



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS - ICEX
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
ESTRUTURA ELETRÔNICA DE SÓLIDOS, SUPERFÍCIES E
NANOESTRUTURAS

Regiane do Nascimento

INVESTIGAÇÃO POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS DA
DOPAGEM EM MATERIAIS BIDIMENSIONAIS DE REDE
HEXAGONAL: MONOCAMADAS DE GRAFENO, NITRETO
DE BORO E DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO.

TESE DE DOUTORADO

Belo Horizonte, MG

6 de julho de 2015

Regiane do Nascimento

**INVESTIGAÇÃO POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS DA
DOPAGEM EM MATERIAIS BIDIMENSIONAIS DE REDE
HEXAGONAL: MONOCAMADAS DE GRAFENO, NITRETO
DE BORO E DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador:
Prof. Dr. Hélio Chacham

Belo Horizonte, MG

6 de julho de 2015

**Investigação por primeiros princípios da dopagem em
materiais bidimensionais de rede hexagonal:
monocamadas de grafeno, nitreto de boro e dissulfeto de
molibdênio.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Física.

Comissão examinadora:

Prof. Dr. Hélio Chacham (orientador) - DF - UFMG

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Agradecimentos

Sou muito grata à Deus por ter me guiado e me concedido todas oportunidades com as quais eu pude concretizar este trabalho.

Aos meus pais pelo amor incondicional, por toda confiança e por me mostrarem que eu sempre terei um lugar especial para chamar de lar. Vocês são meu porto seguro! Às minhas irmãs: Rosenilda, Rosilene, Rosana e Fabiana pelo amor, carinho, amizade, compreensão e pelas horas de conversas ao telefone, tentando compensar a distância. Por ouvirem minhas reclamações depois de cada prova e por vibrarem comigo a cada conquista. Vocês são muito especiais em minha vida! À toda minha família: tios (as), primos (as), cunhados e minhas princesinhas Sophia e Thayene por compreenderem minha ausência e sempre torcerem por por mim.

Ao meu orientador Chacham, agradeço pela oportunidade, paciência e pelo exemplo de profissionalismo. Trabalhar com você é uma experiência incrível. A cada reunião, a cada conversa eu ficava admirada com sua competência, habilidade e simplicidade ao resolver os problemas. Por mais difícil que fosse algum tema, sob minha perspectiva, você sempre conseguia extrair os pontos positivos e apontava alguma solução.

Ao meu professor, meu exemplo de pessoa, meu amigo e muitas vezes meu psicólogo, meu enorme agradimento a você Mário Mazzoni. Não foi somente ajuda para resolver os problemas de física, mas também, você me ofereceu um ombro amigo, conselhos e me proporcionou muitas risadas.

Ao prof. José Luiz (Zequinha) quem me iniciou na vida acadêmica e me proporcionou muitas oportunidades. A todos professores que fizeram parte da minha formação, principalmente aos profs. André Mota e Antônio Márcio da UFSJ, Plascak, Paulo Sérgio, Dickman, Ricardo Wagner e Simone da UFMG, vou guardar como exemplo as maravilhosas aulas que tive com vocês! Sou grata a todos profs. que ao longo desses 10 anos muito me ensinaram.

Ao prof. Bernardo Neves e à Dra. Mariana Prado pela oportunidade de trabalhar em colaborações que foram de grande importância para o trabalho desta tese. Agradeço aos profs. Ronaldo Batista e Jonathan Martins por toda atenção e dedicação nos trabalhos relacionados a esta tese. Quero dizer mais uma vez que sou muito grata ao Ronaldo e sua esposa Taíse, por me receberem em sua casa e por toda ajuda com o meu doutorado sanduíche.

Ao amigo, colaborador e tutor Matheus Matos por ter me acompanhado ao longo desses seis anos. Por ter me ensinado os primeiros “passos” do SIESTA, desde a construção do

fdf até a discussão dos resultados. Sou muito grata pela paciência (e como teve paciência comigo, rrsrrsrs...), pelos conselhos, ensinamentos e disponibilidade.

I want to say many thanks to Dr. David Prendergast for accepting me in his research group, for all attention and dedication given to me. This experience was very important to my professional and personal life. Also, many thanks to Samia and Leonel for giving me a home in California.

Agradeço ao Eduardo Diniz, Alexandre Medeiros, Ananias, Daniel Massote, Eduardo Nery, Alexandre Alberto, Walber, Thonimar, Erik e Clyffe por serem meus consultores de informática, linux, latex, fortran e física. Vocês sempre estiveram dispostos a me ajudar e me dar atenção :). Muito grata meninos!

Agradeço às Dras. Andreia da Rosa e Juliana Brant, pelas ótimas conversas e por toda ajuda durante a escrita desta tese. Ju não foi somente dessa vez que você se dispôs a me ajudar :). Agradeço muito a amizade!

Acredito que em um trabalho de tese vários outros fatores não científicos estão envolvidos, e que são de igual importância para o bom desenvolvimento do trabalho. É com muito amor no coração que eu agradeço a todos que fizeram parte da minha vida durante todo esse trabalho. Sem dúvidas é muito amor para pouco espaço no papel, então vou tentar resumir. :)

Sou muito grata à Ana Paula Alves por ter sido tão acolhedora, caridosa e prestativa. Ana Paula Gomes, guardo com muito carinho todos os presentes, os livros são ensinamentos de vida para mim, sou muito grata por eles e por toda a sua ajuda. Jenaina muito grata pela maravilhosa convivência, sempre sentirei saudades dos almoços de Domingo. Bárbara Rosa, a miss eficiência do departamento, sua ajuda foi muito importante. Amanda Coimbra muito grata por sempre levantar o meu astral e pelas ótimas dicas de beleza. Júlia Roquette muito grata por todas as festas e *happy hour* que me trouxeram muita alegria. Bonnie, toda vez que te vejo me lembro da música: *Total eclipse of the heart... na nam...* muito grata pelos cafés em família. Ingrid Barcelos me faltam palavras para dizer o quanto eu sou sua fã, você é meu exemplo de auto estima e bom humor! Sempre me ajudando (inclusive grata pelas sugestões para a tese) me dando conselhos e nunca se esquece de mim! Tenho que te agradecer imensamente por ter me apresentado sua mãe :). Gláucia Murta você foi e é muito importante para mim. Muita grata por me abrir as portas da sua casa, ir comigo aos forrós, me ouvir e por ser minha consultora de inglês. Alana Paixão, foram tantas histórias, tantas vezes que me emprestou seus ouvidos, tantas risadas. Sempre com seu jeitinho tentando mostrar que as coisas podem ser mais simples. Muito grata não somente pela doce amizade mas pelas tantas dicas de latex e fortran!

Davi Barros e Marcos Flávio vocês são muito especiais, os dias da Regi me fizeram muito bem. Muito grata pelo carinho e amizade. Mas please :D, deixa eu escolher o próximo filme?! Jean, muita grata por me ensinar o mantra: “Calma! No final tudo dá certo!”. Tiagos (Debarba e Campolina) vocês são os amigos incríveis que conheci. Emilson meu amigo e companheiro de viagens! Muita grata pelos bons momentos e pelos conselhos, sempre querendo elevar o meu astral. Fernando Iemini muita grata por toda a atenção e por fazer do corredor do doutorado um lugar mais bonito!

Lídia, grata pelas conversas, risadas, compreensão, carinho e amizade. Foram muitos os dias felizes a espera de você chegar na sala para eu te contar todos os fatos importantíssimos da minha vida. Para sempre vou levar comigo os abraços apertados e a felicidade de ter você

por perto. Muito grata por me apresentar Ibirité e toda sua família linda!

Lígia, você é o meu exemplo de como tratar as pessoas com amor, delicadeza, leveza e paciência. Aprendi muito com sua amizade. Queria que todos pudessem ter a felicidade de ter uma Lígia em suas vidas! Sou muito muito muito muito muito muito muito muito muito muito grata a você e a seus pais!

Agradeço a todos meus amigos de São João del Rei que sempre me incentivaram e se preocuparam comigo, em especial à Claudinha, Fernanda, Vivi, Tiago, Eri e Amaury.

Agradeço a Talita, Rafaela, Raissa e Daniela pela ótima recepção e pelos momentos divertidos! E em especial à Talita por em tão pouco tempo ter sido muito amiga! Muito grata por me ouvir independentemente do fuso horário, por sempre me ajudar, por ser sempre tão dedicada, pelos inúmeros conselhos e dicas sobre a vida acadêmica, inclusive sobre o layout da tese. Sou grata pela confiança e pelo carinho.

Antes que meus agradecimentos fiquem maior que a tese em si, quero agradecer a todas as pessoas que eu tive a oportunidade de conviver no DF: Thiago Grasiano, Bruno Ricardo, André Tanus, Tiago (Tchê), Fabiana, Érico, Elvis, Alejandro, Tatiana, Guilherme, Artur (Tutu), Arthur, Wendell, Wesley, Gustavos (Prof. e Xablau), Joilson, Tassius, Natálias, Hakob, Alisson, Felipe, Andreij, Gabriel, Angélica, Monique, Bárbaras, Ana Paula Barbosa, Aline Viol, Adriano (grata pelas sugestões para a tese), Diegos, Eliel, Fábio, Daneile, Helena, Karoline, Leandra, Roberto, Rodolfo, Tauane, Denise, Thiago (Lobão), Rafael (Hobbit), Saulo.

Henrique, muito grata pelas boas risadas.

A todos os funcionários da UFMG pelo excelente trabalho prestado em especial Juliana, Ana e Shirley.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Gratidão a todos!

Aos meus pais e minhas irmãs.

“ Com o tempo você aprende que... o que importa não é o que você tem na vida mas sim quem você tem na vida...”

WILLIAM SHAKESPEARE

“...E ainda que eu tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que eu tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria...”

I CORÍNTIOS 13, 2-3

Resumo

A dopagem química é um método bastante conhecido e utilizado para modificar as propriedades eletrônicas de um material. Na presente tese foi investigado, utilizando-se a teoria do funcional da densidade - DFT, o efeito da dopagem no grafeno com baixa concentração de átomos de boro e nitrogênio. Os resultados de estrutura eletrônica para o grafeno dopado indica que o átomo de B possui maior hibridização com os átomos do grafeno do que o átomo de N. Os espectros de absorção de raio-X calculados para esses sistemas mostraram que o espectro de C-1s do grafeno apresenta características dos dopantes. Foi mostrado que ligações C-B do tipo Klein estendido nas regiões da borda desses sistemas são mais estáveis do que as ligações C-N. O cálculo DFT de estrutura de bandas prediz que o *gap* do grafeno dopado com BN com concentração de 2,08 a 10,24 % pode variar em até uma ordem de grandeza dependendo da morfologia do sistema. Este resultado foi descrito por um modelo *tight-binding*. Além disso, foi mostrado que a magnitude desse *gap* de energia é afetada pela deformação da rede.

Através de medidas de AFM (do inglês *Atomic Force Microscopy*) foi observada a formação de monocamadas auto organizadas - SAMs (do inglês *Self-Assembled Monolayers*) de OPA (*Octadecyl Phosphonic Acid*) sobre os substratos de grafeno, nitreto de boro e dissulfeto de molibdênio. Os resultados teóricos apresentados nesta tese para a estabilidade energética destes sistemas estão em acordo com os resultados experimentais. Os resultados teóricos indicam que esses ácidos formam um cristal bidimensional, com a cadeia alquílica alinhando-se à orientação *zigzag* do substrato. Também foi observada uma densidade de carga induzida em todos os substratos devida à adsorção do dímero de OPA. Foi mostrado neste trabalho que o modelo teórico de SAMs formadas por dímeros de OPA é capaz de identificar que rugas no substrato de h-BN são cristalograficamente orientadas sobre a direção *armchair*. Juntamente com imagens de AFM, esse modelo de SAMs sobre o MoS₂ evidenciou fronteiras de grão no substrato.

Abstract

Chemical doping is a well-known method used to modify the electronic properties of materials. Using *ab initio* density functional theory calculations, we have investigated the effect of graphene co-doped with boron and nitrogen atoms at low concentration. The results for the electronic structure of doped graphene indicate that the B atoms have a larger hybridization with graphene atoms than the N atoms. The theoretical signatures of substitutional dopants are evident at the C K-edge spectra from the X-ray absorption of graphene co-doped. In the interface of these materials the C-B bonds, of Klein extended type are more stable than the C-N bonds. The band structure calculations predict that co-doped graphene band gaps can vary over an order of magnitude, for the same BN concentration, depending on the system morphology. This result was described by a tight-binding model. It was shown that the band gap size is affected by the lattice deformation.

Through Atomic Force Microscopy (AFM) measurements the formation of self-assembled monolayers - SAMs of OPA (Octadecyl phosphonic Acid) atop graphene, boron nitride and molybdenum disulfide was observed. Our theoretical results for the energetic stability of these systems are in agreement with the experimental results, indicating that these acids form 2D crystals, with the alkyl chain aligned to substrate zigzag direction. Also, it was observed an induced charge density due to OPA adsorption on all substrates. The theoretical model of SAMs formed by OPA was able to identify that the wrinkles in h-BN substrates are crystallographically oriented along the armchair direction. Together with AFM image, this model of SMAs atop the MoS₂ have also evidenced grain boundaries in the substrate.

Sumário

Agradecimentos	iv
Resumo	iii
Abstract	iv
Figuras	xii
Tabelas	xiv
1 Introdução	1
2 Metodologia	5
2.1 O hamiltoniano de sistemas de muitos corpos	5
2.2 Aproximações de Hartree e Hartree-Fock	7
2.3 A Teoria do Funcional da Densidade	9
2.3.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	9
2.3.2 O formalismo de Kohn-Sham	13
2.3.3 Aproximações para o funcional de troca e correlação	16
2.3.4 A energia total	19
2.4 Método do Pseudopotencial	19
2.4.1 Pseudopotenciais de norma conservada	22
2.4.2 Pseudopotenciais <i>ultrasoft</i>	24
2.5 Funções base	26
2.5.1 Ondas planas	27
2.5.2 Aproximação de combinação linear de orbitais atômicos	28
2.6 Espectroscopia de absorção de raio-X: metodologia teórica	28

2.7	Os códigos computacionais	32
3	O grafeno e o nitreto de boro hexagonal	33
3.1	O Grafeno	33
3.2	O Nitreto de Boro	40
4	Grafeno co-dopado por átomos substitucionais de B e N	42
4.1	Absorção de raio-X em materiais B-C-N: cálculos <i>ab initio</i>	45
4.2	O potencial químico e a estabilidade em relação aos dopantes	51
4.2.1	Estudo das condições de crescimento	55
4.2.2	A estabilidade das bordas do sistema grafeno/h-BN.	58
4.3	Grafeno co-dopado com pequenas concentrações de h-BN	65
4.3.1	Propriedades estruturais	66
4.3.2	Propriedades eletrônicas	67
4.3.3	O modelo do Cristal Virtual	71
4.3.4	Efeitos da deformação na rede	73
4.4	Conclusões	76
5	Cristais bidimensionais de ácidos fosfônicos	78
5.1	Os Ácidos Fosfônicos	79
5.2	Detalhes dos cálculos	81
5.3	O sistema Grafeno - Ácidos Fosfônicos	82
5.3.1	Interação de van der Waals	86
5.3.2	Carga induzida no grafeno	91
5.4	OPA e Nitreto de Boro	96
5.4.1	Orientação do OPA sobre o h-BN	96
5.4.2	Rugas orientadas em h-BN	99
5.4.3	Interação de van der Waals	100
5.4.4	Carga induzida no BN	104
5.5	OPA e Dissulfeto de Molibdênio	107
5.5.1	Interação de van der Waals	111
5.5.2	Carga induzida no MoS ₂	113
5.6	Conclusões	114
6	Considerações finais e perspectivas	116
A	Apêndice A	119
A.1	Método do resfriamento simulado	119

B	Apêndice B	122
B.1	O <i>gap</i> da DFT	122
C	Apêndice C	126
C.1	Tensão e deformação	126
D	Apêndice D	128
D.1	Método de análise de carga	128
D.1.1	População de Mulliken	128
D.1.2	Método de Hirshfeld e de Voronoi	129
E	Apêndice E	132
E.1	Produção científica	132
	Referências Bibliográficas	133

Figuras

Capítulo 2

- 2.1 Ciclo de autoconsistência para resolução da equação de Kohn-Sham. 16
- 2.2 Potencial coulombiano e auto função de valência real comparados com o pseudopotencial e pseudo-função. 21
- 2.3 Processo atômico na obtenção do espectro de fotoelétron e absorção de raio-x. 30

Capítulo 3

- 3.1 O grafeno e outras formas de materiais de carbono. 34
- 3.2 Hibridização sp^2 , rede cristalina do grafeno e a primeira zona de Brillouin. . 35
- 3.3 Relação de dispersão para o grafeno, cone de Dirac. 38
- 3.4 Densidade de estados do grafeno. 40
- 3.5 Formas cristalinas para o BN. 41

Capítulo 4

- 4.1 Espectros de XPS para uma amostra de BCN. 43
- 4.2 Espectros de XPS para um material de carbono contendo nitrogênio e boro. 44
- 4.3 Espectros de absorção e emissão de raio X para uma amostra de gr:BN com algumas concentrações diferentes. 45
- 4.4 Supercélulas de grafeno co-dopado com pequenas concentrações de B e N. . . 46

4.5	Ilustração das transições eletrônicas ocorridas no processo de XAS para o Grafeno.	47
4.6	Espectro teórico de XAS do grafeno puro.	47
4.7	Espectro teórico para a borda K dos átomos de C do grafeno tendo como primeiro vizinho os átomos de B e N.	48
4.8	Densidade de estado projetada sobre os átomos de C para o sistema gr:BN. .	49
4.9	Espectro da borda K de átomos C do grafeno quando co-dopado com átomos de B e N, formando um ilha no plano do grafeno.	50
4.10	Espectro teórico da borda K dos átomos de C nos sistemas gr:BN com 4, 17% e 10, 42% de átomos de B e N.	51
4.11	Supercélulas de grafeno com defeitos, utilizadas no cálculo de energia de formação.	54
4.12	DOS projetada no átomo de C e nos respectivos dopantes do grafeno.	56
4.13	Quantidade relativa de moléculas produzidas durante a reação do borano de amônia.	58
4.14	Potencial químico dependendo da temperatura e pressão para os átomos de B, N e C, também para o dímero de BN.	60
4.15	Estruturas utilizadas nos cálculos da energia de formação das interfaces grafeno/h-BN.	62
4.16	Energia de formação como função do potencial químico de N, de heterojunções grafeno/h-BN e pequenas ilhas de h-BN incorporadas no grafeno.	63
4.17	Energia de formação de heterojunções grafeno/h-BN e pequenas ilhas de h-BN incorporadas no grafeno, como função do potencial químico de N, fornecido por precursores moleculares e no estado sólido.	64
4.18	Estruturas de $B_5C_{86}N_5$ com diferentes morfologias.	67
4.19	Comparação entre a estrutura eletrônica do grafeno puro e do sistema $B_5C_{86}N_5$	68
4.20	Estruturas da supercélula de $B_8C_{368}N_8$ (4, 17% de BN) em duas configurações diferentes.	68
4.21	Estruturas da supercélula de $B_{20}C_{344}N_{20}$ (10, 42% de BN) em duas configurações diferentes.	69
4.22	Densidade de estados visualizada localmente nos átomos que contribuem para a banda de valência e banda de condução do sistema $B_{20}C_{344}N_{20}$	69
4.23	Valores dos <i>gaps</i> de energia obtidos para as 38 configurações diferentes de gr:BN estudadas.	70
4.24	Relação entre a tensão e a deformação na rede para uma configurações de $B_5C_{86}N_5$	74

4.25	Variação no valor do <i>gap</i> de energia de uma configuração de $B_5C_{86}N_5$, Figura 4.18(f) quando sujeita a tensões uniaxial.	75
4.26	Variação do valor do <i>gap</i> de energia de uma configuração de $B_5C_{86}N_5$, Figura 4.18(b) quando sujeito a tensões uniaxial.	75
4.27	Relação de dispersão uma configuração de $B_5C_{86}N_5$ quando sujeita a tensão uniaxial.	76

Capítulo 5

5.1	Representação esquemática das moléculas de OPA, TPA e OcPA.	80
5.2	representação de bicamadas e dímeros dos ácidos fosfônicos sobre substrato polar e apolar.	80
5.3	Representação do processo de esfoliação do grafite e síntese da amostra de grafeno decorado com ácidos fosfônicos.	82
5.4	Imagem de AFM da amostra do cristal formado por dímeros de OPA sobre o grafeno e FFT da imagem.	83
5.5	Célula unitária do modelo utilizado para o sistema de ácidos fosfônicos depositados sobre o grafeno.	84
5.6	Configurações estudadas para extremidades fosfônicas e cadeia alquílica dos ácidos fosfônicos.	85
5.7	Configuração mais estável para o dímero de OPA depositado sobre o grafeno.	85
5.8	Correspondência entre a imagem de AFM e modelo teórico dos ácidos fosfônicos sobre o grafeno.	86
5.9	Configuração mais estável para o dímero de OPA depositado sobre o grafeno, obtida para o funcional VDW.	87
5.10	Energia de ligação em função da distância entre as extremidades fosfônicas no dímero de OPA.	89
5.11	Configuração mais estável de uma única molécula de OPA depositada sobre do grafeno.	91
5.12	Representação das supercélulas de grafeno no espaço real e recíproco.	93
5.13	Estrutura de bandas para a supercélula de grafeno antes e depois da adsorção dos dímeros de TPA.	93
5.14	Ampliação da estrutura de bandas da supercélula do grafeno na região do nível de Fermi.	94
5.15	Níveis de energia da molécula de TPA.	95
5.16	Isosuperfície da densidade de estados do HOMO e LUMO da molécula de TPA.	95

5.17	DOS e DOS projetada dos átomos da molécula de TPA próximo ao nível de Fermi.	96
5.18	Configuração mais estável do dímero de OPA sobre o BN obtida com o funcional LDA.	97
5.19	Imagem de AFM da amostra de OPA depositada sobre o h-BN.	98
5.20	Imagem de AFM da amostra de OPA depositada sobre o h-BN após o processo de aquecimento e resfriamento do cristal.	99
5.21	Imagem de AFM de um floco de h-BN e imagem de SHG da mesma amostra, juntamente com o gráfico polar da intensidade SHG.	100
5.22	Configuração mais estável para o dímero de OPA depositado sobre o BN para obtida pelo funcional VDW.	101
5.23	Configuração mais estável de uma única molécula de OPA depositada sobre do BN.	103
5.24	Uma única molécula de OPA depositada sobre do BN; A^+	103
5.25	Configuração Z^- para molécula de OPA depositada sobre do BN, evidenciando a corrugação no substrato.	103
5.26	Estrutura de bandas do sistema de OPA sobre o BN, o cristal de OPA e do h-BN.	104
5.27	Estrutura de bandas da supercélula de BN com um dímero de OPA adsorvido e a DOS projetada dos átomos da molécula, B e N.	105
5.28	Ampliação da estrutura de bandas nas regiões da BC e BV dos sistemas: dímero de OPA sobre o BN e BN puro. A DOS do primeiro sistema também é mostrada.	106
5.29	Configuração mais estável para o dímero de OPA depositado sobre o substrato de MoS_2	108
5.30	Imagem de AFM para a amostra de MoS_2 decorado com SAM de OPA, também é mostrado a transformada de Fourier da figura.	109
5.31	Configuração mais estável para uma única molécula de OPA adsorvida sobre o MoS_2	110
5.32	Molécula isolada de OPA depositada o MoS_2	113

Capítulo A

A.1	Esquema de funcionamento do resfriamento simulado.	120
-----	--	-----

Capítulo B

B.1 Energia total em função do número de elétrons.	124
--	-----

Tabelas

Capítulo 4

4.1 Energia de formação dos sistemas e comprimento de ligação dos dopantes B e N na rede cristalina do grafeno.	55
---	----

Capítulo 5

5.1 Energia de formação para os sistemas de dímeros de OPA sobre o substrato de grafeno, em diferentes configurações.	87
5.2 Comprimento das ligações de hidrogênio e distância entre o dímero de OPA e o substrato de grafeno.	88
5.3 Energia de formação para uma única molécula de OPA adsorvida sobre o grafeno.	90
5.4 Energia de formação dos sistemas e carga induzida no grafeno pelos dímeros de OPA.	92
5.5 Densidade de carga induzida no grafeno pelos dímeros de TPA, na presença de um campo elétrico.	96
5.6 Energia de formação para os sistemas de dímeros de OPA depositados sobre o BN.	98
5.7 Comprimento da ligação de $O \cdots H$ entre os dímeros de OPA e distância entre esses dímeros e o substrato de BN.	102
5.8 Energia de formação para uma única molécula de OPA adsorvida sobre o BN.	102
5.9 Carga induzida no BN pela molécula de OPA.	107

5.10	Energia de formação para os sistemas de dímeros de OPA depositados sobre o substrato de MoS ₂	112
5.11	Comprimento de ligação formado entre os dímeros de OPA depositados sobre o MoS ₂ e distância entre o OPA e o substrato.	112
5.12	Energia de formação para uma única molécula de OPA adsorvida sobre o MoS ₂ .	112
5.13	Densidade de carga induzida no substrato de MoS ₂ pelos dímeros de OPA. .	114

Introdução

Atualmente, os dispositivos eletrônicos têm como constituintes básicos filmes ou cristais de silício. Este semicondutor domina essa área porque a tecnologia de produção de dispositivos em larga escala é bem estruturada, e, também importante, sabe-se bem como manipular suas propriedades eletrônicas por meio da dopagem química. Esta última o funcionaliza, de forma que o silício dopado adquire propriedades essenciais na fabricação de diodos, transistores, células solares, detectores de gás, etc. Entretanto, a contínua demanda por eficiência e miniaturização fez com que dispositivos a base de silício possam estar chegando ao limite de sua escala. Por isso, há uma grande procura por novos materiais que possam eventualmente substituir o silício na fabricação de dispositivos eletrônicos.

Dentre os materiais candidatos a substituírem o silício tem-se com grande destaque o grafeno. O potencial do grafeno para a eletrônica é justificado pela alta mobilidade dos portadores de carga ($\sim 100000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, para o grafeno puro) [1], o que excede os valores obtidos em semicondutores convencionais, por exemplo o silício. Esta mobilidade permanece alta mesmo em temperatura ambiente [2]. Obter-se um transistor de alta mobilidade e que funcione em temperatura ambiente é um dos maiores objetivos da engenharia eletrônica e o grafeno pode tornar isso viável [2]. A alta velocidade de seus portadores de carga e a baixa resistência dos contatos, necessários à fabricação de dispositivos, podem reduzir o tempo de chaveamento de transistores à base de grafeno.

Entretanto, para a utilização do grafeno em dispositivos eletrônicos, é necessário que ele apresente uma modulação em suas propriedades de transporte. Qualquer material usado em dispositivos eletrônicos deve possuir uma excelente capacidade de chaveamento, tal como uma razão “*on-off*”, $(I_{on}/I_{off})^1$ entre 10^4 e 10^7 [3]. Para alcançar essa razão um transistor de efeito de campo; do inglês: *field-effect transistor* FET, requer um semicondutor com um *gap*

¹Razão “*on-off*” é a razão entre a corrente que atravessa o transistor quando este está ligado (na posição *on*) e desligado (na posição *off*).

de no mínimo 0,4 eV [3]. A ausência de um *gap* no grafeno não o permite atingir o estado “*off*”, entretanto é possível modificar sua estrutura eletrônica por diversas formas. Essas modificações em suas propriedades eletrônicas podem ser alcançadas através de bicamadas, nanofitas, pontos quânticos, ou derivações químicas do grafeno. Todas elas tem mostrado dificuldades em atingir uma alta razão entre os estados “*on-off*” sem degradar a qualidade eletrônica do grafeno [4].

Um método bastante desenvolvido para alterar as propriedades eletrônicas de um semicondutor é a adição de impurezas substitucionais. Para isso, uma pequena concentração de átomos diferentes é adicionada ao semicondutor de forma que ele fique com excesso de elétrons ou buracos, o que pode alterar seu *gap* de energia. O nitreto de boro hexagonal (h-BN) é um material interessante a ser considerado como dopante do grafeno; os dois átomos constituintes desse material possuem tamanho e número de elétrons similares ao carbono, e ainda, o parâmetro da rede hexagonal formada por esses átomos B e N é $\sim 2\%$ maior do que o parâmetro de rede do grafeno [5]. E enquanto o grafeno é um semimetal, o h-BN é um isolante de *gap* de 5,5 eV [6]. A rede cristalina com um arranjo desses três átomos: boro (B), nitrogênio (N) e carbono (C), constitui um material híbrido que pode ser indexado por BCN.

Estudos experimentais [7–11] têm mostrado que é possível crescer o grafeno através de deposição química na fase vapor, em inglês: *chemical vapor deposition* CVD, incorporando os átomos de B e N como co-dopantes. Como exemplo pode-se citar o trabalho de Chang [11] e colaboradores, no qual eles cresceram filmes de grafeno co-dopado com BN (BNG) usando CVD. Através de técnicas de caracterização eles mostraram que suas amostras BNG possuíam diferentes concentrações de BN, incluindo um regime de baixa concentração. Por medidas de absorção e emissão de raio-X eles verificaram a abertura de um *gap*, estimado de 600 meV, em um filme de BNG contendo 6% de BN. O estudo teórico das propriedades estruturais e eletrônicas desses sistemas; grafeno co-dopado com baixa concentração de BN, foi um dos trabalhos realizados nesta tese.

É importante ressaltar que o termo dopagem é geralmente usado para se referir à adição de uma certa quantidade de impurezas a um material, do qual pretende-se alterar as propriedades. Pode-se referir à esse tipo de dopagem como dopagem eletrônica; onde há transferência de elétrons entre o material e a impureza. Isto, conseqüentemente, altera o nível de Fermi do material dopado, quando comparado com o material intrínseco. Uma outra maneira de se alcançar a dopagem em um material é por adsorção de algum outro material sobre sua superfície, sem que necessariamente resulte em formação de ligação química. Neste último caso o material de interesse pode ser dopado, por exemplo, por uma carga induzida por polarização. Essa carga induzida é o resultado da interação Coulombiana entre o substrato e o material dopante, que pode modificar a nuvem eletrônica na região da interação,

de modo que a carga no material de interesse tem a mesma magnitude e sinal oposto à carga induzida no material dopante.

Estudos [12–15] mostram que é possível dopar o grafeno como tipo p simplesmente por adsorver moléculas orgânicas em sua superfície. Eles mostraram que, além dessa adsorção não causar deformações na estrutura cristalina do grafeno, ela ainda parece não alterar sua excelente mobilidade. Dentre as moléculas já estudadas podem-se citar F_4 -TCNQ [12] (tetrafluoro-tetracyanoquinodimethano), $C_8H_4F_{13}SiCl_3$ (fluoroalkyltrichlorosilane-FTS) [13], o gás NO_2 [14] e os ácidos fosfônicos² [15–17]. A adsorção desse último sobre o grafeno faz parte do objeto de estudo deste trabalho de tese. Uma vez que foi observado que os ácidos fosfônicos tem uma direção cristalográfica privilegiada sobre o grafeno, também foi investigada a estabilidade energética de dímeros de ácido fosfônico sobre dois outros substratos, de rede cristalina hexagonal: nitreto de boro e dissulfeto de molibdênio.

A abordagem teórica de sistemas como os estudados nesta tese necessita de uma metodologia que possa descrever o sistema e suas propriedades de forma tão realista quanto possível. O primeiro passo é escrever um hamiltoniano para os sistemas e então diagonalizá-lo. Este procedimento pode ter um grande custo computacional. Por isso, o cálculo e diagonalização do hamiltoniano original é muitas vezes substituído por outras metodologias para que o custo computacional seja o mínimo, sem perder-se a qualidade dos resultados desejados. Neste sentido, métodos computacionais que implementam a teoria do funcional da densidade (DFT) são bem sucedidos. O segundo capítulo desta tese apresenta a metodologia envolvida na formulação da DFT, bem como a teoria do pseudopotencial e conjuntos de bases necessários para implementação de códigos baseados na DFT.

O terceiro capítulo introduz os constituintes do sistema híbrido estudado; grafeno e h-BN. O quarto capítulo contém os resultados do estudo, usando a DFT, para a termodinâmica da dopagem do grafeno com os átomos substitucionais de B e N. Foram investigados os espectros de absorção de raio-X de pequenas concentrações de h-BN formando ilhas no plano do grafeno. Foi calculada a energia de formação de um único dopante B(N) introduzido na rede do grafeno, e também, a energia de formação de sistemas de BCN com diferentes tipos de ligações (por exemplo, C-B ou C-N) na região da interface entre os materiais. Utilizando o método Monte Carlo baseado no resfriamento simulado [18], foram geradas células com pequenas concentrações dos átomos de B e N, 2,08 à 10,24 %, formando dímeros diluídos em diferentes configurações no grafeno. Cálculos DFT de estrutura eletrônica desses sistemas foram realizados para investigar o comportamento do *gap* de energia do grafeno dopado. Foi proposto um modelo *tight-binding* que reproduz a dependência do *gap* com a concentração e

²Parte dos resultados do trabalho para os ácidos fosfônicos depositadas sobre o grafeno fazem parte da minha dissertação de mestrado e resultou em um artigo teórico-experimental: Two - Dimensional Molecular Crystals of Phosphonic Acids on Graphene, o qual se encontra na referência 15.

a morfologia dos sistemas. Por fim, foi estudada a dependência do *gap* do grafeno co-dopado com a deformação da rede cristalina do sistema.

O quinto capítulo consiste nos resultados das propriedades estruturais e energéticas obtidas para os sistemas de ácidos fosfônicos adsorvidos em materiais bidimensionais. Foi feita uma breve descrição do procedimento experimental realizado para síntese desses sistemas, bem como dos resultados obtidos. Por meio da energia de formação foi estudada a estabilidade de algumas configurações de dímeros de OPA depositados sobre as duas orientações distintas (*zigzag* e *armchair*) dos substratos: grafeno, h-BN e MoS₂. Diferentes métodos de análise de carga foram usados no estudo da carga induzida nos substratos estudados devido à adsorção de OPA.

O último capítulo destina-se às considerações finais e perspectivas sobre todos os sistemas estudados.

Metodologia

2.1 O hamiltoniano de sistemas de muitos corpos

Desde a formulação da mecânica quântica, um de seus propósitos em física dos materiais é explicar as propriedades elétricas, térmicas, óticas e magnéticas dos sólidos, conhecendo somente seus constituintes primários, os átomos. O que se espera de uma teoria nessa área é que ela seja capaz de descrever as propriedades eletrônicas, as interações elétron-fônon, propriedades de superfícies, de transporte, defeitos, entre outras, e que tenha a capacidade de ser preditiva.

A mecânica quântica fornece a formulação matemática necessária para se obter as propriedades de sistemas de núcleos e elétrons interagentes (átomos em uma rede). Esta formulação matemática baseia-se na resolução da equação de Schroedinger de muitos corpos (usualmente a independente do tempo) [19]:

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{R}_I; \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_I; \vec{r}_i), \quad (2.1)$$

na qual \vec{R}_I são as posições dos núcleos e \vec{r}_i as dos elétrons; $\Psi(\vec{R}_I; \vec{r}_i)$ é a função de onda de muitos corpos que descreve o estado do sistema; E é a energia total e \mathcal{H} o hamiltoniano não relativístico do sistema contendo os operadores energia cinética dos núcleos e elétrons,

$$\hat{T}_n = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\vec{R}_I}^2, \quad \hat{T}_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2, \quad (2.2)$$

e o operador energia potencial devido à interações entre os núcleos e os elétrons. Na equação acima, M_I é a massa do núcleo I e m_e a massa do elétron. Dois elétrons em \vec{r}_i e \vec{r}_j sentem

uma força repulsiva entre si, que produz um termo para energia potencial:

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.3)$$

com e sendo a carga do elétron e o fator $1/2$ para retirar a contagem dupla. Um elétron em \vec{r} é atraído por cada núcleo, carregado positivamente, em \vec{R}_I produzindo outro termo para energia potencial:

$$-\frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}|}, \quad (2.4)$$

em que $Z_I e$ é a carga deste núcleo. O potencial externo total experimentado pelos elétrons devido à presença dos núcleos é:

$$\hat{V}_{en} = - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}. \quad (2.5)$$

Dois núcleos nas posições \vec{R}_I e \vec{R}_J também são repelidos entre si gerando mais um termo para a energia potencial:

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I,J(I \neq J)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (2.6)$$

Assim, o hamiltoniano exato, não relativístico, do sistema é escrito como:

$$\mathcal{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}. \quad (2.7)$$

Se for considerado que os núcleos se movem vagarosamente no espaço, enquanto os elétrons se movem rapidamente, Ψ pode ser escrita com uma dependência explícita somente sobre as coordenadas dos elétrons. Isto resulta na aproximação adiabática, na qual as coordenadas dos núcleos se tornam parâmetros fixos do hamiltoniano. Sua validade se baseia na grande diferença entre as massas dos núcleos e dos elétrons (de três a cinco ordens de magnitude). Então, a energia cinética dos núcleos pode ser omitida e o termo para energia potencial da interação núcleo-núcleo, Equação 2.6, torna-se uma constante. Negligenciando-se este termo, tem-se o hamiltoniano eletrônico do sistema dado por:

$$\mathcal{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.8)$$

A partir de agora, o hamiltoniano eletrônico será representado apenas por \mathcal{H} , o termo opera-

dor energia potencial entre elétrons e núcleos (potencial externo) será substituído por $\hat{V}_{externo}$, e os demais índices da Equação 2.8 serão omitidos. É importante lembrar que a energia total fica determinada por:

$$E_{total} = E_e + \frac{1}{2} \sum_{I,J(I \neq J)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (2.9)$$

Mesmo com essas simplificações, resolver a equação de Schroedinger, Equação 2.1, para $\Psi(\vec{r}_i)$ é algo extremamente difícil, devido ao grande número de coordenadas eletrônicas. Se dois elétrons de mesmo *spin* trocam de posição, Ψ deve mudar de sinal; o fenômeno relacionado a esse efeito é conhecido como a propriedade de troca. Além disso, cada elétron é afetado pelo movimento de todos os outros elétrons no sistema; este comportamento é denominado como o a propriedade de correlação. É possível construir uma aproximação simples na qual um sistema de partículas não interagentes reproduzem o comportamento dos elétrons. Esta é uma descrição apropriada quando os efeitos de troca e correlação não são cruciais para descrever o fenômeno de interesse. Ao desenvolver aproximações de partículas independentes, os efeitos de troca e correlação não estão sendo desprezados, eles apenas serão levados em conta de uma maneira média; isto é conhecido como aproximação de campo médio para interações elétron-elétron.

