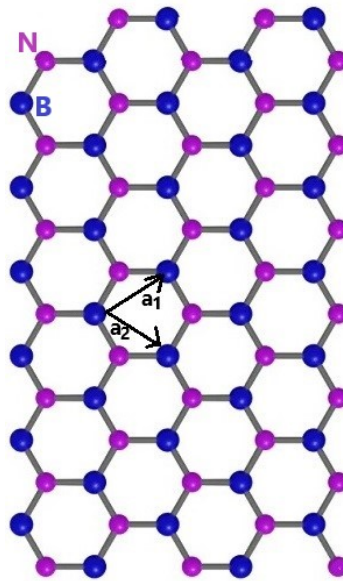


Figura 4 – Estrutura cristalina do Nitreto de Boro hexagonal, e os vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . Os átomos de Boro são apresentados na cor azul, e os de nitrogênio em rosa.

Mesmo com as semelhanças estruturais em relação ao grafeno, o h-BN apresenta, um comportamento eletrônico completamente diferente. Enquanto o grafeno é um semicondutor de gap nulo, o h-BN é um material isolante com um gap de 5.9 eV (15). Essa diferença ocorre devido ao fato de que, nesse caso, os orbitais $2p_z$ não formam uma banda cruzando o nível de Fermi, porque os orbitais $2p_z$ do nitrogênio são completamente saturados, formando *lone pairs* e os do boro permanecem desocupados. As energias atômicas desses orbitais são muito diferentes, o que leva a um acoplamento desprezível entre eles. Considerando um modelo *tight-binding* para uma monocamada de h-BN, o termo de *hopping* associado aos primeiros vizinhos deve ser considerado assim como as energias para os átomos de nitrogênio e boro.

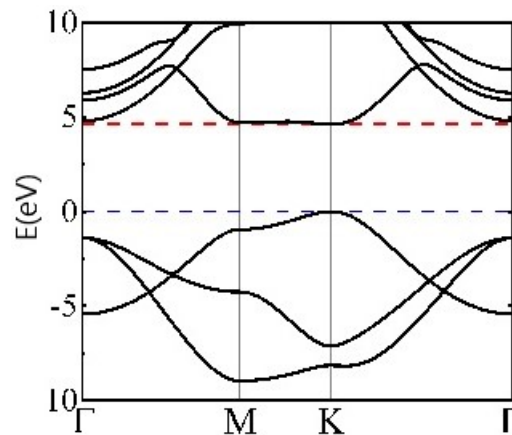


Figura 5 – Estrutura de bandas do Nitreto de Boro hexagonal.

Na figura 5 é apresentada a estrutura de bandas do nitreto de boro hexagonal, calculada usando o SIESTA com os mesmos orbitais utilizados anteriormente no grafeno.

As propriedades físicas do h-BN também são interessantes. Diversos resultados experimentais e cálculos teóricos mostram que o módulo de Young de uma monocamada de h-BN é grande(16). À temperatura ambiente, o h-BN tem uma alta condutividade térmica na direção perpendicular ao plano(17). Cálculos teóricos e resultados experimentais mostram que no espectro de luz visível e no infravermelho não há absorção de luz, já no espectro ultravioleta essa absorção ocorrerá.

A propriedade de emissão de fótons únicos a partir de defeitos localizados na rede cristalina de multicamadas de nitreto de boro hexagonal (18) é de grande relevância. Esses emissores são opticamente ativos em temperatura ambiente e, o que é ainda mais notável, eles emitem fótons completamente polarizados(19). Além disso, a capacidade de ajustar essas emissões torna o nitreto de boro hexagonal um candidato promissor para aplicações na área da informação quântica e em circuitos nanofotônicos em um único chip.

Essa capacidade de gerar fótons únicos e completamente polarizados é de grande importância no contexto da informação quântica, onde a manipulação precisa de estados quânticos da luz desempenha um papel fundamental. Isso abre possibilidades importantes para o desenvolvimento de dispositivos nanofotônicos altamente integrados em um único chip, que podem ser usados em uma variedade de aplicações, incluindo comunicações quânticas e processamento de informações quânticas.

1.2 Controle de Propriedades em Materiais 2D

Os materiais bidimensionais, tais como o grafeno e as monocamadas de dissulfeto de molibdênio, entre outros, apresentam propriedades singulares que podem ser manipuladas e ajustadas para uma variedade de aplicações. A gestão precisa dessas propriedades é de suma

importância. Algumas abordagens utilizadas para tal controle incluem a manipulação estrutural (20) desses materiais bidimensionais, visando modificar sua estrutura atômica de modo a influenciar suas características físicas e químicas. Este controle é alcançado por meio de técnicas como deposição controlada e crescimento epitaxial, as quais têm o potencial de induzir alterações significativas nas propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas desses materiais. Além disso, a aplicação de tensão mecânica(21) é uma abordagem relevante, uma vez que pode ser empregada para modificar as propriedades dos materiais bidimensionais. Por exemplo, a aplicação de tensão uniaxial pode alterar as bandas de energia dos materiais, afetando tanto o transporte de carga quanto as propriedades mecânicas.

O substrato sobre o qual o material bidimensional é depositado desempenha um papel crucial em suas propriedades(22). O tipo de substrato pode influenciar a orientação cristalina, a rugosidade superficial e até mesmo a estrutura eletrônica do material, ressaltando sua relevância na determinação das características finais do material bidimensional. A dopagem atômica (23) é outra técnica amplamente utilizada para controlar as propriedades elétricas dos materiais bidimensionais. A introdução de impurezas controladas ou a modificação da composição química do material pode alterar sua condutividade elétrica e suas características de transporte.

Por fim, a aplicação de campos elétricos e magnéticos externos (24) pode ser explorada para modular as características dos materiais bidimensionais. Por exemplo, a formação de junções p-n por meio da aplicação de campos elétricos pode ser empregada para regular a emissão de luz em dispositivos optoeletrônicos. Essas estratégias oferecem oportunidades significativas para o avanço na criação de novos materiais e dispositivos com uma ampla gama de aplicações.

1.2.1 Formação de Heteroestruturas

Heteroestruturas são constituídas por camadas de materiais diversos, com propriedades distintas, e são aplicadas em diversos contextos tecnológicos, desde eletrônicos até optoeletrônicos. O processo de formação envolve a seleção criteriosa dos materiais, e meticulosa preparação dos substratos na qual os materiais são crescidos, para assegurar uma superfície limpa e adequada ao crescimento das camadas. Este processo pode abranger etapas de limpeza, tratamento térmico e preparação superficial, visando promover a adesão e a qualidade do crescimento das camadas subsequentes.

No caso da deposição das camadas, o procedimento pode ser realizado através de uma gama de técnicas de deposição, como epitaxia por feixe molecular (MBE), deposição química de vapor (CVD), deposição física de vapor (PVD) ou técnicas de exfoliação, particularmente aplicáveis a materiais bidimensionais.

O controle preciso da interface entre as camadas é crucial para o desempenho adequado da heteroestrutura. Interfaces abruptas e livres de defeitos são geralmente almejadas, a fim de evitar dispersão de portadores de carga e outras perdas de desempenho. Finalmente, as heteroestruturas são integradas em dispositivos para uma variedade de fins tecnológicos.

1.2.2 Heteroestruturas Planares: estados de interface

O paradigma proposto para a mitigação da tensão na interface de heteroestruturas, descrito na Ref (25), envolve a investigação da heteroepitaxia de heterojunções semicondutoras em estruturas tridimensionais (3D), o qual tem sido um ponto de foco ao longo de diversas décadas, devido à sua relevância para dispositivos e circuitos de estado sólido. Recentemente, tem-se observado um incremento significativo de interesse no crescimento heteroepitaxial de estruturas bidimensionais (2D) verticais e laterais, como o grafeno em camadas e híbridos de grafeno e nitreto de boro hexagonal. Esse interesse é motivado pelo potencial de produção de fases de liga mista com propriedades eletrônicas ajustáveis, que oferecem aplicações em dispositivos de tunelamento lateral e plasmônica. Previsões teóricas indicam que tais filmes híbridos, com heterointerfaces bem definidas no plano, poderiam apresentar propriedades magnéticas e de transporte térmico únicas.

Além disso, foi demonstrado que um filme híbrido de grafeno e BN, com uma lacuna de banda ajustável pode ser sintetizado em uma folha de cobre, introduzindo simultaneamente precursores de crescimento de carbono e BN. Contudo, nesse processo de crescimento em um único passo, ocorre a separação de fases, resultando em domínios de grafeno e BN misturados aleatoriamente na estrutura do material. Os estados eletrônicos dentro dessas estruturas são influenciados pelo substrato metálico. Alcançar o desacoplamento eletrônico da interface grafeno e h-BN do substrato metálico é essencial para revelar as propriedades físicas e eletrônicas intrínsecas nas fronteiras deste material.

Para abordar essas questões, foram realizados estudos de STM (Microscopia de Tunelamento de Varredura). Esses estudos têm como objetivo compreender o mecanismo de relaxamento de tensão em interfaces de grafeno e h-BN atômica e abruptas e investigar os estados eletrônicos interfaciais na interface desacoplada. Conclui-se que interfaces entre grafeno e o nitreto de boro hexagonal atômica e abruptas podem ser alcançadas nucleando h-BN nas bordas de ilhas de grafeno existentes a 800 K. Interfaces grafeno e h-BN longas e nítidas podem ser formadas aliviando a tensão acumulada através da formação de discordâncias de desajuste localizadas aproximadamente a 1 nm da interface. A migração de discordâncias para a interface entre grafeno e h-BN é impedida por uma barreira de energia de difusão alta no substrato metálico, apresentando uma abordagem única para criar interfaces heteroatômicas bidimensionais nítidas. Na ausência de discordâncias de desajuste, a interface se torna descontínua em escalas de comprimento de dezenas de nanômetros. Os estados eletrônicos associados à formação de fronteiras coerentes G/BN exibem forte confinamento unidimensional ao longo da fronteira, levando a um aumento da densidade de estados nas proximidades do nível de Fermi.

2 METODOLOGIA

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

A base da maioria dos métodos para os cálculos da estrutura eletrônica de sistemas de muitos corpos é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), proposta por Kohn e Hohenberg (26) e logo depois reformulada por Kohn e Sham (27), e que por seu enorme impacto em cálculos de química teórica e física de materiais, concedeu a Walter Kohn o prêmio nobel de química. Esta teoria possibilita inúmeros resultados teóricos satisfatórios. Como exemplo, cálculos de energias de e tamanhos de ligações em moléculas, e valores das constantes de rede de cristais, para citar dois exemplos de propriedades, apresentam valores em ótima concordância com os valores experimentais na literatura, com desvios médios muito pequenos (28). A DFT possibilita o estudo de diversas propriedades magnéticas, estruturais e elétricas de vários materiais.

Para a obtenção dos estados eletrônicos de um sistema quântico, deve-se resolver a equação de Schrödinger para esse sistema:

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) ; \quad (2.1)$$

onde H é o operador hamiltoniano, E são as auto energias e Ψ é a função de onda de muitos corpos do sistema estudado. A solução dessa equação é complexa, e isso cresce à medida que tratamos de sistemas com um maior número de átomos, o que pode até impossibilitar, na prática, a solução dessa equação mesmo com métodos mais aprimorados.

O hamiltoniano na Equação 2.1 é escrito:

$$H = T_n + T_e + V_{nn} + V_{en} + V_{ee}. \quad (2.2)$$

Nessa definição, estão incluídas as somas das energias cinéticas e das interações entre as partículas que constituem o sistema, que são os núcleos e os elétrons, em sistemas químicos e de matéria condensada.

Considerando então um sistema de N elétrons e M núcleos, temos, explicitamente:

$$H = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.3)$$

Nessa expressão fica mais claro a dificuldade de se solucionar este problema, é necessário então utilizar diferentes estratégias para, possibilitar a realização dos cálculos com uma garantia de resultados satisfatórios.

Uma boa alternativa é fazer uma aproximação que tem irá separar o movimento dos elétrons dos núcleos, essa aproximação é conhecida como *Aproximação de Born-Oppenheimer*, ela se baseia

no fato de que a massa dos elétrons é muito menor que a dos núcleos, o que permite fazer a suposição que os núcleos se encontram praticamente estáticos, a partir dessa afirmação é possível considerar o termo T_n muito pequeno em comparação com os outros termos do hamiltoniano, podendo assim ser desconsiderado no cálculo.

Com os núcleos fixos o termo V_{nn} pode ser considerado como uma constante, e portanto o problema se torna elétrons interagindo entre si com um potencial externo gerado pelos núcleos fixos.

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} + V_{nn} \quad (2.4)$$

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) + V_{nn} \quad (2.5)$$

onde,

$$v(\vec{r}_i) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} \quad (2.6)$$

Portanto temos,

$$H = H_{el} + V_{nn} \quad (2.7)$$

onde h_{el} é o hamiltoniano eletrônico do sistema, agora a solução para a equação de Schrödinger é resumida na solução desse hamiltoniano, pois a energia total será dada pela soma da constante V_{nn} a essa solução. É necessário então solucionar a seguinte equação

$$H_{el} \Psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E_{el} \Psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.8)$$

com E_{el} e Ψ_{el} sendo os auto-valores eletrônicos e a função de onda do sistema, e afim se simplificar os cálculo o subscrito el se omitido a seguir.

Os termos que fazem parte de H, os operadores energia cinética T_e e potencial de repulsão entre os elétrons V_{ee} tem uma dependência do numero de elétrons envolvidos no problema quando o sistema em questão é considerado não relativístico, então esses termos são independentes do tipo de sistema, eles são chamados de *universais*. Já o termo $v(\vec{r}_i)$ irá variar de sistema para sistema então ele determinará o tipo de sistema a ser tratado, logo é necessário ter conhecimento de $v(\vec{r}_i)$ para solucionar o problema.

Conhecendo o $v(\vec{r}_i)$, é possível então obter as funções de onda $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ resolvendo a Equação de Schrödinger. Portanto o $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ pode ser usado para se tomar valores esperados de observáveis desejados.

O problema sendo tratado continua muito complexo, pois se trata de um sistema de muitos corpos com $4N$ graus de liberdade (considerando o spin dos elétrons). É neste ponto onde a Teoria do Funcional da Densidade entra como uma alternativa para a solução do hamiltoniano eletrônico de um sistema de muitos corpos.

A ideia principal por trás dessa teoria é deixar de usar a função de onda $\Psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ como a principal variável do problema e em seu lugar escrever a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, ela será

definida como o numero total de elétrons por unidade de volume de um determinado sistema em um estado específico, e deve satisfazer a seguinte condição:

$$\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N \quad (2.9)$$

ou seja, a integral da densidade eletrônica sobre todo o volume deve fornecer o numero de elétrons do sistema. Esta densidade pode ser determinada a partir da função de onda do sistema.

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N \Psi_*(\vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (2.10)$$

A maior vantagem de se utilizar a densidade eletrônica como variável chave é que agora a função depende de apenas três coordenadas espaciais, que é mais pratico que trabalhar com a função de onda que depende de N vetores $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, cada um com três coordenadas, e ainda se tem as variáveis de spin.

2.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

É possível estabelecer uma conexão entre a densidade eletrônica e a equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos, essa conexão é estabelecida pelos teoremas de Hohenberg-Kohn (27) que garantem que $\rho(\vec{r})$ pode ser utilizada como uma variável chave, o conceito chave se resume a conhecida a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ de um sistema, é possível assim obter a função de onda correspondente $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ desse estado e assim obter todas as outras grandezas necessárias.

O primeiro dos teoremas estabelece:

“A densidade eletrônica $\rho_0(\vec{r})$ do estado fundamental do sistema de muitos elétrons na presença de um potencial externo $v(\vec{r}_i)$ determina unicamente este potencial”.

Portanto $\rho_0(\vec{r})$ seria o necessário para a construção do hamiltoniano, que forneceria a função de onda Ψ_0 , e possibilitaria a determinação de qualquer propriedade do estado fundamental. É possível então dizer que é Ψ_0 um funcional de $\rho_0(\vec{r})$,

$$\Psi_0 = \Psi_0[\rho_0] \quad (2.11)$$

e como todos os observáveis podem ser obtidos a partir de Ψ_0 , eles podem então ser escritos como funcionais de ρ_0 , especialmente a energia E_0 do estado fundamental também é um funcional da densidade eletrônica.

$$E_0 = E_0[\rho_0] = \Psi[\rho_0] | H | \Psi[\rho_0] \quad (2.12)$$

Enfim, é definido um funcional para a energia total do sistema

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{en}[\rho] \quad (2.13)$$

que possui a propriedade variacional, ou seja:

$$E[\rho_0] \leq E[\rho] \quad (2.14)$$

onde ρ_0 é a densidade do estado fundamental e ρ uma outra densidade qualquer que satisfaça a condição 1.9. A propriedade variacional nos diz que se a energia for obtida por meio de uma densidade ρ que não seja a densidade do estado fundamental, essa energia é necessariamente maior que a energia do estado fundamental E_0 , isso se trata do segundo teorema de Hohenberg-Kohn:

“A densidade que minimiza a energia total do sistema e fornece a energia do estado fundamental E_0 é justamente a densidade ρ_0 do estado fundamental.”

Segundo estes teoremas, sabemos agora que qualquer observável de um sistema físico, em especial a energia do estado fundamental são funcionais únicos da densidade eletrônica ρ_0 . Entretanto os teoremas de Hohenberg-Kohn não são suficientes para se ter acesso as informações desejadas do sistema, uma formulação diferente da teoria da densidade do funcional foi apresentada por Kohn e Sham ao formularem as equações de Kohn-Sham.

2.1.2 Equações de Kohn-Sham

Nesta formulação alternativa, cada contribuição para a energia total do sistema é reescrita de uma maneira que possibilita tratar grande parte dos termos com exatidão, restando apenas uma pequena parcela que necessita de aproximações. A energia total E de um sistema pode ser escrita como:

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + U_{ext}[\rho] \quad (2.15)$$

onde

$$U_{ext}[\rho] = V_{en}[\rho] = \int \rho(\vec{r})v_{ext}[\rho]d\vec{r} \quad (2.16)$$

com $v_{ext}[\rho]$ sendo o potencial externo por unidade de volume.

O termo de energia cinética é desmembrado em duas partes, uma delas será chamada de T_s (single-particle) que representa a energia de um sistema de elétrons não interagentes de densidade ρ , mas na realidade há uma interação entre os elétrons, é necessário então a adição de um termo que considere essa interação, que será chamado de T_c (correlation).

A energia potencial de interação entre os elétrons V_{ee} , tem duas partes uma sendo clássica que é chamada *energia de Hartree* que será denotada por U_H e outra que possui uma natureza quântica que contém efeitos de troca e correlação denotada por U_{xc} (exchange-correlation).