2.2 Aproximações de Hartree e Hartree-Fock

A aproximação mais simples que pode ser feita é assumir uma forma específica para a função de onda de muitos corpos, a qual seria apropriada se os elétrons fossem partículas distinguíveis não interagentes, ou seja:

$$\Psi^H(\vec{r}_i, \alpha_i) = \chi_1(\vec{r}_1, \alpha_1) \chi_2(\vec{r}_2, \alpha_2) \dots \chi_N(\vec{r}_N, \alpha_N), \quad (2.10)$$

com o índice i varrendo todos os elétrons. As funções de onda $\chi_i(\vec{r}_i, \alpha_i)$ são estados nos quais os elétrons individuais estariam se eles realmente fossem independentes. Estes são estados de partícula única, normalizados. Esta é a aproximação de Hartree (por isso o sobrescrito H). Com esta aproximação, a energia total do sistema torna-se:

$$E^H = \langle \Psi^H | \mathcal{H} | \Psi^H \rangle. \quad (2.11)$$

Como o hamiltoniano é independente do *spin* ele atua somente na função espacial e o *spin* pode ser considerado implicitamente nesta função espacial que carregará o índice α . Substituindo a expressão do hamiltoniano, Equação 2.8, em 2.11, observa-se que cada elétron experimenta um potencial externo, devido aos núcleos, e também um potencial médio de-

vido aos demais elétrons, $V_j^H(\vec{r})$. Fazendo um cálculo variacional na Equação 2.11 o potencial médio fica dado por:

$$V_j^H(\vec{r}) = e^2 \sum_{j \neq i} \langle \phi_i^\alpha | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} | \phi_i^\alpha \rangle. \quad (2.12)$$

Este é o potencial de Hartree, ele inclui somente a repulsão coulombiana entre os elétrons. O potencial é diferente para cada partícula e é uma aproximação de campo médio para a interação elétron-elétron.

O próximo passo é tentar incorporar a natureza fermiônica dos elétrons na função de onda de muitos corpos $\Psi(\vec{r}_i)$. Para isso é escolhida uma função de onda que é, convenientemente, uma versão antissimétrica da função de onda de Hartree, isto é, ela muda de sinal quando as coordenadas de dois elétrons são trocadas. Esta é a aproximação de Hartree-Fock. Este método de Hartree-Fock é, na verdade, uma maneira simples de incluir explicitamente o grau de liberdade de *spin* na função de onda, por considerar elétrons com *spin up* e *spin down* em posições \vec{r} . Aplicando-se o operador de anti-simetrização às funções do tipo Hartree, Equação 2.10, para formar uma função antissimétrica, obtém-se um determinante conhecido como determinante de Slater:

$$\Psi^{HF}(\vec{r}_i, \alpha_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1, \alpha_1) & \phi_1(\vec{r}_2, \alpha_2) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_N, \alpha_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1, \alpha_1) & \phi_2(\vec{r}_2, \alpha_2) & \cdots & \phi_2(\vec{r}_N, \alpha_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1, \alpha_1) & \phi_N(\vec{r}_2, \alpha_2) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_N, \alpha_N) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

em que N é o número total de elétrons. Esta Equação 2.13, tem a propriedade desejada, já que trocar a posição de dois elétrons é o equivalente a trocar as colunas correspondentes no determinante, que por sua vez muda de sinal. Nesta aproximação é levada em conta a repulsão coulombiana média entre os elétrons, enquanto o efeito de troca, responsável por manter afastado espacialmente elétrons de mesmo *spin*, é incluído de maneira exata. Com isso, a energia total, em unidades atômicas, é dada por:

$$\begin{aligned} E^{HF} &= \langle \Psi^{HF} | \mathcal{H} | \Psi^{HF} \rangle \\ &= \sum_{i,\alpha} \int \phi_i^{\alpha*}(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{en}(\vec{r}) \right] \phi_i^\alpha(\vec{r}) d(\vec{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j,\alpha_i,\alpha_j} \iint \phi_i^{\alpha_i*}(\vec{r}) \phi_j^{\alpha_j*}(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_i^{\alpha_i}(\vec{r}) \phi_j^{\alpha_j}(\vec{r}') d(\vec{r}) d(\vec{r}') \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,j,\alpha_i,\alpha_j} \iint \phi_i^{\alpha_i*}(\vec{r}) \phi_j^{\alpha_j*}(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j^{\alpha_j}(\vec{r}) \phi_i^{\alpha_i}(\vec{r}') d(\vec{r}) d(\vec{r}'). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Observe que no primeiro termo da Equação 2.14 aparece a função espacial, ϕ_i , de um único elétron, pois, cada termo dos operadores T_e e V_{en} depende apenas da coordenada \vec{r} de um

único elétron. As outras funções do determinante de Slater obedecem à relação de ortonormalidade, exigida na construção do determinante, ou seja, resultam em 0 ou 1. No segundo e terceiro termo desta equação aparecem duas funções espaciais, isto porque cada termo do operador V_{ee} depende de duas variáveis \vec{r}_i e \vec{r}_j . Da mesma forma que no primeiro termo, as outras funções do determinante obedecem a relação de ortonormalidade. O segundo termo da Equação 2.14 é a integral de Hartree e o último termo é a integral de troca que, neste método, é conhecida como termo de Fock [20].

Até agora foi visto que com certo grau de aproximação pode-se resolver a equação de Schroedinger para Ψ , transformando-se um problema de N elétrons em N problemas de um elétron. A função de onda total tem uma dependência de $4N$ variáveis ($3N$ coordenadas espaciais mais N coordenadas de *spin*) e, uma vez que Ψ é conhecida tem-se acesso a qualquer informação do sistema. Entretanto, a medida que N aumenta, resolver a equação de Schroedinger para Ψ torna-se inviável computacionalmente. Além disso os formalismos apresentados (HF) só leva em conta a correlação de *spins* antiparalelos. É interessante a busca de métodos que sejam de baixo custo computacional (tempo de CPU e memória) e que ainda tratem o problema incluindo a correlação eletrônica. Na próxima seção é descrita uma teoria que tende sanar essas dificuldades.

2.3 A Teoria do Funcional da Densidade

Existe uma maneira de se resolver o sistema de N elétrons em que a variável fundamental é a densidade eletrônica total, em vez da função de onda. Isto conduz a uma enorme simplificação do problema, visto que a densidade eletrônica depende apenas de três variáveis (desconsiderando o *spin*). A solução exata para esse problema foi dada por Hohenberg e Kohn [21] em 1964 e é conhecida como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Por esse trabalho, Walter Kohn foi agraciado com o prêmio Nobel de Química em 1998 [22]. Esta teoria tem sido uma das mais eficientes para o estudo das propriedades de materiais, pois leva em conta os efeitos de troca e correlação do gás de elétrons. O interessante é que todas as propriedades físicas do estado fundamental do sistema podem ser, em princípio, determinadas com apenas o conhecimento da densidade do estado fundamental. Isto está de acordo com os teoremas de Hohenberg-Kohn [23] que serão enunciados abaixo.

2.3.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn afirma que o potencial externo sentido pelos elétrons é associado a uma única densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\vec{r})$. A prova deste teorema é a seguinte.

Se o hamiltoniano do sistema é dado por:

$$\mathcal{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{externo}, \quad (2.15)$$

este hamiltoniano é determinado apenas pelo potencial externo, $\hat{V}_{externo}$, uma vez que os operadores energia cinética e potencial, \hat{T} e \hat{V} , são operadores universais. Isto significa que os elétrons irão ter a mesma energia cinética e potencial em qualquer sistema que eles se encontrem: a diferença na energia total está relacionada somente com o potencial externo característico de cada sistema.

Se forem considerados dois potenciais, $\hat{V}_{externo}$ e $\hat{V}'_{externo}$, que diferem por mais do que uma constante e que, por hipótese, geram a mesma densidade do estado fundamental, $n_0(\vec{r})$, pode-se obter da equação de Schroedinger:

$$\begin{aligned} (\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{externo})\Psi_0 &= E_0\Psi_0 \\ (\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}'_{externo})\Psi'_0 &= E'_0\Psi'_0. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Como os potenciais resultam na mesma densidade, então $\Psi_0 = \Psi'_0$. Subtraindo as duas equações de (2.16) encontra-se:

$$\hat{V}_{externo} - \hat{V}'_{externo} = E_0 - E'_0. \quad (2.17)$$

Mas E_0 e E'_0 são números reais, então o lado direito da Equação 2.17 é apenas uma constante. Isto contradiz a hipótese inicial, ou seja, dois potenciais diferentes não podem resultar em um mesmo estado fundamental.

Se $\hat{V}_{externo} \neq \hat{V}'_{externo}$, conseqüentemente $\Psi_0 \neq \Psi'_0$ e deve ser provado também que $n_0(\vec{r}) \neq n'_0(\vec{r})$. Provando por contradição, supondo que $n_0(\vec{r}) = n'_0(\vec{r})$ e considerando estados não degenerados de acordo com o princípio variacional de Rayleigh-Ritz [23] tem-se:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi'_0 | \mathcal{H} | \Psi'_0 \rangle. \quad (2.18)$$

Isto significa que o valor esperado da energia será o menor (estado fundamental) quando a auto função for tal que diagonaliza o hamiltoniano. Se no último termo do lado direito da

Equação 2.18 for somado e subtraído $\hat{V}'_{externo}$ de forma:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi'_0 | \mathcal{H} | \Psi'_0 \rangle &= \langle \Psi'_0 | \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{externo} | \Psi'_0 \rangle \\
&= \langle \Psi'_0 | \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{externo} + \hat{V}'_{externo} - \hat{V}'_{externo} | \Psi'_0 \rangle \\
&= \langle \Psi'_0 | \mathcal{H}' + \hat{V}_{externo} - \hat{V}'_{externo} | \Psi'_0 \rangle \\
&= E'_0 + \langle \Psi'_0 | \hat{V}_{externo} - \hat{V}'_{externo} | \Psi'_0 \rangle.
\end{aligned} \tag{2.19}$$

Neste ponto é necessário definir a densidade eletrônica e o operador potencial externo:

$$n(\vec{r}) = \int \cdots \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots) \sum_i^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N \tag{2.20}$$

e

$$\hat{V}_{externo} = \sum_i^N v(\vec{r}_i). \tag{2.21}$$

Então,

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \hat{V}_{externo} | \Psi \rangle &= \int \cdots \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots) \sum_i^N v(\vec{r}_i) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N \\
&= \int \cdots \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots) \sum_i^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) v(\vec{r}) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N \\
&= \int n(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}.
\end{aligned} \tag{2.22}$$

Voltando à Equação 2.19 tem-se:

$$E'_0 + \langle \Psi'_0 | \hat{V}_{externo} - \hat{V}'_{externo} | \Psi'_0 \rangle = E'_0 + \int n'_0(\vec{r}) [v_{externo}(\vec{r}) - v'_{externo}(\vec{r})] d\vec{r}. \tag{2.23}$$

Com este resultado, a Equação 2.18 pode ser escrita como:

$$E_0 < E'_0 + \int n'_0(\vec{r}) [v_{externo}(\vec{r}) - v'_{externo}(\vec{r})] d\vec{r}. \tag{2.24}$$

Utilizando novamente o princípio variacional agora para:

$$E'_0 = \langle \Psi'_0 | \mathcal{H}' | \Psi'_0 \rangle < \langle \Psi_0 | \mathcal{H}' | \Psi_0 \rangle. \tag{2.25}$$

E pelo mesmo raciocínio pode-se fazer:

$$\begin{aligned}
& \langle \Psi_0 | \mathcal{H}' | \Psi_0 \rangle \\
&= \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}'_{\text{externo}} + \hat{V}_{\text{externo}} - \hat{V}_{\text{externo}} | \Psi_0 \rangle \\
&= \langle \Psi_0 | \mathcal{H} + \hat{V}'_{\text{externo}} - \hat{V}_{\text{externo}} | \Psi_0 \rangle \\
&= E_0 + \langle \Psi_0 | \hat{V}'_{\text{externo}} - \hat{V}_{\text{externo}} | \Psi_0 \rangle \\
&= E_0 + \int n_0(\vec{r}) [v'_{\text{externo}}(\vec{r}) - v_{\text{externo}}(\vec{r})] d\vec{r}. \tag{2.26}
\end{aligned}$$

Então, de acordo com as Equações 2.25 e 2.26:

$$E'_0 < E_0 + \int n_0(\vec{r}) [v'_{\text{externo}}(\vec{r}) - v_{\text{externo}}(\vec{r})] d\vec{r}. \tag{2.27}$$

Se $n_0(\vec{r}) = n'_0(\vec{r})$, como foi suposto inicialmente, somando as Equações 2.24 e 2.27, encontra-se:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \tag{2.28}$$

o que é absurdo. Pode-se concluir que dois estados fundamentais diferentes, não degenerados, conduzem a diferentes densidades do estado fundamental, vindas de diferentes potenciais externos. Logo, o primeiro teorema diz que a densidade $n_0(\vec{r})$ do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda deste estado.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn afirma que a energia do estado fundamental pode ser escrita como um funcional da densidade e ela é mínima para a densidade $n_0(\vec{r})$ exata.

A partir de \mathcal{H} obtém-se todos os autovalores, as auto funções e por sua vez todos os valores esperados de qualquer operador \hat{O} . Como foi mostrado no primeiro teorema, a densidade pode exercer o mesmo papel que a auto função, então qualquer observável de um sistema é um funcional único da densidade do estado fundamental. Isto certamente é válido para a energia do estado fundamental. Este funcional pode ser definido como:

$$E[n] \equiv \langle \Psi_0[n] | \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{\text{externo}} | \Psi_0[n] \rangle. \tag{2.29}$$

Para o caso em que a densidade $n(\vec{r})$ é igual a densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$ para o correspondente potencial externo, o funcional tem o valor de E_0 . Desde que a energia do estado fundamental, E_0 , é unicamente determinado por $n_0(\vec{r})$, o princípio de Rayleigh Ritz

estabelece que:

$$E_0 < E[n], \text{ para } n \neq n_0. \quad (2.30)$$

A energia do estado fundamental pode ser encontrada exatamente por variar a densidade para minimizar a energia, desde que a forma do funcional seja conhecida, ou se uma boa aproximação for conhecida para o funcional. O funcional energia pode ser escrito como:

$$E[n] = F_{HK}[n] + \int v_{\text{externo}}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.31)$$

em que $F_{HK}[n] = \langle \Psi_0[n] | \hat{T} + \hat{V} | \Psi_0[n] \rangle$ é um funcional universal. Desta forma, ele precisa ser especificado uma única vez e pode ser aplicado para qualquer sistema de elétrons.

Enquanto os teoremas de Hohenberg-Kohn estabelecem rigorosamente que a densidade pode ser usada como variável para encontrar a energia do estado fundamental de um sistema de N elétrons, eles não fornecem um esquema computacional útil. Isto é dado pelo formalismo de Kohn-Sham [23] discutido na próxima subseção.

2.3.2 O formalismo de Kohn-Sham

A ideia do formalismo de Kohn-Sham é usar um sistema não interagente como referência e procurar um potencial efetivo, V_s , tal que o sistema não interagente tenha a mesma densidade do estado fundamental que o sistema real, interagente (obs.: o subscrito s vem de *single particle*, partícula única). Uma vez encontrada esta densidade, ela pode ser usada no funcional da Equação 2.29.

Para um sistema de N elétrons não interagentes em um potencial externo tem-se o hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_s = \hat{T}_s + \hat{V}_s. \quad (2.32)$$

De acordo com o teorema de Hohenberg-Kohn há um único funcional para a energia:

$$E[n]_s = T_s[n] + \int v_s(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.33)$$

Observe que $T_s[n]$ é o funcional energia cinética de um sistema de N elétrons não interagentes, e é diferente do funcional $T[n]$ o qual faz parte do funcional $F_{HK}[n]$ na Equação 2.31, para o caso de partículas interagentes.

A densidade do estado fundamental do sistema de partículas independentes é:

$$n_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.34)$$

em que $\phi_i(\vec{r})$ são os estados, ou orbitais, de uma única partícula que satisfazem uma equação tipo Schroedinger que surge da Equação 2.32:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.35)$$

A densidade encontrada pode ser usada para resolver o problema de partículas interagentes.

Se a Equação 2.31 for reescrita com a soma e subtração dos termos; $T_s[n]$ e V^H , este último é a energia eletrostática de Hartree, Equação 2.12, tem-se:

$$E[n] = \hat{T}_s[n] + \left\{ \hat{T}[n] - \hat{T}_s[n] + \hat{V}[n] - \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \right\} \\ + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int v_{\text{externo}}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.36)$$

Desta forma para encontrar E_0 deve-se extremizar $E[n]$ da Equação 2.36, com o vínculo do número de partículas N fixo, ou seja:

$$\int n(\vec{r})d\vec{r} = \int \sum_i \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r})d\vec{r} = \sum_i 1 = N. \quad (2.37)$$

Tem-se:

$$L[n] = E[n] - \sum_i \varepsilon_i \left(\int \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r})d\vec{r} - 1 \right), \quad (2.38)$$

em que ε_i são os multiplicadores de Lagrange relacionados à restrição feita. Variando n por um parâmetro λ e definindo $\delta \equiv \frac{d}{d\lambda}$, deve-se encontrar:

$$\left. \frac{\delta L[n]}{\delta n} \right|_{\lambda=0} = 0. \quad (2.39)$$

Substituindo a expressão do funcional $L[n]$, com $E[n]$ dado pela Equação 2.36:

$$\frac{\delta L[n]}{\delta n} = \frac{\delta \hat{T}_s[n]}{\delta n} + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{\text{externo}} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n} - \varepsilon_i = 0. \quad (2.40)$$

$E_{XC}[n]$ (o subscrito xc vem do inglês *exchange and correlation*) é a energia de troca e

correlação, que é o termo que está entre colchetes do lado direito da Equação 2.36. O que se ganha ao escrever o funcional da energia como em 2.36 é que todas as informações sobre os elétrons interagentes não conhecidas estão contidas no termo de troca e correlação, $E_{XC}[n]$.

Para partículas não interagentes o funcional energia cinética pode ser escrito como:

$$\hat{T}_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \sum_i^N \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.41)$$

Assim,

$$\frac{\delta \hat{T}_s[n]}{\delta n} = \frac{\delta \hat{T}_s[n]}{\delta \phi_i^*} \frac{\delta \phi_i^*}{\delta n} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) \left(\frac{\delta n}{\delta \phi_i^*} \right)^{-1} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\phi_i} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}). \quad (2.42)$$

Levando este resultado à Equação 2.40 encontra-se:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{externo} + v_{XC}[n] \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.43)$$

Estas são as equações de Kohn-Sham, com $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 \dots$, $v_{XC}[n]$ é a derivada funcional da energia de troca e correlação chamada de potencial de troca e correlação e $\phi_i(\vec{r})$ são os orbitais de Kohn-Sham. Comparando as Equações 2.35 e 2.43 nota-se que o potencial efetivo sentido pelo elétrons no sistema interagente deve ser:

$$\hat{V}_s(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{externo}(\vec{r}) + v_{XC}[n(\vec{r})]. \quad (2.44)$$

O “preço” a se pagar ao usar o esquema de Kohn-Sham é que suas equações devem ser resolvidas autoconsistentemente. O potencial efetivo V_s torna-se dependente da densidade eletrônica. Cálculos práticos começam por assumir uma densidade inicial, isto fornece um V_s o qual pode ser usado para resolver os estados de um único elétron, e desta forma a nova densidade tem um novo V_s . A equação é resolvida novamente, este processo é repetido até que a densidade velha seja próxima da nova, por um critério de convergência. A Figura 2.1 mostra um esquema adotado para resolver este tipo de equação autoconsistente.

É importante lembrar que os autovalores da equação de Kohn-Sham não têm significado físico. No entanto, um resultado interessante obtido por Almbladh e von Barth [24] é que, para o funcional energia exato, para sistemas finitos o último autovalor ocupado é exatamente igual à diferença entre a energia do estado fundamental do sistema e a energia do estado fundamental do sistema ionizado, ou seja, a energia de ionização.

Até agora nenhuma aproximação foi feita, ou seja, a teoria é exata. A questão mais

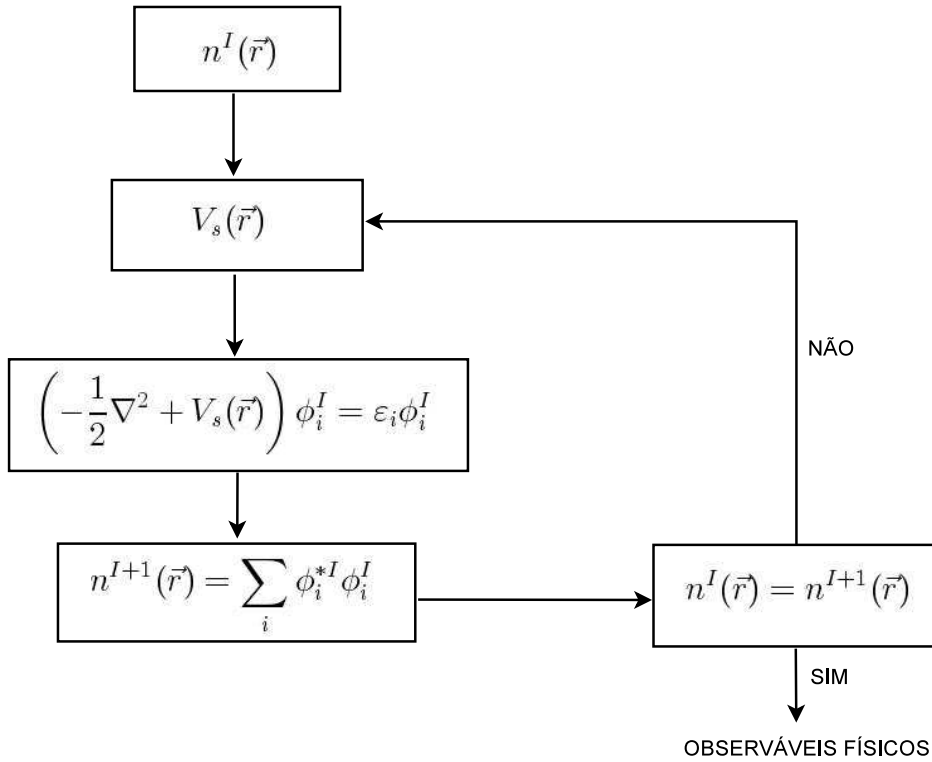


Figura 2.1: Representação esquemática de um ciclo de autoconsistência, usado na resolução da equação de Kohn-Sham.

importante da DFT é obter o funcional $E_{XC}[n]$, ou aproximações para este. Então, toda aproximação deste formalismo está contida no funcional de troca e correlação, que será discutido na próxima seção.

2.3.3 Aproximações para o funcional de troca e correlação

A vantagem prática de escrever o funcional da energia $E[n]$ como na Equação 2.36 é que o funcional desconhecido $E_{XC}[n]$ é tipicamente menor do que os termos conhecidos T_s , V^H e $V_{externo}$, este último pode ser conhecido ou não. Assim é esperado que uma aproximação simples para $E_{XC}[n]$ possa ser útil para obter-se boas aproximações para a energia total do estado fundamental.

O funcional de troca e correlação é frequentemente decomposto como:

$$E_{XC}[n] = E_X[n] + E_C[n], \quad (2.45)$$

em que E_X é a energia de troca devido ao princípio de exclusão de Pauli e E_C é a energia de correlação devido à correlação eletrônica. A energia de troca pode ser escrita explicitamente em termos de orbitais de uma única partícula, como no método de Hartree-Fock, onde ela é dada pelo termo de Fock (último termo da Equação 2.14)

Para a energia de correlação nenhuma expressão geral é conhecida, tanto em termos de orbitais como em termos da densidade. Em geral, as duas energias são escritas em termos da densidade, de forma que o funcional pode ser escrito com apenas um termo o qual engloba as duas energias.

Existem várias aproximações para o funcional XC, a primeira delas foi a LDA [25], Aproximação da Densidade Local, do inglês “*Local Density Approximation*”. A forma verdadeira do funcional XC depende, não somente da densidade local, mas também da densidade n em todos os outros pontos r , porém, esta dependência funcional não é conhecida explicitamente. A aproximação LDA ignora a dependência não local do funcional e assume que $E_{XC}[n]$ depende somente da densidade local $n(\vec{r})$ e pode ser escrito como:

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{XC}^{LDA}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.46)$$

na qual $\epsilon_{XC}^{LDA}(n)$ é a energia de troca e correlação por partícula de um sistema homogêneo de gás de elétrons interagentes com densidade n . A energia $\epsilon_{XC}^{LDA}(n)$ pode ser obtida por uma parametrização dos resultados de simulações de Monte Carlo [26] para um gás de elétrons livres. Para isso, a densidade eletrônica em um ponto é localmente aproximada pela densidade do gás de elétrons livres. Quando o sistema real varia sua densidade lentamente com r a aproximação LDA, utilizada nos cálculos desse sistema, fornece bons resultados. O sucesso desta aproximação é parcialmente explicado pelo cancelamento de erro sistemático [20]: tipicamente a LDA subestima E_C e superestima E_X , resultando em um bom valor de E_{XC} . Esse cancelamento de erros não é acidental, mas sim sistemático. A parametrização mais utilizada para a LDA é a CA, assim denotada, devido a seus autores Ceperley e Alder [27].

Já há muitas décadas a LDA vem sendo aplicada em cálculos de estrutura de bandas e energia total em física do estado sólido. Mas, em sistemas reais tais como átomos, moléculas, *clusters* e sólidos são não-homogêneo, os elétrons são expostos à campos elétricos variáveis espacialmente produzidos pelos núcleos. A aproximação LDA não é capaz de fornecer resultados precisos para este tipo de sistema. É então útil buscar um método para incluir no funcional a informação da variação espacial dos elétrons. Uma maneira de se fazer isto é através do gradiente da densidade e a aproximação relacionada é a Aproximação do Gradiente Generalizado, GGA, do inglês “*Generalized Gradient Approximation*”. Este funcional é semi-local, por depender também do gradiente da densidade, e pode ser escrito na forma:

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))d\vec{r}. \quad (2.47)$$

Diferentes métodos empregados na construção da função $f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$ fornecem diferentes GGAs. Em particular a GGA usada em física mais popular é a PBE, que denota

o funcional proposto em 1996 por Perdew, Burke e Ernzerhof [28]. Nessa aproximação os parâmetros usados são obtidos por primeiros princípios. Cálculos com GGA são ligeiramente mais precisos do que com LDA, principalmente no que diz respeito a energia de formação. Os principais tipos de ligações químicas; covalente, iônica, metálica e de hidrogênio apresentam resultados confiáveis quando tratadas com GGA.

Em sistemas nos quais a interação de van der Waals é relevante os funcionais citados acima falham na descrição teórica do sistema. A LDA e GGA não são capazes de descrever interações não locais. Por exemplo, para dois sistemas neutros afastados, onde não há sobreposição entre as densidades eletrônicas de cada sistema, pode-se ter uma interação entre eles resultante da atração devido à dipolos flutuantes em cada sistema. No entanto, para a LDA ser capaz de detectar esse tipo de interação é necessário que haja uma sobreposição das densidades eletrônicas dos sistemas, e, mesmo para a GGA, a energia fornecida por esse funcional é levada em conta somente na vizinhança imediata de \vec{r} , de modo que a energia é nula quando $n(\vec{r})$ é zero [29].

Algumas metodologias [30–32] tem sido desenvolvidas com o intuito de incluir, mesmo que de forma aproximada, a interação de van der waals nos cálculos DFT. Para que a correlação não local desta interação seja incluída na energia de troca e correlação, o funcional E_{XC} pode ser escrito da forma:

$$E_{XC} = E_X^{GGA} + E_C^{LDA} + E_C^{nl}. \quad (2.48)$$

Na Equação 2.48 o termo E_X^{GGA} é a energia de troca obtida com o funcional GGA e E_C^{LDA} é a energia de correlação local obtida por meio do funcional LDA. O termo E_C^{nl} é a parte da energia de correlação não local, esse termo pode ser escrito como:

$$E_C^{nl} = \frac{1}{2} \int n(\vec{r}) \phi(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}', \quad (2.49)$$

em que $\phi(\vec{r}, \vec{r}')$ é função de $\vec{r} - \vec{r}'$, da densidade eletrônica n e de seu gradiente ∇n . Na construção dessa função algumas considerações são importantes, por exemplo, evitar a dupla contagem da energia da correlação local, de forma que para uma densidade homogênea o termo E_C^{nl} deve ser nulo. Outra condição é que, em sistemas muito afastados ϕ tende para a forma matemática da interação de van der Waals ($\frac{C}{|\vec{r}-\vec{r}'|^6}$), ou seja, uma interação atrativa de longo alcance.

Um dos métodos para o funcional da densidade van der Waals (VDW-DF) é o desenvolvido pelos autores Dion, Rydberg, Schröder, Langreth e Lundqvist [30] (VDW/DRSLL),

mas, assim como as aproximações LDA e GGA, a VDW/DRSLL também tem suas limitações. Por exemplo, ela não descreve as ligações de hidrogênio adequadamente [31–33]. Isto pode ser melhorado se na construção do funcional VDW-DF outras parametrizações do GGA forem usadas ou aprimorando a parte da energia não local do funcional.

2.3.4 A energia total

Após definir o funcional de troca e correlação mais adequado, a energia total do sistema pode ser encontrada como função dos autovalores de Kohn-Sham ε_i .

Se a equação de Kohn-Sham, (2.43), for multiplicada à esquerda por ϕ_i^* , integrando em todo o espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados tem-se:

$$\sum_i^N \varepsilon_i = T_s[n] + \int v_{\text{externo}}(\vec{r})n(\vec{r})d(\vec{r}) + e^2 \iint \frac{n(\vec{r}')n(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' d\vec{r} + \int v_{XC}[n]n(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.50)$$

Comparando (2.50) com o funcional da energia (2.36) e adicionando o termo da energia potencial núcleo-núcleo, encontra-se:

$$E_{\text{total}} = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r}')n(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' d\vec{r} + \int (E_{XC}[n] - v_{XC}[n])n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{I,J(I \neq J)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \quad (2.51)$$

que é a energia total do sistema. Aqui $E_{XC}[n]$ e $v_{XC}[n]$ são o funcional da energia e o potencial de troca e correlação, usados na equação de Kohn-Sham.

2.4 Método do Pseudopotencial

Para cálculos *ab initio*, ou seja, de primeiros princípios, o tempo computacional cresce com $\mathcal{O}(N_b^3)$ [34], em que N_b é o número de funções da base, o que em geral é proporcional ao número de partículas. Tratar sistemas com muitos elétrons exige grande custo computacional, mesmo para a DFT. Este custo pode ser reduzido se for levado em conta que os elétrons das camadas mais internas dos átomos, (que recebem o nome de caroço) geralmente são inertes na formação das ligações químicas. Somente os elétrons mais externos, elétrons de valência, são responsáveis por esses processos. A contribuição dos estados de valência para a densidade eletrônica total é desprezível dentro da região do caroço e dominante fora dela.

Por causa dessas diferenças entre elétrons de caroço e de valência, várias aproximações têm sido feitas para separar estes dois conjuntos de estados. Estas aproximações, conhecidas como métodos do pseudopotencial, permitem desprezar a contribuição dos elétrons de caroço para o potencial e ao mesmo tempo criar um potencial mais suave para os elétrons de valência. A maioria dos trabalhos teóricos que utilizam o método do pseudopotencial são baseados no formalismo desenvolvido por Phillips e Kleinman [35], descrito abaixo. Nesse

caso, o que se faz é uma parametrização dos resultados obtidos a partir de cálculos de Monte Carlo Quântico, Para construir o pseudopotencial para um átomo específico, isolado, com $|\psi^n\rangle$ sendo um estado de uma única partícula é necessário calcular esse estado para todos os elétrons do átomo. Separa-se explicitamente os estados dos elétrons de valência dos estados dos elétrons de caroço, denotados, respectivamente, por $|\psi^v\rangle$ e $|\psi^c\rangle$ respectivamente. Ambos devem satisfazer uma equação do tipo Schroedinger:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_s|\psi^v\rangle &= \epsilon^v|\psi^v\rangle, \\ \mathcal{H}_s|\psi^c\rangle &= \epsilon^c|\psi^c\rangle.\end{aligned}\tag{2.52}$$

onde \mathcal{H}_s é o hamiltoniano apropriado de uma única partícula, ver Equação 2.32. Defini-se um novo conjunto de estados de valência $|\phi^v\rangle$, através da seguinte relação:

$$|\psi^v\rangle = |\phi^v\rangle - \sum_c |\psi^c\rangle\langle\psi^c|\phi^v\rangle.\tag{2.53}$$

Desta forma é retirada qualquer sobreposição da função de onda dos elétrons de caroço sobre a função de onda dos elétrons de valência, devido ao projetor:

$$\hat{\mathcal{P}} = \sum_c |\psi^c\rangle\langle\psi^c|.\tag{2.54}$$

Se o hamiltoniano \mathcal{H}_s for aplicado neste novo estado, Equação 2.53, obtém-se:

$$\mathcal{H}_s|\phi^v\rangle - \sum_c \mathcal{H}_s|\psi^c\rangle\langle\psi^c|\phi^v\rangle = \epsilon^v \left[|\phi^v\rangle - \sum_c |\psi^c\rangle\langle\psi^c|\phi^v\rangle \right].\tag{2.55}$$

Levando-se em conta a Equação 2.52 pode-se escrever para 2.55:

$$\begin{aligned}\left[\mathcal{H}_s - \sum_c \epsilon^c |\psi^c\rangle\langle\psi^c| \right] |\phi^v\rangle &= \epsilon^v \left[1 - \sum_c |\psi^c\rangle\langle\psi^c| \right] |\phi^v\rangle \\ \Rightarrow \left[\mathcal{H}_s + \sum_c (\epsilon^v - \epsilon^c) |\psi^c\rangle\langle\psi^c| \right] |\phi^v\rangle &= \epsilon^v |\phi^v\rangle.\end{aligned}\tag{2.56}$$

Os novos estados $|\phi^v\rangle$ obedecem à equação de partículas não interagentes (partícula única) com um potencial modificado, no qual os autovalores são os mesmos ϵ^v dos estados de valência originais $|\psi^v\rangle$. Este potencial modificado é chamado de pseudopotencial:

$$\hat{V}_p = \hat{V}_s + \sum_c (\epsilon^v - \epsilon^c) |\psi^c\rangle\langle\psi^c|,\tag{2.57}$$

e $|\phi^v\rangle$ são as pseudofunções de onda. Observe que o segundo termo que aparece no pseudopotencial é positivo, porque $\epsilon^v > \epsilon^c$. Por definição os estados de valência são de mais alta energia que os estados de caroço. Assim, este termo é repulsivo e tende a manter os estados de valência fora do caroço. Neste sentido o pseudopotencial representa o potencial efetivo que os elétrons de valência sentiriam, se o único efeito dos elétrons de caroço fosse repeli-los. As pseudofunções experimentam um potencial Coulombiano atrativo o qual é blindado próximo ao núcleo pelos elétrons de caroço. Usualmente, considera-se também um pseudopotencial mais suave, sem a singularidade $1/r$, próximo à origem. Em regiões mais distantes, onde os estados de caroço caem exponencialmente, o potencial que a pseudofunção experimenta é o mesmo potencial Coulombiano da função original. A Figura 2.2 ilustra as semelhanças do comportamento entre o potencial Coulombiano, a autofunção de valência real e os respectivos pseudopotencial e pseudofunção.

Como a região na qual os elétrons formam as ligações, que mantêm átomos unidos, é a região na qual a autofunção real e o potencial coincidem com a pseudofunção e o pseudopotencial, e com a pseudofunção tendo o mesmo autovalor da função original, então ela reproduz fielmente os verdadeiros estados de valência, preservando toda a física relevante para o comportamento dos sólidos, moléculas ou clusters.

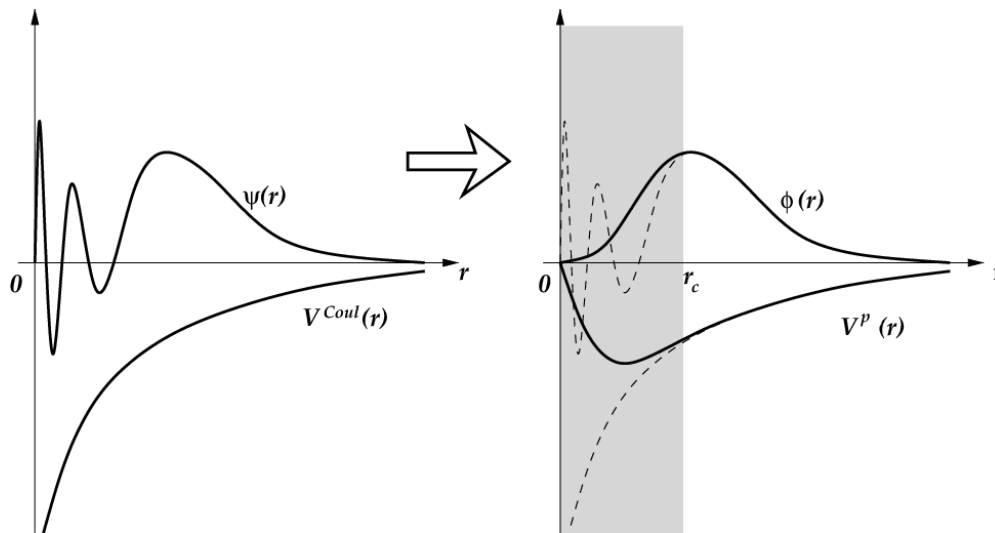


Figura 2.2: Representação esquemática do potencial coulombiano e da autofunção de valência real comparados com o pseudopotencial e pseudofunção. Na figura da direita a curva tracejada representa o comportamento real e r_c é o raio de corte para o qual o potencial e autofunção não são afetados. Retirada da referência [19].

As demonstrações feitas acima são para o cálculo do pseudopotencial de forma mais geral, nas subseções seguintes serão abordadas duas das formas mais usadas nos cálculos com a DFT.

2.4.1 Pseudopotenciais de norma conservada

A construção desses pseudopotenciais foi proposta por Zunger e Cohen [36] e consiste em, primeiramente, resolver a equação de partícula única autoconsistentemente para todos os elétrons do átomo (de caroço e valência).