A expressão para a energia total, como um funcional da densidade ρ pode então ser reescrita como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] + U_H[\rho] + U_{xc}[\rho] + U_{ext}[\rho] \quad (2.17)$$

onde,

- $T_s[\rho] + T_c[\rho] = T_e[\rho]$

$$\bullet U_H[\rho] + U_{xc}[\rho] = V_{ee}[\rho]$$

Portanto se tem cinco termos que precisam ser avaliados e somados para se obter a energia total do sistema. Tres deles são conhecidos T_s , U_H e U_{ext} , que são fornecidos no momento em que o sistema é determinado. O termo T_s representa a energia cinética de um sistema não interagente, podemos representar ele como uma soma das energias cinéticas de cada elétron, ou seja:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.18)$$

onde $\phi_i(\vec{r})$ é a função de onda de uma partícula.

A energia de Hartree e a energia associada ao potencial externo podem ser escritas como funcionais de $\rho(\vec{r})$

$$U_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.19)$$

$$U_{ext} = \int \rho(\vec{r}) v_{ext}[\rho] d\vec{r} \quad (2.20)$$

Os termos U_{xc} e T_c são unidos em apenas um, que é representado por E_{xc} e denominado de energia de troca e correlação. Os teoremas de Hohenberg- Kohn garantem que este termo de energia pode ser escrito como um funcional na densidade eletrônica.

Assim é possível reescrever 1.17 como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r}) U_{ext}[\rho] d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \quad (2.21)$$

É necessário agora encontrar expressões que nos permitam obter a energia total do sistema, assim como outras propriedades desejadas, para isso é essencial minimizar o funcional energia dado pela expressão acima em relação a densidade, então queremos determinar a densidade ρ_0 tal que

$$\delta E[\rho_0] = 0 \quad (2.22)$$

É importante lembrar que esta minimização deve obedecer ao vínculo de o numero de elétrons N , ser constante. Temos que ϕ_i é a função de onda de uma partícula

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \int \sum_i^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_i^N 1 \quad (2.23)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica de um sistema não interagente.

Esse vínculo pode então ser adicionado a equação de energia total por meio de um multiplicador de Lagrange que será denotado por ϵ_i :

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left[E[\rho] - \sum_i \epsilon_i \left(\int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} - 1 \right) \right] \Big|_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (2.24)$$

É possível minimizar o funcional com a seguinte observação:

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta F[\rho] \delta \phi_i^*}{\delta \phi_i^* \delta \rho} \quad (2.25)$$

onde $F[\rho]$ é um funcional de um ρ qualquer, logo,

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \phi_i^*} = 0 \longrightarrow \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} = 0. \quad (2.26)$$

Temos que $E[\rho]$ é dado por 1.21 logo,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left(\frac{1}{2} \int \frac{\rho \vec{r}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + U_{ext}[\rho] + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.27)$$

Agrupando os potenciais entre parenteses em apenas um termo chamado de potencial efetivo $v_{eff}(\vec{r})$, reduzimos este problema a um de elétrons interagentes descrito por uma equação do tipo:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.28)$$

onde,

$$v_{eff} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho \vec{r}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{ext}[\rho] + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.29)$$

A equação 1.28 tem a forma de uma equação de Schrödinger de uma partícula independente, e os orbitais $\phi_i(\vec{r})$ geram a densidade eletrônica de um sistema que não possui interações.

$$\rho(\vec{r}) \equiv \rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (2.30)$$

As equações 1.28 e 1.29 são conhecidas como *equações de Kohn-Sham*. Essas equações substituem o problema de minimizar a energia total $E[\rho]$, por resolver a equação de Schrödinger de um sistema não interagente.

Para resolvê-las é necessário conhecer o potencial efetivo v_{eff} , para então determinar os orbitais $\phi_i(\vec{r})$ que irão fornecer a densidade eletrônica $\rho_0(\vec{r})$ nos permitindo finalmente obter a energia do estado fundamental $E[\rho_0]$.

Mas o potencial efetivo depender da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, que tem uma dependência dos orbitais $\phi_i(\vec{r})$, logo analisando esta situação temos um problema que deve ser resolvido de uma maneira auto-consistente, que será feito da seguinte maneira, se propõe um valor inicial $\rho_i(\vec{r})$ para a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$, a partir desse valor inicial se constrói o potencial efetivo v_{eff} , com isso é possível resolver 1.28 determinando assim os orbitais $\phi_i(\vec{r})$, com esses orbitais sendo aplicados na 1.31 é determinado uma nova densidade $\rho_{i+1}(\vec{r})$, então as duas densidades são comparadas e se $\rho_{i+1}(\vec{r}) \approx \rho_i(\vec{r})$, então o cálculo é concluído pois $\rho_{i+1}(\vec{r})$ é a densidade procurada, caso contrário o ciclo recomeça utilizando $\rho_{i+1}(\vec{r})$ como a densidade inicial, e isso acontecerá até a convergência ser alcançada.

Com a densidade $\rho_0(\vec{r})$ é possível agora calcular a energia do estado fundamental $E_0[\rho_0]$, de 1.28 temos que:

$$\sum_i^N \varepsilon_i = \sum_i^N -\frac{1}{2} \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_i^N \int \phi_i^*(\vec{r}) v_{eff}(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.31)$$

entretanto esta equação não fornece o valor correto da energia resultante da 1.21, isso acontece devido ao segundo termo, que envolve a integral do potencial efetivo.

É necessário então fazer algumas correções e obter a energia do estado fundamental:

$$E_0 = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int v_{xc}(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho_0] \quad (2.32)$$

Vemos então que a energia total do estado fundamental, E_0 , não é somente a simples soma dos auto-valores ε_i , que são objetos artificiais que não possuem significado físico e são na verdade introduzidos na equação auxiliar de Kohn-Sham, que as auto-funções irão fornecer a densidade correta do sistema.

A teoria do funcional da densidade até agora é exata, mas para colocá-la em prática em cálculos de sistemas reais é necessário utilizar algumas aproximações, pois ainda não temos acesso ao termo de troca e correlação E_{xc} . Algumas aproximações serão discutidas a seguir.

2.1.3 O potencial de troca e correlação

Com o intuito de resolver as equações de Kohn-Sham, o termo de troca e correlação, que ainda é desconhecido deve ser tratado de maneira aproximada. Dois tipos de aproximações são mais utilizadas: LDA (*local density approximation*) e GGA (*generalized gradient approximation*). A aproximação LDA, considera o sistema não homogêneo real, com uma densidade $\rho(\vec{r})$ e sobre a ação de um potencial $v(\vec{r})$, que é decomposto em pequenas células nas quais essas quantidades são constantes.

Logo, uma expressão aproximada para a energia de troca e correlação pode ser:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.33)$$

com $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho]$ sendo a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\vec{r})$.

Esta aproximação apresenta bons resultados em sistemas que a densidade $\rho(\vec{r})$ varia lentamente, e por isso ela é amplamente utilizada, entretanto essa aproximação local não representa um sistema real, pois esses sistemas tem uma variação espacial mais evidente.

Já as aproximações generalizadas de gradiente conhecidas como GGA, consideram a variação espacial dos sistemas reais ao calcularem a energia de troca e correlação.

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

Dependendo do método utilizado na construção das funções $f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$, é possível obter diferentes tipos de aproximações GGA. um desses tipos de aproximações que é muito utilizado na física é o PBE, proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (29).

2.2 Ondas Planas e Pseudopotenciais

2.2.1 Teorema de Bloch e Ondas Planas

Os sistemas de interesse na matéria condensada apresentam simetria de translação espacial em relação as posições dos núcleos que os compõem. Assim sendo podemos alegar que um elétron experimenta um potencial $U(\vec{r})$ com a periodicidade da rede, ou seja:

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \quad (2.35)$$

A equação de Schrödinger de elétrons independentes sob a ação de um potencial desse tipo pode ser escrita como:

$$H\psi = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi = \epsilon\psi \quad (2.36)$$

os elétrons que obedecem essa equação são conhecidos como elétrons de Bloch, os seus auto-estados apresentam uma propriedade importante devido a periodicidade do potencial $U(\vec{r})$:

Os auto-estados ψ do Hamiltoniano de um elétron $H = T + U$, com $U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r})$ para qualquer \vec{R} em uma rede cristalina, tem a forma de uma onda plana multiplicada por uma função com a periodicidade da rede:

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r}) \quad (2.37)$$

que é conhecido como o *teorema de Bloch* (30).

É necessário que a função $u_k(\vec{r})$ obedeça a seguinte condição $u_k(\vec{r} + \vec{R}) = u_k(\vec{r})$, afim de garantir que o sistema representa uma estrutura periódica, ela pode ser expandida em uma base que é formada por um conjunto discreto de ondas plana, os quais os vetores de onda são os vetores da rede recíproca do cristal,

$$u_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.38)$$

onde os vetores da rede recíproca são representados por \vec{G} e são definidos tal que $\vec{G} \cdot \vec{l} = 2m\pi$ para qualquer vetor \vec{l} da rede do cristal e com m sendo um inteiro. Logo é possível concluir que cada função de onda eletrônica pode ser expandida em termos de uma base discreta de ondas planas,

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}. \quad (2.39)$$

Geralmente é de maior importância o conhecimento dos coeficientes $c_{\vec{k}+\vec{G}}$ das ondas planas com mais baixa energia cinética, no caso dos elétrons da camada de valência, que são aqueles que participam ativamente nas ligações químicas que vão determinar as propriedades eletrônicas do sistema. Logo é possível truncar a soma de 1.39 em um valor de \vec{G} , de modo que seja incluída somente ondas planas com a energia cinética de até uma determinada energia de corte.

2.2.2 Pseudo-potenciais de norma conservada

Durante a expansão das funções de onda eletrônicas em uma base adequada (orbitais atômicos ou ondas planas), surge um problema que dificulta os cálculos. É necessário um número muito grande de ondas planas ou de orbitais atômicos, para expandir as funções de onda dos elétrons de caroço, que estão localizados mais próximos do núcleo do átomo, e não participam das ligações entre átomos. Isso leva a uma demanda de tempo computacional que pode se tornar inviável para a grande maioria dos sistemas estudados.

Uma alternativa foi criada com o intuito de tornar esses cálculos possíveis de serem realizados. Os átomos possuem uma configuração eletrônica que permite uma separação dos elétrons em dois tipos: os de caroço e os de valência, os elétrons de caroço são aqueles mais próximos do núcleo atômico, sob o efeito de um forte potencial, que os impossibilita de participarem de ligações químicas e suas funções de onda são muito estáveis em diferentes ambientes químicos, por outro lado, os elétrons de valência estão mais distantes do núcleo e por isso estão sob a ação de um potencial menor e, assim, são os responsáveis pelas ligações químicas. Devido a essa característica dos elétrons é razoável considerar apenas os graus de liberdade dos elétrons de valência ao determinar as propriedades eletrônicas dos materiais.

O objetivo da teoria de pseudo-potenciais é trocar os elétrons de caroço e o forte potencial iônico por um pseudo-potencial, que é mais fraco e que irá agir em pseudo-funções de onda em vez das verdadeiras funções de ondas dos elétrons de valência, essas representações não podem ser feitas levemente ao se fazer as substituições é necessário que o comportamento físico real seja preservado nos resultados encontrados.

Um tipo de pseudo-potencial muito comum são os pseudo-potenciais de norma conservada, Eles são definidos pelas seguintes propriedades, os auto-valores de valência e os pseudo-autovalores devem ser equivalentes; as pseudo-funções de onda e as funções de onda reais devem ser iguais para qualquer valor de raio \vec{r} maior que um valor específico de raio de corte \vec{r}_c ; a norma das pseudo-funções deve ser conservada e pelo teorema de Gauss, essa propriedade agrante que o potencial eletrostático em qualquer ponto $\vec{r} > \vec{r}_c$ será igual para ambas as distribuições de carga e no entorno desta área $\vec{r} > \vec{r}_c$ a derivada logarítmica da pseudo-função e da função de onda real devem ser equivalentes.

Sendo satisfeitas todas essas propriedades, temos então pseudo-potenciais que geram resultados satisfatórios em cálculos *ab initio*, as propriedades de espalhamento que devem ser equivalentes para as pseudo-funções de onda e para as funções de onda reais, quando asseguradas garantem a transferibilidade que garante que um pseudo-potencial calculado para um determinado átomo pode ser usado independente do ambiente em que ele esteja.

2.2.3 O código computacional SIESTA

Os cálculos presentes neste trabalho foram feitos usando o método de primeiros princípios baseado na teoria DFT (27), uma estrutura teórica que revolucionou a compreensão das estruturas eletrônicas em diversos materiais. A ideia central nessa teoria é descrever a densidade eletrônica ao invés da função de onda, reduzindo significativamente a complexidade computacional de sistemas quânticos de muitos corpos.

Ela foi implementada no código computacional SIESTA (31) que na ciência de materiais se destaca como uma ferramenta formidável que utiliza um conjunto de orbitais atômicos numéricos, permitindo a simulação de sistemas contendo milhares de átomos. Essa capacidade é particularmente crucial ao investigar estruturas moleculares complexas, como biomoléculas ou nanomateriais o que facilita a exploração de estruturas e propriedades moleculares com muita precisão.

Uma das características marcantes do SIESTA é sua eficiência e escalabilidade pois são utilizados orbitais atômicos localizados, possibilitando uma representação de matriz esparsa do Hamiltoniano, que reduz drasticamente os recursos computacionais necessários, tornando o SIESTA adequado para simulações em larga escala. Pesquisadores podem explorar materiais com detalhes sem precedentes, possibilitando a análise de fenômenos complexos que eram anteriormente computacionalmente proibitivos.

As aplicações do SIESTA se estendem por diversos domínios da ciência de materiais. Desde prever propriedades eletrônicas e transporte de carga em dispositivos semicondutores até explorar a atividade catalítica de nanopartículas. Sua capacidade de simular sistemas em nível atômico fornece vislumbres do funcionamento dos mecanismos fundamentais que governam o comportamento dos materiais, pavimentando o caminho para o design de novos materiais com propriedades sob medida. É evidente a significância do SIESTA, na aplicação da teoria do funcional de densidade e suas implicações em desvendar os mistérios dos sistemas moleculares. Foi utilizado na simulação para o termo de troca e correlação a aproximação do gradiente generalizado (GGA) (29). As interações entre os caroços iônicos e os elétrons de valência são descritas pelos pseudopotenciais de Troullier-Martins (32).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Um dos métodos utilizados na manipulação de gap do grafeno é a criação de estruturas híbridas deste material com o nitreto de boro hexagonal, que possui uma estrutura cristalina no formato de favo de mel semelhante à do grafeno. A diferença nos parâmetros de rede dos dois materiais é de aproximadamente 2% sendo portanto uma boa opção para esses materiais híbridos. As heteroestruturas compostas por esses materiais possuem propriedades físicas interessantes. Experimentos com o crescimento dessas estruturas mostram a produção de interfaces coerentes entre os materiais e também podem gerar ligas com propriedades eletrônicas ajustáveis (33; 34; 35),

Cálculos de primeiros princípios sugerem que essas heteroestruturas híbridas de grafeno e h-BN apresentam estados magnéticos na interface entre dos dois materiais (36), além de propriedades únicas de transporte térmico (37). Nessa heteroestrutura lateral de monocamadas de grafeno e H-BN, há a formação de uma discordância na rede, que é caracterizada por um defeito do tipo 5-7 na porção da estrutura composta pelo nitreto de boro. Esse defeito induz um deslocamento para fora do plano dos átomos próximos a essa região da interface.

Com o objetivo de analisar a possível ocorrência de estados eletrônicos magnéticos na interface dessas heteroestruturas, e a influência sobre esses estados da discordância e dos deslocamentos atômicos para fora do plano, realizamos simulações atômicas por primeiros princípios, utilizando a implementação computacional da teoria do funcional da densidade (DFT) do código SIESTA, que serão apresentadas abaixo.

3.1 Heteroestrutura lateral grafeno-BN sem discordância

3.1.1 Estrutura Planar

Com o intuito de estabelecer uma estrutura inicial da heteroestrutura híbrida que compreende grafeno e nitreto de boro hexagonal, procedeu-se inicialmente à realização de um cálculo de primeiros princípios utilizando-se a supercélula apresentada a seguir. Nesta configuração, para ambas as substâncias foram utilizados inicialmente os valores preconizados na literatura, para os respectivos parâmetros de rede.

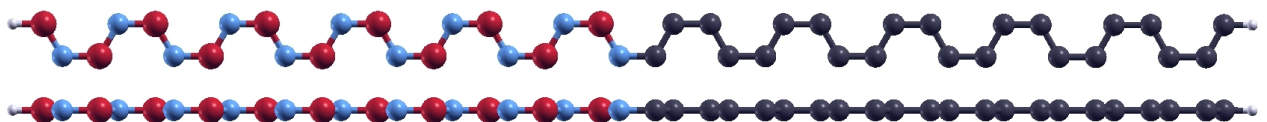


Figura 6 – Estrutura cristalina do nitreto de boro hexagonal e do grafeno no mesmo plano, com as bordas saturadas por um átomo de hidrogênio.

A supercélula nesse caso abarca um total de 46 átomos, distribuídos de modo que,

na Figura 6, 22 átomos de carbono se manifestam em tonalidade cinza-escuro, 11 átomos de nitrogênio se materializam como esferas de matiz azul-claro, outros 11 átomos de boro se identificam por sua coloração vermelha, e, por fim, 2 átomos de hidrogênio se figuram como esferas menores de tonalidade branca. O estágio inicial compreendeu uma relaxação com o objetivo de otimizar a disposição dos átomos, garantindo, assim, a mitigação de quaisquer influências inesperadas sobre a integridade da estrutura cristalina. Após a conclusão desta otimização, os cálculos concernentes à densidade de estados (DOS), densidade de estados projetada (PDOS) e estrutura de bandas foram subsequentemente realizados.

A Figura 7 abaixo, mostra os resultados da DOS total somada sobre todos os átomos que fazem parte da heteroestrutura. O cálculo foi feito com polarização de spin, e os resultados abaixo mostram curvas de DOS para cada canal de spin, onde usamos a convenção usual em que *up* indica o spin majoritário e *down* o minoritário. As curvas de PDOS, somadas sobre cada espécie atômica, são também mostradas na Figura 7. A curva da cor preta contínua representa a densidade de estados eletrônicos totais para o spin *up*, já a curva pontilhada contínua representa a densidade de estados com o spin *down*. Assim como em todas as figuras de DOS e PDOS apresentadas nesse capítulo, o nível de Fermi está localizado na origem do eixo de energia. Em todas as figuras que se seguem de DOS e PDOS, usamos as mesmas convenções de linhas e cores que usamos nas Figuras 7 e 8.