Considera-se o átomo livre, ou seja, sem potencial externo aplicado, com isso pode-se explorar sua simetria esférica. Para cada estado de valência de interesse deve-se resolver somente a parte radial da função de onda e manter a cauda desta função até um pouco antes de seu extremo. Quando os átomos são colocados em distância interatômicas adequadas nos sólidos, essas caudas de valência se sobrepõem significativamente, e resultam na interação entre os correspondentes elétrons produzindo a ligação entre os átomos. Esta parte da função de valência deve ser tão realística quanto possível. Dentro do caroço o comportamento da função de onda não é tão importante para o sólido. Então pode ser construída uma pseudo-função suave que não tenha nós e vá a zero na origem como mostrado na Figura 2.2. Isto é alcançado tomando-se uma combinação de funções suaves que pode ser ajustada para coincidir com a auto função real e com sua derivada primeira e para aproximar-se suavemente de zero na origem. Tendo definido a pseudo-função de onda pode-se inverter a equação tipo Schroedinger para obter o pseudopotencial que produz tal função.

Escrevendo a parte radial da equação de Kohn-Sham, com a inclusão do pseudopotencial tem-se:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{V}_p^l \right\} r R_p^l(\vec{r}) = \epsilon^l r R_p^l(\vec{r}), \quad (2.58)$$

em que $R_p^l(\vec{r})$ é a pseudo-função, \hat{V}_p^l é a componente do pseudopotencial blindado para um dado valor de l e ϵ^l a auto energia de valência com o número quântico orbital l . O pseudopotencial é obtido invertendo a equação acima:

$$\hat{V}_p^l(\vec{r}) = \epsilon^l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_p^l(\vec{r})} \frac{d^2}{dr^2} (r R_p^l(\vec{r})). \quad (2.59)$$

Pela condição de norma conservada a pseudo-função integrada de zero a $r = r_c$ deve ser igual ao valor desta integral para a função verdadeira. r_c é a distância radial a partir da qual a cauda da função se estende (ver Figura 2.2), chamada de raio de corte e a região $r < r_c$ corresponde ao caroço. Em síntese, os pseudopotenciais de norma conservada apresentam as seguintes características:

- (i) os autovalores reais obtidos para os estados de valência devem ser, por construção, idênticos aos autovalores obtidos com os pseudopotenciais;

$$\epsilon_i = \epsilon_i^p$$

- (ii) as auto funções relativas à solução exata e à solução com o pseudopotencial devem ser iguais para $r > r_c$;
- (iii) as integrais de zero a $r > r_c$ das densidades de carga da solução exata devem ser iguais às das soluções obtidas com o pseudopotencial;
- (iv) a derivada logarítmica das pseudo-funções deve convergir para a da função de onda exata para $r > r_c$.

Lembrando que a solução exata e a função de onda exata são aquelas obtidas do cálculo que inclui todos os elétrons. A Propriedade (iii) garante, através do teorema de Gauss, que o potencial eletrostático produzido pela pseudodensidade em $r > r_c$, é o mesmo que o produzido pela densidade exata. Quando as funções estão normalizadas, fica garantido que a carga é idêntica na região $r > r_c$. A propriedade (iv) assegura que medidas de espalhamento são reproduzidas com o mínimo de erro. Por exemplo, o potencial é responsável por mudar a fase da onda incidente na teoria de espalhamento, e essa mudança de fase está relacionada com a derivada logarítmica da função de onda. As propriedades de espalhamento do pseudopotencial e do potencial real têm a mesma variação da energia em primeira ordem quando transferidas para outros sistemas:

$$-2\pi \left[(rR)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln R \right]_{r_c} = 4\pi \int_0^{r_c} |R|^2 r^2 dr = Q_{core}(r_c). \quad (2.60)$$

Como exigimos que as funções de onda sejam normalizadas, dentro de uma esfera de raio $r > r_c$, o lado direito da equação acima é igual tanto para pseudo-função como para a função exata.

As condições (iii) e (iv), de certa forma, estão relacionadas com a capacidade destes pseudopotenciais serem inertes, ou seja, serem imutáveis em diferentes ambientes químicos. Para melhorar a transferibilidade (poder ser usado em qualquer ambiente químico) do pseudopotencial deve-se remover a blindagem dos elétrons de valência, uma vez que esta depende do ambiente químico no qual o pseudopotencial é posto. Subtraindo do pseudopotencial os termos de Hartree e de troca e correlação devido à valência encontra-se o pseudopotencial iônico:

$$\hat{V}_{ion,p}^l(\vec{r}) = \hat{V}_p^l(\vec{r}) - \int \frac{n^v(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - v_{XC}[n^v]. \quad (2.61)$$

Vale lembrar que, se as densidades de caroço e de valência tiverem uma sobreposição grande, será necessário fazer uma correção no potencial de troca e correlação, e este potencial,

que aparece na Equação 2.61, deve ser trocado por:

$$v_{XC}[n^v + n^c]. \quad (2.62)$$

O pseudopotencial da Equação 2.61 tem uma componente para cada valor de l (momento angular). Pode-se explicitar essas componentes se a parte local do pseudopotencial, que depende apenas de (\vec{r}) , for separada da parte semi-local que depende de (\vec{r}) e l . É neste último termo que as correções serão feitas .

$$\hat{V}_{ion,p}^l(\vec{r}) = \hat{V}_{ion,p,local}(\vec{r}) + \sum_l V_{semi-local}^l(\vec{r})|l\rangle\langle l|. \quad (2.63)$$

O operador $\hat{P}^l = |l\rangle\langle l|$ projeta a componente de momento angular l da função de onda na parte semi-local (não local em momento angular mas, local em coordenada radial) do pseudopotencial.

Uma maneira de reduzir o número de integrais do pseudopotencial iônico, Equação 2.63, e melhorar sua precisão foi proposta por Kleinman e Bylander [37]. Este procedimento transforma a parte semi-local do pseudopotencial em não local de forma:

$$\hat{V}_{ion,l}^{KB}(\vec{r}) = \frac{|\hat{V}_{semi-local,l}(\vec{r})\psi_l^p(\vec{r})\rangle\langle\psi_l^p(\vec{r})\hat{V}_{semi-local,l}(\vec{r})|}{\langle\psi_l^p(\vec{r})|\hat{V}_{semi-local,l}(\vec{r})|\psi_l^p(\vec{r})\rangle}, \quad (2.64)$$

onde $\psi_l^p(\vec{r})$ é a pseudo-função calculada com o pseudopotencial incluindo o $\hat{V}_{semi-local,l}(\vec{r})$ de mesmo l que a pseudo-função.

Uma vez que os pseudopotenciais tenham sido gerados, faz-se necessário testá-los. O parâmetro que deve ser ajustado é o raio de corte para cada orbital de valência do elemento em questão. Os r_c podem ser escolhidos de acordo com a aplicação que será testada. Pode-se verificar, por exemplo, se determinados r'_c reproduzem satisfatoriamente auto-valores atômicos para diferentes estudos de carga e configuração eletrônica.

2.4.2 Pseudopotenciais *ultrasoft*

Mesmo desconsiderando-se os elétrons de caroço, com a aproximação acima, cálculos numéricos que envolvem ondas planas para os elétrons de valência podem ainda ser de alto custo. Por exemplo, orbitais de valência localizados, como é o caso dos átomos de metais de transição, exigem um número elevado de ondas planas para a sua representação de pseudo-funções [38]. O tamanho do conjunto de base pode ser reduzido aumentando-se o raio de corte, tornando os pseudopotenciais mais suaves. Entretanto a condição de que a norma conservada da pseudocarga tem que coincidir com a carga da função real dificulta, para alguns casos, a construção de uma pseudo-função que seja mais suave que

a função real. Uma aproximação que tenta sanar essa dificuldade está contida no método criado por Vanderbilt [38] para geração de pseudopotenciais. Ele remove a restrição de norma conservada de forma a otimizar a suavidade das pseudo-funções. Com esse método é possível aumentar o tamanho de r_c sem afetar a boa transferibilidade dos pseudopotenciais. Ele também faz uso da condição que a derivada logarítmica das pseudo-funções deve convergir para a da função de onda exata para $r > r_c$, o que torna possível o uso de um r_c que tenha tamanho além do máximo da função de onda radial. Devido ao fato de não usar a condição de norma conservada, o deficit na carga associada à pseudo-função precisa ser restaurado. Para isto, a densidade de carga de valência é definida levando-se em conta a densidade de carga da pseudo-função (ϕ^v) e a diferença entre essa densidade e a densidade de carga da função que corresponde à todos os elétrons (ψ), como descrito na Equação 2.65 abaixo:

$$n(\vec{r}) = \sum_{n,k} \phi_{nk}^{v*}(\vec{r}) \phi_{nk}^v(\vec{r}) + \sum_{i,j} \rho_{i,j} Q_{i,j}(\vec{r}), \quad (2.65)$$

em que $\rho_{i,j} = \sum_{i,j} \langle \beta_i | \phi_{nk}^v(\vec{r}) \rangle \langle \phi_{nk}^v(\vec{r}) | \beta_j \rangle$, $|\beta_i\rangle$ são os orbitais de caroço e $Q_{i,j}(\vec{r}) = \phi_i^{v*}(\vec{r}) \phi_j^v(\vec{r}) - \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r})$.

Os termos que aparecem na Equação 2.65 possui uma contribuição suave para a densidade, dada pelo módulo quadrado das pseudo-funções de onda e uma contribuição brusca localizada no caroço do átomo. No esquema de pseudopotenciais de norma conservada a densidade é definida somente pela parte suave da Equação 2.65 e a energia de corte necessária para descrever completamente a densidade eletrônica é um pouco maior que a energia de corte da função de onda eletrônica (FO, como será descrita na subseção 2.5.1), $E_{corte}^{dens} > E_{corte}^{FO}$. Esta energia de corte (E_{corte}^{dens}) define em até qual termo da série de Fourier o potencial será expandido. A relação direta entre as energias de corte da densidade e da função de onda não se mantém no esquema de pseudopotenciais *ultrasoft*, devido à presença das funções de onda que corresponde a todos os elétrons. Neste esquema é apropriado introduzir duas energias de corte independentes para a densidade: uma para a parte suave da densidade $E_{corte}^{suave} > E_{corte}^{FO}$, a qual é a mesma utilizada no esquema de norma conservada, e uma segunda energia de corte E_{corte}^{brusca} que geralmente é muito maior que a primeira, para as funções de onda de caroço. Considerando-se o espaço recíproco e a transformada de Fourier das funções de onda, E_{corte}^{brusca} pode ser dada pela Equação 2.66, com o valor de G grande o suficiente.

$$\frac{\hbar^2}{2m} G^2 \leq E_{corte}^{brusca}. \quad (2.66)$$

Em resumo, o método desenvolvido por Vanderbilt permite diminuir o número de funções de ondas na construção dos pseudopotenciais, o que leva a um tempo reduzido de cálculo.

2.5 Funções base

Em termos de cálculo computacional, é necessário desenvolver um método que transforme as equações de Kohn-Sham em um conjunto de equações algébricas o qual possa ser resolvido por vários métodos numéricos.

Se as funções de onda procuradas forem expandidas linearmente em uma base conhecida tem-se:

$$\psi_i = \sum_j^M C_{ji} \phi_j, \quad (2.67)$$

C_{ji} são os coeficientes da combinação linear. A escolha das funções da base deve ser feita de acordo com o sistema a ser tratado e também visando o mínimo esforço computacional empregado na solução do problema. As bases mais comumente usadas na solução da equação de Kohn-Sham são as ondas planas e os orbitais atômicos.

Considerando a Equação 2.67 o problema de autovalor fica:

$$\mathcal{H}\psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (2.68)$$

Multiplicando-se por ψ_i^* o lado esquerdo da equação acima, integrando-se em $d\vec{r}$ e minimizando o autovalor ε (energia) em relação a C_{ji}^* , tem-se:

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \varepsilon\mathbf{S}\mathbf{C}, \quad (2.69)$$

em que \mathbf{H} é a matriz hamiltoniana, \mathbf{S} a matriz *overlap*, \mathbf{C} a matriz dos coeficientes e ε a matriz dos autovalores ε_i , que é diagonal. Os elementos de matriz de \mathbf{H} e \mathbf{S} são dados por:

$$H_{jk} = \int \phi_j^* \mathcal{H} \phi_k d\vec{r} \quad \text{e} \quad S_{jk} = \int \phi_j^* \phi_k d\vec{r}. \quad (2.70)$$

Para encontrar a matriz de coeficientes que satisfaz a Equação 2.69 pode-se usar a equação secular abaixo, que fornece uma solução diferente da trivial:

$$\det[\mathbf{H} - \varepsilon\mathbf{S}] = 0. \quad (2.71)$$

Vale salientar que o hamiltoniano \mathcal{H} usado aqui é o hamiltoniano de Kohn-Sham dentro da aproximação de pseudopotencial.

2.5.1 Ondas planas

A escolha mais natural para o conjunto de bases são ondas planas, porque para um sistema periódico, os estados de Bloch ψ_{nk} , podem ser expandidos facilmente em uma série de Fourier.

$$\psi_{nk} = \sum_{\vec{G}} C_{nk}(\vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}. \quad (2.72)$$

\vec{G} é o vetor de translação da rede recíproca. Se esse conjunto de base for considerado na Equação 2.71, pode-se encontrar a matriz de coeficientes C . Os elementos da matriz \mathbf{H} podem ser dados por:

$$H_{GG'} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{GG'} + V_{G-G'}, \quad (2.73)$$

em que $V_{G-G'}$ é a componente de Fourier do potencial cristalino, integrado no volume da célula unitária (ν_c):

$$V_{G-G'} = \int_{\nu_c} V(\vec{r}) e^{i(G-G') \cdot \vec{r}} d\nu. \quad (2.74)$$

Para representar a função de onda de um elétron deveria ser usado um conjunto infinito de bases, o que na prática é impossível. Pare se alcançar um número finito de funções na base é preciso usar uma energia de corte definida por:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{corte}. \quad (2.75)$$

Aumentando-se a energia de corte, aumenta-se o número de ondas planas, o que a princípio deve aumentar a precisão dos cálculos. Porém, usar um número grande de ondas planas para cálculos com sólidos ou moléculas, implica em descrever também os elétrons mais próximos ao núcleo dos átomos, que em geral não participam das ligações. Logo, muito esforço será usado para tratar elétrons que não são importantes nas propriedades de interesse. Para sistemas de baixa dimensionalidade o uso de ondas planas pode aumentar o custo computacional, devido às ondas planas descreverem todo o espaço incluindo a região de vácuo, que será levada em conta para esse tipo de cálculo. Algumas das vantagens de usar ondas planas são que a qualidade da base é definida apenas pela energia de corte e que tem-se uma

solução mais simples para equações como energia, força, e outras grandezas relacionadas.

2.5.2 Aproximação de combinação linear de orbitais atômicos

Utilizando bases de orbitais atômicos na Equação 2.67 tem-se a aproximação de combinação linear de orbitais atômicos LCAO do inglês “*linear combination of atomic orbitals*”. Os coeficientes são dados pela Equação 2.71 e as funções da base nesse caso podem ser escritas como um produto de uma função numérica radial e uma harmônica esférica [39]. Para um átomo I , localizado em R_I :

$$\phi_{Ilm}(\vec{r}) = \phi_{Il}(r_I)Y_{lm}(\hat{r}_I), \quad (2.76)$$

em que $\vec{r}_I = \vec{r} - \vec{R}_I$ e \hat{r}_I é o vetor unitário na direção \vec{r}_I . Em geral, há diversos orbitais, indexados por n , com a mesma dependência angular, l , mas com dependência radial diferente. Isto é convencionalmente chamado de base “múltiplo- ζ ” [40]. Por exemplo, a base mínima recebe o nome de single- ζ (SZ), tendo uma única função radial para cada orbital ocupado no átomo livre. A double- ζ (DZ) tem duas funções radiais independentes para cada orbital ocupado, e assim por diante. Uma maior flexibilidade angular pode ser alcançada por adicionar à DZ uma única camada de momento angular maior que do orbital mais alto ocupado do átomo. Esta é chamada de base de orbitais de polarização (DZP). Obviamente, pode-se aumentar a precisão do resultado alcançado aumentando o tamanho da base. Mas, isso tem o preço de aumentar o custo computacional. A relação custo-eficiência deve ser levada em conta.

Outra característica importante da base é o seu alcance. Isto é determinado pelo valor do raio de corte. Para bases estritamente localizadas o raio de corte pode ser definido por meio da variação sofrida pela energia quando o orbital é confinado. Uma das vantagens de se usar bases localizadas é obter um menor custo computacional quando comparado com ondas planas.

As seções precedentes contêm a metodologia necessária para o desenvolvimento de códigos computacionais capazes de simular moléculas, sólidos e superfícies, obtendo suas propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas.

2.6 Espectroscopia de absorção de raios-X: metodologia teórica

Todos os métodos discutidos nas seções anteriores tem o objetivo de resolver o problema de muitos corpos interagentes. Até agora, foi possível separar o problema eletrônico dos núcleos usando a aproximação adiabática, e a aproximação de campo médio no potencial de Hartree permitiu que o problema de N elétrons interagentes fosse tratado como N problemas de um elétron. Foi visto também que a DFT simplifica o problema passando de uma solução de $3N$ variáveis para 3 variáveis por meio da densidade eletrônica e ainda o formalismo de

Kohn-Sham forneceu um esquema prático na solução do problema. O método do pseudo-potencial auxiliou no sentido de diminuir o custo computacional considerando na solução somente os elétrons de valência. Por fim, a escolha de um conjunto de base apropriado permite escrever equações algébricas que são importantes para implementação numérica. Uma vez que todos esses passos citados foram realizados é possível obter a densidade eletrônica do sistema de muitos corpos e por consequência qualquer propriedade desejada, mesmo que de forma aproximada. Além de fornecer várias propriedades físicas de um sistema, como *gap* de energia, constante dielétrica, carácter magnético etc, a DFT permite uma descrição teórica de alguns resultados de técnicas experimentais como por exemplo a estudada nesta tese; espectroscopia de absorção de raios-X.

A espectroscopia de absorção de raios-X - XAS, do inglês *X-ray Absorption Spectroscopy*, é extremamente eficaz para caracterização de materiais, pois com ela é possível obter informação sobre a estrutura eletrônica de um elemento específico. A posição da borda do espectro de raios-X é definida principalmente pela energia dos níveis do núcleo atômico [41], os quais são específicos para cada elemento e tipicamente bem espaçados em energia. O espectro indica a energia requerida para excitar elétrons de caroço para estados desocupados da banda de condução, isto é, acima do nível de Fermi. O raios-X também pode ejetar do átomo um elétron de caroço (por exemplo, um elétron da camada mais próxima ao núcleo atômico), o que é conhecido como espectroscopia de fotoelétrons - XPS, do inglês *X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Nesses dois processos será criado um buraco (ausência de elétron) de curta duração no caroço do átomo excitado. A representação esquemática dos dois processos em um átomo está representada na Figura 2.3.

Essas transições óticas obedecem a regra de seleção de dipolo e dependem da simetria atômica local do caroço excitado. Para excitações $1s$, é esperado transições para banda de condução de carácter p . Com uma fonte de raios-X polarizado, o máximo da intensidade de absorção para um dado orbital final ocorre quando o vetor do campo elétrico dos fótons está alinhado paralelamente à direção do máximo da densidade eletrônica do átomo excitado, de outra forma quando o vetor do campo elétrico é perpendicular ao eixo do orbital a intensidade é nula.

Para estimar teoricamente XAS e XPS, é necessário levar em conta as interações dos estados de caroço (elétron-buraco) [43]. A regra de ouro de Fermi, Equação 2.77, é usada para simular a seção reta (σ). A Equação 2.77 define a probabilidade de se excitar um elétron de caroço de um estado inicial ψ_i para um estado final ψ_f , por fótons de raios-X:

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\alpha_0\hbar\omega \sum_f |M_{i \rightarrow f}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (2.77)$$

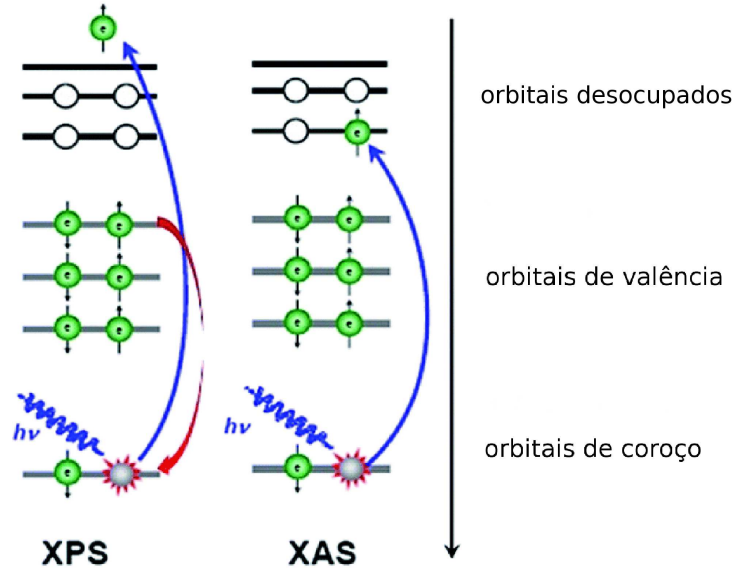


Figura 2.3: Representação esquemática dos processos que ocorrem no átomo durante a obtenção do espectro de fotoelétrons (figura à esquerda) e absorção de raios X (figura à direita). Adaptada da referência [42].

em que α_0 é a constante de estrutura fina e $M_{i \rightarrow f}$ são os elementos da matriz de transição entre os estados inicial e final, com energias E_i e E_f , respectivamente. A diferença entre essas energias deve ser igual a $(\hbar\omega)$, a energia do fóton.

A aproximação usada para descrever o estado de caroço excitado pode ter uma abordagem física de muitos corpos ou de partícula única. No caso da teoria de perturbação de muitos corpos a interação elétron-buraco é tratada por meio da equação de Bethe-Salpeter [44]. Entretanto, quando se está interessado em somente excitações da borda K , ou seja, excitação do elétron de caroço $1s$ do elemento químico em questão, a DFT fornece uma aproximação para cálculos de XAS razoavelmente boa e computacionalmente muito mais barata [44]. Neste caso, o estado de caroço excitado é modelado usando um esquema de partícula única (equações de Kohn-Sham) a partir de um hamiltoniano perturbado. Esta perturbação é introduzida como uma restrição na ocupação do orbital dentro da DFT, em que a densidade eletrônica é construída a partir de orbitais de Kohn-Sham com ocupações modificadas [44]. Neste contexto, os elementos da matriz de transição são calculados dentro da aproximação de partícula única usando as auto funções de Kohn-Sham. Esta aproximação acopla os elétrons de caroço do estado fundamental com os estados vazios acessíveis do estado final (estados excitados), como mostra a Equação 2.78 abaixo:

$$M_{i \rightarrow f} = \langle \Psi_f | \hat{\epsilon} \cdot R | \Psi_i \rangle \approx S \langle \psi_f | \hat{\epsilon} \cdot r | \psi_i \rangle, \quad (2.78)$$

nesta aproximação, as letras maiúsculas se referem à auto função e ao operador de muitos corpos e as minúsculas se referem ao análogo dentro da aproximação de partícula única. O termo $S\langle\psi_f|\hat{\epsilon}\cdot r|\psi_i\rangle$ representa os elementos da matriz de transição, os quais são determinados por meio do produto do vetor correspondente à direção de polarização do campo elétrico do fóton ($\hat{\epsilon}$) e o operador posição de um único elétron (r), para os estados de um único elétron (neste caso, fornecidos por cálculos DFT). O fator $S \leq 1$ é assumido constante em todas as excitações. Em geral o custo computacional desses cálculos é reduzido por modelar apenas os estados excitados de mais baixa energia, com os orbitais vazios restantes sendo gerados não autoconsistentemente.

Nos resultados de XAS apresentados nesta tese o estado final do caroço excitado foi modelado por meio da aproximação dos elétrons excitados e dos buracos do caroço - XCH [45], do inglês: eXcited electron and Core-Hole. Nessa aproximação, o átomo excitado por raio-X tem um elétron removido do orbital $1s$, o que é alcançado através do uso de um pseudopotencial modificado, e um novo elétron é colocado no primeiro orbital desocupado disponível (de mais baixa energia). A estrutura eletrônica é gerada dentro do formalismo da DFT a partir de um potencial autoconsistente que incorpora a perturbação de adicionar um elétron de valência e um buraco ao pseudopotencial em um átomo escolhido da célula. Essas células devem ser suficientemente grandes para evitar a interação do átomo com o núcleo excitado com sua imagem periódica.

Em geral os cálculos DFT não incluem explicitamente os elétrons de caroço, ao em vez disso usa-se a aproximação do pseudopotencial, como já foi dito nas seções 2.4.1 e 2.4.2. Consequentemente, o caroço excitado é modelado por uma modificação no pseudopotencial feita a partir da aproximação XCH, descrita acima. É inviável a comparação quantitativa entre as energias do sistema com o núcleo excitado e no estado fundamental, uma vez que os dois sistemas são calculados com pseudopotenciais diferentes. Em geral nas simulações de XAS, usando pseudopotencial, é feito um deslocamento da curva de energia para ser possível o alinhamento entre as escalas teórica e experimental [44]. O valor desse deslocamento é fornecido empiricamente. Vale ressaltar que cada tipo de pseudopotencial (por exemplo LDA ou GGA) terá um valor específico para o deslocamento.

Para alinhar os espectros de sistemas com diferentes condições de contorno ou diferentes números e tipos de átomos é necessário utilizar uma aproximação [44, 46]. Um método [46] bastante eficiente no sentido de alinhar os espectros simulados envolve o cálculo da energia de atomização, como descrito pela Equação 2.79 abaixo. A diferença em energia de atomização

entre o sistema com o núcleo excitado e no estado fundamental, pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \Delta H_{XCH} - \Delta H_f &= E_{XCH} - \left[\sum_{i \neq 0} \varepsilon_{f,i} + \varepsilon_{XCH,0} \right] - \left\{ E_f - \left[\sum_{i \neq 0} \varepsilon_{f,i} + \varepsilon_{f,0} \right] \right\} \\ &= [E_{XCH} - \varepsilon_{XCH,0}] - [E_f - \varepsilon_{f,0}]. \end{aligned} \quad (2.79)$$

Na Equação 2.79, considera-se que o átomo 0 está com o núcleo excitado, e as energias atômicas indicadas pelo subíndice f representam os átomos no estado fundamental, enquanto o subíndice XCH representa os átomos com os núcleos excitados. Observe que essa equação expressa a energia de excitação relativa entre o sistema total e o átomo isolado. Essa diferença de energia é válida dentro do contexto da aproximação do pseudopotencial. Desta forma pode-se usar a energia total de um átomo isolado com o núcleo excitado como energia de referência na Equação 2.79.

Na prática, os cálculos são realizados na ordem descrita abaixo:

1. Cálculo DFT da energia total do sistema no estado fundamental.
2. Cálculo do estado fundamental e com a restrição na ocupação eletrônica; XCH, do átomo isolado, no qual será feito a excitação eletrônica.
3. Cálculo dos elementos da matriz de transição; XAS.
4. Finalmente é feita a combinação dos cálculos XAS a partir dos múltiplos átomos do sistema e a curva do espectro é gerada.

2.7 Os códigos computacionais

Dois exemplos de códigos computacionais, os quais implementam a DFT, e tem sido intensamente usados para cálculos de sólido, superfícies e moléculas são: o SIESTA [39] sigla do inglês: *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms* e o Quantum-ESPRESSO [47] o último nome tem origem da expressão em inglês; *open Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization*.

O SIESTA usa pseudopotenciais de norma conservada na forma fatorada de Kleinman-Bylander e um conjunto base numérica de forma flexível e alcance finito, dada pela LCAO, que inclui orbitais múltiplo- ζ e polarização. Enquanto o Quantum-ESPRESSO utiliza ondas planas e pseudopotenciais do tipo: norma conservada, *ultrasoft*, e projetor de onda aumentada - PAW, do inglês *projector-augmented wave*.

Os cálculos de XAS foram realizados por uma implementação da aproximação XCH, a qual utiliza os resultados DFT gerados pelo código Quantum-ESPRESSO.

O grafeno e o nitreto de boro hexagonal

Este capítulo é destinado à tratar dos dois componentes que formam o material híbrido estudado nesta tese: monocamda de grafeno co-dopado com átomos de boro e nitrogênio. Essa monocamda de átomos de carbono, boro e nitrogênio, por isso o nome BCN, apresenta propriedades eletrônicas que podem variar de acordo com a concentração de cada constituinte, isso será visto no próximo capítulo. Antes da análise dos resultados obtidos desses sistemas, é oportuno falar um pouco sobre o grafeno e o nitreto de boro hexagonal.

3.1 O Grafeno

O grafeno, alótropo do carbono em duas dimensões, foi obtido experimentalmente em 2004 [48] por um grupo de físicos da Universidade de Manchester, Inglaterra, liderado por Andre Geim e Kostya Novoselov. Seis anos mais tarde, em 2010, Geim e Novoselov foram agraciados com o prêmio Nobel em física por esta descoberta. Eles extraíram uma monocamada de átomos de carbono do grafite usando uma técnica chamada clivagem micromecânica [49]. Esta técnica consiste na clivagem da camada superior de um cristal de grafite, que em seguida é transferida para a superfície de outro substrato. O sucesso desta técnica se deve ao fato de que no grafite, as camadas de carbono são ligadas fracamente por forças de van der Waals. Com esta técnica eles foram capazes de produzir cristais de grafeno grandes (até $100 \mu\text{m}$) e de alta qualidade [48].

O grafeno pode ser considerado também como um ponto de partida teórico para definir estruturas de fulerenos, nanotubos de carbono e grafite. Fulerenos são moléculas nas quais os átomos de carbono são arranjados esfericamente e do ponto de vista físico, são de dimensão zero (0D). Eles podem ser construídos teoricamente através da introdução de pentágonos em uma folha grafeno, o que é visto como defeito e causa uma curvatura positiva. Consequentemente, o fulereno pode ser pensado como esta folha de grafeno enrolada no formato de uma esfera. Os nanotubos de carbono podem ser construídos teoricamente enrolando-se

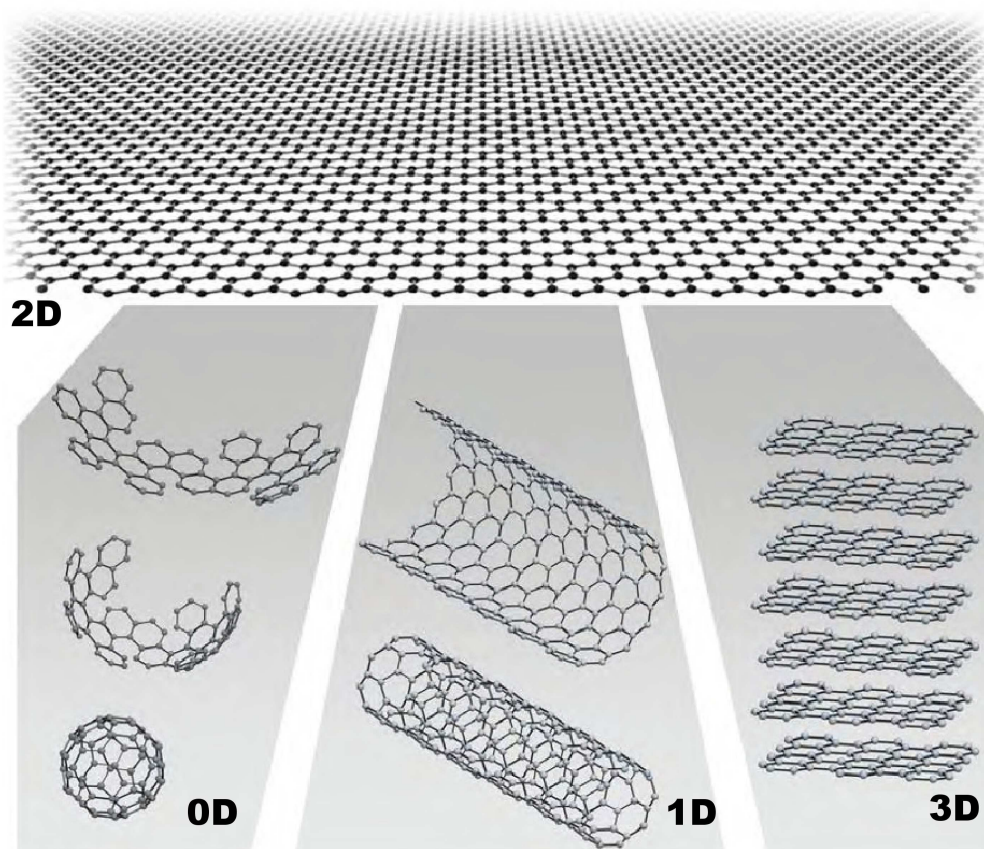


Figura 3.1: O grafeno é a base para construção teórica das estruturas de fulereno, nanotubo de carbono e grafite. Adaptada da referência 2.

uma folha de grafeno ao longo de uma dada direção, e são considerados como um material unidimensional (1D). Por sua vez, o grafite, material tridimensional (3D), é formado por folhas de grafeno empilhadas. A Figura 3.1 ilustra como esses materiais podem ser construídos teoricamente a partir do grafeno.

O grafeno cristalino isolado exibe propriedades eletrônicas de grande interesse acadêmico e em aplicações. A hibridização sp^2 entre átomos de carbono, a qual combina um orbital s e dois orbitais p (por exemplo, p_x e p_y), conduz a uma estrutura trigonal planar com formação de três ligações σ , (ver Figura 3.2) entre átomos de carbono, os quais são separados por uma distância de $d_0^G \sim 1,42 \text{ \AA}$. As ligações σ são responsáveis pela robustez da estrutura cristalina do grafeno. Elas são as ligações mais fortes conhecidas em um sólido. O outro orbital p restante (p_z), que é perpendicular à estrutura planar, pode ligar-se fracamente a átomos de carbono vizinhos formando ligações π . Estes elétrons π são delocalizados sobre a rede e são responsáveis por quase todas propriedades eletrônicas do grafeno.

A Figura 3.2 mostra a estrutura cristalográfica do grafeno. Sua rede pode ser vista como

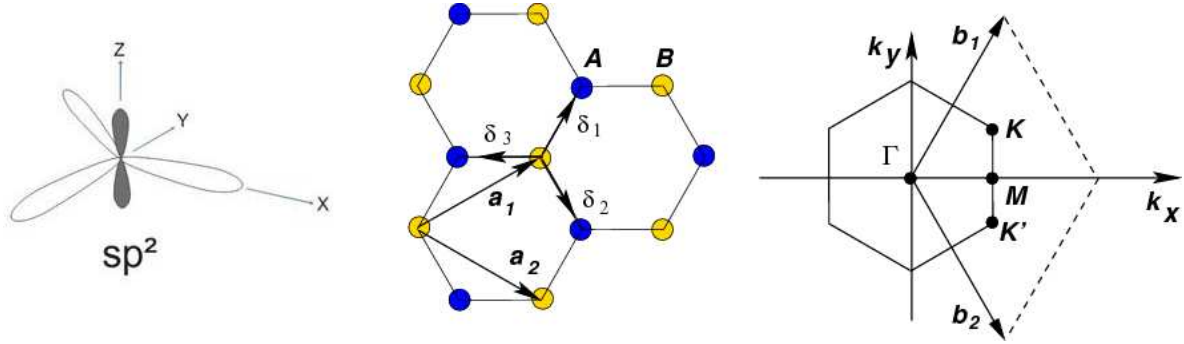


Figura 3.2: Da esquerda para direita: hibridização sp^2 do carbono. As regiões mais claras representam as ligações covalentes σ , enquanto a mais escura, a π . Na segunda figura está representada a rede cristalina do grafeno, com seus vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 do espaço real e os vetores $\vec{\delta}_i$ dos três primeiros vizinhos de um dos átomos de carbono da célula primitiva. E na última, a primeira zona de Brillouin, com os vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2 e os pontos de alta simetria Γ , M , K e K' . Adaptada da referência [50].

a superposição de duas redes triangulares, gerando duas subredes A e B . Assim, ele possui dois átomos distintos por célula primitiva e a forma geométrica da primeira zona de Brillouin (célula de Wigner-Seitz no espaço recíproco) é hexagonal. Esta célula possui dois pontos de alta simetria importantes, K e K' . Na figura encontram-se também outros pontos de alta simetria como M e Γ . Os vetores da rede no espaço real (rede direta) podem ser escritos como:

$$\vec{a}_1 = \frac{d_0^G}{2}(3, \sqrt{3}) \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = \frac{d_0^G}{2}(3, -\sqrt{3}), \quad (3.1)$$

conseqüentemente, os vetores da rede recíproca são:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3d_0^G}(1, \sqrt{3}) \quad \text{e} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3d_0^G}(1, -\sqrt{3}). \quad (3.2)$$

Qualquer átomo da rede tem sua posição determinada por uma combinação linear dos vetores da rede direta. Devido à não equivalência geométrica dos átomos de carbono, (ver Figura 3.2), tem-se:

$$\vec{r}_B = \vec{R} \quad \text{e} \quad \vec{r}_A = \vec{R} + \vec{\delta}_3, \quad (3.3)$$

com

$$\vec{R} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 \quad (3.4)$$

em que m e n são números inteiros.