Concluimos, portanto, que essa estrutura híbrida planar de grafeno e BN, sem a inclusão da discordância apresenta DOS finita (não nula) no nível de Fermi, o que caracteriza a presença de estados eletrônicos metálicos que apresentam polarização de spin.

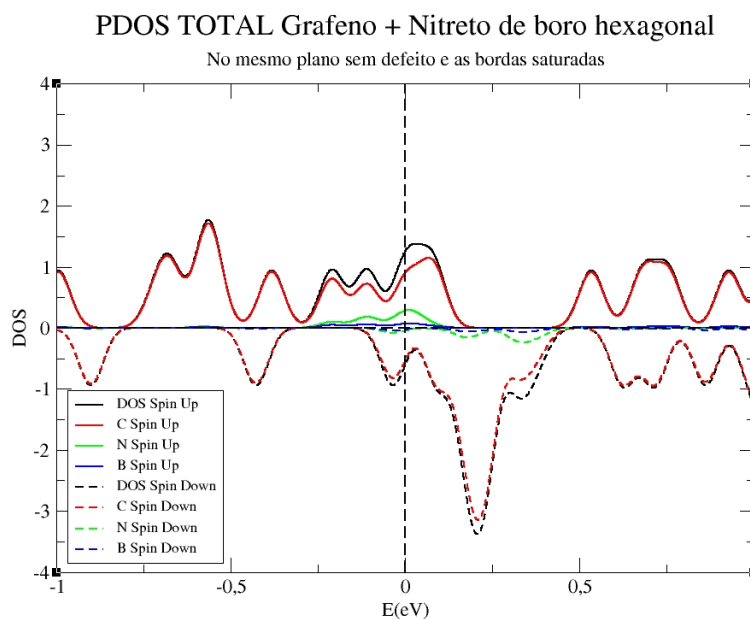


Figura 7 – Densidade de estados projetada (PDOS) total da heteroestrutura entre grafeno e nitreto de boro hexagonal.

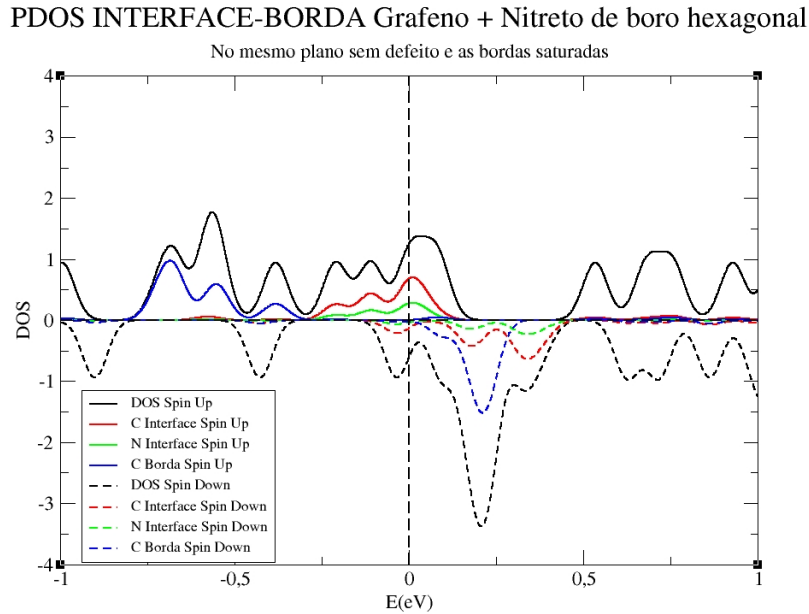


Figura 8 – Densidade de estados projetada(PDOS) da interface entre grafeno e nitreto de boro hexagonal e do átomo de carbono da borda do grafeno.

Na figura 8, é claro que a maior contribuição para a densidade de estados na região do nível de Fermi vem do átomo de carbono que se encontra na interface dos materiais, que faz uma ligação com um átomo de nitrogênio da rede de nitreto de boro. A segunda maior contribuição vem do átomo de nitrogênio que está na interface, que está ligado à rede do grafeno, assim evidenciando que há uma grande contribuição da interface entre os dois materiais aos estados eletrônicos no nível de Fermi.

É evidente que os átomos da borda não contribuem de maneira significativa para a densidade de estados no nível de Fermi. Há uma pequena contribuição dos átomos da borda da nanofita de grafeno para os estados logo acima do nível de Fermi na banda de condução.

3.1.2 Estrutura com relaxação fora do Plano

Um dos métodos para a confecção desta estrutura híbrida é a deposição química dos átomos que fazem parte do nitreto de boro sobre um substrato de um material inerte, o que pode gerar estruturas nas quais as fitas de grafeno não estão no mesmo plano do que o h-BN. Considerando essa hipótese, uma nova simulação foi realizada na qual os átomos de carbono foram deslocados aproximadamente 1,5 Å acima dos átomos do nitreto de boro. A figura 9 mostra uma imagem representativa da estrutura que foi utilizada nesse cálculo.

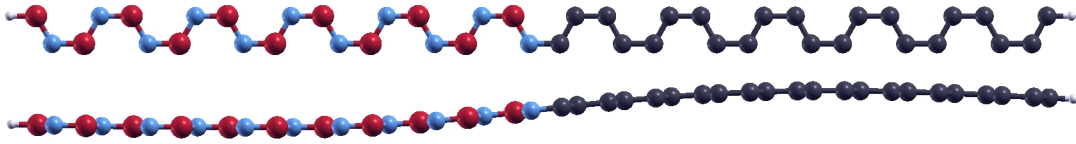


Figura 9 – Estrutura cristalina do nitreto de boro hexagonal e do grafeno em planos diferentes, com as bordas saturadas por um átomo de hidrogênio.

Conforme mostra a Figura 10, mesmo diante dessa alteração da configuração atômica da heteroestrutura, a natureza metálica desta matriz híbrida se mantém. Essa constatação ecoa a característica da estrutura prévia, uma vez que a presença de linhas que transpassam o nível de Fermi indica a existência de estados eletrônicos naquela faixa específica, ou seja, a heteroestrutura permanece metálica.

Similarmente aos cálculos na configuração planar, a maior concentração da densidade de estados decorre predominantemente dos átomos de carbono.

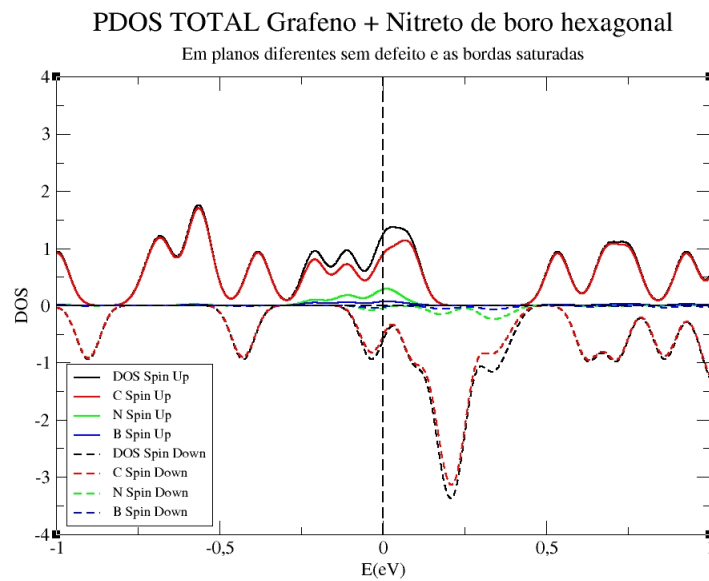


Figura 10 – Densidade de estados projetada(PDOS) total da heteroestrutura de grafeno e nitreto de boro hexagonal em planos diferentes.

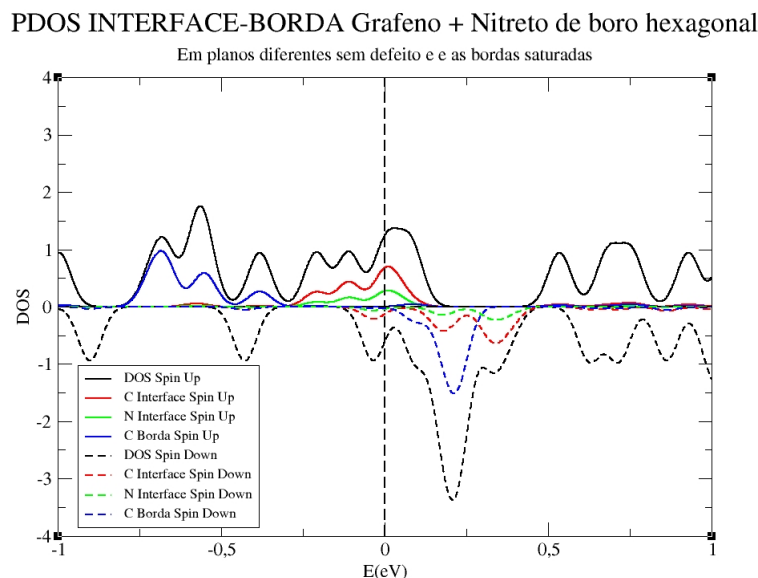


Figura 11 – Densidade de estados projetada (PDOS) dos átomos da interface da heteroestrutura de grafeno e nitreto de boro hexagonal em planos diferentes e do átomo de carbono da borda do grafeno.

Com o intuito de elucidar a contribuição de cada região da heteroestrutura para esses estados eletrônicos, procedeu-se à realização da PDOS dos átomos localizados tanto na interface quanto nas extremidades da heteroestrutura, em uma disposição fora do plano. Os resultados oriundos destes cálculos são mostrados na Figura 11.

Concordando com os desfechos derivados da estrutura em configuração planar, a predominância dos estados eletrônicos localizados na interface entre os átomos também encontra respaldo nesses resultados. Essa predominância é atribuída, principalmente aos átomos de carbono que estão na fronteira entre as redes do grafeno e do nitreto de boro hexagonal. Adicionalmente, é digno de nota que há uma contribuição minoritária proveniente do átomo de nitrogênio, que está ligado a esse átomo de carbono na interface.

Ao proceder com a análise da Densidade de Estados Projetada (PDOS) relativa aos átomos localizados na periferia da estrutura, verifica-se uma confirmação congruente com os resultados obtidos a partir dos cálculos efetuados na estrutura planar. Na região adjacente ao nível de Fermi, observa-se que apenas o átomo de carbono, que se encontra devidamente saturado por um átomo de hidrogênio, contribui significativamente para a densidade de estados.

3.2 Heteroestrutura com o defeito 5-7

Com o propósito de investigar os impactos decorrentes da introdução de um defeito na matriz heteroestrutural composta por grafeno e nitreto de boro hexagonal, procedeu-se à formulação e análise de uma nova estrutura cristalina através da utilização do código computacional SIESTA. A configuração resultante tem um total de 222 átomos, distribuídos da seguinte maneira:

66 átomos de nitrogênio, cuja representação visual é refletida na Figura 16 na coloração azul-claro; 66 átomos de boro, ilustrados em na cor vermelha, os quais, em conjunto, formam a rede do nitreto de boro hexagonal. Além disso, estão presentes 70 átomos de carbono, formando a rede do grafeno, e 13 átomos de hidrogênio, usados para a saturação das extremidades da estrutura ao longo do eixo X.

Inicialmente, os cálculos foram efetuados com todos os átomos contidos no mesmo plano. No entanto, ao longo do processo de otimização e relaxamento das posições atômicas, emerge uma distorção dos átomos na vizinhança da interface adjacente ao defeito, caracterizada pela configuração Pentágono-Heptágono.

Com o intuito de simular a presença de um substrato, uma nova iteração de cálculo foi realizada, na qual a rede hexagonal do nitreto de boro, foi elevada a um valor aproximado de 1.5 Å em relação à rede do grafeno.

3.2.1 Estrutura Planar

Nesta seção, serão discutidos os resultados derivados dos cálculos realizados na heteroestrutura composta por grafeno e nitreto de boro hexagonal (HBN), porém com a introdução de um defeito do tipo 5-7 na rede de HBN. Este ajuste na estrutura proporciona novas revelações acerca dos estados eletrônicos presentes na interface. A ilustração abaixo representa visualmente o cálculo efetuado nesta configuração, na qual tanto o grafeno quanto o HBN residem no mesmo plano. A introdução do defeito na estrutura inevitavelmente acarreta variações nos cálculos. O

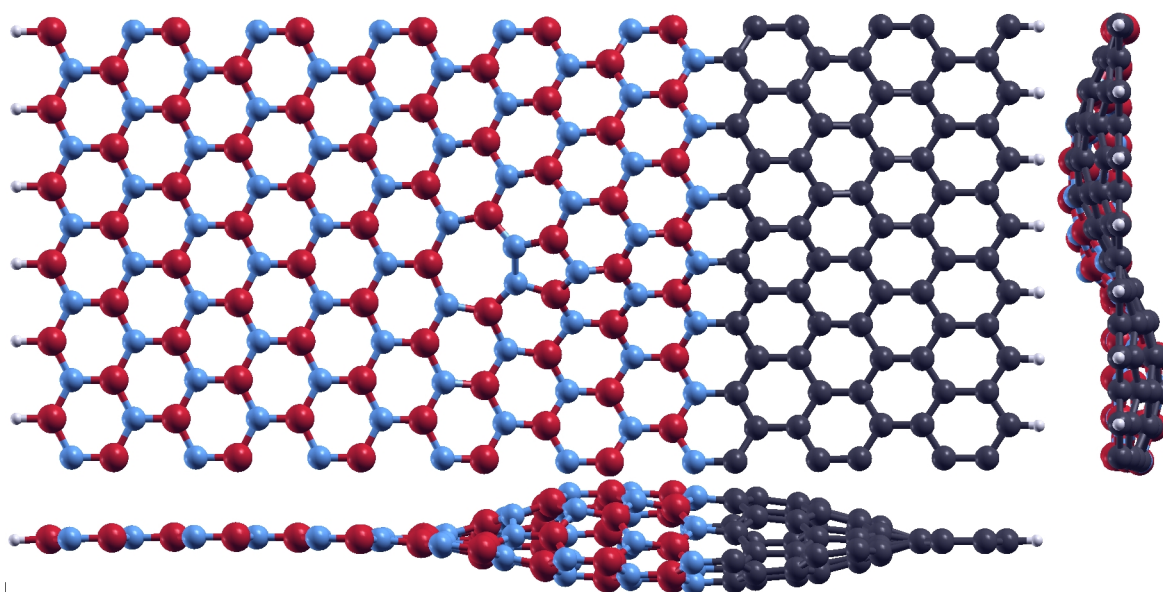


Figura 12 – Estrutura cristalina do nitreto de boro hexagonal e do grafeno com o defeito 5-7, no mesmo plano, com as bordas saturadas por um átomo de hidrogênio.

procedimento adotado compreendeu, primeiramente, a otimização seguida pela subsequente

relaxação da rede cristalina. Em um esforço de investigar a contribuição dos diversos tipos de átomos presentes na rede para a Densidade de Estados Projetada (PDOS), procedeu-se à realização dos cálculos da densidade de estados.

A partir dos resultados obtidos nessas avaliações, foi possível construir os gráficos que estão expostos nas figuras abaixo, os quais ilustram as respectivas contribuições dos diferentes tipos de átomos para a densidade de estados. Na Figura 17 acima, é evidente a proeminência da

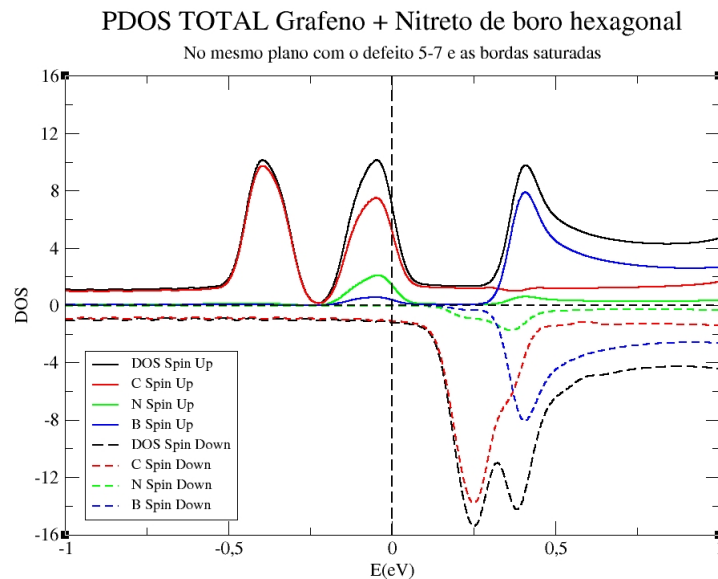


Figura 13 – Densidade de estados projetada(PDOS) de todos os átomos da heteroestrutura de grafeno e nitreto de boro hexagonal em planos diferentes.

contribuição proveniente dos átomos de carbono para os estados eletrônicos na faixa de energia adjacente ao nível de Fermi. Adicionalmente, destaca-se uma contribuição substancial oriunda dos átomos de nitrogênio, os quais delineiam picos na proximidade do nível de Fermi. Conforme antecipado, os átomos de boro não conferem uma contribuição significativa a esses estados.

A presença dos estados eletrônicos que cruzam o nível de Fermi confirma a caracterização metálica dessa heteroestrutura, assim como o caso anterior sem o defeito. Essa conformação da Densidade de Estados (DOS) também foi corroborada pelos cálculos prévios, realizados na ausência do defeito 5-7.

A introdução do defeito, além de ocasionar a deformação da estrutura, gera “*flatbands*” em ambos os canais de spin do material. Com o propósito de discernir a contribuição dos átomos na interface para os estados eletrônicos, os cálculos da PDOS desses átomos foram executados. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

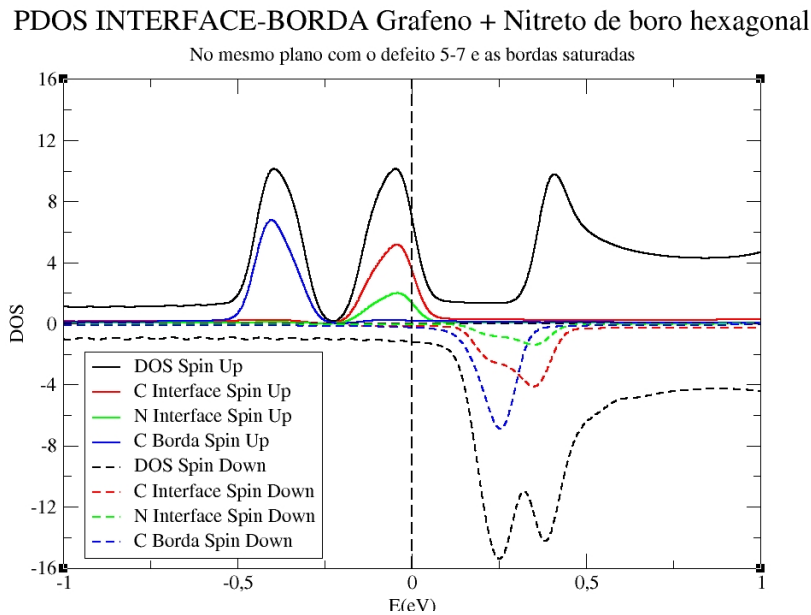


Figura 14 – Densidade de estados projetada (PDOS) dos átomos da interface da heteroestrutura de grafeno e nitreto de boro hexagonal e dos átomos de carbono da borda em planos diferentes.