A aproximação *tight binding* (tradução do inglês: método das ligações fortes) aplicada ao grafeno fornece uma solução analítica para sua relação de dispersão de energia (estrutura de bandas) [51]. Como somente os elétrons- π são de importância para as propriedades eletrônicas próximo à energia de Fermi (E_F) e há um orbital- π por átomo da célula primitiva, a qual possui dois átomos de carbono, a matriz hamiltoniana \mathbf{H} deve ser de dimensão (2×2) . Com o mesmo procedimento feita na subseção 2.5.2 do capítulo de metodologia, para resolver o problema de autovalor para o grafeno, pode-se obter as matrizes \mathbf{H} e a de sobreposição (\mathbf{S}). Nessa aproximação, os elementos das matrizes \mathbf{H} e \mathbf{S} podem ser tratados como parâmetros, ajustados para reproduzir a estrutura de bandas. As funções da base utilizada no cálculo dessas matrizes são orbitais de Bloch, e são escritos na forma:

$$\phi_\alpha(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (\alpha = A, B), \quad (3.5)$$

N é o número de células consideradas, \vec{k} é o vetor de onda definido para o espaço recíproco e φ_α são os orbitais atômicos p_z . A soma é realizada sobre todos os átomos de carbono das subredes A e B . Os elementos de matriz $\mathbf{H}_{\alpha\beta} = \langle \phi_\alpha | \mathcal{H} | \phi_\beta \rangle$, com α e β representando os átomos de A e B , podem ser escritos como:

- Para o caso de $\alpha = \beta = A$;

$$\mathbf{H}_{AA} = \frac{1}{N} \sum_i e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \int \varphi_A^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \mathcal{H} \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_j) d\vec{r} = \epsilon. \quad (3.6)$$

No primeiro elemento da matriz, $\alpha = \beta = A$, o valor esperado de \mathcal{H} deve ser a energia do orbital em questão. Observe que o resultado da integral em (3.6) é nulo se $i \neq j$ ou ϵ se $i = j$. Como a soma é sobre N átomos o resultado do somatório é N . O mesmo acontece quando $\alpha = \beta = B$, e como A e B se referem ao mesmo átomo, carbono, e mesmo orbital, $2p_z$, o valor esperado de \mathcal{H} deve ser igual nos dois casos, ou seja, os elementos da diagonal são iguais.

$$\mathbf{H}_{BB} = \epsilon. \quad (3.7)$$

- Para o caso de $\alpha \neq \beta$;

$$\mathbf{H}_{AB} = \frac{1}{N} \sum_i e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \int \varphi_A^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \mathcal{H} \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_j) d\vec{r} = t f(\vec{k}). \quad (3.8)$$

Quando $\alpha \neq \beta$ tem-se três vizinhos mais próximos, (ver Figura 3.2), de forma que três termos do somatório devem ser considerados, $f(\vec{k})$ representa este somatório. A integral em (3.8) compreende a função orbital das duas subrede e o hamiltoniano, ela resulta em zero se $i = j$ caso contrário, $i \neq j$, seu valor é tomando como uma constante t . Esta constante recebe o nome de elemento de *hopping* e representa a interação entre átomos vizinhos. Assim, para elementos fora da diagonal tem-se:

$$\mathbf{H}_{AB} = t \left(e^{(i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_1 + i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_2 + i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_3)} \right), \quad (3.9)$$

em que t é:

$$t = \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}) | \mathcal{H} | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}') \rangle, \quad (3.10)$$

com R e R' sendo as posições dos primeiros vizinhos. Por fim, tem-se:

$$\mathbf{H}_{BA} = \mathbf{H}_{AB}^*. \quad (3.11)$$

Os vetores dos três primeiros vizinhos são:

$$\vec{\delta}_1 = \frac{d_0^G}{2}(1, \sqrt{3}) \quad \vec{\delta}_2 = \frac{d_0^G}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad \vec{\delta}_3 = -d_0^G(1, 0), \quad (3.12)$$

de forma que $f(\vec{k})$ fica dada por:

$$f(\vec{k}) = e^{-ik_x d_0} + 2e^{i\frac{k_x d_0}{2}} \cos\left(\frac{k_y d_0}{2} \sqrt{3}\right). \quad (3.13)$$

Utilizando o mesmo procedimento anterior agora para construção de \mathbf{S} . Considerando que as funções orbitais são normalizadas e desprezando superposição a partir dos segundos vizinhos, tem-se para $\mathbf{S}_{\alpha\beta} = \langle \phi_\alpha | \phi_\beta \rangle$:

$$\mathbf{S}_{AA} = \mathbf{S}_{BB} = 1, \quad \mathbf{S}_{AB} = sf(k) \quad \text{e} \quad \mathbf{S}_{BA} = \mathbf{S}_{AB}^*, \quad (3.14)$$

com $s = \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}) | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}') \rangle$.

Os autovalores $E(\vec{k})$ são obtidos resolvendo-se a equação secular, Equação 2.71:

$$\det \begin{vmatrix} \epsilon - E & (t - sE)f(\vec{k}) \\ (t - sE)f(\vec{k})^* & \epsilon - E \end{vmatrix} = 0, \quad (3.15)$$

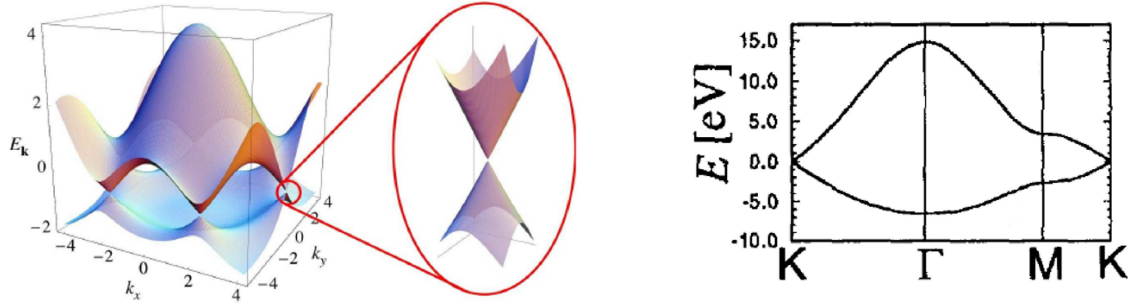


Figura 3.3: Relação de dispersão da energia do grafeno para a primeira zona de Brillouin, a ampliação mostra o cone de Dirac. O lado direito da figura mostra a relação de dispersão da energia ao longo do perímetro do triângulo formado pelos pontos de alta simetria $\Gamma M K \Gamma$. Adaptada das referências [50, 51].

fazendo $f(\vec{k})^* f(\vec{k}) = \omega(\vec{k})^2$ encontra-se:

$$E(\vec{k}) = \frac{\epsilon \pm t\omega(\vec{k})}{1 \pm s\omega(\vec{k})}. \quad (3.16)$$

Com $\omega(\vec{k})^2$ dado por:

$$\omega(\vec{k})^2 = 1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y d_0^G}{2}\right) \cos\left(\frac{3k_x d_0^G}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_y d_0^G}{2}\right). \quad (3.17)$$

Se os parâmetros $\epsilon = 0$, $t = -3,003 \text{ eV}$ e $s = 0,129$ [51] forem usados, pode-se fazer o gráfico da estrutura de bandas para o grafeno na primeira zona de Brillouin, Figura 3.3. O lado direito desta figura mostra a relação de dispersão ao longo do perímetro do triângulo formado pelos pontos de alta simetria Γ , M , K e Γ . A assimetria entre as bandas de valência (BV) e banda de condução (BC) é causada pelo s no denominador da Equação 3.16, se s for igual à zero as duas bandas tornam-se simétricas.

A aproximação mais usual para a dispersão do grafeno é dada quando os parâmetros $s = 0$ e $\epsilon = 0$. Assim, a Equação 3.16 pode ser escrita como:

$$E(k_x, k_y) = \pm t \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y d_0^G}{2}\right) \cos\left(\frac{3k_x d_0^G}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_y d_0^G}{2}\right)}. \quad (3.18)$$

O parâmetro t sempre assume valores negativos, então o sinal $+$ da Equação 3.18, corresponde à banda de valência (BV) enquanto o sinal $-$ à banda de condução (BC). Como o grafeno tem dois elétrons π por sítio pode-se considerar que no estado fundamental a BV está completamente cheia e a BC está vazia, então a energia de Fermi, E_F atravessa exata-

mente onde as bandas se tocam. Observe na Figura 3.3, do lado esquerdo, que a BV e BC são degeneradas no ponto K (e em K'). A ausência de um *gap* no ponto K (isto acontece também em K') é explicada pelo fato que os dois átomos de carbono nos sítios A e B na rede hexagonal são equivalentes [51].

A dispersão próxima ao ponto K , ou K' , pode ser obtida por expandir a equação de dispersão do grafeno próxima a estes pontos. Expandindo-se em série de Taylor a Equação 3.18 em torno de K , ou K' (que será denotado por \vec{k}_0) tem-se:

$$E(\vec{k} - \vec{k}_0) = E(\vec{k}_0) + \vec{\nabla} E|_{\vec{k}=\vec{k}_0} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) + \dots \quad (3.19)$$

Através da Figura 3.2 pode-se escrever para K_x e K_y :

$$K_x = \frac{2\pi}{3d_0^G} \quad \text{e} \quad K_y = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}d_0^G}. \quad (3.20)$$

Substituindo-se esses valores de K_i na expansão 3.19, encontra-se a relação de dispersão próxima ao ponto K , ou K' :

$$E(\vec{k} - \vec{k}_0) = \pm \hbar v_F |\vec{k} - \vec{k}_0|, \quad (3.21)$$

em que $v_F = \frac{\sqrt{3}td_0^G}{2\hbar}$ é a velocidade de Fermi ($v_F \approx c/300$). Essa equação se assemelha à dispersão para férmions sem massa.

$$E(\vec{k}) = \pm \hbar ck. \quad (3.22)$$

A densidade de estados para o grafeno próxima ao ponto K , reforça o fato da ausência de *gap* entre a BV e BC, pois, a densidade de estados no nível de Fermi é zero, como mostra a Figura 3.4. Por isso, o grafeno também é conhecido como um semicondutor de *gap* nulo.

O grafeno apresenta propriedades eletrônicas não usuais, diferentemente dos metais ou semicondutores convencionais que possuem relação de dispersão parabólica. A alta mobilidade de seus portadores de carga (elétrons e buracos), que podem alcançar até $\sim 20000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [48], o que é ordens de grandeza maior do que dos modernos transistores à base de silício, implica em um transporte balístico sobre uma escala submicrométrica à temperatura ambiente (300K k). Apesar dessas excelentes propriedades de transporte, o *gap* nulo do grafeno gera complicações na aplicação em dispositivos, devido à ausência de um estado isolante (o que é desejável em transistores).

Muitos esforços têm sido empregados na tentativa de “abrir o *gap*” do grafeno. Uma maneira interessante de manipular as propriedades eletrônicas do grafeno é a dopagem por átomos substitucionais. Neste trabalho o material escolhido para dopar o grafeno foi o h-BN,

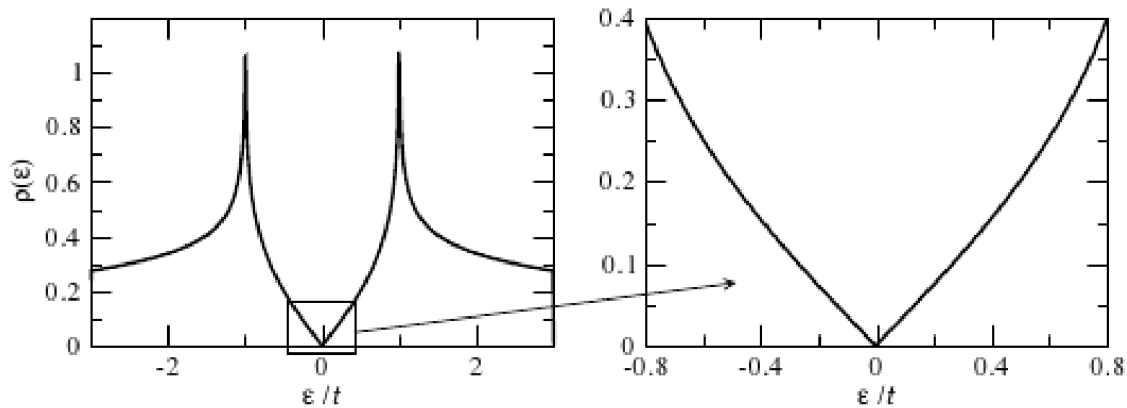


Figura 3.4: Densidade de estados por unidade de célula primitiva para o grafeno em função da energia (em unidades de t). Também é mostrada uma ampliação da densidade na região muito próxima de zero. Retirada da referência 50.

o qual será descrito na próxima seção.

3.2 O Nitreto de Boro

O nitreto de boro é um cristal composto da mesma quantidade dos átomos de boro (B) e nitrogênio (N). Ele pode ser encontrado na natureza em diferentes formas, a Figura 3.5 mostra três dessas formas; cúbica, wurtzite e hexagonal. Ele também possui algumas propriedades interessantes: é quimicamente inerte, é um bom isolante elétrico [52] e é também um bom lubrificante sólido. Quando na forma hexagonal ele exibe a mesma estrutura cristalina do grafeno, e, no caso do *bulk* ele possui empilhamento de camadas. Tal empilhamento é alternado com um átomo de N posicionado acima de um átomo de B e vice-versa, esse empilhamento produz uma interação de van der Waals entre as camadas. É possível extrair uma ou poucas camadas a partir do *bulk*, assim como no grafite. Algumas das propriedades do BN são de importância na fabricação de dispositivos eletrônicos. Por exemplo, o h-BN possui superfície atômica lisa e é livre de ligações pendentes o que o promove para um forte candidato a ser o substrato dielétrico necessário para FETs baseados em grafeno [53].

A configuração eletrônica do BN é similar a do grafeno, os elétrons da camada mais profundas ($1s$) são fortemente ligados ao núcleo não participam das ligações químicas, restando assim apenas 4 elétrons de valência, nos orbitais; $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Neste caso também há a hibridização entre os orbitais s , p_x e p_y produzindo o orbital sp^2 . A superposição entre os dois orbitais sp^2 resulta nas 3 ligações covalentes σ , enquanto o orbital p_z forma a ligação fora do plano. Assim como no grafeno uma maior atenção é voltada para este orbital π delocalizado.

Devido ao fato do h-BN compartilhar a mesma rede cristalina do grafeno, superposição entre duas redes trigonais, os vetores de translação da rede podem ser descritos pelos mesmos

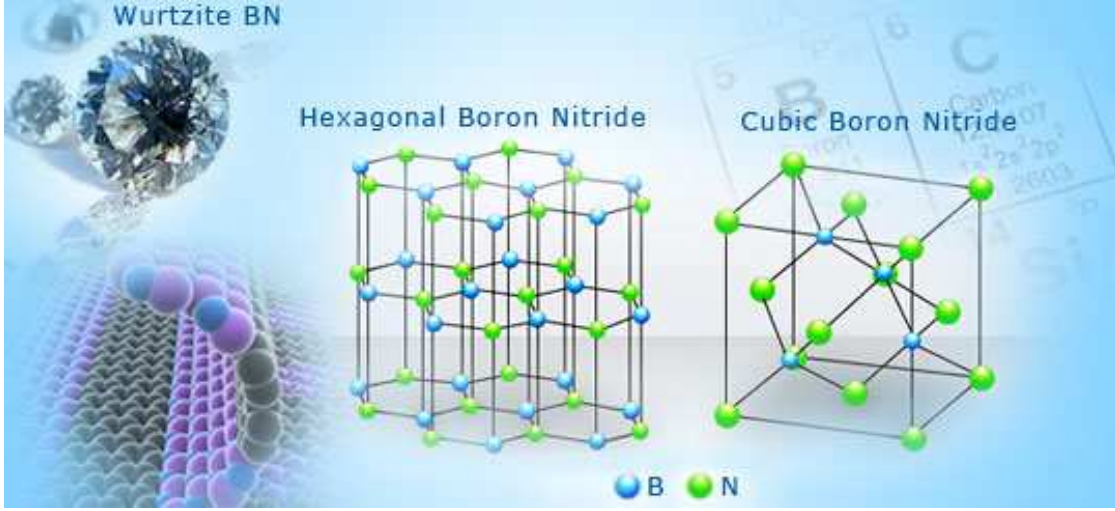


Figura 3.5: Formas cristalinas nas quais o nitreto de boro pode ser encontrado na natureza. Retirada da referência [54].

vetores usado para o grafeno (ver seção 3.1). Porém, o parâmetro de rede para o h-BN é 2,51 Å em vez de 2,46 Å como para o grafeno, isto é devido ao comprimento da ligação B-N ser $d_0^{BN} \sim 1,45$ Å [55].

O mesmo modelo *tight binding* usado para o grafeno (seção 3.1) pode ser empregado para obter a relação de dispersão de energia do h-BN. Na Equação 2.71 para a equação secular deve ser levado em conta que os sítios *A* e *B* tem átomos diferentes (B e N) e portanto a energia do orbital $2p_z$ será diferente para cada átomo. Logo, $\mathbf{H}_{AA} = \epsilon_A$ e $\mathbf{H}_{BB} = \epsilon_B$ com $\epsilon_A \neq \epsilon_B$, o que fornece os seguintes autovalores [56] para o hamiltoniano de primeiros vizinhos:

$$E(k_x, k_y) = E_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{E_g^2 + 4|\omega|^2}. \quad (3.23)$$

Em que $E_0 = (\epsilon_B + \epsilon_N)/2$ é a energia no meio do *gap* do h-BN e $E_g = (\epsilon_B - \epsilon_N)$ é a energia do *gap*. De fato a quebra de simetria entre as subredes do nitreto de boro, aliada à diferença de eletronegatividade entre os átomos B e N conduz à um *gap* de energia de $\sim 5,5$ eV [6].

Materiais nos quais a rede cristalina apresenta uma mistura dos átomos C, B e N podem apresentar diferentes valores para o *gap* de energia [57, 58], que variam desde o *gap* do grafeno, 0, até 5,5 eV, o *gap* do h-BN. Resultados que mostram a abertura de um *gap* de energia nesses materiais BCN serão discutidos no próximo capítulo.

Grafeno co-dopado por átomos substitucionais de B e N

Nos últimos anos, muitos esforços têm sido empregados na investigação do grafeno tais como: síntese, caracterização, estudos das propriedades eletrônicas, dopagem, entre outros. Esses estudos tem apontado o grafeno como um novo material promissor para a eletrônica. Diversos trabalhos envolvem a dopagem química do grafeno com h-BN [7–11, 57, 59–63]. Alguns desses trabalhos serão descritos nos próximos parágrafos.

No trabalho experimental de Jin [8] e colaboradores, foi demonstrado que usando uréia, ácido bórico e polietileno glicol como precursores na síntese de monocamadas de BCN, o grafeno pode ser dopado com átomos de B e N em passos separados, de tal forma que esse material pode conter dopantes B e N isolados ou ligações B-N incorporadas na rede cristalina do grafeno. Eles mostraram que as ligações C-B e C-N são favorecidas se um átomo de N ligar-se a um átomo de C situado no meio do plano do grafeno. Por outro lado, se um átomo N ligar-se a um átomo de C situado na borda do grafeno, a ligação B-N é preferida. Medidas de XPS revelaram a presença de átomos de B, N, C e O em todas as suas amostras. Em baixa temperatura de aquecimento (800° C) as ligações C-B e C-N não são evidentes por meio de XPS, com ligações B-N sendo predominantes. Contudo, com o aumento da temperatura de aquecimento (900° C - 1000° C) as medidas de XPS indicam a presença das ligações C-B e C-N, mesmo em baixa concentração de B e N.

Uma mistura dos átomos B, N e C em grandes áreas foi sintetizada usando CVD por Ci [10] e colaboradores. Os precursores usados foram borano de amônia ($\text{H}_3\text{B-NH}_3$) e metano (CH_4) para obter h-BN e grafeno, respectivamente. Foi possível controlar a razão B, N e C durante o crescimento, sendo que B/N foi ajustada para ser uma unidade. Diversas técnicas foram usadas para caracterizar essas amostras: AFM - do inglês *Atomic force microscopy*; espectroscopia de perda de energia de elétrons - *Electron energy-loss spectroscopy* (EELS),

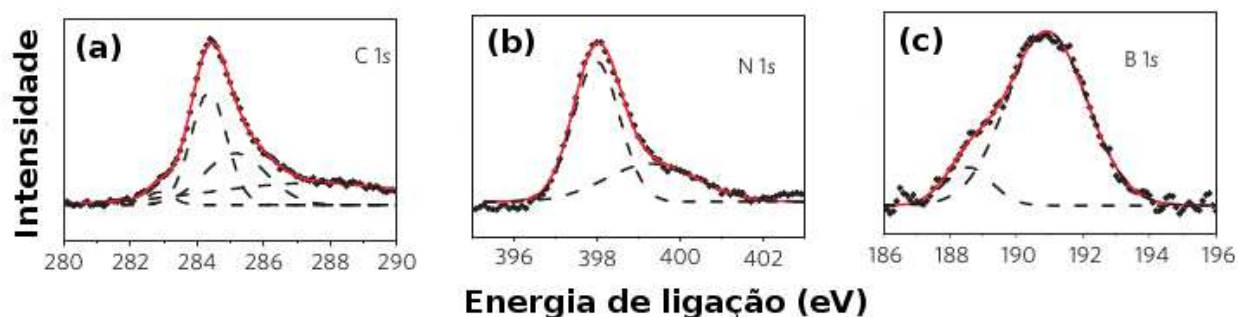


Figura 4.1: Espectros de XPS para uma amostra de BCN com grande concentração de BN; (a) espectros de C-1s, (b) N-1s e (c) B-1s. Adaptada da referência 10.

Raman e XPS. Essas técnicas revelaram que a amostra compreende duas ou três camadas de filmes de BCN em uma rede hexagonal. Os espectros de XPS para BCN estão mostrados na Figura 4.1. O espectro B-1s indica que a ligação predominante para o átomo de B é similar à encontrada no h-BN (190,9 eV) e há um pequeno pico adicional (188,4 eV) sugerindo a formação de ligações C-B. Para o espectro N-1s, a mesma conclusão é tirada; um pico em 398,0 eV correspondendo à ligação de N no h-BN e um pico adicional de maior energia indicando a presença da ligação N-C. Finalmente, o pico para o espectro C-1s em 284,4 eV é similar ao observado para ligação C-C no grafite. Esse espectro também possui dois picos menores: um de maior energia sugerindo a ligação N-C e outro de menor energia consistente com ligações C-B. Baseados nesses resultados, os autores concluem que os co-dopantes compreendem domínios de h-BN envoltos por grafeno.

Usando biomassa quitosana como precursor do material de carbono contendo nitrogênio e ácido bórico como fonte de B, Sun [64] e colaboradores sintetizaram um material de carbono em forma de grafite poroso co-dopado com B e N (BNGC) - sigla do inglês *B and N co-doped porous graphitic carbon*. Tal material apresentou centros de dopantes B e N isolados. Medidas de XPS desses materiais mostraram que apenas os átomos de C, N, B e O estão presentes na amostras, não contendo nenhuma outra impureza. O XPS ainda indicou uma concentração de B de 0,13 a 3,74% e uma concentração de N de 2,62 a 5,33%. Esses valores para as concentrações dependem da quantidade de B substitucional que é incorporado neste material e da temperatura de carbonização (800° a 1000° C). A Figura 4.2 mostra os resultados das medidas de XPS para amostras com 4,99% de átomos de N e 3,47% de átomos de B. Nesta figura, é possível ver no espectro de C-1s seis picos bem definidos, correspondendo às ligações C-B, em 284,4 eV; C-C em 284,7 eV; C-N em 285,6 eV; C-O em 286,1 eV; C=O em 286,8 eV e C-O-B em 288,7 eV. O espectro N-1s apresenta picos para C-N em quatro diferentes porções: piridínico (398,7 eV, piridina (400,3 eV), quaternário (401,8 eV) e óxido de N (403,0 eV)). O espectro B-1s revela dois tipos diferentes de ligações B-C: BC₃ em

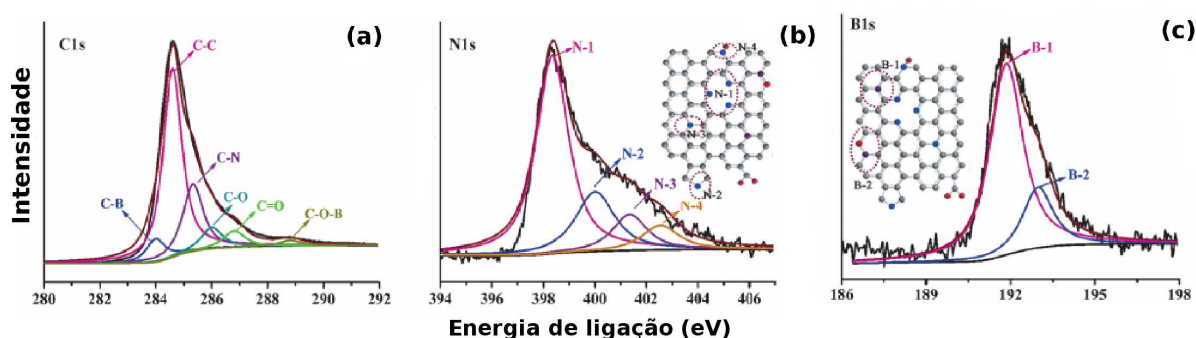


Figura 4.2: Espectros de XPS para uma amostra de carbono contendo 4,99 % de átomo de N e 3,47 % de B. (a) Espectros de C-1s, (b) N-1s e (c) B-1s. As estruturas nos painéis (b) e (c) representam os diferentes tipos de ligações possíveis para os átomos de B e N. As esferas em cinza representam os átomos de carbono, as azuis o nitrogênio, as roxas o boro e as vermelhas o oxigênio. Adaptada da referência 64.

191,3 eV e BC_2O em 192,9 eV. Entretanto, nenhum pico em 192,1 eV foi visto, indicando que não há ligação B-N na amostra.

Chang [11] e colaboradores cresceram por CVD filmes de grafeno co-dopado por BN (BNG), usando borano de amônia como precursor para o BN e o gás metano como a fonte para o grafeno. Por medidas de XPS, Raman e espectroscopia no ultravioleta-visível - do inglês *UV-vis spectroscopy*, eles mostraram que BNG pode ser controladamente produzido com baixa concentração de BN. A Figura 4.3 mostra espectros de absorção de raio-X e emissão de raio-X da borda K de C usados para revelar a abertura de um *gap* de energia nos filmes de BNG sintetizados. Conforme citado na introdução desta tese, o *gap* estimado foi de aproximadamente 600 meV para uma concentração de 6 % de BN na amostra. Entretanto, a caracterização dos filmes de BNG, por meio de XPS, e espectros da borda K de C indicam a predominância de características associadas ao átomo N substitucional e a falta de características associadas ao dopante B. A presença do átomo de B nas amostras é confirmada via espectroscopia Auger, mas não há fortes evidências da presença da ligação C-B, o que sugere a formação de ilhas de BN no plano do grafeno com predominância de ligações C-N nas bordas das ilhas. Uma vez que a absorção de raio-X fornece somente a estrutura eletrônica local, as características associadas com os átomos de B em regiões de ligação B-N, por exemplo em ilhas de BN, não devem aparecer no espectro da borda K dos átomos de C do grafeno. O presente trabalho irá investigar esse tipo de sistema, através de cálculos XAS por primeiros princípios, discutido na seção 2.6.

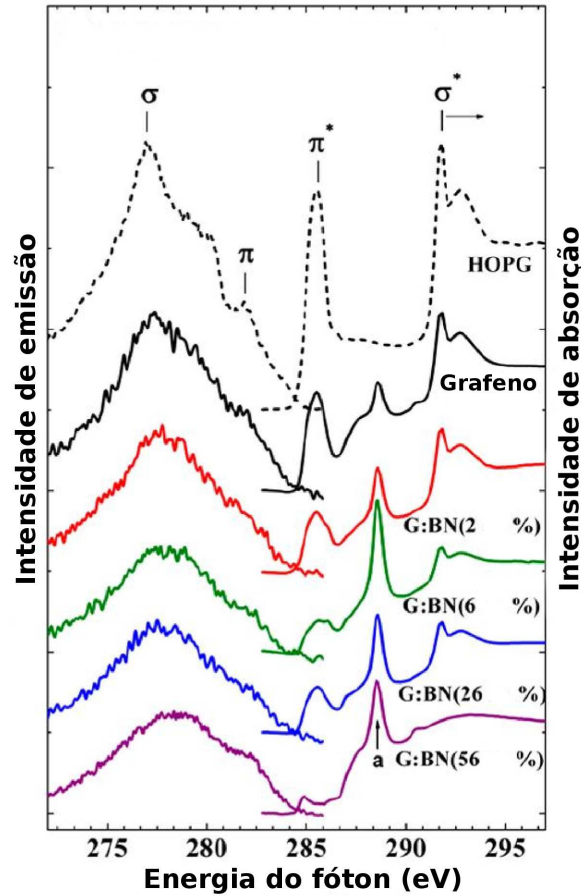


Figura 4.3: Espectros de absorção e emissão de raio X da borda K de C, para uma amostra de g:BN com algumas concentrações diferentes, indicadas na figura. Também são mostrados os espectros C-1s do o HOPG e do grafeno, utilizados como referência. A letra *a* indica um pico em 288,5 eV, que pode ser atribuído a outros tipo de ligações do átomo C, C-N ou C=O/C-OH, presentes na superfície da amostra. Adaptada da referência 11.

4.1 Absorção de raio-X em materiais B-C-N: cálculos *ab initio*

Motivados pelos resultados experimentais discutidos acima, foram calculados os espectros de absorção de raio-X para modelos estruturais de B-C-N com baixa concentração de BN. Os cálculos DFT foram realizados usando o código computacional Quantum-ESPRESSO. Pseudopotenciais *ultrasoft* e a aproximação GGA (PBE) foram utilizados juntamente com uma energia cinética de corte de 30 Ry para a função de onda do elétron e de 300 Ry para as energias cinéticas de corte da densidade eletrônica e do pseudopotencial. As supercélulas foram relaxadas até a força sobre cada átomo atingir uma tolerância de 10^{-3} Ry/bohr. Nesses cálculos a distribuição de Fermi-Dirac foi usada para definir a ocupação eletrônica à temperatura ambiente.

Foram criadas supercélulas de gr:BN com o total de 96 átomos, como por exemplo, as supercélulas mostradas na Figura 4.4. A concentração de BN foi obtida substituindo-se

átomos de C do grafeno por átomos de B ou N. Essa substituição foi realizada através de uma rotina computacional de Monte Carlo com resfriamento simulado [59], a qual usa o modelo de energia de ligação [65] como energia total. Esse método está discutido em detalhes no apêndice A.

Foram calculados os espectros de absorção de raio-X para as supercélulas de gr:BN com concentrações de 2,08 %, 4,17 % e 10,42 % de BN distribuídos dentro da matriz do grafeno. As supercélulas usadas nesses cálculos (ver Figura 4.4) são suficientemente grandes para

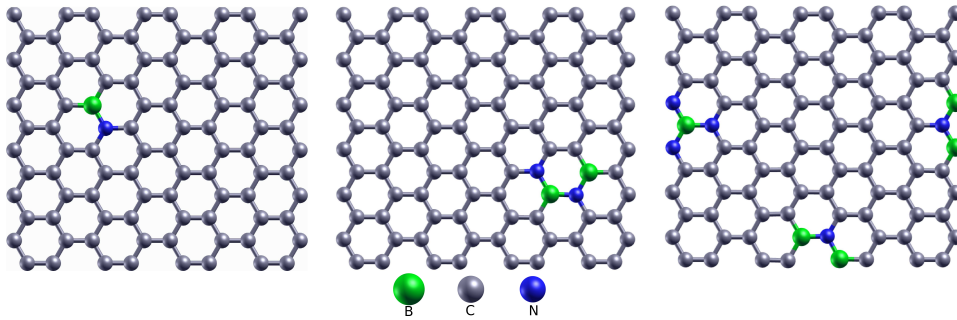


Figura 4.4: Supercélula otimizada para o grafeno co-dopado com concentração de 2,08 %, 4,17 % e 10,42 % de B e N, respectivamente. Essas células foram construídas usando Monte Carlo com resfriamento simulado [59].

convergir numericamente o XAS do grafeno puro, de maneira tal que a interação do átomo com o núcleo excitado com sua imagem periódica é negligenciado na aproximação DFT-XCH [43].

Antes de apresentar os espectros obtidos para os materiais de gr:BN será discutido o espectro XAS do grafeno puro, que apresenta dois picos, vistos na Figura 4.6. O primeiro pico aparece na região de energia que compreende as transições entre orbitais do núcleo eletrônico, $1s$, e orbitais p_z de C (de $1s$ para π^*), este pico é centrado em 285,5 eV [43]. O segundo pico surge das transições de $1s$ para orbitais híbridos de C, sp^2 ($1s$ para σ^*). A Figura 4.5 ilustra essas transições. As energias das bordas são sensíveis à transferência de carga [43], de acordo com uma transferência de carga final, positiva ou negativa, é possível notar um desvio da energia de Fermi, em direção frequência da luz azul ou vermelha, o que é comumente chamado de *blue-shift* ou *red-shift*, respectivamente.

A Figura 4.6 mostra o espectro XAS C- $1s$ obtido para o grafeno puro, utilizando uma supercélula com 96 átomos, que está em excelente acordo com medidas experimentais para o grafite pirolítico altamente ordenado, do inglês: *highly-ordered pyrolytic graphite*, HOPG [11], visto na Figura 4.3.

Os espectros de absorção de raio-X calculados para as células de gr:BN estão mostrados na Figura 4.7. É possível notar que todos os espectros da borda K para os átomos de C próximos aos átomos de B ou N, apresentam influência dos átomos dopantes, quando

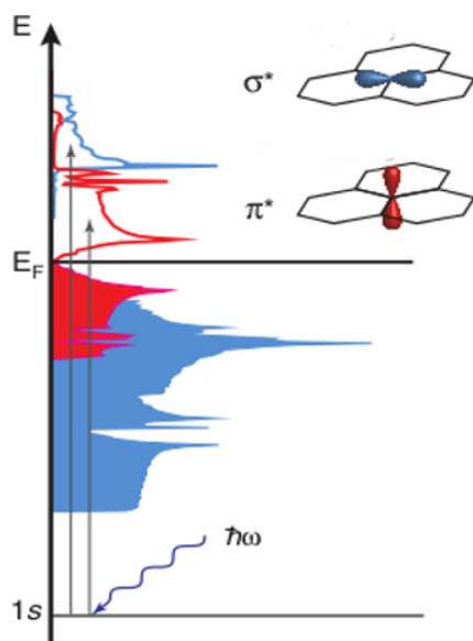


Figura 4.5: Ilustração do processo de absorção de raio-X no grafeno. O orbital final envolvido na transição é definido pela orientação relativa do feixe polarizado e a amostra. Retirada da referência 41.

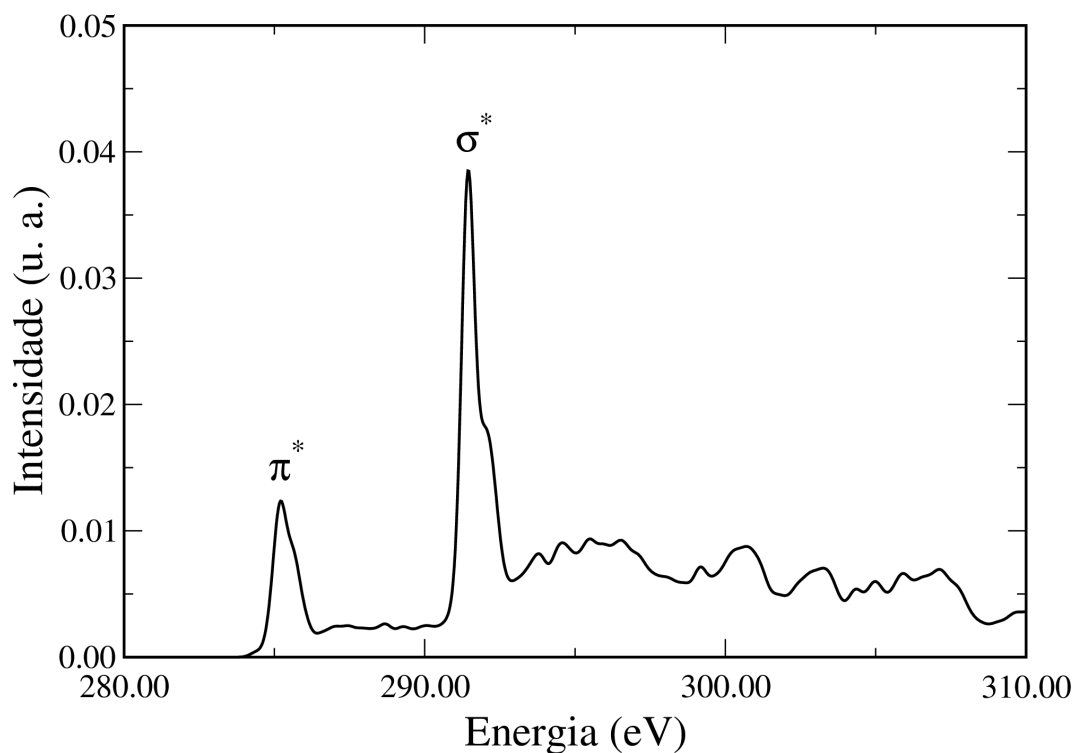


Figura 4.6: Espectro teórico de XAS do grafeno puro, em uma supercélula de mesmo número de átomos que nas de *gr:BN*. Os picos π^* e σ^* estão indicados na figura.