De maneira coerente com as constatações prévias, a predominância dos estados eletrônicos ainda é derivada dos átomos situados na interface, os quais estão interconectados. Notavelmente, emerge um pico em torno de 5 eV, diretamente atribuível aos átomos de carbono componentes da interface. Contudo, a fim de assegurar que os átomos periféricos da rede não interfiram neste valor, procedeu-se à realização do cálculo da PDOS dos átomos localizados nas extremidades do material. O gráfico resultante deste cálculo é apresentado a seguir. Os desfechos desta análise seguem o padrão previamente estabelecido pelos resultados obtidos na estrutura sem a presença do defeito. Nas proximidades do nível de Fermi, a contribuição dos átomos localizados nas extremidades do material é insignificante. Porém, nota-se que no segundo pico mais distante em relação ao nível de Fermi, há uma substancial contribuição desses mesmos átomos periféricos. A partir desses dados, é plausível afirmar que a manifestação de magnetismo na heteroestrutura composta por grafeno e nitreto de boro hexagonal ocorre na interface existente entre os dois materiais.

3.2.2 Estrutura com relaxação fora do Plano

O procedimento anterior foi reiterado, conduzindo à submissão da simulação ao código computacional SIESTA, utilizando os mesmos parâmetros iniciais da simulação precedente. Contudo, neste caso, os átomos da rede de nitreto de boro hexagonal foram deslocados cerca de 1,5 angstrom acima dos átomos da rede de grafeno. A representação visual da estrutura empregada neste cálculo é apresentada na Figura 21 abaixo.

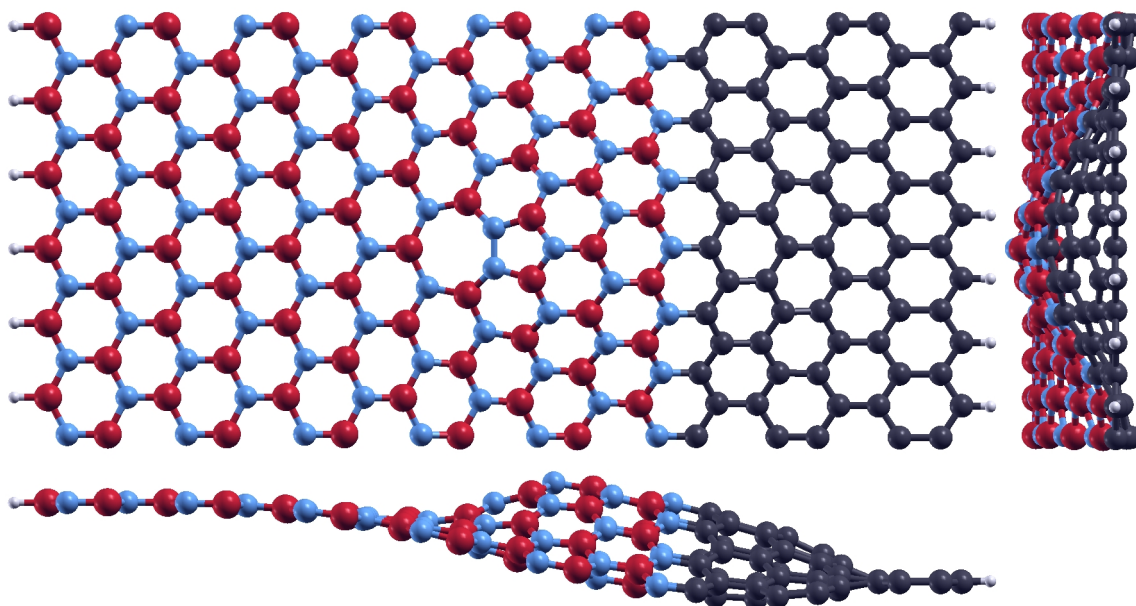


Figura 15 – Estrutura cristalina do nitreto de boro hexagonal e do grafeno com o defeito 5-7, em planos diferentes, com as bordas saturadas por um átomo de hidrogênio.

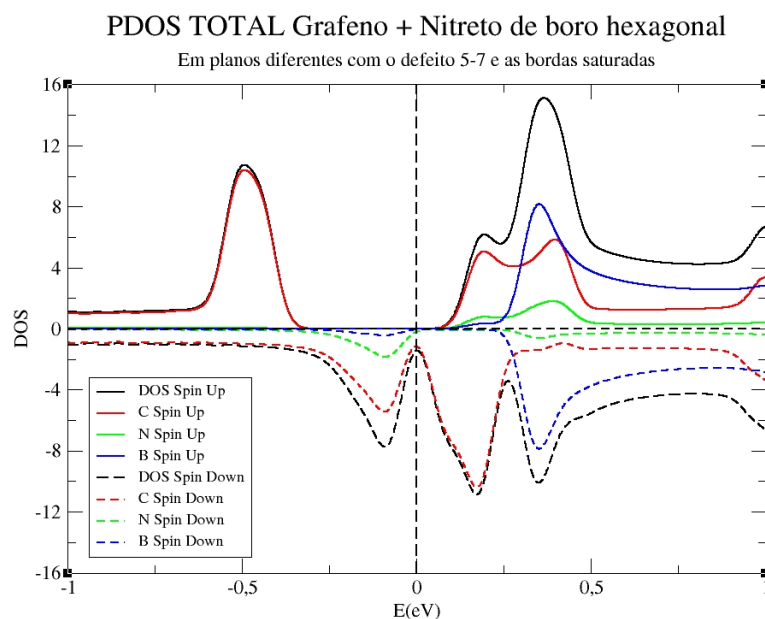


Figura 16 – Densidade de estados projetada(PDOS) de todos os átomos da heteroestrutura de grafeno e nitreto de boro hexagonal em planos diferentes.

A projeção da densidade de estados de todos os átomos constituintes da heteroestrutura, composta por grafeno e nitreto de boro hexagonal, é exibida acima. Conforme nas estruturas antecedentes, a predominância dos estados eletrônicos na região do nível de Fermi é originada dos átomos de carbono. Além disso, uma contribuição significativa dos átomos de nitrogênio é observada. A presença dos picos na densidade de estados segue a ordem estabelecida previamente.

Entretanto, as similaridades nos resultados cessam neste ponto. Notavelmente, nessa estrutura, um gap com magnitude de aproximadamente 0,40 eV se abre em um dos canais de spin da heteroestrutura. No outro canal, porém, não se evidencia um gap nos estados eletrônicos. Este desfecho é distintivo de um subgrupo de materiais denominado semimetais, os quais exibem propriedades eletrônicas singulares, especialmente em relação à estrutura eletrônica de bandas. Essa classe de materiais é caracterizada por poder apresentar características tanto metálicas quanto isolantes, variando conforme a orientação do spin do elétron.

Com o objetivo de elucidar a proveniência precisa dos estados eletrônicos, um gráfico representando a densidade de estados projetada dos átomos na interface foi gerado e é exposto imediatamente abaixo.

PDOS INTERFACE-BORDA Grafeno + Nitreto de boro hexagonal

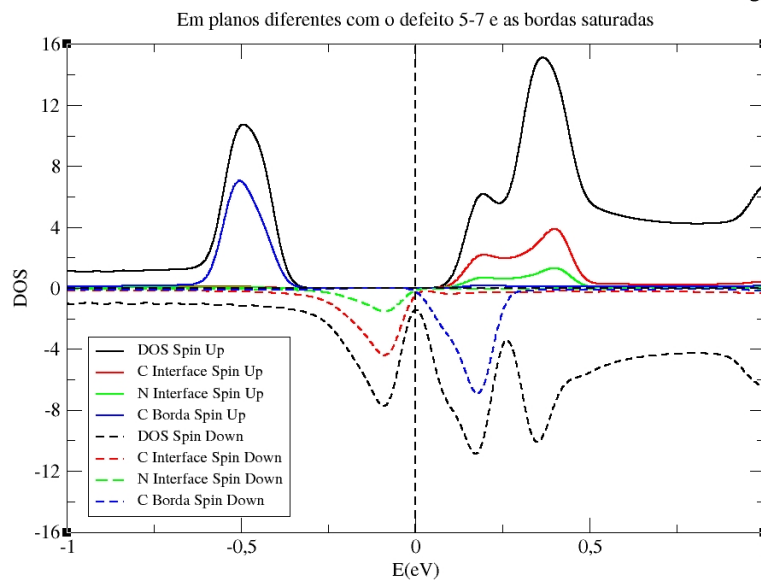


Figura 17 – Densidade de estados projetada(PDOS) dos átomos da interface da heteroestrutura de grafeno e nitreto de boro hexagonal em planos diferentes.

Consistente com os resultados prévios, a predominância dos estados eletrônicos continua a ser atribuída aos átomos posicionados na interface entre os materiais. A característica de semimetal observada em resultados anteriores ainda se mantém no canal de spin 1, onde a contribuição dos átomos de carbono está restrita aos estados de condução. No entanto, no canal de spin 2, a configuração anterior é retida, na qual tanto os átomos de carbono quanto os de nitrogênio na interface contribuem para os estados eletrônicos.