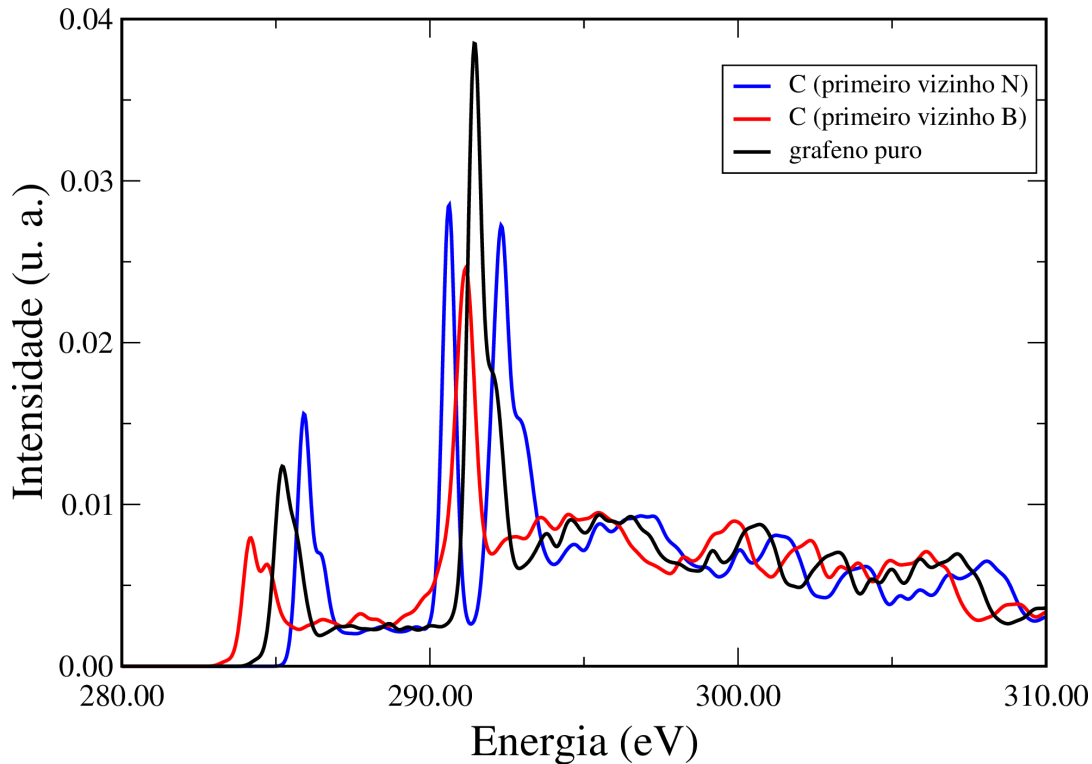
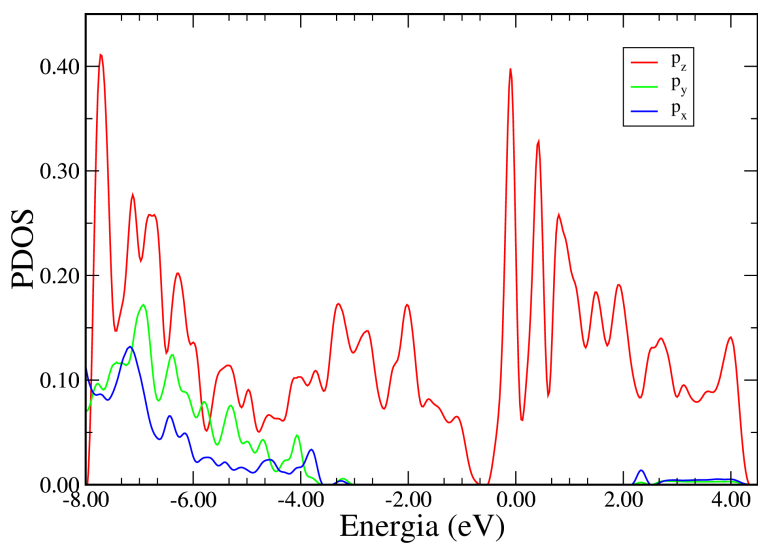


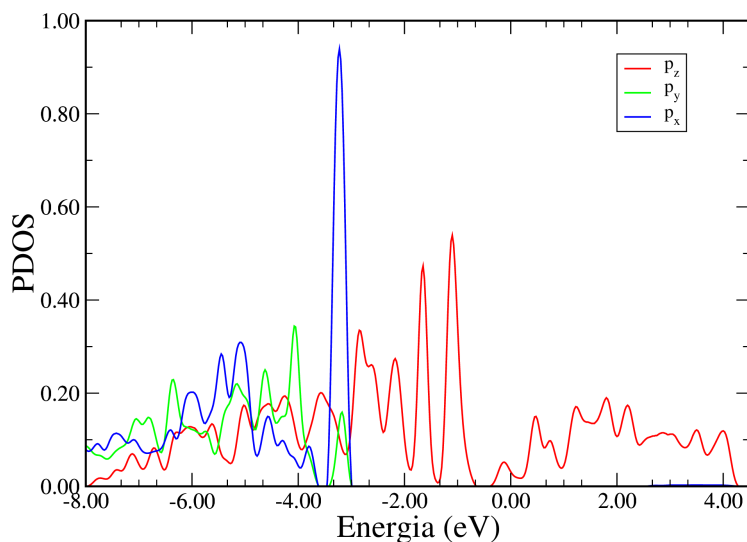
Figura 4.7: Espectro teórico da borda K do átomo C , para dois C tendo como primeiro vizinho o átomo de B ou N , no sistema $gr:BN$ com 2,08 % de átomos de B e N . A linha em vermelho mostra um *red shift* no espectro quando comparado com o espectro para um átomo de C no grafeno puro, linha em preto. Similarmente a linha em azul mostra um *blue shift*.

comparados com o espectro de C do grafeno puro, linha em preto. O espectro de C mostra um *red shift* para os átomos de C próximos ao B (linha em vermelho) e um *blue shift* para os átomos de C próximos ao N (linha em azul). É importante ressaltar que a proximidade é definida até segundos vizinhos. Os desvios nos espectros ocorrem devido à interação entre os átomos do grafeno e os dopantes B ou N , os quais alteram os níveis de energia do grafeno. No caso do átomo de B ele diminui a energia do orbital $1s$ do átomo de C ao qual o B está ligado, enquanto o átomo de N aumenta essa energia. Também é observado um pico extra, abaixo do pico usual σ^* , no espectro do átomo de C próximo ao N . Este pico extra aparece devido à introdução de um novo estado desocupado resultante da hibridização entre os átomos C e N . Nenhum pico extra é observado para o espectro do átomo de C próximo ao B , sendo que nesse caso os átomos de B adicionam apenas estados ocupados aos níveis de energia do grafeno (ou seja, abaixo do nível de Fermi, o que é inacessível para absorção de raios-X)

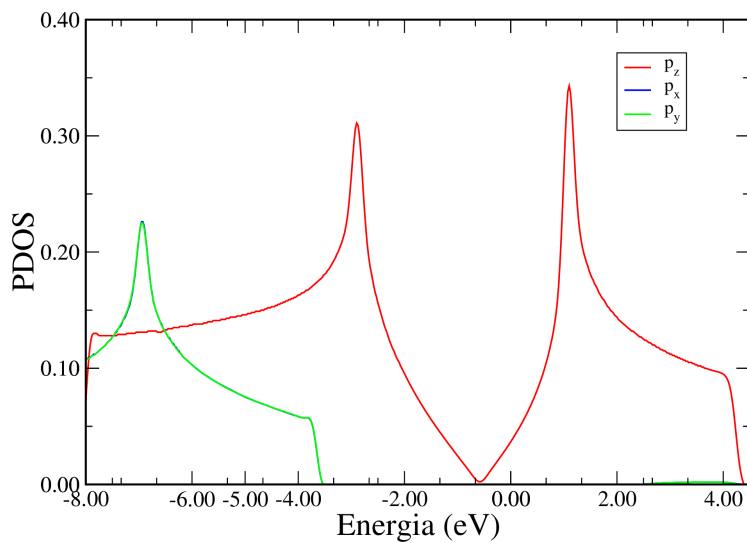
As mudanças nos níveis de energia do grafeno puro, em relação à presença dos dopantes, pode ser vista na densidade de estados (DOS); sigla em inglês: *density of states*, do sistema. A Figura 4.8 apresenta a DOS projetada sobre dois átomos de C diferentes, um átomo de



(a)



(b)



(c)

Figura 4.8: Densidade de estados projetada (PDOS) sobre os átomos de C do grafeno co-dopado com 10,42 % de átomos de B e N. (a) PDOS para um C ligado ao N, (b) outro átomo de C ligado a um B e (c) outro átomo de C no grafeno puro.

C tendo como o primeiro vizinho um átomo de N (Figura 4.8(a)), e um outro átomo de C com B sendo o primeiro vizinho (Figura 4.8(b)). Esta DOS foi gerada para o sistema gr:BN mostrado na Figura 4.4(c), com 10,42% de átomo de B e N. Tomando como referência a DOS do grafeno puro, Figura 4.8(c), é visto que para os átomos de N a maior contribuição para a DOS do grafeno aparece acima do nível de Fermi e para os átomos de B a maior contribuição para a DOS é observada abaixo do nível de Fermi.

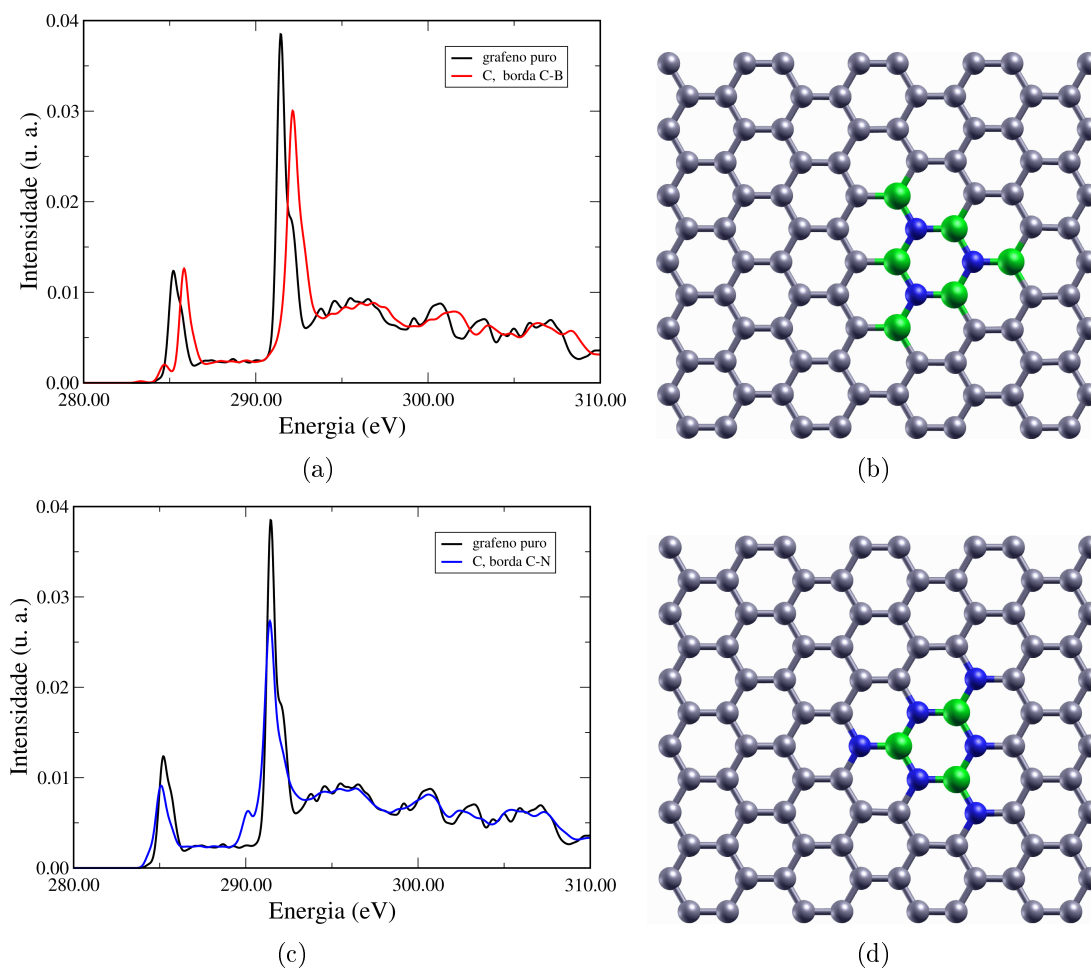


Figura 4.9: Espectro de XAS da borda K de átomos C do grafeno quando co-dopado com átomos de B e N. (a) Espectro C-1s para a configuração mostrada em (b) com uma ilha de BN no plano do grafeno somente com ligações C-B nas bordas. (c) Espectro C-1s para a configuração mostrada em (d) com a borda da ilha de BN apenas com ligações C-N. Configurações obtidas pelo método de resfriamento simulado [59].

Para um sistema de gr:BN no qual há formação de ilhas de BN, e nas bordas dessas ilhas há somente um tipo de ligação, por exemplo C-B (Figura 4.9(b)) ou C-N (Figura 4.9(d)), o espectro da borda K de todos os átomos C do grafeno apresenta uma predominância da característica do dopante presente na borda da ilha. Na figura 4.9(a) para ilhas terminadas em C-B é observado um ressalto no espectro logo abaixo do pico π^* resultante de toda a

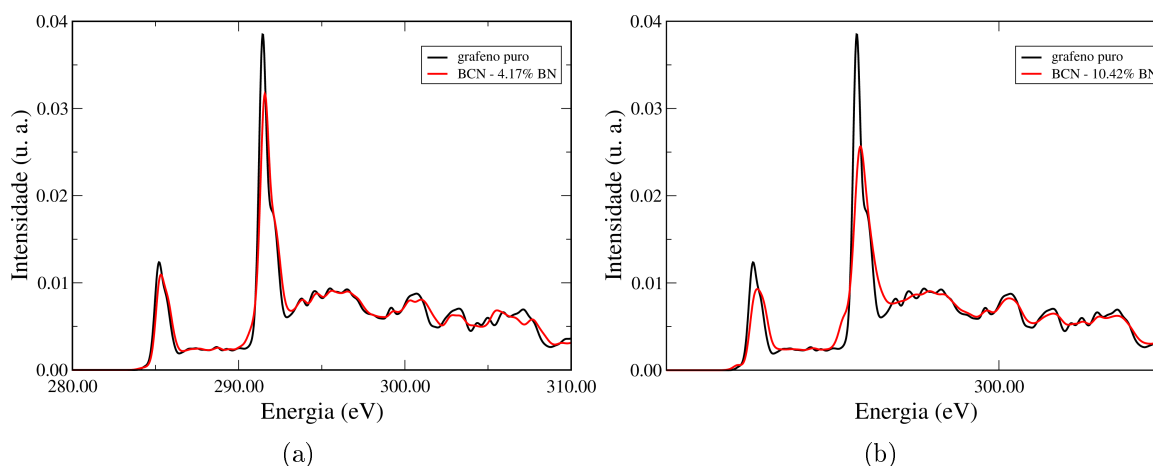


Figura 4.10: Espectro teórico da borda K de todos os átomos de C presentes nos sistemas; grafeno co-dopado com 4,17 % (a) e 10,42 % (b) de átomos de B e N. A linha em preto em ambas figuras representa o espectro de C para o grafeno puro.

contribuição dos átomos de B para a ligação C-B. Da mesma forma, na figura 4.9(c) para ilhas terminadas em C-N, no espectro da borda K de C é possível ver um ressalto logo abaixo do pico σ^* resultante de toda a contribuição dos átomos de N para a ligação C-N.

As simulações dos espectros de absorção de raio-X nos sistemas gr:BN confirmam que a influência dos átomos de N e B sobre os espectros da borda K de C é local. Isto é, a medida que o número de dímeros de BN aumenta no plano do grafeno, o espectro C muda somente se os átomos de B ou N estão próximos ao átomo de C, até segundos vizinhos. Mas o espectro não muda devido ao número total de átomos B e N presentes no sistema, formando ligações B-N, por exemplo. Para entender melhor este resultado basta comparar os espectros 1s de C dos sistemas gr:BN com 4,17% e 10,42% de átomos de B e N (Figura 4.10). Nesta figura é evidente que a intensidade dos picos π^* e σ^* diminui com o aumento do número de dímeros de BN diluídos na matriz do grafeno. Isto ocorre devido ao aumento da quebra de simetria na rede do grafeno de acordo com a adição dos átomos de B e N. É possível notar na Figura 4.10(b) o aparecimento de um pequeno ressalto no lado esquerdo do pico σ^* ; ele está relacionado ao *red* e *blue shift* inseridos nesse espectro pelos átomos de B e N, e também pelo pico extra gerado pela ligação C-N. Este pequeno ressalto deve aumentar sua intensidade com o aumento das ligações C-B e C-N na rede do grafeno.

4.2 O potencial químico e a estabilidade em relação aos dopantes

Como já mencionado no início deste capítulo, na revisão de estudos experimentais com amostras de gr:BN, Chang [11] e colaboradores confirmaram a presença do dopante B em suas amostras (em baixa concentração de BN) usando espectroscopia AES. Esta técnica permitiu medir a quantidade de átomos de B e N presentes nas amostras com 2 e 6 % de concentração

de BN. O XPS de $1s$ de N mostra picos atribuídos à presença das ligações N-B (398 eV) e N-C (399,5 eV), para uma amostra com concentração de 8% de BN. Com o aumento da concentração de BN o pico correspondente à ligação N-B torna-se mais proeminente do que o pico das ligações N-C, indicando que uma grande região de domínios BN é estabelecida. Acredita-se que os átomos de B ocupem a região interna do domínio, enquanto os átomos de N fazem o perímetro do domínio. Nenhum pico correspondente à ligação N-B foi detectado para as amostras com concentrações de 2 e 6% de BN. No entanto, para essas amostras é possível observar o pico N-C. Além disso, o espectro XPS para $1s$ B não apresenta qualquer evidência para ligações C-B nas mesmas amostras (2 e 6% de BN). Baseando-se na análise dos resultados de XPS, o espectro de XAS da borda K de C para essas amostras não deve apresentar características para os dopantes B, especificamente, nenhuma característica discernível na absorção deste dopante visíveis nos picos π^* e σ^* . Isto pode ser explicado se as condições de crescimento favorecerem em amostras com formação de ilhas de BN incorporadas na rede do grafeno com apenas ligações C-N nas bordas. Desta forma, as características associadas ao átomo B na ilha não devem aparecer no espectro da borda K de átomos de C do grafeno, o que está de acordo com as evidências teóricas vistas na seção anterior, de que somente a estrutura eletrônica local contribui para o espectro de absorção de raio-X.

No trabalho teórico de Martins e Chacham [60] é mostrado por cálculos de DFT juntamente com resfriamento simulado que quando a amostra possui o mesmo número de átomos de B e N, as ligações C-B e C-N também ocorrem em mesma quantidade. Quando a razão B/N é diferente de 1 pode ocorrer a formação de ilhas de BN com somente ligações C-N nas bordas; se o número de N for suficientemente grande pode-se ter uma mistura de átomos de carbono dentro da região de BN, substituindo os átomos de B. Deve ser mencionado que essa investigação foi realizada para sistemas de B-C-N com alta concentração de BN. Com esses resultados em mente, neste trabalho, foi investigada a estabilidade dos sistemas gr:BN com duas bordas diferentes; uma constituída pelas ligações C-B e outra pelas ligações C-N.

Primeiramente foi realizado o estudo da estabilidade das configurações de grafeno dopado por um átomo de B ou N. Ou seja, somente um átomo de C foi substituído por um átomo de B ou N, em duas supercélulas com redes distintas; hexagonal (repetição 6×6 da célula primitiva do grafeno) e uma retangular (com 96 átomos). Para a supercélula hexagonal, também foram consideradas supercélulas com um defeito estrutural: uma monovacância com um átomo de B ou N substitucional como primeiro vizinho. As supercélulas otimizadas estão mostradas na Figura 4.11. A energia de formação E_f , dada pela Equação 4.1, foi utilizada neste estudo de estabilidade energética.

$$E_f = \frac{1}{n_{sub}}(E_{BCN} - n_C \mu_C - n_{S_i} \mu_{S_i}), \quad (4.1)$$

em que n_{sub} é o número de átomos substitucionais presentes na supercélula do grafeno dopado, n_C e μ_C são o número de átomos e o potencial químico para o átomo C, n_{S_i} e μ_{S_i} representam o número de átomos de B ou N presentes na supercélula e o potencial químico de cada um desses átomos e E_{BCN} é a energia total (E_{total}) do sistema. Os cálculos para obter a energia total dos sistemas de grafeno dopado foram realizados com vetores de rede livres, para garantir que a tensão nas células seja nula. Os potenciais químicos presentes na Equação 4.1 podem ser definidos por diferentes sistemas de referência. Neste trabalho foram escolhidos os átomos de B e N isolados, as moléculas de BH_3 e N_2 , as fases sólidas $\alpha - B$ e $\alpha - N_2$, e também o próprio grafeno. Em todos os casos o potencial químico é definido por meio de E_{total} do sistema de referência. No entanto, a expressão que fornece o valor para esses potenciais depende de qual sistema é escolhido. Isto é mostrado no próximo parágrafo.

Para o potencial dado por cada espécie atômica é usado simplesmente a E_{total} resultante do cálculo de otimização dos átomos isolados. Se o gás da molécula BH_3 for considerado como fonte do átomo de B, a Equação 4.2 apresenta a expressão para obter μ_B , a qual envolve E_{total} de BH_3 e H_2 .

$$\mu_B = E_{BH_3} - 3\frac{E_{H_2}}{2}. \quad (4.2)$$

De mesma forma, se a fonte para os átomos de N for o gás de moléculas de N_2 , μ_N é obtido a partir de E_{total} de N_2 .

$$\mu_N = \frac{E_{N_2}}{2}. \quad (4.3)$$

Seguindo este raciocínio, se o grafeno é assumido como fonte dos átomos de C, μ_C é dado por:

$$\mu_C = \frac{E_{grafeno}}{n_C}. \quad (4.4)$$

Analogamente para os potenciais químicos fornecidos pelas fases sólidas dos átomos de B e N ($\alpha - B$ e $\alpha - N_2$) a expressão para se obter μ_B e μ_N é dada pela razão entre E_{total} de cada sistema e o número de átomos que constitui a respectiva célula unitária. É importante ressaltar que em todos os cálculos de E_{total} (isto inclui sólidos, moléculas e gás atômico) a temperatura definida para os sistemas é $T = 0$.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da energia de formação para o grafeno dopado com um átomo de B ou N. O comprimento de ligação do dopante em cada supercélula também é mostrado. Como esperado, os diferentes sistemas de referências usados para o potencial químico fornecem diferentes valores para a energia de formação, de forma que a estabilidade em relação ao dopante é dependente da escolha do potencial químico. Quando o potencial químico para os átomos de B e N são fornecidos pelo gases atômico ou molecular (neste último caso foram usadas as moléculas BH_3 e N_2 fornecendo μ_B e μ_N , respectivamente) a energia de formação da supercélula em relação à substituição de um átomo de C por um de B

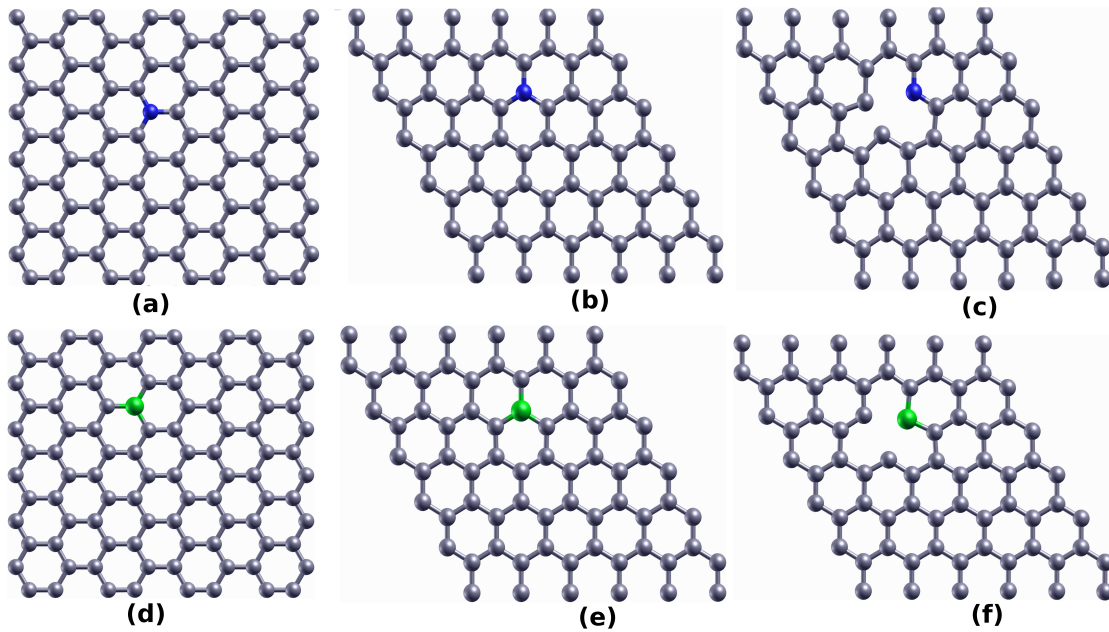


Figura 4.11: Supercélulas de grafeno com defeitos estruturais e impurezas, usadas nos cálculos de energia de formação. Grafeno dopado com um átomo substitucional N em uma rede: (a) ortorrômbica, (b) hexagonal e (c) hexagonal com uma monovacância. Grafeno dopado com um átomo substitucional B em uma rede: (d) ortorrômbica, (e) hexagonal e (f) hexagonal com monovacância.

é menor do que por um átomo de N. Contudo, o dopante N é mais estável do que o B quando a energia de formação é avaliada pela fase sólida dos respectivos dopantes: $\alpha - B$ e $\alpha - N_2$. Pelos resultados da Tabela 4.1 é observado que a rede cristalina da supercélula, hexagonal ou retangular, não apresenta diferenças relevantes entre os valores da energia de formação. Isto é esperado para supercélulas suficientemente grandes. Outro fato também esperado é que na presença de monovacância o sistema sempre apresenta maior valor para a energia de formação, indicando que esses sistemas com vacâncias são desfavoráveis energeticamente.

Os resultados da energia de formação, tendo como referências os gases atômicos, estão consistentes com o trabalho de Gong [66] e colaboradores, no qual eles investigaram o grafeno dopado com um átomo de B ou N e também o grafeno co-dopado com um dímero de BN. Eles partiram da energia de coesão ($E_{\text{sistema}} - \sum_i n_i E_{\text{átomo}_i}$) desses sistemas para calcular a energia envolvida na substituição (E_{sub}) de um átomo de C por um de B ou de N. O resultado de E_{sub} indica que a substituição de um átomo de C do grafeno por um átomo de B é mais favorável. Eles explicaram esse resultado através das propriedades eletrônicas do sistema; B(N)-grafeno, mostrando a interação entre os orbitais dos átomos do grafeno e do átomo de B(N). Esta interação resulta nas ligações C-B e C-N. A DOS calculada nesta tese para os sistemas mostrados nas Figuras 4.11(d) e 4.11(a) apresenta os orbitais p e s envolvidos nessas ligações C-B(N). A DOS projetada sobre os átomos de C e B que participam da ligação C-B, Figura 4.12(a), mostra que todos os orbitais de B estão localizado sobre os orbitais de C, o

Tabela 4.1: Energia de formação E_f (eV) dos sistemas ilustrados na Figura 4.11, usando como referência para o potencial químico de C o grafeno e para B e N as espécies atômicas, o gás de moléculas BH_3 e N_2 , e as fases sólidas $\alpha - B$ e $\alpha - N_2$. Também é mostrado o comprimento de ligação C-B(N) $l_{C-B(N)}$ (em Å) para o grafeno dopado com um átomo substitucional B(N) em duas simetrias de redes distintas; hexagonal (com e sem monovacância) e ortorrômbica.

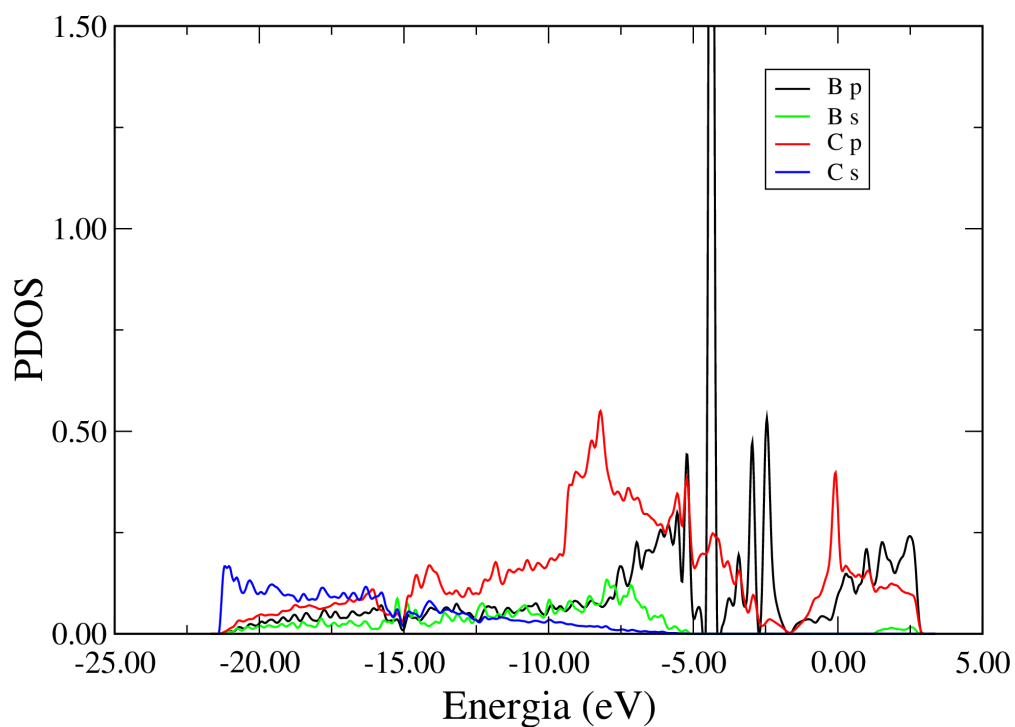
Dopantes na rede cristalina:	E_f com referência:			$l_{C-B(N)}$
	gases atômicos	gases moleculares	fases sólidas de B(N)	
N - retangular	-3,96	0,92	0,93	1,41
N - hexagonal	-3,95	0,93	0,94	1,41
N - hexagonal, C_{vac}	0,39	5,61	5,23	1,32
B - retangular	-5,21	0,03	1,00	1,49
B - hexagonal	-5,20	0,05	1,02	1,49
B - hexagonal, C_{vac}	0,36	5,27	6,58	1,54

que produz uma forte hibridização entre o dopante B e o grafeno, enquanto a maior parte do orbital 2s de N, Figura 4.12(b) está isolado dos orbitais de C, resultando em uma fraca hibridização.

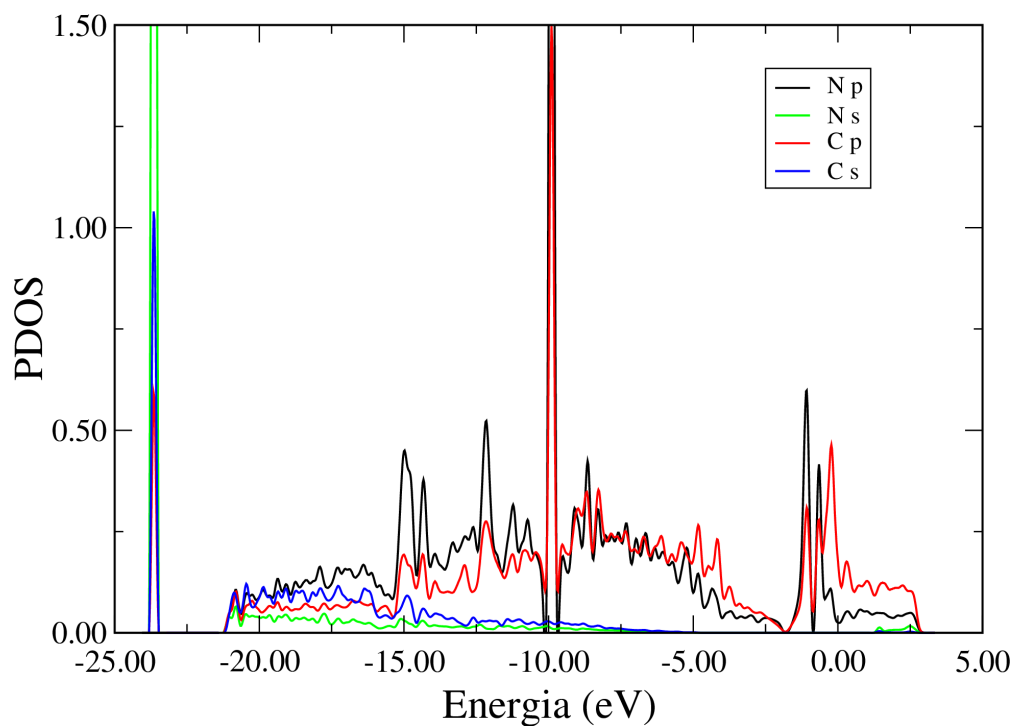
Apesar da estabilidade energética em relação aos dopantes depender da escolha do potencial químico, os resultados para os comprimentos das ligações C-B(N) mostrados na Tabela 4.1 indicam que mecanicamente é mais favorável a substituição do átomo de C pelo átomo de N. Isto pode ser atribuído ao fato de que o comprimento da ligação C-N (1,41 Å) é mais próximo ao valor do comprimento da ligação C-C ($\sim 1,42$ Å) do que o comprimento de C-B (1,49 Å). É interessante notar que, apesar do baixo custo mecânico para substituir um átomo de C por um átomo de N na rede do grafeno, a configuração eletrônica das ligações C-N e C-B e a estabilidade energética também devem ser levadas em conta na comparação de qual substituição é mais favorável no grafeno.

4.2.1 Estudo das condições de crescimento

Dependendo das condições de crescimento dos materiais de gr:BN diversas configurações distintas podem ocorrer, desde a segregação dos átomos de B e N em grandes ou pequenas ilhas a átomos isolados de B e N na rede do grafeno. No estudo das possíveis configurações para as bordas dos sistemas gr:BN que podem ser obtidas durante o crescimento, é neces-



(a)



(b)

Figura 4.12: Densidade de estados projetada nos átomos de C e nos dopantes (a) B e (b) N do grafeno, em supercélulas ortorrômbricas com 96 átomos, mostradas nas Figuras 4.11(d) e 4.11(a), respectivamente. É mostrada a densidade de estados para os orbitais s e p de cada átomo.

sário levar em conta quais são os precursores e em que quantidade eles estão disponíveis no experimento. Como citado anteriormente, no trabalho de Chang [11] e colaboradores eles usaram borano de amônia ($H_3B - NH_3$) como precursor para os átomos de B e N. Este composto é um sólido cristalino que tem decomposição termicamente ativada em temperaturas abaixo de 410 K [67]. A reação de decomposição desse material libera um alto teor de hidrogênio e pode ser acompanhada pela formação de dois outros compostos: um resíduo sólido de aminoborano monomérico (BH_2NH_2) e uma quantidade de gás borazine (volátil) ($B_3N_3H_6$). Devido ao aminoborano ser muito ativo ele é encontrado como um sólido não cristalino; aminoborano polimérico $(BH_2NH_2)_x$, que é estável em temperatura ambiente. A síntese de h-BN usando borano de amônia como precursor é relativamente complicada; o precursor deve ser uma mistura de borano de amônia, aminoborano e borazine [68].

Durante o experimento, a concentração de BN na amostra de gr:BN pode ser controlada por meio da temperatura do precursor [11]. Em baixa temperatura $\sim 70^\circ C$ foi medida uma concentração de 2% de BN. Com o aumento da temperatura pode ocorrer a desidrogenação (entre 1400° a $1500^\circ C$) da $H_3B - NH_3$. Além dos compostos aminoborano e borazine, em altas temperaturas, a quebra do borano de amônia pode produzir outras moléculas, como por exemplo: BH_3 , NH_3 , B_2H_6 e N_2 . O borazine é sensível à umidade e hidrolisa para o ácido bórico, amônia e hidrogênio [68].

No trabalho desta tese, a quantidade de moléculas assumidas como precursores para o BN, disponíveis no ambiente durante o crescimento das amostras de gr:BN, foi calculada através do fator de Boltzmann normalizado pela soma total desse fator para todas as moléculas, de acordo com a Equação 4.5.

$$\frac{n}{n_0} = \frac{e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{\Delta E_i}{k_B T}}}, \quad (4.5)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann e ΔE é dado pela energia de formação da molécula de $H_3B - NH_3$ usando como referência os possíveis materiais nos quais essa molécula pode se dissociar. O valor encontrado para n/n_0 é dado pela soma de n_i/n_0 do materiais resultantes considerados em cada diferente reação sofrida pelo borano de amônia.

Esse fator foi analisado para diferentes temperaturas, como por exemplo as assumidas no experimento da referência 11: $70^\circ C$, $1050^\circ C$ - temperatura de crescimento das amostras de gr:BN - e aproximadamente $1500^\circ C$, que é próximo da temperatura de desidrogenação de $H_3B - NH_3$. Nessa faixa de temperatura considerada, algumas reações do borano de amônia podem ocorrer, produzindo outros materiais. Por isso, além das moléculas citadas acima também foram considerados nos cálculos do fator de Boltzmann, a fase sólida para os átomos de B e N; $\alpha-N_2$ e $\alpha-B$. A Figura 4.13 ilustra os resultados para o fator de Boltzmann para cada material considerado; n/n_0 expressa a população relativa n das moléculas em

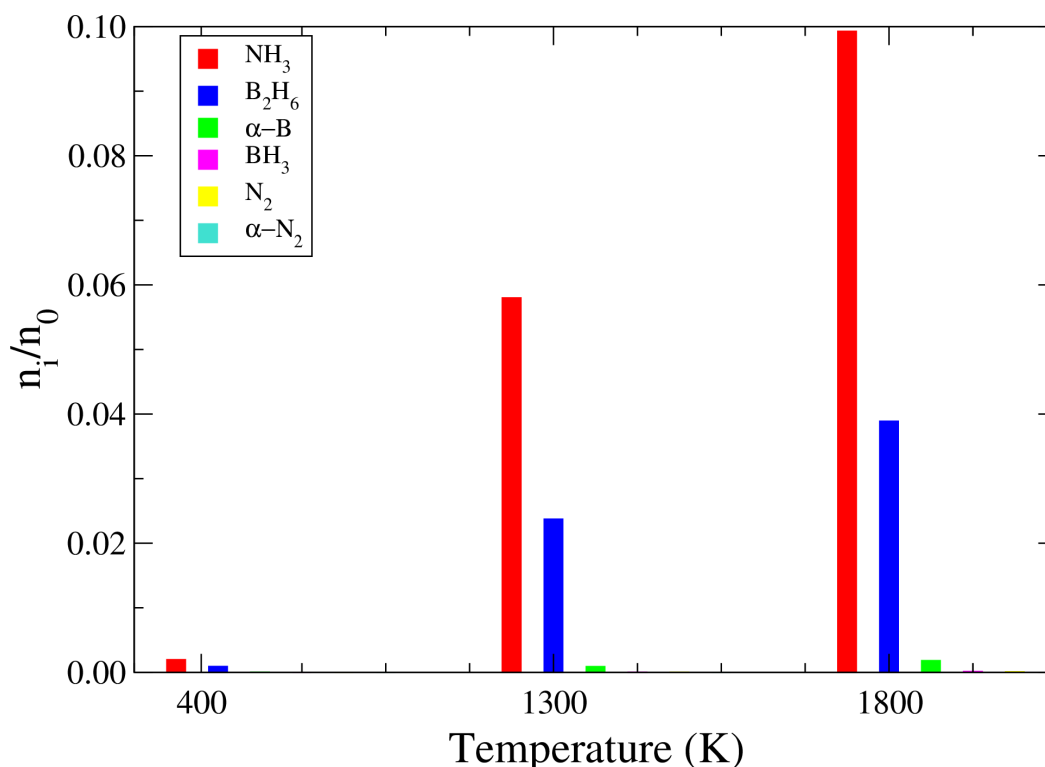


Figura 4.13: Quantidade relativa de moléculas produzidas durante a reação do borano de amônia em função da temperatura.

um estado termodinâmico (com energia E), com respeito à $H_3B - NH_3$ em outro estado termodinâmico (com energia E_0) na temperatura T .

Os resultados para o fator de Boltzmann mostram que quase 100% do borano de amônia reage produzindo borazina e gás hidrogênio, seguido pela produção de aminoborano. Somente uma quantidade muito pequena de borano de amônia pode produzir as outras moléculas estudadas. A Figura 4.13 mostra o valor do fator de Boltzmann somente para algumas moléculas, porque a quantidade de borazina e aminoborano é muito maior do que a das outras moléculas estudadas. Para todas as temperaturas investigadas o borano de amônia é mais estável do que todos os outros materiais e sua reação produz um ambiente rico em N, com excesso de moléculas NH_3 , mesmo que em pequena quantidade.

4.2.2 A estabilidade das bordas do sistema grafeno/h-BN.

A estabilidade energética das bordas de grafeno/h-BN das amostras pode ser analisada por meio da comparação da energia de formação dos sistemas. Neste estudo, o potencial químico para cada átomo constituinte do sistema, μ_B , μ_C e μ_N , será obtido a partir dos materiais envolvidos no crescimento das amostras gr:BN, de acordo com a referência 11. Desta vez, os gases atômicos não serão considerados. Em seu lugar, as moléculas na fase gasosa citadas na subseção 4.2.1 serão consideradas, tais moléculas são produtos do $H_3B -$

NH_3 quando sujeito a diferentes condições de temperatura e pressão. O potencial químico para as espécies i (B e N) pode ser escrito como função da temperatura T e da pressão P . Dentro da aproximação do gás ideal [69], tem-se:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T, P_o) + k_B T \ln \left(\frac{P}{P_o} \right). \quad (4.6)$$

O primeiro termo na Equação 4.6 é definido para uma determinada temperatura e pressão. Para um gás ideal o potencial químico é expresso em termos da energia livre de Gibbs G e pelo número de partículas N na molécula, de acordo com a Equação 4.7:

$$\mu = \frac{G}{N}. \quad (4.7)$$

Pode-se separar o primeiro termo da Equação 4.6 em duas partes, uma independente de temperatura e pressão, obtida do resultado DFT a partir da E_{total} da molécula isolada, e outra parte que inclui toda a dependência de T e P de forma que:

$$\begin{aligned} \mu_i(T, P_o) &= E_{total} + \frac{1}{N} \Delta G_i(\Delta T, P_o) \\ \Delta G_i(\Delta T, P_o) &= [H_i(T, P_o) - H_i(0, P_o)] - T [S_i(T, P_o) - S_i(0, P_o)]. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Na expressão da energia de Gibbs é assumido $P_o = 1$ atm, que é equivalente a 100 kPa, e a variação da entalpia ΔH e entropia ΔS têm $T = 0$ como referência.

Os potenciais químicos de B e N não podem variar independentemente, pois eles são relacionados pela condição de equilíbrio termodinâmico, Equação 4.9:

$$\mu_B + \mu_N = \mu_{BN}. \quad (4.9)$$

Neste trabalho μ_{BN} é assumido com respeito ao borazine, por esse ser considerado o composto precursor em excesso no ambiente. Os potenciais μ_B e μ_N são escolhidos de forma a produzir dois ambientes diferentes: um com excesso de átomos de B e outro com excesso de átomos de N. Se μ_B é dado pela Equação 4.2, então μ_N é dado pela equação $\mu_N = \mu_{BN} - \mu_B$ e vice e versa. O gás CH_4 foi definido como fonte dos átomos de C, logo:

$$\mu_C = E_{CH_4} - 2E_{H_2}. \quad (4.10)$$

Também foi investigado o comportamento do potencial químico dependendo de T e P , como mostrado na Figura 4.14. Os potenciais μ_i (Equação 4.6) foram calculados usando os valores tabelados [70] para ΔH e ΔS para a pressão padrão (1 atm).

O potencial químico dado pelas moléculas NH_3 , BH_3 e B_2H_6 tem um comportamento

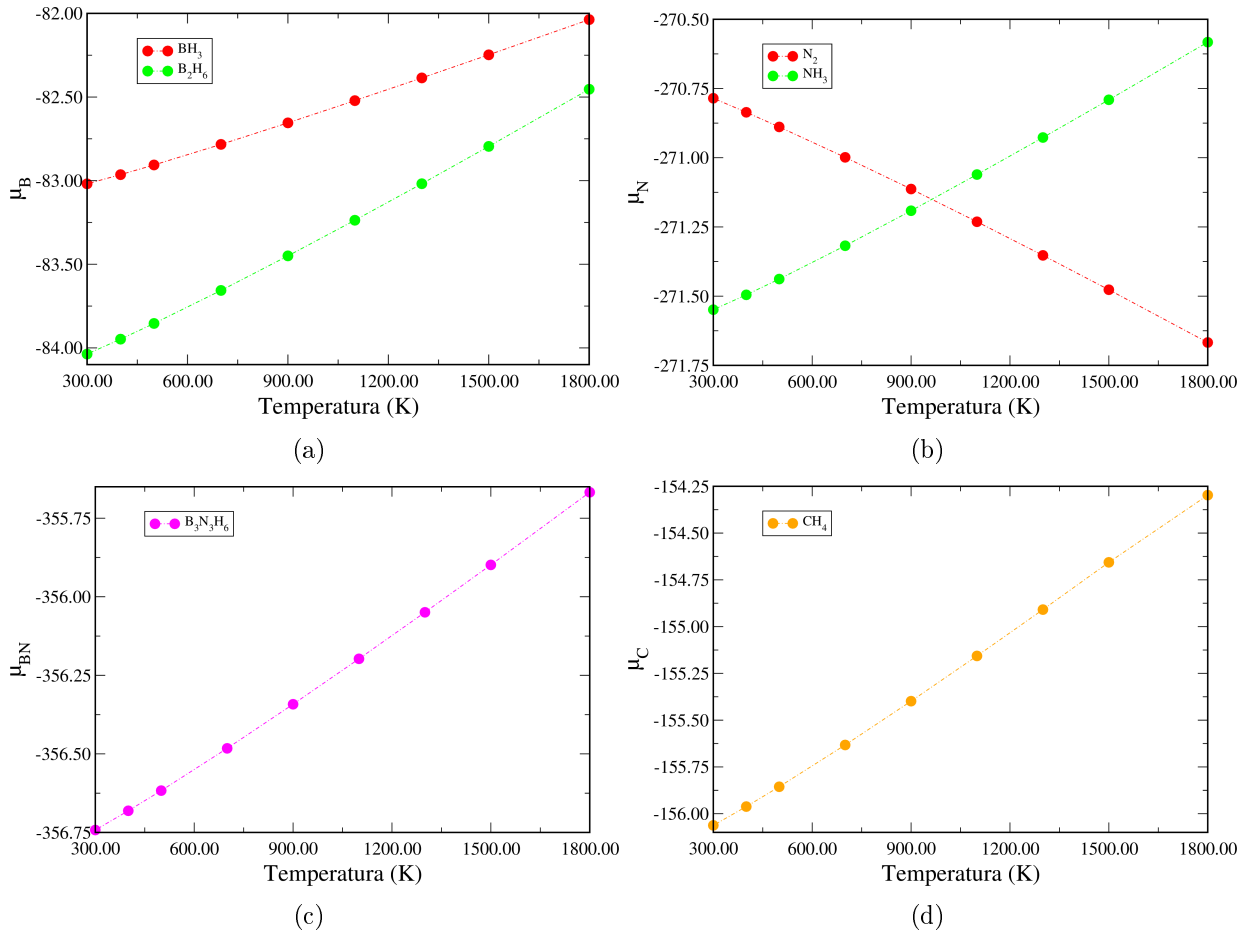


Figura 4.14: Potencial químico dependendo da temperatura e pressão para os átomos de (a) B e (b) N calculados a partir das moléculas: N_2 , NH_3 , BH_3 e B_2H_6 , respectivamente. Também potencial químico para o (c) dímero BN e (d) o átomo C, a partir de $B_3N_3H_6$ e CH_4 .

similar entre si. O potencial cresce com o aumento da temperatura, enquanto o potencial fornecido por N_2 diminui. É importante dizer que a aproximação do gás real pelo gás ideal introduz um erro negligenciável na escala de temperatura e pressão consideradas [69].

Uma vez que todos os potenciais químicos foram definidos, a estabilidade energética das células contendo interface grafeno/h-BN pode ser investigada por meio de cálculo DFT. Os cálculos de relaxação foram realizados com vetores de rede livres e a energia total do sistema foi usada para obter a energia de formação a partir da equação abaixo:

$$E_f = \frac{1}{A}(E_{BCN} - n_C\mu_C - n_N\mu_N - n_B(\mu_{BN} - \mu_N)). \quad (4.11)$$

A Equação 4.11 é a Equação 4.1 reescrita usando a condição do equilíbrio termodinâmico para o B e N. Além disso, em vez de n_{sub} (número de átomos substitucionais), E_f é dividida por A , que representa a área da supercélula. O valor da energia de formação foi convergido

com respeito ao número de pontos-K usado no cálculo de relaxação das células, o critério de convergência foi de 20 meV.

Foram estudadas três configurações de interface entre o grafeno e o h-BN: heterojunções, heterojunções com monovacância e a borda de pequenas ilhas de h-BN no plano do grafeno. Nestes cálculos foram utilizadas supercélulas retangulares de 96 átomos, com três arranjos de ligações nas bordas da interface, estas supercélulas podem ser vistas na Figura 4.15. As supercélulas com ambas as ligações C-B e C-N na interface são apresentadas nas figuras: Figura 4.15(a), a qual corresponde à configuração com borda BN-*zigzag*, e Figura 4.15(b), em que a ilha de h-BN resulta na configuração $B_5C_{86}N_5$. Outra supercélula com somente ligações C-N na borda é mostrada na Figura 4.15(c), nesta figura a configuração da interface é do tipo Klein estendido - EK [71] (sigla do inglês *Extended Klein*) para o grafeno, com a terminação da interface por átomos de N, portanto ela será referenciada como EK-N. Para o caso de ilha de h-BN com somente ligações C-N na interface a configuração resultante é a $B_3C_{87}N_6$, como mostrado na Figura 4.15(e) (mesma supercélula mostrada na Figura 4.9(b)). Outras duas supercélulas similares às descritas anteriormente, porém somente com ligações C-B na borda são mostradas nas Figuras 4.15(f) e 4.15(h). A primeira supercélula possui interface do tipo Klein estendido para o grafeno com terminação em átomos de B - EK-B, e a segunda apresenta a ilha de h-BN no grafeno, a qual resulta na configuração $B_6C_{87}N_3$ (mesma supercélula mostrada na Figura 4.9(d)). Nestes sistemas cada átomo de B ou N pode se ligar a um átomo de C, com uma ou duas ligações dependendo do tipo da interface, como no caso das configurações BN-*zigzag* ou EK, respectivamente. Na presença de monovacância é possível formar bordas com somente uma ligação para o átomo de B ou N na interface do tipo Klein estendido. Por essa razão estruturas como monovacância foram consideradas nesses estudos. Elas são denominadas como configuração C/N_{vac} e C/B_{vac}, de acordo com as Figuras 4.15(d) e 4.15(g), para interfaces com terminação do átomo N e B, respectivamente. Na Figura 4.15(d) nota-se que o comprimento da ligação C-N (1,32 Å) próximo à vacância, pode contribuir para a formação de pentágonos, os quais não foram impostos inicialmente para essa configuração. O mesmo não acontece com vacância de C próxima à ligação C-B (Figura 4.15(g)), onde o comprimento da ligação é maior (1,57 Å).

Como discutido na seção 4.2, no cálculo da energia de formação dos sistemas mostrados na Figura 4.15 pode-se considerar diferentes fontes para obter μ_i para B e N, além de que o valor de μ_i pode variar com a temperatura e pressão de acordo com a Equação 4.6. Neste trabalho, os efeitos de mudanças de T e P foram considerados apenas nos precursores na fase gasosa, enquanto esses efeitos foram negligenciados para os sistemas gr:BN estudados. A Figura 4.16 mostra o resultado para a energia de formação como função de μ_N , obtido para $T=1300$ K, a qual é muito próxima da temperatura de crescimento dos filmes de BNG no experimento relatado na referência 11. A pressão parcial das moléculas consideradas em

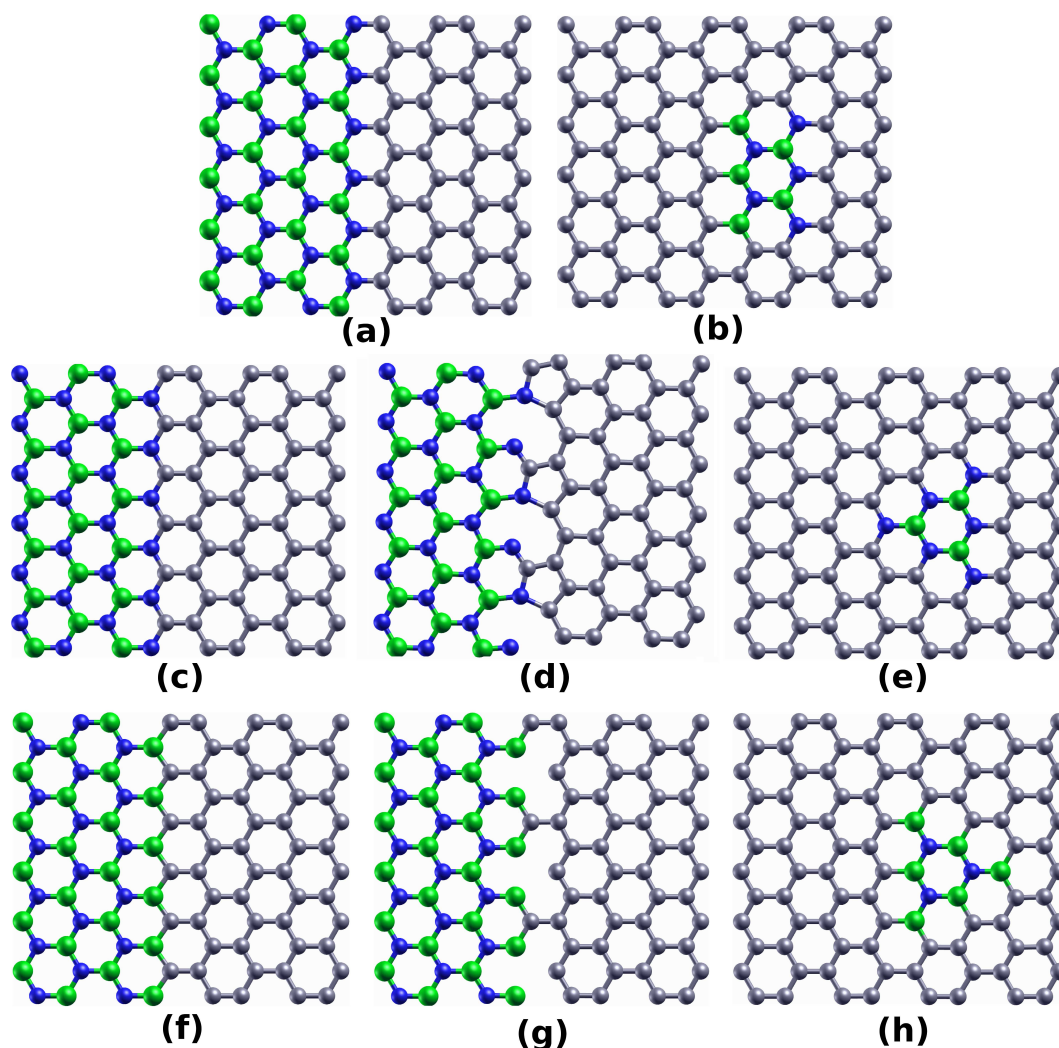


Figura 4.15: Estruturas utilizadas nos cálculos da energia de formação das distintas interfaces do sistema grafeno/h-BN: (a) BN-zigzag, (b) pequena ilha de h-BN $B_5C_{86}N_5$, (c) Klein estendido com terminação N: referido como EK-N, (d) C/ N_{vac} , (e) pequena ilha de h-BN $B_3C_{87}N_6$, (f) Klein estendido com terminação B: referido como EK-B, (g) C/ B_{vac} e (h) pequena ilha de h-BN $B_6C_{87}N_3$. Como mencionado nas Figura 4.9, as estruturas mostradas em (e) e (h) foram geradas através do método de resfriamento simulado [59].

μ_N foi obtida por meio da fração molar das mesmas. Esta fração variou de 0,1 (ambiente rico em B) a 1 (ambiente rico em N).

A energia de formação dos sistemas também foi obtida para $\mu_i(T = 0, P = 0)$, incluindo os potenciais químicos fornecidos pelos sistemas $\alpha - N_2$ e $\alpha - B$. A Figura 4.17 mostra que o cálculo da energia de formação para μ_N em $T = 0$ apenas desloca a faixa de energia compreendida por μ_N para valores à direita, e as curvas de E_f não diferem muito do cálculo com $T=1300$ K apresentado na Figura 4.16. Neste último caso a inclusão de temperatura no sistema apenas favorece o ambiente rico em B.

Os resultados para a energia de formação mostram que pequenas ilhas de h-BN (por

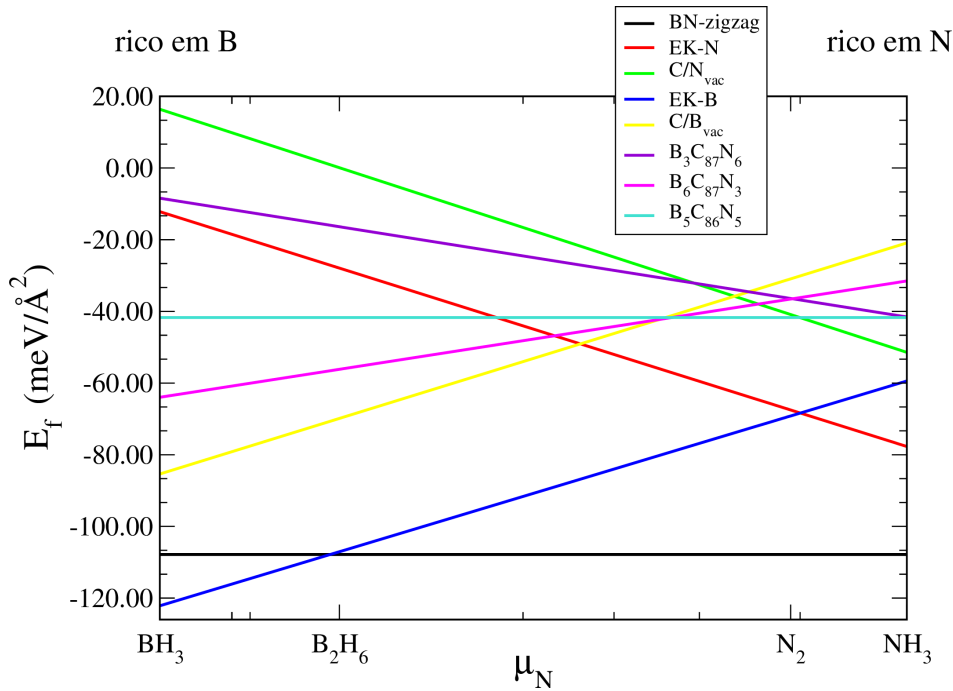


Figura 4.16: Energia de formação, E_f , como função do potencial químico de N, μ_N , de heterojunções grafeno/h-BN e pequenas ilhas de h-BN incorporadas no grafeno. O valor máximo e mínimo de μ_N representam dois ambientes diferentes; um rico em N e outro rico em B, a temperatura considerada para obtenção desses potenciais foi de $T=1300$ K.

exemplo, linha em azul turquesa nas Figuras 4.16 e 4.17) são menos estáveis do que heterojunções (linha em preto nas mesmas figuras), por $66 \text{ meV}/\text{Å}^2$. As ilhas possuem menor número de ligações B-N do que nas supercélulas com heterojunções, esse número de ligações B-N é inversamente proporcional ao valor da energia de formação quando o borazine é usada como referência. Formar dímeros B-N na fase sólida (juntamente com liberação de gás hidrogênio) é mais estável do que ligações B-N no gás do composto de borazine ($\Delta H_f = E_{total}^{BN+H_2} - E_{total}^{borazine} = -1.31 \text{ eV}$, com $T=0$ e $P=0$). Pode-se notar ainda que no caso estequiométrico (mesmo número de C-B e C-N) o ambiente não interfere no valor da energia de formação.

As Figuras 4.16 e 4.17 predizem que os sistemas com ligações C-N, como o EK-N e o $B_3C_{87}N_6$ (linhas em vermelho e roxo) são mais estáveis do que aqueles com ligações C-B, por exemplo, o EK-B e o $B_6C_{87}N_3$ (linhas em azul escuro e rosa) somente em um ambiente rico em N. Em um ambiente com excesso de NH_3 ($T=1300\text{K}$), a diferença em energia de formação entre os sistemas com pequenas ilhas $B_3C_{87}N_6$ e $B_6C_{87}N_3$ é de $9,9 \text{ meV}/\text{Å}^2$, enquanto que entre heterojunções EK-N e EK-B é de $18,3 \text{ meV}/\text{Å}^2$. Para os mesmos sistemas em um ambiente com excesso do gás N_2 ($T=1300 \text{ K}$) a diferença em energia é praticamente nula, ou seja, nesse ambiente os sistemas são igualmente estáveis.

Os resultados para estabilidade com respeito às ligações C-N(B) nas interfaces, conside-

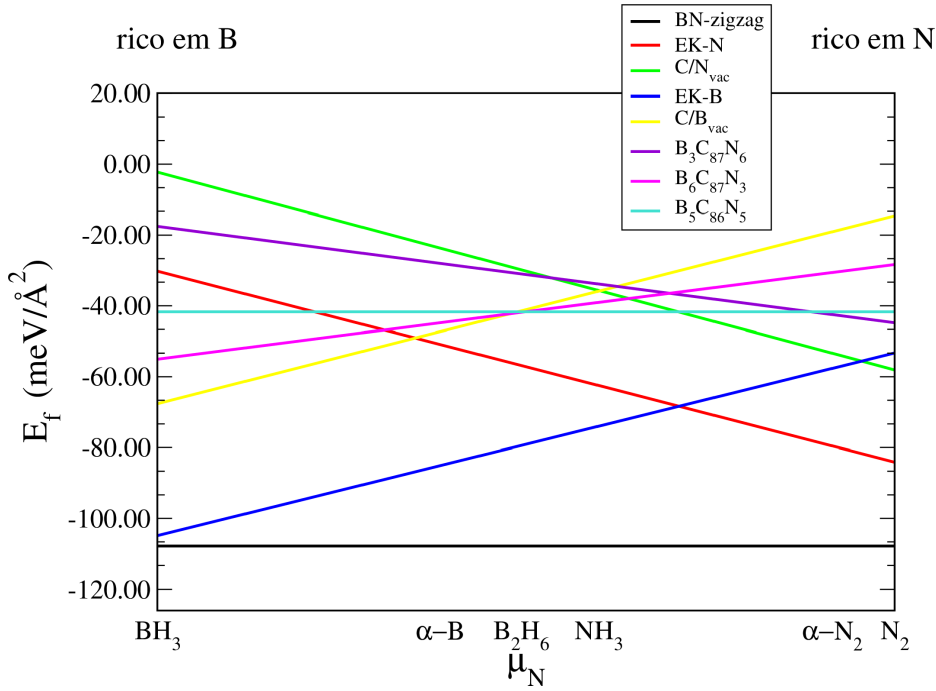


Figura 4.17: Energia de formação, E_f , como função do potencial químico de N, μ_N , de heterojunções grafeno/h-BN e pequenas ilhas de h-BN incorporadas no grafeno. O valor máximo e mínimo de μ_N representam dois ambientes diferentes; um rico em N e outro rico em B, a temperatura considerada para obtenção desses potenciais foi de $T=0$ K. A faixa de energia compreendida por μ_N contém os valores para os precursores moleculares e no estado sólido, considerados neste trabalho.

rando um ambiente rico em N, está em perfeito acordo com os resultados teóricos obtidos por Berseneva [72] e colaboradores. Os resultados *ab initio* de Berseneva mostraram que quando os átomos de B e N são substituídos pelos átomos de C em uma nanoestrutura de h-BN, a energia de formação, calculada para um ambiente rico em N (usando N_2 como fonte de N em $T=0$ K), é sempre menor quando mais átomos de B do que de N são substituídos por C. Dentre as configurações estudadas, os autores verificaram que é energeticamente mais favorável defeitos triangulares com terminações em N com um grande número de átomos de B ausentes na camada de h-BN.

Para o ambiente rico em B, os resultados para a energia de formação mostram que para todas as moléculas estudadas que fornecem μ_B (em $T=1300$ K), sistemas com somente ligações C-B na interface são mais estáveis do que aqueles nos quais ambas as ligações C-N e C-B estão presentes na interface ou somente ligações C-N. A diferença em energia é de $E_f = 14,3$ meV/Å² entre EK-B (linha em azul escuro) e BN-zigzag (linha em preto), quando o gás de BH_3 é usado como fonte de B. Para EK-B e EK-N a diferença em energia é de $109,6$ meV/Å², considerando a mesma molécula como fonte. Para o gás da molécula B_2H_6 a configuração com ilha de BN, $B_6C_{87}N_3$ (linha em rosa) é mais estável do que a $B_3C_{87}N_6$ (linha em roxo) por $E_f = 39,7$ meV/Å². Para todos os casos de interfaces com monovacância

(C/B_{vac}, linha em amarelo e C/B_{vac}, linha em verde) estudados, a presença da vacância aumenta a energia de formação dos sistemas. Mas, ainda assim, os sistemas com ligações C-B são mais estáveis do que os com ligações C-N, para os potenciais químicos avaliados em ambas as temperaturas; T=0 e T=1300 K. Quando μ_B é dado por $\alpha - B$, no caso das ilhas, as bordas contendo somente ligações C-B são mais estáveis do que as bordas com ambas as ligações ou somente ligações C-N.

O potencial químico tem um papel importante para a estabilidade das ligações na interface, por exemplo, para a faixa de energia do potencial químico avaliado em T=1300 K, em um ambiente rico em B, interfaces com ligações C-B são mais estáveis do que interfaces com ambas ligações C-B e C-N (borda *zigzag*) ou somente ligações C-N, enquanto que, em um ambiente rico em N, interfaces contendo somente ligações C-N são mais estáveis do que as interfaces contendo somente ligações C-B. Porém, mesmo em um ambiente neutro, ou seja, sem excesso de átomos de B ou N, interfaces com ligações C-B são mais estáveis do que as com C-N. Esses resultados concordam com outros resultados teóricos e experimentais, nos quais ligações C-B são observadas na interface de sistemas grafeno/h-BN [9, 73, 74]. No trabalho de Gao [9] e colaboradores, além de mostrarem por cálculos de primeiros princípios e experimentalmente que ligações C-B são mais estáveis do que as C-N na interface, eles também encontraram que a borda *zigzag* (na qual só é permitido um tipo dessas ligações) é mais estável do que a *armchair* (com ambas ligações C-B e C-N) na interface do sistema grafeno/h-BN.

Se no crescimento de gr:BN o precursor para os átomos de B e N for o borano de amônia, muitos dos átomos de B e N devem ser incorporados na amostra em forma de dímeros. Em baixa temperatura (que é o regime de interesse deste trabalho) a desidrogenação do borano de amônia pode não ocorrer. Isso é mostrado pelos resultados do fator de Boltzmann (ver Figura 4.13). A Figura 4.13 mostra que há muito mais fonte de N disponível no ambiente do que fonte de B, o que favorece a formação de ligações C-N. Esses resultados podem explicar a ausência de ligações C-B em medidas de XPS e conseqüentemente a falta das características de B nos espectro raio-X 1s de C na referência 11. Embora a formação de ligações C-B e C-N nas bordas dos sistemas de gr:BN seja condicionada ao potencial químico envolvido no processo de crescimento, os estudos realizados neste capítulo mostram que o espectro de absorção de raio-X dos átomos de C dessas amostras é capaz de revelar se a borda é formada por ligações C-B ou C-N. Isto pode ser visto nas Figuras 4.9(a) e 4.9(c).

4.3 Grafeno co-dopado com pequenas concentrações de h-BN

No processo de crescimento do grafeno dopado com átomos de B e N em concentrações muito altas (aproximadamente 50%) [7, 59, 60] é sabido que ilhas de h-BN se formarão dentro da rede do grafeno, gerando uma rede não homogênea. Devido ao alto custo em energia das

ligações C-N e C-B, quando comparadas com as ligações B-N [65], os átomos de B e N tendem a formar pares de BN nas configurações mais estáveis [59, 60]. Entretanto, é possível obter estruturas gr:BN nas quais os átomos de B e N são incluídos separadamente no plano do grafeno [8, 75]. As ilhas de BN quebram a simetria da rede de grafeno induzindo um *gap* nas bandas de energia. Quando pequenas concentrações de BN estão imersas na rede cristalina do grafeno, a quebra da simetria da rede pode ocorrer por diferentes processos: formação de apenas ilhas de BN; ilhas de BN com alguns dímeros isolados e átomos de B e/ou N isolados ao longo da rede, principalmente se a concentração de B for diferente da de N. Desse modo, o *gap* de energia das estruturas gr:BN pode ter magnitudes variadas [57, 58]. Esta variação no valor do *gap* de energia pode ser observada para diferentes arranjos de dímeros de BN dentro da rede do grafeno, mesmo para uma mesma concentração de BN [58]. Devido a esse fato, esses materiais de gr:BN podem ter importante aplicação em dispositivos opto-eletrônicos. Nesse sentido, torna-se interessante a investigação teórica da estrutura eletrônica de sistemas de grafeno co-dopado com baixa concentração de BN. Este estudo será apresentado nos próximos parágrafos.

4.3.1 Propriedades estruturais

Neste trabalho foram consideradas supercélulas retangulares, com 96 átomos, onde as posições dos átomos de B, C e N foram obtidas através do método de resfriamento simulado [59]. Para cada concentração de átomos de B e N presentes nas supercélulas, variando de 2,08 % a 10,42 %, foram consideradas oito estruturas de $B_xC_yN_x$ com diferentes morfologias. Um exemplo, para concentração de 10,42 %, é mostrado na Figura 4.18. Também foram construídas quatro supercélulas maiores contendo 384 átomos, com duas concentrações de átomos B e N; 4,17 % e 10,42 %. Neste caso, para cada concentração, duas configurações distintas foram consideradas, elas estão mostradas nas Figuras 4.21 e 4.20, respectivamente. Deve-se ressaltar que, com exceção das geometrias das Figuras 4.20(b) e 4.21(b), construídas para investigar o efeito da segregação em grandes ilhas, nenhuma forma geométrica específica foi imposta para as ilhas. Todas as outras geometrias são resultado do procedimento de Monte Carlo por meio do método de resfriamento simulado [59].

Foram realizados cálculos DFT para a otimização e investigação das propriedades eletrônicas desses sistemas. O código computacional SIESTA foi utilizado nesses cálculos, nos quais foram considerados a aproximação GGA para o funcional XC e o conjunto de bases DZP, para expandir as funções de onda. O *grid* no espaço real foi definido por uma energia de corte de 200 Ry. Todas as geometrias foram otimizadas até que a força sobre cada átomo fosse menor do que $0,025 \text{ eV}/\text{Å}$. O vetor de rede perpendicular ao plano do sistema $B_xC_yN_x$, o qual define a direção de vácuo, teve o módulo de 20 Å , tamanho suficiente para evitar a interação entre as camadas. Finalmente foi assumido um *grid Monkhorst-Pack* de $55 \times 55 \times 1$

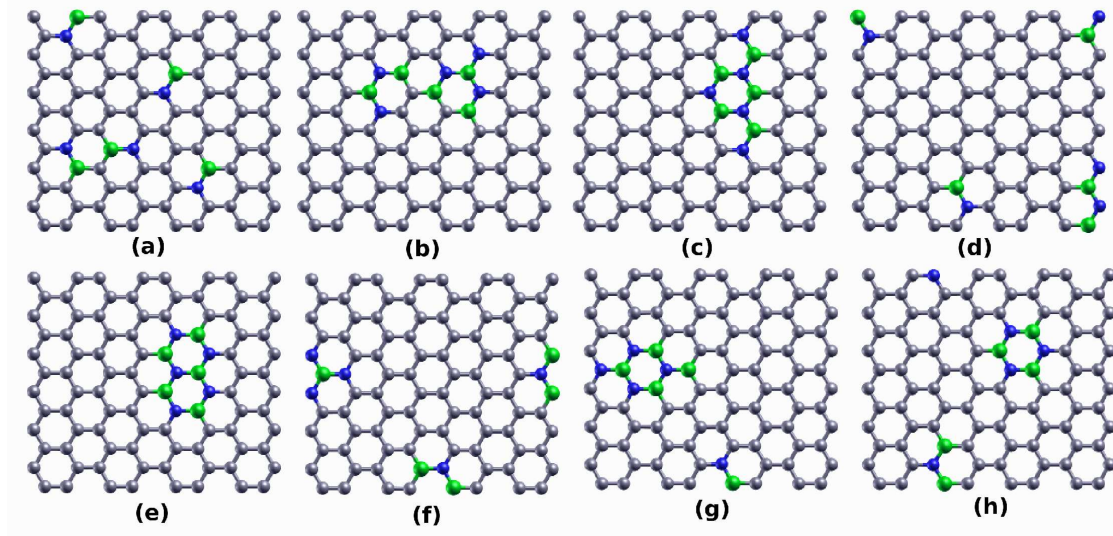


Figura 4.18: Estruturas de $B_5C_{86}N_5$ (ou seja, concentração de 10,42 % de B e N) com diferentes morfologias geradas pelo procedimento de Monte Carlo por meio do método de resfriamento simulado [59].

para a integração na zona de Brillouin.

4.3.2 Propriedades eletrônicas

A introdução de dímeros de BN no grafeno modula um *gap* de energia em sua estrutura eletrônica, como pode ser visto nas Figuras 4.19 e 4.22. A Figura 4.19 mostra a estrutura eletrônica de uma monocamada de grafeno puro e do sistema gr:BN mostrado na Figura 4.18(f), enquanto a Figura 4.22(c) mostra a estrutura eletrônica do sistema gr:BN da Figura 4.21(a). Essas duas configurações, bem como a mostrada na Figura 4.21(b), têm a mesma concentração de átomos de B e N, 10,42 %, mas introduzem diferentes valores de *gap* no grafeno. O *gap* de energia das configurações mostradas nas Figuras 4.21(a) e 4.21(b) é de 175 e 144 meV, respectivamente, enquanto o valor do *gap* da configuração da Figura 4.18(f) é de 313 meV.

Para as supercélulas com 384 átomos e 4,17 % de concentração de BN (Figuras 4.20(a) e 4.20(b)) o valor do *gap* de energia é de 64 e 74 meV, respectivamente. Como comparação, o valor do *gap* experimental medido por Chang [11] e colaboradores, foi de 600 meV, para uma amostra de grafeno co-dopado com 6% de BN. É importante mencionar que cálculos DFT com aproximação semilocal dada pelo funcional XC , como por exemplo a GGA, subestimam o valor do *gap* calculado, em relação aos resultados experimentais e os fornecidos por aproximação de quasipartícula, GW [76]. As razões para esse resultado subestimado do *gap*-DFT estão descritas no apêndice B.

As Figuras 4.22(a) e 4.22(b) mostram a densidade de estados localizada (LDOS) sobre os átomos que contribuem para a banda de valência e banda de condução do sistema apre-

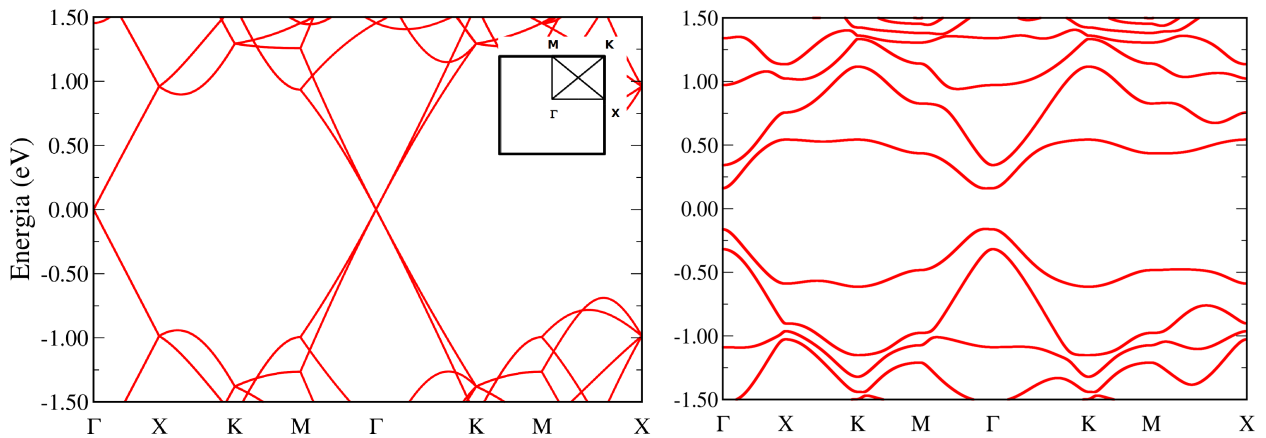


Figura 4.19: (a) Estrutura eletrônica do grafeno puro para uma supercélula com 96 átomos; (b) estrutura eletrônica para a configuração $B_5C_{86}N_5$, mostrada na Figura 4.18(f). A figura no canto superior direito em (a) mostra o caminho da zona de Brillouin, no qual os autovalores de energia foram calculados.

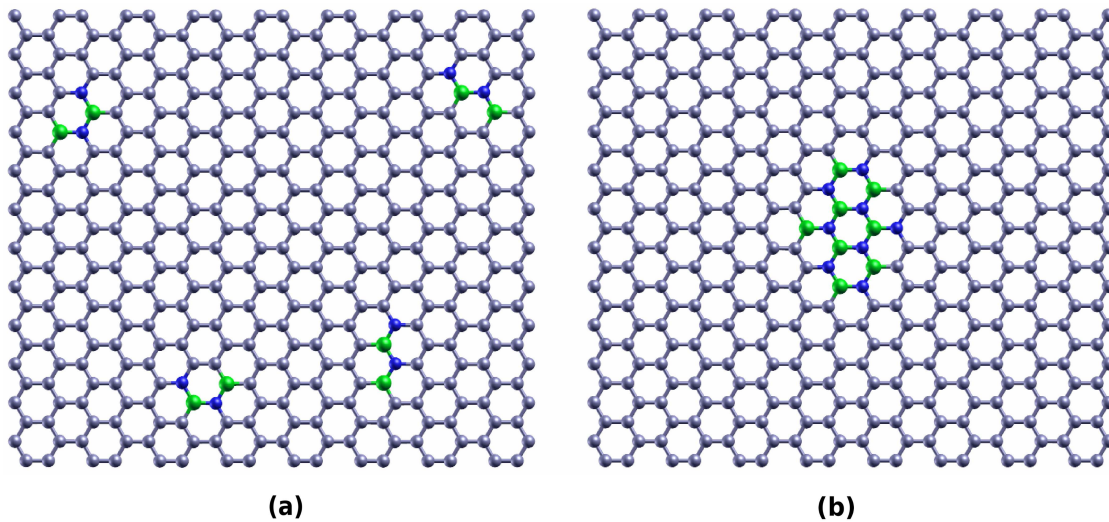


Figura 4.20: Duas configurações distintas para a supercélula com 384 átomos; estrutura $B_8C_{368}N_8$ (concentração de 4,17 % de BN).

sentado na Figura 4.21(a). Na Figura 4.22(a) é possível ver a densidade de probabilidade associada aos estados próximos ao topo da banda de valência. Enquanto na Figura 4.22(b) é mostrada a densidade de probabilidade associada aos estados próximos do mínimo da banda de condução. Nos dois casos os estados das bordas das bandas são predominante localizados nas regiões do grafeno próxima às ilhas de BN, bem como nos átomos das bordas dessas ilhas.