Com o intuito de assegurar a independência dos átomos periféricos em relação a esse cenário, foi efetuado o cálculo da PDOS dos átomos localizados nas extremidades do material. O gráfico resultante destes cálculos é apresentado a seguir. A densidade de estados dos átomos da borda apresentam resultados semelhantes aos resultados obtidos anteriormente os átomos de boro da borda da heteroestrutura não interferem muito nos estados eletrônicos da região próxima do nível de Fermi, já os átomos de carbono tem uma contribuição para o pico no canal do spin 2.

4 CONCLUSÕES

Neste estudo, investigamos as características eletrônicas de uma heteroestrutura composta por dois materiais bidimensionais de estruturas cristalinas semelhantes: o grafeno e o nitreto de boro hexagonal. Utilizamos a ferramenta de simulação computacional do código SIESTA, que nos permite realizar simulações detalhadas desses materiais em um ambiente computacional, garantindo controle preciso sobre os parâmetros de simulação.

Os resultados obtidos das simulações revelam a presença de estados magnéticos no material. Ao analisar a densidade de estados projetada (PDOS) da heteroestrutura, observamos que esses estados magnéticos são predominantemente originados da interface entre as redes cristalinas, bem como das bordas do material. Uma análise mais detalhada das estruturas indica que os átomos de carbono na interface desempenham um papel significativo nos estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi.

Em resumo, os resultados deste estudo indicam que a interface entre o grafeno e o nitreto de boro hexagonal apresenta estados magnéticos, sendo os átomos de carbono na interface os principais contribuintes para os estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi. Este conhecimento é crucial para compreender as propriedades eletrônicas dessas heteroestruturas e pode fornecer insights importantes para aplicações futuras em dispositivos eletrônicos e magnéticos.

REFERÊNCIAS

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D.-e. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [2] J.-H. Chen, M. Ishigami, C. Jang, D. R. Hines, M. S. Fuhrer, and E. D. Williams, “Printed graphene circuits,” *Advanced Materials*, vol. 19, no. 21, pp. 3623–3627, 2007.
- [3] M. Darder, M. Colilla, and E. Ruiz-Hitzky, “Chitosan–clay nanocomposites: application as electrochemical sensors,” *Applied Clay Science*, vol. 28, no. 1-4, pp. 199–208, 2005.
- [4] X. Liu and M. C. Hersam, “Interface characterization and control of 2d materials and heterostructures,” *Advanced Materials*, vol. 30, no. 39, p. 1801586, 2018.
- [5] A. Allain, J. Kang, K. Banerjee, and A. Kis, “Electrical contacts to two-dimensional semiconductors,” *Nature materials*, vol. 14, no. 12, pp. 1195–1205, 2015.
- [6] A. C. Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Reviews of modern physics*, vol. 81, no. 1, p. 109, 2009.
- [7] K. Novoselov, S. Morozov, T. Mohinddin, L. Ponomarenko, D. C. Elias, R. Yang, I. Barbolina, P. Blake, T. Booth, D. Jiang, *et al.*, “Electronic properties of graphene,” *physica status solidi (b)*, vol. 244, no. 11, pp. 4106–4111, 2007.
- [8] M. F. Craciun, S. Russo, M. Yamamoto, and S. Tarucha, “Tuneable electronic properties in graphene,” *Nano Today*, vol. 6, no. 1, pp. 42–60, 2011.
- [9] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, “Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons,” *Physical review letters*, vol. 98, no. 20, p. 206805, 2007.
- [10] Z. Yang, Y. Pang, X.-l. Han, Y. Yang, J. Ling, M. Jian, Y. Zhang, Y. Yang, and T.-L. Ren, “Graphene textile strain sensor with negative resistance variation for human motion detection,” *ACS nano*, vol. 12, no. 9, pp. 9134–9141, 2018.
- [11] V. Berry, “Impermeability of graphene and its applications,” *Carbon*, vol. 62, pp. 1–10, 2013.
- [12] J. K. Wassei and R. B. Kaner, “Graphene, a promising transparent conductor,” *Materials today*, vol. 13, no. 3, pp. 52–59, 2010.
- [13] H. Wang, Q. Wang, Y. Cheng, K. Li, Y. Yao, Q. Zhang, C. Dong, P. Wang, U. Schwingenschlogl, W. Yang, *et al.*, “Doping monolayer graphene with single atom substitutions,” *Nano letters*, vol. 12, no. 1, pp. 141–144, 2012.

- [14] C. Dean, A. Young, L. Wang, I. Meric, G.-H. Lee, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Shepard, P. Kim, and J. Hone, “Graphene based heterostructures,” *Solid State Communications*, vol. 152, no. 15, pp. 1275–1282, 2012.
- [15] J. Wang, F. Ma, and M. Sun, “Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications,” *RSC advances*, vol. 7, no. 27, pp. 16801–16822, 2017.
- [16] S. Zhao and J. Xue, “Mechanical properties of hybrid graphene and hexagonal boron nitride sheets as revealed by molecular dynamic simulations,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, no. 13, p. 135303, 2013.
- [17] J. Ren, Q. Li, L. Yan, L. Jia, X. Huang, L. Zhao, Q. Ran, and M. Fu, “Enhanced thermal conductivity of epoxy composites by introducing graphene@ boron nitride nanosheets hybrid nanoparticles,” *Materials & Design*, vol. 191, p. 108663, 2020.
- [18] T. T. Tran, C. Elbadawi, D. Totonjian, C. J. Lobo, G. Grosso, H. Moon, D. R. Englund, M. J. Ford, I. Aharonovich, and M. Toth, “Robust multicolor single photon emission from point defects in hexagonal boron nitride,” *ACS nano*, vol. 10, no. 8, pp. 7331–7338, 2016.
- [19] T. T. Tran, K. Bray, M. J. Ford, M. Toth, and I. Aharonovich, “Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers,” *Nature nanotechnology*, vol. 11, no. 1, pp. 37–41, 2016.
- [20] J. Song, H. Y. Song, Z. Wang, S. Lee, J.-Y. Hwang, S. Y. Lee, J. Lee, D. Kim, K. H. Lee, Y. Kim, *et al.*, “Creation of two-dimensional layered zintl phase by dimensional manipulation of crystal structure,” *Science advances*, vol. 5, no. 6, p. eaax0390, 2019.
- [21] C. Bousige, F. Balima, D. Machon, G. Pinheiro, A. Torres-Dias, J. Nicolle, D. Kalita, N. Bendiab, L. Marty, V. Bouchiat, *et al.*, “Biaxial strain transfer in supported graphene,” *Nano letters*, vol. 17, no. 1, pp. 21–27, 2017.
- [22] S. Paul, R. Torsi, J. A. Robinson, and K. Momeni, “Effect of the substrate on mos2 monolayer morphology: an integrated computational and experimental study,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 14, no. 16, pp. 18835–18844, 2022.
- [23] V. Ruiz, A. Colina, A. Heras, and J. Lopez-Palacios, “Study of electrochemical stability of conducting polymers by bidimensional spectroelectrochemistry: p-and n-doping of poly (4, 4-bis (butylthio)-2, 2-bithiophene) films,” *Polymer degradation and stability*, vol. 91, no. 12, pp. 3117–3123, 2006.
- [24] F. M. Oliveira and R. Gusmao, “Recent advances in the electromagnetic interference shielding of 2d materials beyond graphene,” *ACS Applied Electronic Materials*, vol. 2, no. 10, pp. 3048–3071, 2020.

- [25] J. Lu, L. C. Gomes, R. W. Nunes, A. Castro Neto, and K. P. Loh, “Lattice relaxation at the interface of two-dimensional crystals: graphene and hexagonal boron-nitride,” *Nano letters*, vol. 14, no. 9, pp. 5133–5139, 2014.
- [26] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [27] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [28] K. Capelle, “A bird’s-eye view of density-functional theory,” *Brazilian journal of physics*, vol. 36, pp. 1318–1343, 2006.
- [29] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [30] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and a. J. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients,” *Reviews of modern physics*, vol. 64, no. 4, p. 1045, 1992.
- [31] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, “The siesta method for ab initio order-n materials simulation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, p. 2745, 2002.
- [32] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” *Physical review B*, vol. 43, no. 3, p. 1993, 1991.
- [33] L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, A. Srivastava, Z. Wang, K. Storr, L. Balicas, *et al.*, “Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains,” *Nature materials*, vol. 9, no. 5, pp. 430–435, 2010.
- [34] M. P. Levendorf, C.-J. Kim, L. Brown, P. Y. Huang, R. W. Havener, D. A. Muller, and J. Park, “Graphene and boron nitride lateral heterostructures for atomically thin circuitry,” *Nature*, vol. 488, no. 7413, pp. 627–632, 2012.
- [35] Z. Liu, L. Ma, G. Shi, W. Zhou, Y. Gong, S. Lei, X. Yang, J. Zhang, J. Yu, K. P. Hackenberg, *et al.*, “In-plane heterostructures of graphene and hexagonal boron nitride with controlled domain sizes,” *Nature nanotechnology*, vol. 8, no. 2, pp. 119–124, 2013.
- [36] A. Ramasubramaniam and D. Naveh, “Carrier-induced antiferromagnet of graphene islands embedded in hexagonal boron nitride,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 7, p. 075405, 2011.
- [37] J.-W. Jiang, J.-S. Wang, and B.-S. Wang, “Minimum thermal conductance in graphene and boron nitride superlattice,” *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 4, 2011.