Para investigar o efeito da morfologia no valor do *gap* de energia das supercélulas de gr:BN foram realizados cálculos de estrutura de bandas de 38 configurações diferentes com

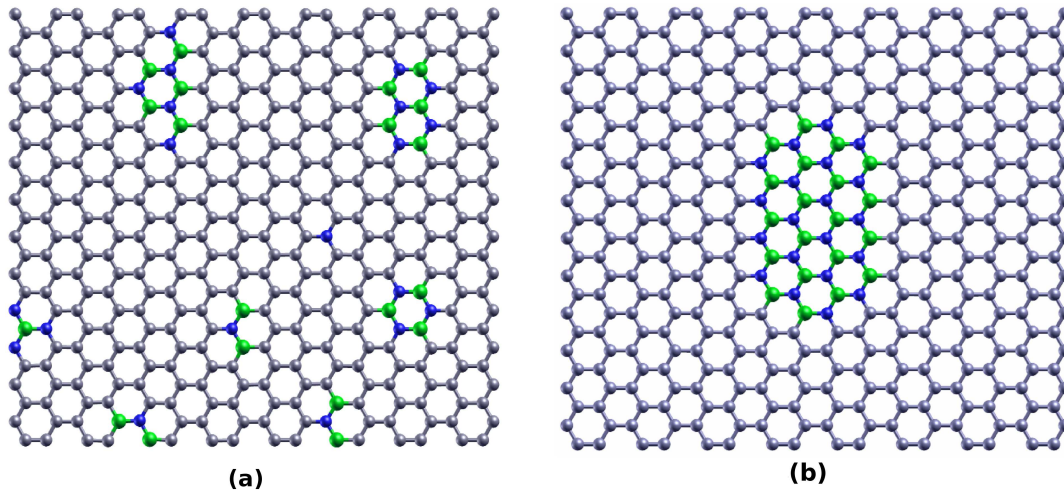


Figura 4.21: Duas configurações distintas para a supercélula com 384 átomos; estrutura $B_{20}C_{344}N_{20}$ (concentração de 10,42 % de BN).

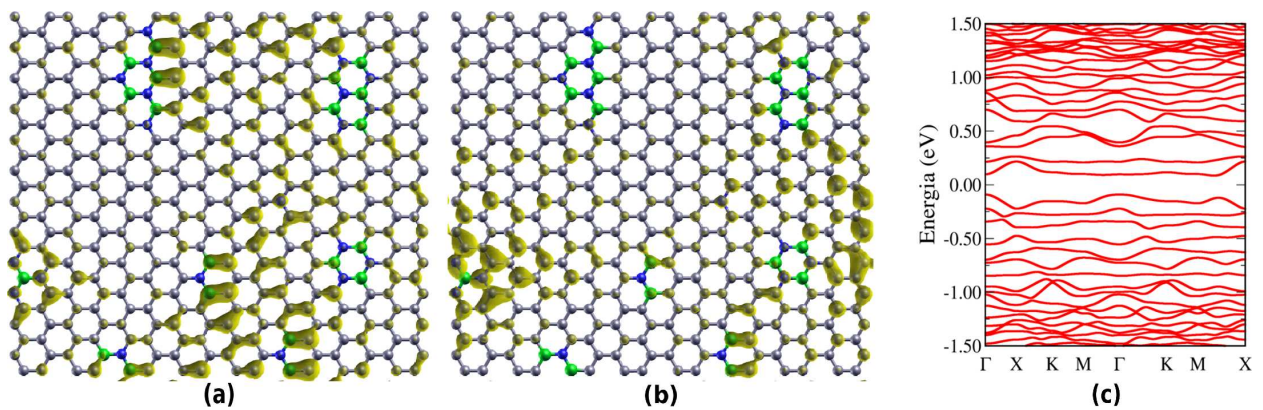


Figura 4.22: LDOS da configuração $B_{20}C_{344}N_{20}$, mostrada na Figura 4.21, para (a): máximo da banda de valência, (b): mínimo da banda de condução. (c) Estrutura eletrônica desta supercélula, apresentando um *gap* de 175 meV.

a concentração de BN variando de 2% até mais do que 10%. Os valores dos *gaps* de energia dessas estruturas foram representados graficamente em função da concentração de BN na Figura 4.23.

Como mostrado na figura, o *gap* assumiu valores desde 0,02 eV até valores maiores do que 0,3 eV. Dentro de uma mesma concentração foi encontrada grande variação para o valor do *gap*. Para configurações com 10,42% de BN, por exemplo, o valor do *gap* de energia calculado variou de 99,6 a 313,1 meV. Isto demonstra que a morfologia tem um importante papel para o *gap* de energia dos sistemas de gr:BN. Outro aspecto interessante dos resultados obtidos, que também pode ser visto na Figura 4.23, é uma clara tendência do aumento do *gap* de energia com o aumento da concentração de BN. Essa tendência pode ser predita

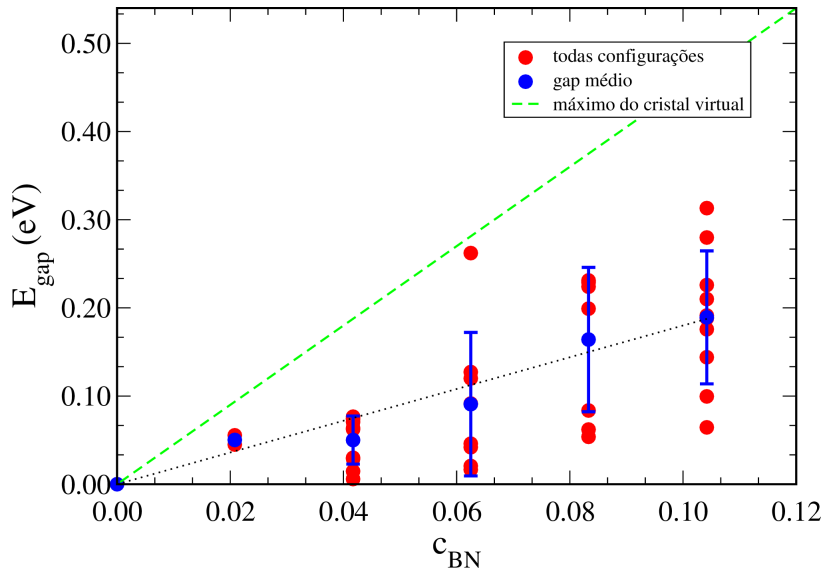


Figura 4.23: *Círculos vermelhos: gap de energia calculado para o grafeno co-dopado com concentrações de BN menores que 11 %. Círculos azuis: média dos valores para cada concentração com a barra de erros dada pelo desvio padrão dos valores. Linha verde tracejada: limite superior da Equação 4.13. Linha preta pontilhada: ajuste linear dos círculos azuis.*

analiticamente por um modelo *tight-binding*, que será discutido na próxima seção.

4.3.3 O modelo do Cristal Virtual

Assumindo-se uma estrutura infinita para o sistema gr:BN, com átomos de B, C e N ocupando os sítios de uma rede hexagonal, pode-se considerar que:

- (i) a concentração dos átomos de B e N é a mesma, deste modo essa concentração pode ser definida como c_{BN} ;
- (ii) os átomos de B e N podem ter diferentes concentrações em cada subrede - 1 ou 2 - da rede hexagonal. Desta forma p é a probabilidade condicionada dos átomos de B ocuparem um sítio na subrede 1 e não em 2, e $(1 - p)$ é o oposto.

Considerando o hamiltoniano *tight-binding*, como o discutido na seção 3.1, com um orbital p_z por sítio na estrutura, pode-se deduzir a aproximação do cristal virtual para os sistemas gr:BN. Por simplicidade serão levados em conta somente os elementos de matriz de *hopping* t de primeiros vizinhos e os termos de energia ε_C , ε_B e ε_N dos sítios onde se encontram os átomos de C, B e N, respectivamente. Na aproximação do cristal virtual as energias dos sítios ε_1 e ε_2 do hamiltoniano efetivo em uma dada subrede (1 ou 2) serão dadas pelas médias dos valores de todos os termos de energias dos sítios do hamiltoniano *tight-binding* naquela subrede, de acordo com a Equação 4.12 abaixo.

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = (1 - c_{BN})\varepsilon_C + c_{BN} [p \varepsilon_B + (1 - p)\varepsilon_N] \\ \varepsilon_2 = (1 - c_{BN})\varepsilon_C + c_{BN} [(1 - p)\varepsilon_B + p \varepsilon_N], \end{cases} \quad (4.12)$$

com o *gap* dado por:

$$E_{gap} = |\varepsilon_1 - \varepsilon_2| = E_{gap}^{BN} c_{BN} |2p - 1|, \quad (4.13)$$

onde $E_{gap}^{BN} = \varepsilon_N - \varepsilon_B$ é o *gap* de energia do BN puro. Consequentemente, de acordo com o modelo (Equação 4.13), o *gap* depende de duas características distintas dos sistemas: a concentração de B e N, c_{BN} , e a assimetria da ocupação da subrede. No primeiro caso, o *gap* é simplesmente linear com c_{BN} . No segundo caso, ele é linear com $|p - 1/2|$. Ou seja, para ocupações aproximadamente simétricas das subredes 1 e 2 por átomos de B e N (p próximo de 1/2) o *gap* tende a zero, e para o máximo de assimetria (p próximo de uma unidade ou zero) o *gap* assume seu valor máximo. Por consistência entre o modelo e os cálculos DFT, o valor do *gap* do BN puro foi assumido como sendo o valor obtido pelo resultado DFT; $E_{gap}^{BN} = 4,5$ eV. Isto é equivalente a parametrizar $\varepsilon_N - \varepsilon_B$ pelo mesmo valor no hamiltoniano *tight-binding*. O valor máximo de E_{gap} a partir da Equação 4.13, $E_{gap} = E_{gap}^{BN} c_{BN}$, é uma boa estimativa para o limite superior do *gap* de energia dos sistemas gr:BN. Este limite pode ser visto na Figura 4.23 pela linha verde tracejada. A Figura 4.23 também mostra o valor médio dos *gaps* calculados, círculos azuis, para cada concentração e um ajuste linear desses

valores médios, linha preta pontilhada. O coeficiente angular do ajuste linear, 1,8 eV, é de aproximadamente 39% de E_{gap}^{BN} .

Os resultados para os *gaps* do grafeno co-dopado em função da concentração de BN, mostrados na Figura 4.23, estão consistentes com resultados teóricos prévios [7, 63] para o *gap* de energia do grafeno co-dopado com baixa concentração de BN ($c_{BN} < 13\%$). Na referência 7, três desses *gaps* são relatados: 0,39 eV e 0,27 eV, para duas configurações distintas com $c_{BN} = 0,125$, e 0,13 eV para uma configuração com $c_{BN} = 0,047$. Em todos os casos a razão E_{gap}/c_{BN} é menor do que 3,5 eV. Isto não é somente consistente com os cálculos DFT apresentados nesta tese, mas também com as previsões do modelo do cristal virtual descrito acima. Na referência 63, os cálculos de absorção ótica indicam que a energia mínima para se ter absorção (do inglês: *onset energy*) é de E_{onset}/c_{BN} sendo menor do que 3,5 eV. É importante mencionar que a descrição de campo médio, dada pelo modelo do cristal virtual, se aplica melhor às pequenas ilhas de BN, no limite de baixa concentração. Para grandes concentrações de BN e ilhas grandes, os efeitos de confinamento quântico nas ilhas de grafeno e efeitos de bordas podem causar desvios da aproximação de campo médio considerada.

Pode-se considerar que o modelo do cristal virtual possui a física básica para a origem do *gap* de energia das estruturas de gr:BN, no limite de baixa concentração. Esta consideração pode ser razoável, visto que os resultados DFT tem boa concordância com o modelo, como mostra a Figura 4.23. É sabido que a assimetria de B-N na ocupação das subredes, a qual é uma das responsáveis pelo surgimento do *gap*, não existe no limite termodinâmico, ou seja, para um cristal infinito, a menos que exista um potencial controlando a ocupação dos sítios 1 e 2, para átomos de B e N, que não existe no presente caso. Uma possível justificativa para essa assimetria pode ser concluída a partir da figura da densidade de estado localizada nos átomos da estrutura de gr:BN (Figura 4.22). Como previamente mencionado, essa figura mostra que para ambas as bandas, de condução e de valência, os estados de borda são localizados próximos às ilhas de BN. Isto sugere que a assimetria de ocupação relevante não é a considera em todo o cristal 2D infinito, mas sim aquela nas regiões próximas à densidade de probabilidade máxima dos estados de borda das bandas. De fato, há uma forte assimetria de ocupação nessas regiões citadas, como pode ser notado na Figura 4.22, originada da ocupação alternada de átomos de B e N nas ilhas de BN.

Além da assimetria de ocupação local, próxima das ilhas de BN, há também uma assimetria local intrínseca devido às flutuações estatísticas. Neste caso, pode-se definir uma distribuição de probabilidade $P(p)$ dos valores de p , centrada em $p = 1/2$ e com o desvio padrão σ escalando com $1/\sqrt{N}$, em que N é o número de sítios da região. Supondo uma

distribuição gaussiana, a Equação 4.13 conduz à:

$$\langle E_g \rangle = 2E_{gap}^{BN} c_{BN} \frac{\int_0^{1/2} x e^{-(x)^2/\sigma^2} dx}{\int_0^{1/2} e^{-(x)^2/\sigma^2} dx}, \quad (4.14)$$

o que resulta em:

$$\frac{\langle E_g \rangle}{E_{gap}^{BN} c_{BN}} = \frac{2\sigma}{\sqrt{\pi}} \frac{1 - e^{-\frac{1}{4\sigma^2}}}{\text{erf}\left(\frac{1}{2\sigma}\right)}. \quad (4.15)$$

À medida que o número de sítios, N , da região tende ao infinito, σ tende a zero e a Equação 4.15 conduz a um *gap* de energia nulo, como o esperado. Para valores de σ finitos o *gap* é diferente de zero, com uma assíntota $\frac{\langle E_g \rangle}{E_{gap}^{BN} c_{BN}} = 1/2$ para grandes valores de σ . Consequentemente, o efeito da flutuação estatística, embora capaz de produzir finitos valores para o *gap* de energia, não é o suficiente para explicar os valores calculados. Deve-se mencionar agora que é possível obter tal assimetria experimentalmente. Khosousi [75] e colaboradores observaram por medidas de microscopia de varredura por tunelamento (STM - sigla vinda do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*) que amostras de grafeno dopada com átomos de N sobre um substrato de cristal de Cu(111) apresenta domínios bem separados, nos quais o nitrogênio ocupa a mesma subrede. Isto é observado somente em amostras crescidas por CVD, para outros métodos a dopagem do nitrogênio ocorre em distribuições randômicas nas subredes.

4.3.4 Efeitos da deformação na rede

O *gap* de energia, em geral, também pode ser afetado por deformações na rede cristalina da estrutura. Deformações na rede do grafeno devido a tensões externas podem ocorrer tanto naturalmente; quando o grafeno é depositado sobre um substrato, quanto causadas por pressões aplicadas [77]. No caso de materiais de B-C-N, experimentos recentes em nanotubos de B-C-N mostraram uma forte resposta eletromecânica à torção [78]. Consequentemente, é relevante investigar como a deformação pode afetar a estrutura eletrônica dos sistemas de gr:BN, particularmente o *gap* de energia. Para investigar esses efeitos foi considerada a aplicação de tensão uniaxial nas duas configurações distintas de gr:BN que apresentaram maior valor do *gap*, como mostradas nas Figuras 4.18(f) e 4.18(b). Os cálculos realizados no código SIESTA para este fim, consistiram na aplicação de um certo valor de pressão na direção do vetor de rede, na qual era desejado se obter a deformação. A geometria do sistema foi relaxada com a restrição de uma tensão nas coordenadas na direção definida previamente. A tensão resultante da pressão submetida ao sistema foi obtida pela multiplicação da pressão final (fornecida pelos cálculos) pelo vetor na direção perpendicular ao plano do sistema, enquanto que a deformação foi dada por $\frac{(L-L_0)}{L_0}$, em que L e L_0 são os módulos dos vetores

de rede na mesma direção, antes e depois, da pressão aplicada. Maiores detalhes sobre esses cálculos se encontram no apêndice C.

As estruturas foram sujeitas às tensões uniaxiais de até 31,8 N/m e 36,0 N/m aplicadas ao longo das direções *armchair* e *zigzag* da rede, respectivamente. Para valores maiores de tensão foi observado a instabilidade e colapso da rede cristalina. A Figura 4.24 mostra a

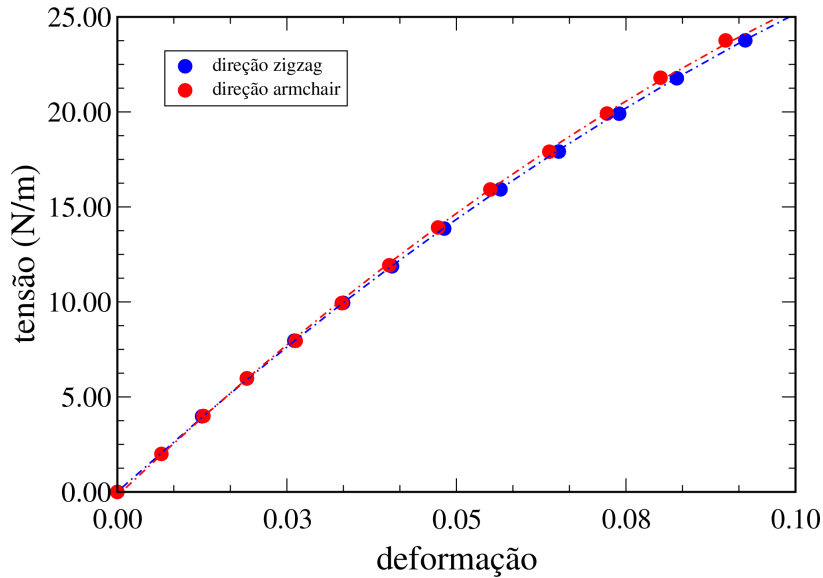


Figura 4.24: Relação entre tensão e deformação calculadas para configuração mostrada na Figura 4.18(f), quando sujeita a uma tensão uniaxial ao longo das direções *armchair* e *zigzag*. As linhas tracejadas azul e vermelha são os ajuste dados pela Equação 4.16.

relação de tensão-deformação para a supercélula de gr:BN mostrada na Figura 4.18(f). Em até segunda ordem na deformação τ , obtêm-se [77]:

$$\xi = G\tau + J\tau^2, \quad (4.16)$$

em que ξ é a deformação em 2D, G é a constante de rigidez no plano, e J é o módulo elástico em terceira ordem. O ajuste fornecido pela Equação 4.16 para as curvas mostradas na Figura 4.24, as quais correspondem aos resultados DFT encontrados para a concentração 10,42% de BN conduz a $G = 322$ N/m para a direção *zigzag* e $G = 338$ N/m para a *armchair*. Esses resultados podem ser comparados ao valor experimental de 309 N/m para uma amostra de gr:BN com 2% de BN [79], e ao valor experimental (340 ± 50 N/m [77]) e teórico (347,2 N/m [80]) para o grafeno puro.

As Figuras 4.25 e 4.26 mostram o *gap* de energia calculado para as configurações mostradas nas Figuras 4.18(f) e 4.18(b), respectivamente, quando sujeitas a tensões uniaxial ao longo das direções *zigzag* e *armchair*. Como pode ser visto nas Figuras 4.25 e 4.26 o *gap*

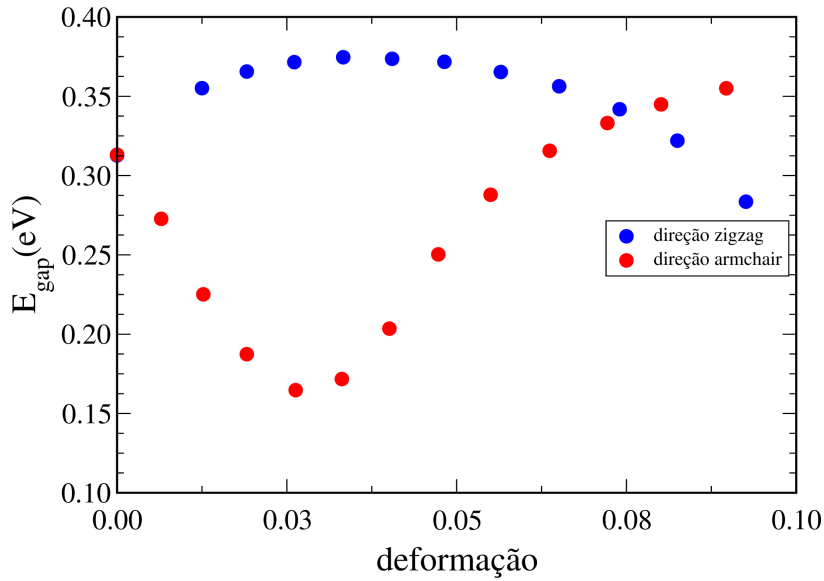


Figura 4.25: Gaps de energia calculados para a configuração da Figura 4.18(f), quando sujeita a uma tensão uniaxial ao longo das direções armchair e zigzag.

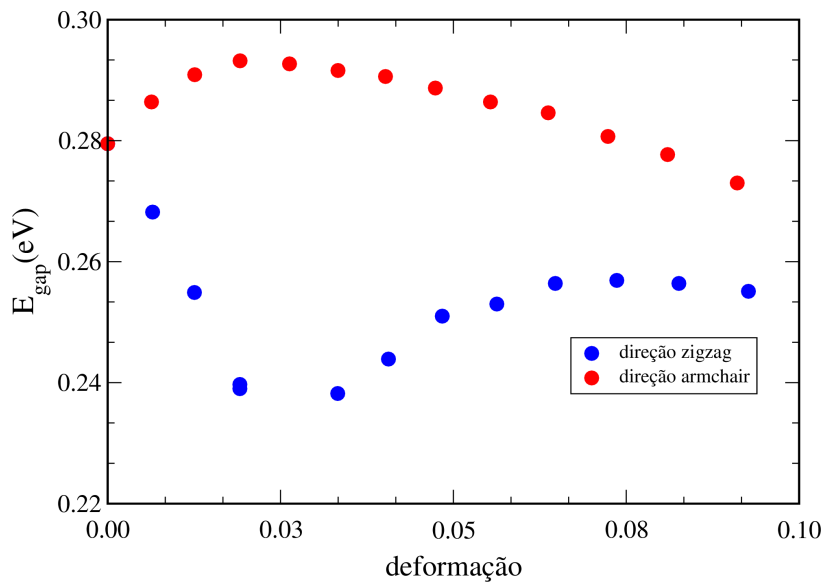


Figura 4.26: Gaps de energia calculados para a configuração da Figura 4.18(b), quando sujeita a uma tensão uniaxial ao longo das direções armchair e zigzag.

apresenta um comportamento não monotônico com o aumento da deformação na rede ao longo das duas direções. A dependência do *gap* com a deformação uniaxial da rede é anisotrópica tanto para valores pequenos quanto para grandes valores de deformação, no entanto ela apresenta sinais opostos para cada direção. Além disso, o efeito da tensão aplicada é oposto quando se compara a orientação da deformação para as duas configurações (Figu-

ras 4.25 e 4.26). Na Figura 4.25, em valores de aproximadamente 0,04, são observados um mínimo e máximo do *gap* nas direções *armchair* e *zigzag*, respectivamente. Ao contrário, na Figura 4.26 um máximo do *gap* ocorre em valores de aproximadamente 0,02, calculado para a deformação ao longo da direção *armchair* e um mínimo ocorre em aproximadamente 0,04 ao longo da direção *zigzag*. Nas duas configurações, o efeito induzido no *gap* de energia pela deformação na rede é muito significativo. Essa deformação pode variar o valor do *gap* em até $\sim 50\%$ para a configuração da Figura 4.18(f), como mostra a Figura 4.25, e até $\sim 20\%$ para a configuração da Figura 4.18(b), vide Figura 4.26.

A Figura 4.27 mostra a estrutura de eletrônica para a configuração da Figura 4.18(f), quando sujeita à tensão uniaxial ao longo da direção *zigzag*. Nesta figura é mostrado que não somente o valor do *gap* de energia muda devido à deformação causada na rede, mas também a posição da região extrema da banda no espaço recíproco.

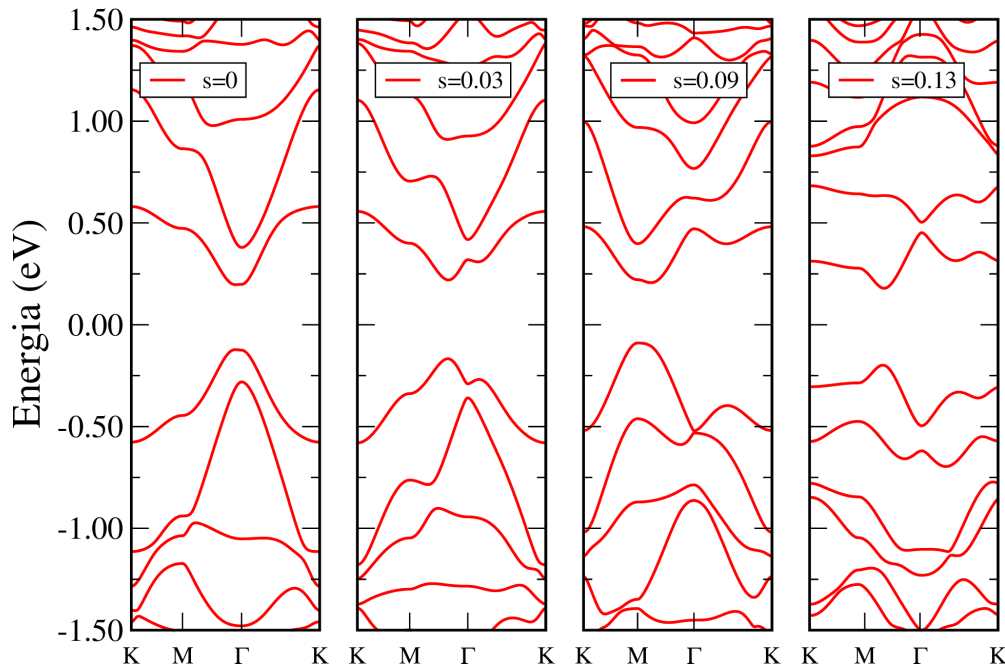


Figura 4.27: Relação de dispersão para a configuração $B_5C_{86}N_5$, Figura 4.18(f), quando sujeita a tensão uniaxial ao longo da direção *zigzag*. O valores das deformações correspondentes, s , estão indicados em cada painel.

4.4 Conclusões

Todos os espectros de absorção na borda K dos átomos de C (excitação dos elétrons 1s de C) próximo ao átomo de B ou N apresentam características espectrais diretamente atribuídas aos átomos de B e N; *red shift* e *blue shift*, respectivamente. No cálculo da energia de formação foi visto, que em um ambiente neutro, bordas contendo ligações C-B na interface

entre os sistemas grafeno e h-BN são mais estáveis do que as bordas formadas por ligações C-N, e ainda, em heterojunções a borda mais estável é do tipo Klein estendido para o grafeno com terminação dos átomos de B. Entretanto, em um ambiente rico em N, com excesso de NH_3 com $T=1300\text{ K}$, nas interfaces entre pequenas ilhas de BN e grafeno a borda contendo ligações C-N é mais estável do que a com ligações C-B. Tal ambiente pode ser atingido quando o borano de amônia é usado como precursor para os átomos de B e N. Outro resultado interessante é que a espectroscopia de absorção de raio-X pode ser uma técnica eficaz na identificação das ligações presentes nas bordas desses sistemas: C-B ou C-N.

Foi mostrado que o *gap* de energia do grafeno co-dopado com pequenas concentrações dos átomos de B e N pode variar em até uma ordem de grandeza, para uma mesma concentração, dependendo da morfologia específica do sistema gr:BN. Esses resultados são descritos por um modelo analítico *tight binding*, o qual mostra que, quando os sítios das subredes 1 e 2 tem ocupação assimétrica em relação aos átomos de B e N, observa-se a abertura de um *gap* no sistema, enquanto que no caso de uma ocupação simétrica o *gap* tende a zero.

Deformações na rede cristalina dos sistemas de gr:BN também influenciam no valor do *gap*, o qual pode variar em até 50% do seu valor. Os resultados para estrutura eletrônica desses sistemas sob tensão mostram um comportamento não monotônico e anisotrópico para o *gap*.

Cristais bidimensionais de ácidos fosfônicos

Aliado ao crescente interesse em pesquisa em grafeno, muita atenção tem sido voltada para outros materiais bidimensionais (2D), como, por exemplo, dicalcogênios de metais de transição e nitreto de boro hexagonal. A síntese e o estudo desses materiais tem por objetivo explorar suas propriedades físicas e químicas, as quais têm um amplo potencial para aplicação em dispositivos eletrônicos, tais como; transistores, diodos, células solares, entre outros. O intenso estudo desses materiais 2D pode ser explicado primeiro pelo simples desejo de pesquisadores em explorar esse novo mundo de materiais em duas dimensões e, segundo para tentar superar as limitações do grafeno para certas aplicações [81], por exemplo, a ausência do *gap* de energia.

Para a investigação das propriedades eletrônicas e optoeletrônicas desses materiais 2D é essencial a produção confiável desses materiais. Os métodos existentes de síntese ou fabricação desses materiais podem envolver abordagem *top-down*¹ associada com exfoliação do *bulk* e também abordagem *bottom-up*², tais como síntese na fase líquida e CVD [81]. Os materiais 2D de interesse desta tese: grafeno, h-BN e MoS₂, estão entre os materiais que podem ser sintetizados pelos métodos citados acima e, ainda, os três compartilham a mesma rede cristalina hexagonal, porém com distintos parâmetros de rede. Apesar das semelhanças estruturais, cada um desses materiais possui propriedades eletrônicas distintas. Por exemplo, pode-se classificar o grafeno como semimetal, o h-BN como isolante e o MoS₂ como semicondutor.

Como citado na introdução desta tese, a dopagem pode modificar as propriedades desses materiais e diversas técnicas podem ser usadas para esse fim. Pretende-se, neste capítulo, abordar a dopagem dos três materiais citados acima por meio de monocamadas auto organizadas - SAMs (sigla do inglês: *Self Assembled Monolayers*) formadas por ácidos fosfônicos. Tal método é capaz de dopar esses substratos sem gerar maiores deformações em seus pla-

nos cristalinos. Além de ser investigado como esses ácidos podem modificar o substrato, por exemplo, por meio de carga induzida, também é de interesse verificar o comportamento desses ácidos sobre substratos de rede hexagonal. Portanto, foi investigado se esses ácidos mantêm algum registro da rede cristalina hexagonal.

5.1 Os Ácidos Fosfônicos

Uma maneira bastante interessante de manipular as propriedades eletrônicas de um substrato é sua funcionalização por outros materiais. Assim, pode-se controlar as propriedades do substrato como adesão, hidrofobicidade, especificidade e dopagem por algum mecanismo de transferência de carga. Esta funcionalização se baseia na capacidade que algumas moléculas orgânicas têm de se auto organizarem sobre uma superfície formando mono ou bicamadas.

Existem diversas moléculas utilizadas na formação das SAMs, tais moléculas possuem diferentes formas geométricas, tamanhos e grupos funcionais em suas extremidades. Dentre os sistemas que podem formar as SAMs os mais conhecidos são: organossilicatos depositados sobre superfícies hidroxiladas, ácidos carboxílicos depositados sobre alumínio e alcanotóis depositados sobre ouro [82]. Um sistema que vem sendo investigado nos últimos anos é o constituído pelos ácidos fosfônicos, que são bem conhecidos por formarem SAMs sobre uma variedade de substratos [83–85]. Por exemplo, esses ácidos já foram estudados experimentalmente sobre substratos de grafite, mica (rica em Al e Si), GaAs e de Si [82, 86].

Dentre os muitos ácidos fosfônicos conhecidos, estão os ácidos de fórmula química: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$, no qual n indica que eles apenas diferem pelo número de átomos na cadeia carbônica. Tratam-se de moléculas anfifílicas, ou seja, possuem uma extremidade (grupo funcional fosfônico $\text{PO}(\text{OH})_2$) hidrofílica (que são solúveis em água) e outra (grupo metil CH_3) hidrofóbica (que são imiscíveis em água). Moléculas desta família apresentam forte tendência a formar ligações de hidrogênio [86]. Neste trabalho, três ácidos específicos foram estudados: o Octadecilfosfônico (*Octadecylphosphonic Acid* - OPA, $n = 17$), o Tetradecilfosfônico (*Tetradecylphosphonic Acid* - TPA, $n = 13$) e o ácido Octilfosfônico (*Octylphosphonic Acid* - OcPA, $n = 7$). A Figura 5.1 mostra a representação esquemática desses ácidos.

A estrutura a ser formada por essas moléculas depende da interação com o substrato, bem como do método de deposição. Para a deposição em solução, o solvente e a concentração também são importantes no processo de auto-organização [16]. Quando preparadas em soluções etanólicas concentradas e depositadas sobre um substrato polar, essas moléculas formam bicamadas moleculares [82, 84, 87–89]. Isto pode ser observado através de medidas

¹Expressão de origem inglesa que significa: síntese a partir de um material de alta dimensionalidade para uma dimensão mais baixa do mesmo material.

²Expressão de origem inglesa que significa: síntese a partir de precursores de mais baixa dimensionalidade produzindo um material de dimensão mais alta.

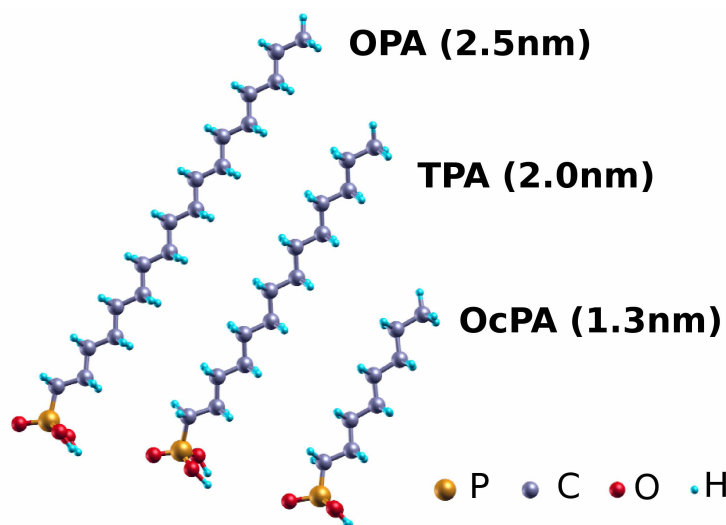


Figura 5.1: Representação esquemática dos ácidos fosfônicos OPA, TPA e OcPA, com seus respectivos comprimentos.

de AFM, as quais permitem uma investigação acerca da superfície do material. A caracterização dessas bicamadas fica mais completa se também for usada a técnica de difração de raios X, esta técnica permite que a estrutura interna do material seja revelada. Fontes [86] mostrou experimentalmente que essas bicamadas têm a espessura exata de duas moléculas empilhadas (5,0 nm no caso do OPA, 4,0 nm para o TPA e 2,6 nm para o OcPA). A representação esquemática de uma bicamada molecular é mostrada na Figura 5.2.

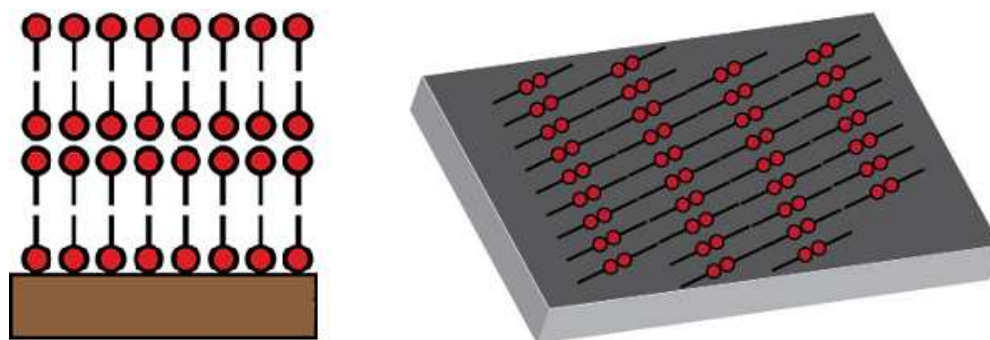


Figura 5.2: Representação esquemática para bicamadas (moléculas na vertical) de ácidos fosfônicos em substrato polar (esquerda) e de dímeros (moléculas na horizontal) em substrato apolar (direita). Adaptada da referência 90.

Quando depositadas sobre o grafite, um substrato apolar, as moléculas de OPA e TPA se arranjam também em bicamadas, porém com uma configuração diferente, paralela ao substrato. Ao se analisar as amostras de OcPA por AFM foi visto que as moléculas se aglomeravam em certos pontos do substrato. Isto provavelmente se deve ao fato da cadeia

alquílica dessa molécula ser muito pequena comparada a das outras, e, portanto, a interação entre a extremidade fosfônica ($\text{PO}(\text{OH})_2$) seria maior do que a interação entre a cadeia carbônica e o substrato. Considerando que o termo bicamada se refere ao empilhamento de duas moléculas na vertical, para o caso de uma bicamada na horizontal a melhor denominação a ser usada seria dímero, em vez de bicamada, como observada em substrato polares.

De acordo com os resultados experimentais [82] pode-se concluir que para substratos hidrofílicos, como por exemplo mica, o melhor modelo obtido para a configuração dessas moléculas são monocamadas ou bicamadas, como vistas na Figura 5.2 à esquerda. A interação dominante é entre o substrato e a extremidade fosfônica. Em substratos hidrofóbicos, como o grafite, a interação entre a cadeia alquílica e o substrato também é importante, e o melhor modelo é o mostrado na Figura 5.2 à direita. Os dois modelos são similares, a menos da direção vertical para a mica ou horizontal para o grafite. Nos dois casos, as moléculas se arranjam com as extremidades fosfônicas voltadas para “fora” na bicamada (dímero). Em outros trabalhos [91–96] foi verificado, por meio de STM, que moléculas orgânicas com cadeias alquílicas longas podem formar monocamadas, também na direção horizontal sobre o HOPG.

Materiais essencialmente 2D, tais como o grafeno, são considerados excelentes substratos para moléculas, como mostram alguns estudos para o caso do grafeno [12, 13, 97, 98]. Em alguns trabalhos [97, 99] medidas experimentais mostraram sistemas capazes de formar SAMs sobre o grafeno, utilizando moléculas do semiconductor orgânico PTCDA (perileno - 3,4,9,10 - tetracarboxílico dianhidrido) e a molécula PTCDI-C8 (N,N'- dioctil- 3,4,9,10 - perileno - tetracarboxílico diimida). No primeiro caso foi observada a formação de uma SAM altamente ordenada, formando um padrão “espinha de peixe” (em inglês: *herringbone*). No segundo caso, a cadeia alquílica ao enfraquecer as interações intermoleculares conduz a uma SAM com simetria retangular. Outros dois trabalhos reportaram o uso de SAMs para induzir dopagem no grafeno usando um alquilsilano [13] e uma molécula conhecida como $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ [12].

5.2 Detalhes dos cálculos

Em todos os cálculos realizados neste capítulo o código computacional SIESTA foi utilizado. A base considerada foi a DZP e o *grid* no espaço real foi definido por um *mesh-cutoff* de 200 Ry. Todas as geometrias das moléculas sobre os substratos foram otimizadas, com vetores de rede livres, até que a força sobre cada átomo fosse menor que $0,025 \text{ eV}/\text{Å}$. Para o funcional de troca e correlação foram usados o LDA e o VDW/KBM. Na apresentação dos resultados obtidos será indicado qual funcional foi utilizado em cada cálculo. As propriedades eletrônicas foram estudadas a partir dos cálculos com as células unitárias já convergidas e com um *grid* no espaço recíproco específico para cada sistema. Isto será visto em mais

detalhes na apresentação dos resultados.

5.3 O sistema Grafeno - Ácidos Fosfônicos

Em estudos experimentais, Prado [15] e colaboradores fizeram medidas de AFM de cristais bidimensionais de ácidos fosfônicos (OPA e TPA) depositados sobre o grafeno. As amostras de grafeno - mono ou multi camadas - foram preparadas por exfoliação do grafite sobre um substrato de silício dopado tipo-p (buracos) coberto por óxido de silício (SiO_2). Posteriormente foi gotejado sobre a amostra o ácido OPA (ou TPA) em solução etanólica. Aguardou-se o tempo de deposição e, logo após, o solvente foi evaporado com um jato de N_2 . A Figura 5.3 ilustra esse procedimento experimental.

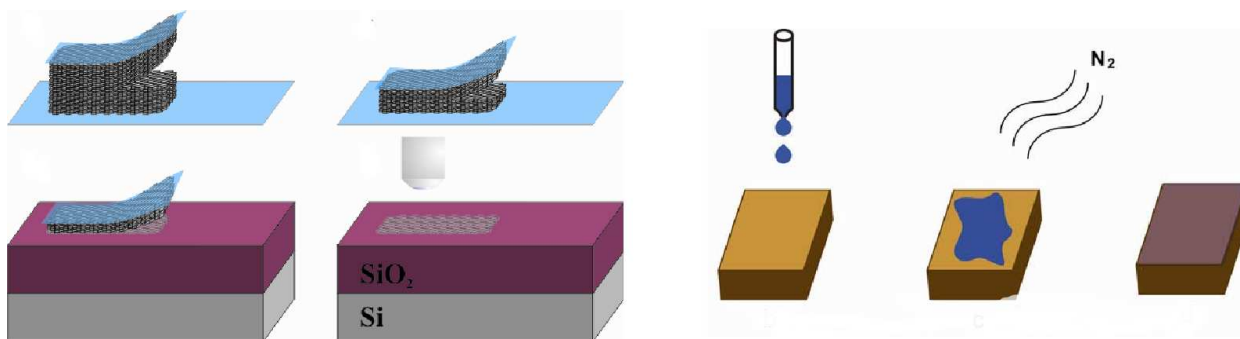


Figura 5.3: Processo de produção da amostra de grafeno por exfoliação do grafite (duas primeiras figuras à esquerda), e preparação da amostra de grafeno-OPA (TPA) por gotejamento (direita). Na seqüência: a molécula em solução é colocada sobre o grafeno, o tempo de deposição é aguardado; o solvente é evaporado com um jato de N_2 , forma-se um cristal 2D sobre a superfície do grafeno. Adaptada das referências 90 e 100.

As imagens topográficas de AFM dessas amostras, Figura 5.4, mostram que as multicamadas de grafeno (em roxo) são parcialmente cobertas por uma única camada de domínios bem definidos de dímeros de OPA (em verde - amarelo), o ângulo entre esses domínios é de 60° . A espessura dessa camada de dímeros é de $\sim 0,3$ nm a $0,5$ nm. Os domínios são periodicamente espaçados e têm uma única direção. Foi mostrado também, com a transformada rápida de Fourier (em inglês *Fast Fourier transform* - FFT) desta imagem, uma periodicidade de 5 nm que é exatamente duas vezes o comprimento do OPA, como verificado nos trabalhos citados nas referências 84 e 86. Verificou-se ainda que diferentes orientações dos domínios formam um ângulo preciso (de 60°) entre si. É possível verificar, por exemplo, que a orientação do domínio na parte inferior da Figura 5.4(a) no lado direito é diferente da orientação do domínio na parte superior à esquerda.

As Figuras 5.4(c) e 5.4(d) mostram imagens de topologia e de fase, respectivamente, de monocamadas de grafeno parcialmente cobertos por dímeros da molécula de TPA. A imagem

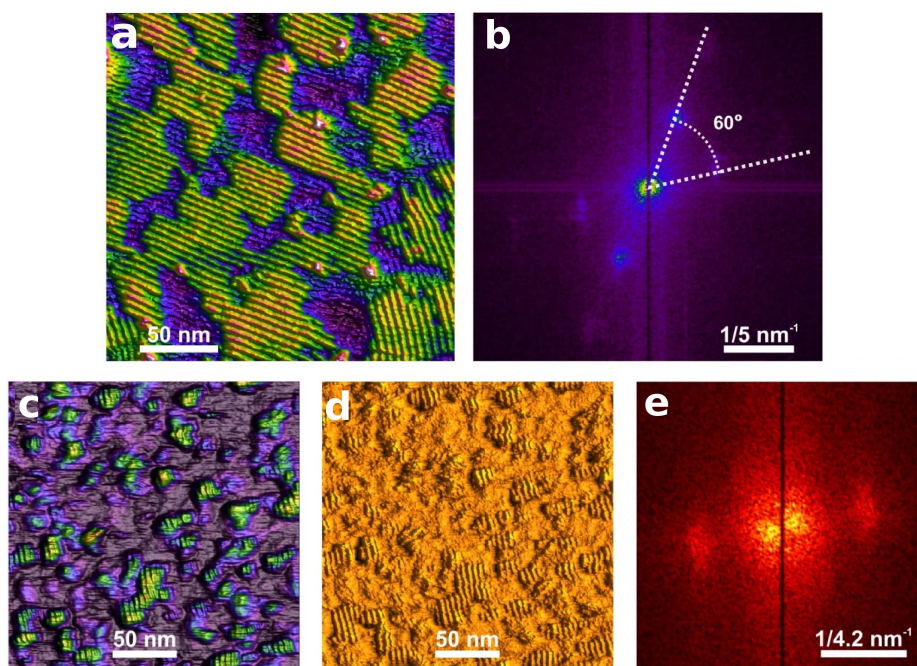


Figura 5.4: (a) Imagem topográfica de AFM do cristal formado por dímeros de OPA (em verde-amarelo) sobre multi-camadas de grafeno (em roxo). (b) FFT da imagem anterior. (c) Imagens de topografia e (d) de fase de AFM dos dímeros de TPA sobre a monocamada de grafeno. (e) FFT da imagem em (d). Retirada da referência 15.

da FFT, apresentada na Figura 5.4(e), mostra que os domínios também são alinhados em somente uma direção e que a periodicidade em cada um deles é de 4,2 nm, duas vezes o comprimento da molécula de TPA.

Ainda nas mesmas amostras foram feitas medidas de espalhamento Raman, o espectro Raman do sistema foi obtido antes e depois da deposição das moléculas de OPA. De acordo com os estudos apresentados na referência 101 é possível estimar a dopagem no substrato a partir da diferença entre esses dois espectros. O valor obtido para a densidade de carga σ induzida no grafeno foi da ordem de $\mathcal{O}(10^{13} \text{ cm}^{-2})$.

Os resultados para as medidas de AFM indicam que os ácidos fosfônicos têm uma única orientação sobre o grafeno, mas as técnicas utilizadas nos experimentos não foram capazes de identificar qual é essa direção. Torna-se interessante a criação de um modelo teórico dessas amostras que possa contribuir com respostas sobre a direção privilegiada do grafeno e que ainda possa inferir a respeito do mecanismo de transferência de carga entre o grafeno e os ácidos. Tal modelo foi desenvolvido e os resultados foram apresentados nas referências 17 e 15. A metodologia e resultados obtidos serão discutidos nos próximos parágrafos.

Os cálculos que ajudaram a interpretar os resultados experimentais foram realizados utilizando o funcional XC LDA, para os dímeros dos ácidos fosfônicos OPA, TPA e OcPA

depositados sobre o grafeno. Um exemplo das células utilizadas nesses cálculos é mostrado na Figura 5.5, para o caso do sistema grafeno-OPA.

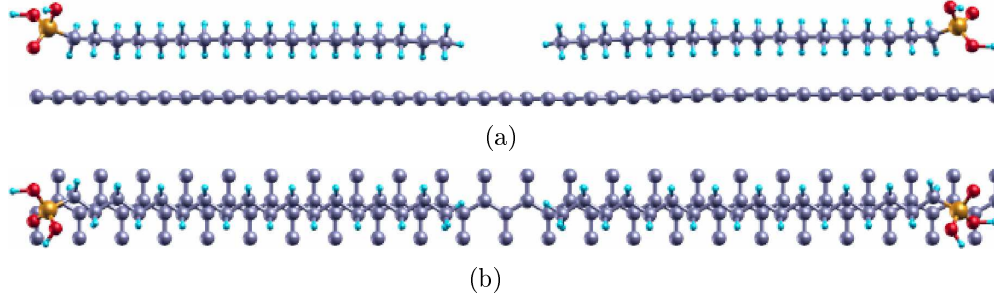


Figura 5.5: Célula primitiva otimizada utilizada no cálculo do sistema grafeno-OPA, na configuração β com a cadeia alquílica paralela à orientação zigzag do grafeno. (a) vista lateral da célula e (b) vista de cima da mesma.

Partindo do modelo experimental (Figura 5.2) foram consideradas oito configurações possíveis para o par de moléculas de TPA ou OcPA depositadas ao longo de duas orientações cristalinas distintas do grafeno: *zigzag* e *armchair*. No total, somando os dois ácidos, foram investigadas 16 configurações distintas. Para a OPA foram consideradas as duas configurações mais estáveis do dímero das moléculas anteriores (que coincidiram para o caso da TPA e OcPA) sobre as duas orientações do grafeno. Na construção das células primitivas desses sistemas foram usadas supercélulas de grafeno definidas por vetores de translação \vec{T}_1 e \vec{T}_2 , em termos dos vetores de rede do grafeno \vec{a}_1 e \vec{a}_2 que melhor se adéquam aos comprimentos dos dímeros. Isso resulta em $\vec{T}_1 = 2\vec{a}_2 - \vec{a}_1$ e $\vec{T}_2 = m\vec{a}_1$ para a orientação *zigzag*, com $m = 13, 19$ e 23 para OcPA, TPA e OPA, respectivamente. Para a orientação *armchair* foi utilizado $\vec{T}_1 = 2\vec{a}_1$ e $\vec{T}_2 = m(2\vec{a}_2 - \vec{a}_1)$, com $m = 8, 11$ e 14 , na mesma ordem anterior. Em cada uma dessas supercélulas foram colocados os pares de moléculas com uma configuração específica para a extremidade $\text{PO}(\text{OH})_2$. Cada orientação é identificada por uma letra grega, α, β, γ ou δ . A cadeia alquílica foi posicionada paralela ao plano do grafeno ao longo da direção *zigzag* (ou *armchair*) ou com seu eixo rodado de 90° . Estas configurações são ilustradas na Figura 5.6.

A estabilidade energética das configurações foi analisada através da energia de formação, E_f , que é a energia necessária para se formar o sistema (substrato e dímeros) a partir do substrato e das moléculas isoladas, como definida pela Equação 5.1 abaixo:

$$E_f = E_{sis} - N_{sub}\mu_{sub} - 2\mu_M, \quad (5.1)$$

em que E_{sis} é a energia total do sistema (substrato-ácido fosfônico), N_{sub} e μ_{sub} são o número de átomos e o potencial químico do substrato, neste caso o grafeno, μ_M é a energia total de

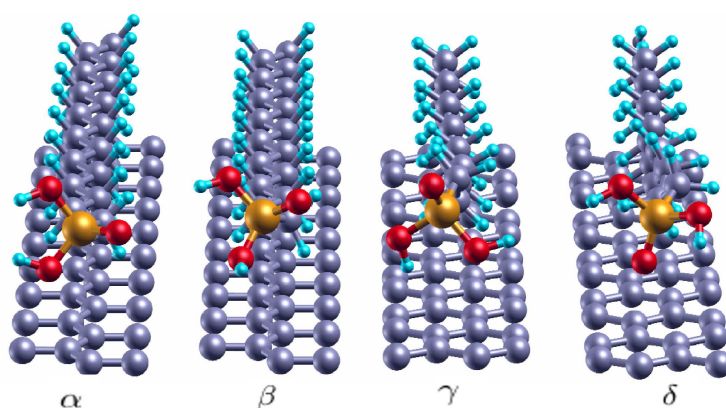


Figura 5.6: Quatro das vinte configurações otimizadas dos sistemas grafeno-ácidos fosfônicos. As letras gregas α , β , γ e δ indicam a orientação da extremidade $PO(OH)_2$. A cadeia carbônica $CH_3(CH_2)_n$ foi posicionada paralela ou com uma rotação de 90° em seu próprio eixo, nas direções zigzag (α e β) e armchair (γ e δ).

cada ácido isolado.

Os cálculos para a energia de formação (Equação 5.1) mostraram que esses cristais bidimensionais são orientados preferencialmente com as extremidades fosfônicas ao longo da direção *armchair* do grafeno. Através da análise da população de Mulliken (ver apêndice D) foi observado que o grafeno é dopado do tipo p, e a ordem de grandeza da densidade de carga resultante no grafeno é de $\mathcal{O}(10^{13} \text{ cm}^{-2})$, mesmo resultado encontrado pelo experimento de espectroscopia Ramam [15].

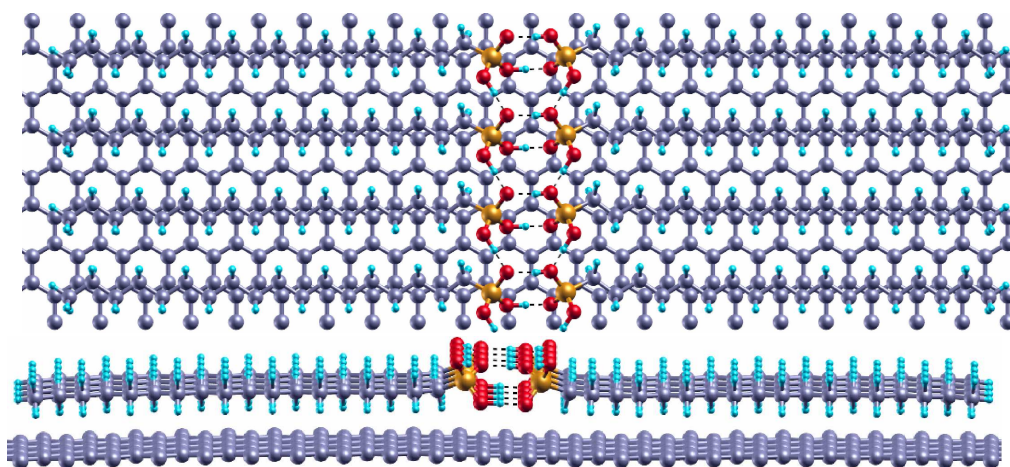


Figura 5.7: Cortes da repetição 2×4 da célula primitiva otimizada em três perspectivas diferentes da configuração mais estável, β paralelo, para o dímero de OPA sobre a direção zigzag do grafeno. As linhas pontilhadas entre as extremidades fosfônicas representam as ligações de hidrogênio.

Dentre as configurações estudadas, a configuração que apresentou maior estabilidade

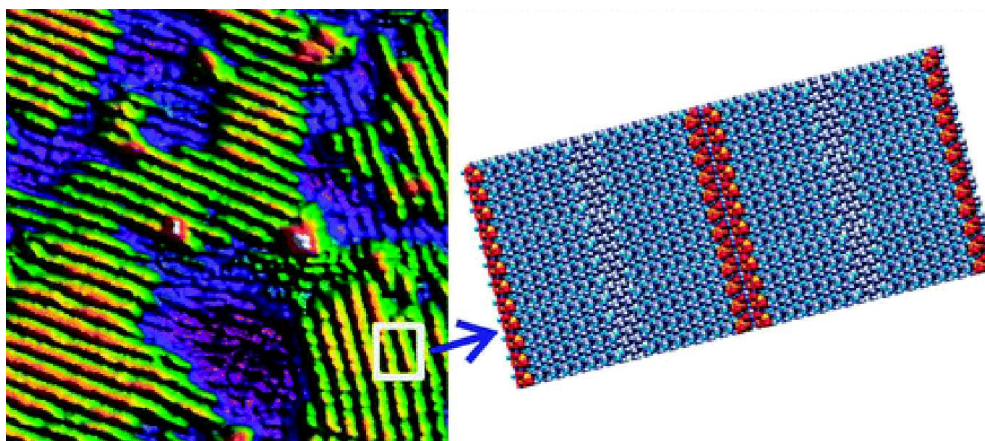


Figura 5.8: Imagem de AFM para dímeros de OPA depositados sobre o grafeno e ao lado direito o modelo esquemático (com o raio de ligação aumentado) da amostra de uma região específica da imagem.

energética para os dímeros sobre o grafeno foi exatamente a mesma para todas as três moléculas. Nesta configuração a cadeia alquílica se encaixa no *zigzag* do grafeno, enquanto há o surgimento de ligação de hidrogênio entre as extremidades fosfônicas, as quais se organizam formando um hexágono sobre o substrato de grafeno. A configuração mais estável para a cadeia alquílica em relação ao substrato de grafeno, observada em nossos estudos, está de acordo com os resultados obtidos por outros autores para uma cadeia alquílica longa sobre o grafite [94] e o grafeno [96]. A configuração mais estável para o caso do dímero de OPA sobre o grafeno é mostrada em diferentes perspectivas na Figura 5.7, onde os detalhes da geometria estão evidentes.

A correspondência entre a imagem de AFM e o modelo esquemático para os cálculos é mostrada na Figura 5.8. As linhas em verde e amarelo representam às extremidades $\text{PO}(\text{OH})_2$ dos ácidos. De acordo com a geometria da rede cristalina do grafeno esta orientação das linhas é a *armchair*, enquanto a cadeia alquílica fica orientada ao longo da direção *zigzag*. Esse estudo teórico foi realizado previamente e os resultados foram apresentados na referência 17.

5.3.1 Interação de van der Waals

Além dos cálculos usando o funcional LDA³, já bem estabelecido dentro da DFT, nesta tese também foi utilizado o funcional VDW. Este último permite um tratamento mais adequado para a interação de van der Waals presente nesses sistemas; grafeno-ácidos fosfônicos. Todos os outros parâmetros utilizados no cálculo LDA foram mantidos para a comparação entre os resultados obtidos com os dois funcionais diferentes. Todas as configurações do dímero de OPA sobre o grafeno foram utilizadas nesses cálculos. A comparação entre os resultados de estabilidade energética, baseados na energia de formação, Equação 5.1, pode

Tabela 5.1: Energia de formação E_f (eV) por par de OPA, para os sistemas de dímeros de OPA depositados sobre o grafeno. Cálculos usando dois funcionais de troca e correlação; LDA e VDW.

	LDA		VDW/KBM	
	<i>zigzag</i>	<i>armchair</i>	<i>zigzag</i>	<i>armchair</i>
	E_f		E_f	
β -paralelo	-10,8	-9,7	-10,9	-10,8
α -paralelo	-10,1	-8,5	-10,6	-10,1

ser feita através dos dados apresentados na Tabela 5.1 para cada um dos funcionais utilizados. A Figura 5.9 mostra uma repetição 2×4 da configuração mais estável obtida com o

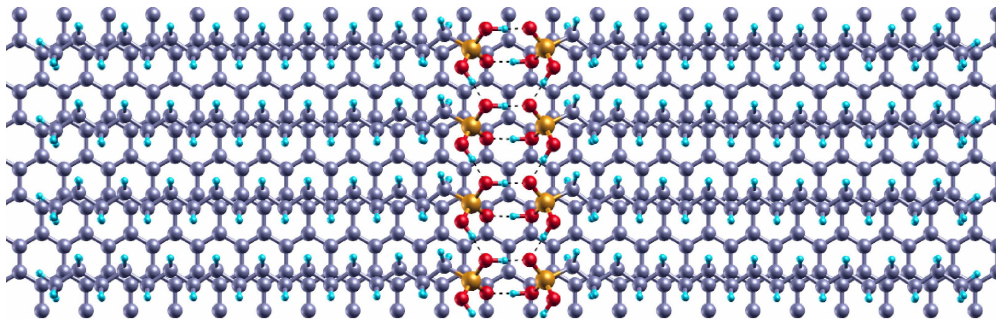


Figura 5.9: Repetição 2×4 da célula unitária otimizada com o funcional VDW do dímero de OPA na configuração β paralelo, sobre a direção *zigzag* do grafeno. As linhas pretas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio.

funcional VDW.

Pela comparação das Figuras 5.7 e 5.9 nota-se que a configuração mais estável do sistema grafeno-OPA é a mesma para os dois funcionais utilizados. Entretanto, a energia de formação calculada utilizando o funcional VDW apresenta uma diferença de 0,1 eV entre a configuração mais estável do dímero adsorvido na direção *zigzag* e *armchair* do grafeno, enquanto que, para o funcional LDA, essa diferença é de 1,1 eV. Essa diferença entre as energias de formação para os dois funcionais pode ser explicada pelo fato de o LDA levar em conta todas as outras interações presentes nesse sistema, incluindo as ligações de hidrogênio, mas não tratar bem a interação de van der Waals, que é uma interação não local. Por outro lado, o funcional VDW trata de forma melhor a interação de van der Waals presente no sistema, mas as ligações de hidrogênio não são bem descritas por este funcional. No trabalho de Wang [33] e colaboradores foi mostrado que quando o funcional VDW/DRSLL [30] é incluído nos cálculos de água, ele diminui a energia da ligação e aumenta o comprimento da

³Resultados apresentados na dissertação de mestrado [17] e no artigo [15] que compreende a parte teórica e experimental desse trabalho.

Tabela 5.2: Comprimento médio das ligações de hidrogênio l_H (Å) e distância média d_G (Å) entre a molécula de OPA e o substrato de grafeno. Resultados obtidos para os dois funcionais de troca e correlação; LDA e VDW.

	LDA				VDW/KBM			
	zigzag		armchair		zigzag		armchair	
	l_H	d_G	l_H	d_G	l_H	d_G	l_H	d_G
β -paralelo	1,31	2,52	1,50	2,62	1,54	2,64	1,62	2,68

ligação hidrogênio quando comparado com o funcional PBE.

Embora a interação de van der Waals seja muito mais fraca que a interação da ligação de hidrogênio, a primeira também pode ter um papel importante na configuração dos sistemas. Quando o funcional VDW é levado em conta na descrição de um sistema no qual além da interação de van der Waals há formação de ligação de hidrogênio, haverá uma competição entre a configuração na qual há formação de ligação de hidrogênio e uma outra configuração na qual não há formação dessas ligações. Esta última configuração é favorecida [33]. Em outro trabalho envolvendo ligações de hidrogênio como, por exemplo, o de Klimeš [32] e colaboradores foi investigado o comportamento do funcional VDW, parametrizado por alguns autores, para um conjunto de dímeros de um sistema biológico. Eles observaram que utilizando o funcional VDW/DRSSL a maioria dos dímeros não forma ligações de hidrogênio, ao contrário do esperado. Os erros encontrados para ligações de hidrogênio e forças de dispersão são de aproximadamente 106 e 52 meV, respectivamente. Como foi discutido no capítulo de metodologia, uma escolha mais cautelosa da parte que corresponde à energia de troca do método VDW-DF utilizado na construção do funcional pode melhorar esses resultados.

A comparação entre os funcionais LDA e VDW, realizada nesta tese, mostra que além das diferenças entre as energias de formação, o valor do comprimento da ligação de hidrogênio também não é mantido. O comprimento médio de ligação de hidrogênio (l_H) e a distância média entre o dímero de OPA e o substrato de grafeno (d_G) também são diferentes para cada funcional. Vale ressaltar que nesse sistema a configuração mais estável apresenta quatro ligações $O \cdots H$, sendo que o comprimento dessa ligação depende das distâncias frontal e lateral entre as moléculas, essa última, por sua vez, depende do tamanho dos vetores de rede nessa direção. Isto permite comprimentos variados para cada ligação $O \cdots H$ no mesmo sistema, por isso será considerado o comprimento médio das mesmas. Os valores para l_H e d_G para os sistemas grafeno-OPA investigados com os dois funcionais são apresentados na Tabela 5.2.

Para a configuração mais estável há duas ligações $O \cdots H$ entre as extremidades $\text{PO}(\text{OH})_2$

na parte frontal e mais duas ligações na parte lateral entre as extremidades mais próximas (ver Figuras 5.9 e 5.7). O valor da ligação $O \cdots H$ para a parte frontal é de $\sim 1,2$ (1,5) Å - LDA (VDW) e na parte lateral é de $\sim 1,4$ (1,6) Å - LDA (VDW), para a molécula com a cadeia ao longo da direção *zigzag* do grafeno. Para direção *armchair*, a ligação $O \cdots H$ é de $\sim 1,4$ (1,4) Å - LDA (VDW) na parte frontal e de $\sim 1,7$ (1,8) Å - LDA (VDW) na parte lateral. Em geral, o funcional VDW fornece um valor maior para l_H quando comparado com o valor dado pelo LDA.

Para ajudar a interpretar essas diferenças na energia de formação, alguns cálculos foram realizados nos quais é possível analisar a energia de formação com respeito à distância entre as extremidades fosfônicas e também à interação da cadeia alquílica com o substrato. Primeiramente, a configuração β paralelo, que é a geometria mais estável para os dímeros de OPA sobre o grafeno, foi considerada nos cálculos em que a distância frontal (d_{P-P}) foi variada por um fator de $\sim 0,2$ Å. Esta distância d_{P-P} foi medida a partir dos átomos de P entre as extremidades $PO(OH)_2$ e nenhum substrato foi considerado nesses cálculos.

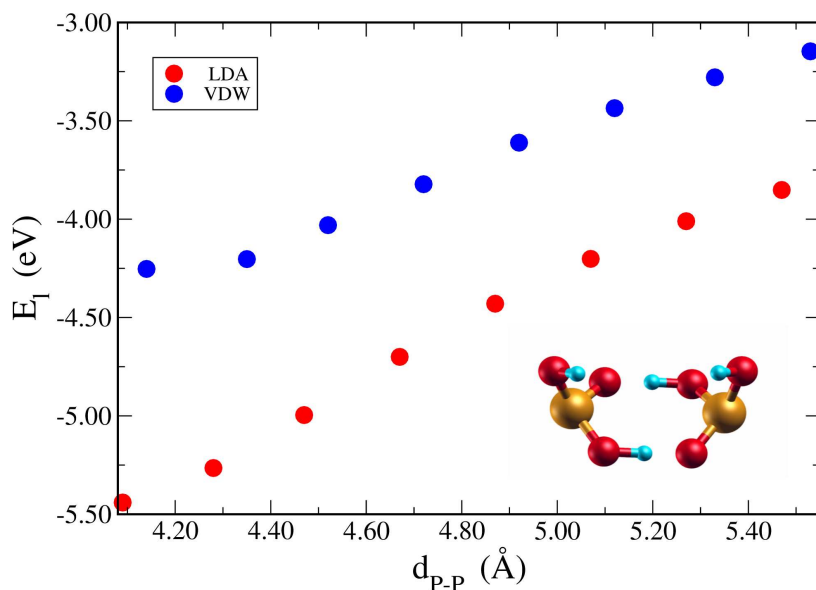


Figura 5.10: Energia de ligação E_l em função da distância frontal entre os átomos de P d_{P-P} das extremidades fosfônicas, para o sistema de dímero de OPA na configuração β paralelo, na ausência de um substrato. A figura do lado inferior direito mostra a configuração para as duas extremidades $PO(OH)_2$. Os pontos no gráfico referem-se a cálculos utilizando os dois funcionais de troca e correlação; LDA, círculos em vermelho e VDW, círculos em azul.

A energia de ligação ($E_l = E_{\text{dímero}} - 2E_{\text{molécula}}$) para cada distância d_{P-P} é mostrada no gráfico da Figura 5.10, na qual pode-se notar que a menor distância estudada, 4.00 Å, fornece o menor valor de energia. Além disso, para distâncias menores, uma variação de $\sim 0,8$ Å pode resultar em uma variação de até 1 eV na energia de formação para o caso LDA, e 0,6 eV no caso VDW. Isto implica que um dos fatores de relevância nos cálculos de energia

Tabela 5.3: Energia de formação E_f (eV) nas aproximações LDA e VDW para uma única molécula de OPA adsorvida sobre diferentes direções do substrato de grafeno.

Sistema	Z	Z^+	Z^-	A	A^+	A^-
LDA						
E_f	-3,30	-3,03	-3,03	-2,97	-2,78	-2,98
VDW/KBM						
E_f	-3,11	-3,03	-3,06	-3,06	-2,94	-3,06

de formação desses sistemas é o melhor arranjo das extremidades fosfônicas.

De acordo com a Tabela 5.1, a energia de formação é sensível à posição da cadeia alquílica em relação ao substrato de grafeno. Os resultados de E_f mostrados nesta tabela assumem valores diferentes para o caso em que a cadeia alquílica é posicionada ao longo da direção *zigzag* ou *armchair* do grafeno. Para investigar em quanto a posição relativa da cadeia pode influenciar no valor da energia de formação, foram realizados cálculos com apenas uma molécula de OPA depositada sobre o grafeno, de forma que, as ligações de hidrogênio ($O \cdots H$) entre as moléculas não são levadas em conta. Os vetores de translação que definem as células unitárias para esses cálculos são: $\vec{T}_1 = 4\vec{a}_2$ e $\vec{T}_2 = 15(\vec{a}_2 - \vec{a}_1)$ para a molécula adsorvida sobre a direção *zigzag* do grafeno e $\vec{T}_1 = 4\vec{a}_2$ e $\vec{T}_2 = 16\vec{a}_1$ para a direção *armchair*. Após a molécula ser depositada sobre as direções *zigzag* ou *armchair* do grafeno, ela foi rotacionada de $\pm 12^\circ$ em relação ao plano do grafeno, resultando em 6 configurações diferentes. A escolha desse ângulo é justificada por ele ser um ângulo característico de defeitos na rede cristalina hexagonal. De acordo com observações experimentais [102, 103] esses defeitos podem ser, por exemplo, fronteiras de grãos no substrato, como será discutido na seção 5.30.

Os sistemas foram indexados de acordo com cada configuração, o que resulta nos símbolos: Z para a cadeia alquílica posicionada ao longo da direção *zigzag*, A no caso da direção ser a *armchair*, $+$ para a rotação $+12^\circ$ e $-$ para a rotação -12° em relação ao plano do grafeno. Estes símbolos, juntamente com os valores da energia de formação, foram organizados na Tabela 5.3. Para obter os valores da energia de formação a Equação 5.1 foi utilizada, porém sem o fator 2 na energia total da molécula isolada.

Uma repetição 2×3 da célula unitária para a configuração mais estável é mostrada na Figura 5.11, pela qual pode-se verificar novamente que o encaixe do *zigzag* da cadeia alquílica com o *zigzag* do grafeno reduz a energia de formação desses sistemas. A configuração mais estável encontrada para o caso dos dímeros possui essa mesma configuração para a cadeia alquílica, como pode ser visto na Figura 5.11. Além disso, em outros trabalhos teóricos [94, 96] para sistemas similares, essa configuração da cadeia também é observada. A diferença

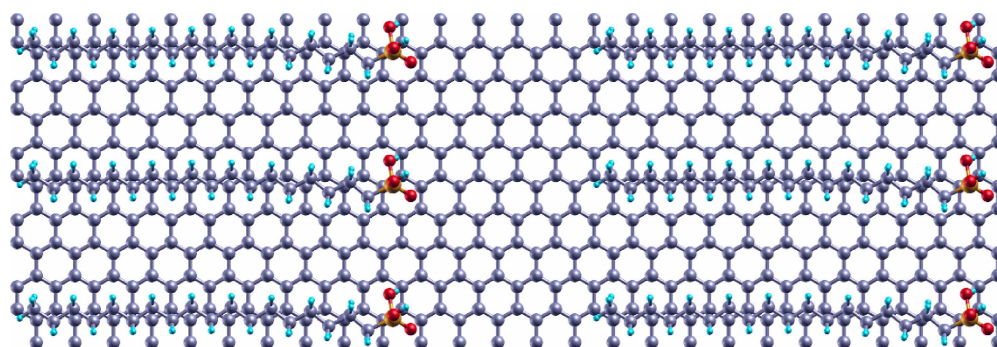


Figura 5.11: Corte da repetição 2×3 da célula unitária de uma única molécula de OPA depositada sobre o grafeno na configuração mais estável; com a cadeia alquílica ao longo da direção zigzag do substrato. Cálculo utilizando o funcional de troca e correlação LDA.

energética entre a molécula orientada na direção *zigzag* ou *armchair* é de 0,33 eV em cálculos LDA e 0,06 eV para cálculos VDW. Novamente, essa diferença em energia é uma ordem de grandeza maior para o cálculo LDA quando comparado com o resultado para o VDW. Isto pode ser explicado pela interação dos átomos de hidrogênio na cadeia alquílica com o substrato de grafeno não ser bem descrita pelo funcional VDW. A distância média entre a molécula e o grafeno para a configuração mais estável é de 2,43 (2,51) Å - LDA (VDW).

Baseado nos resultados obtidos, pode-se concluir que a restrição imposta pelos vetores de rede das células estudadas conduz a uma configuração mais estável quando a molécula é depositada com a cadeia alquílica ao longo da direção *zigzag* do grafeno. O encaixe entre o *zigzag* da cadeia e o do grafeno permite uma maior interação entre os átomos desses dois materiais. Além disso, o tamanho do vetor de rede influencia na estabilidade da ligação de hidrogênio entre as extremidades fosfônicas. No caso dos dímeros de OPA, a ligação de hidrogênio contribui com um maior fator de energia para a energia de formação do sistema, quando comparada com a contribuição em energia da posição da cadeia alquílica em relação ao substrato. O modelo teórico que melhor representa os resultados experimentais é o obtido com o funcional LDA, todavia, é interessante a investigação desses sistemas com outras parametrizações do funcional VDW.

5.3.2 Carga induzida no grafeno

No presente trabalho foi investigada a carga induzida (σ) no grafeno devido à adsorção das moléculas, por três diferentes métodos de análise de carga. Esses métodos foram implementados no código *SIESTA* e são: População de Mulliken, Hirshfeld e Voronoi [104]. Uma descrição dos mesmos encontra-se no apêndice D. A análise da população de Mulliken é um dos métodos mais conhecidos para tratar a carga atômica, porém, devido à forte dependência com a base, os resultados obtidos por esse método podem apresentar erros. Existem outros métodos que definem mais adequadamente a carga atômica, não usam as

Tabela 5.4: Energia de formação E_f (eV) por par de molécula para os sistemas de grafeno decorado com dímeros de ácidos fosfônicos e densidade de carga σ (10^{13} cm^{-2}) induzida no grafeno, calculada por três métodos de análise de carga diferentes. Resultados obtidos para o funcional LDA e um mesh cutoff de 400 Ry.

<i>zigzag</i>				<i>armchair</i>			
E_f	σ			E_f	σ		
	Mulliken	Hirshfeld	Voronoi		Mulliken	Hirshfeld	Voronoi
OPA							
-10,8	5,3	3,9	0,2	-9,7	4,6	3,2	0,7
TPA							
-9,5	5,0	3,7	0,2	-8,6	4,4	3,05	0,6
OcPA							
-7,1	4,4	2,5	0,3	-6,7	3,5	2,7	0,5

funções base explicitamente, eles calculam a densidade eletrônica que flui de um átomo (ou para o átomo) devido à formação da ligação entre os átomos. Por se basearem na densidade eletrônica, que é o princípio fundamental dos cálculos com DFT, esses métodos aumentam a confiabilidade dos resultados. A Tabela 5.4 mostra os valores encontrados para a energia de formação e valores para σ (razão entre a carga obtida por cada método e a área da célula unitária do grafeno) da configuração do dímero mais estável sobre a direção *zigzag* e *armchair* do grafeno, para cada uma das moléculas estudadas; OPA, TPA e OcPA. Vale ressaltar que para a obtenção dos resultados de σ foi utilizado o funcional LDA e o valor do *mesh cutoff* foi aumentado para 400 Ry, pois os métodos exigem uma melhor descrição do espaço real. Todos os métodos de análise concordaram no sentido para o qual a carga está sendo induzida; do grafeno para a molécula.

Em sistemas que possuem interação fraca, ou seja, com densidade de carga muito pequena, como, por exemplo, no caso de ligações de hidrogênio, os métodos de Hirshfeld e Voronoi apresentam dificuldade para descrever a carga na região do espaço dessa interação. Isto pode subestimar o valor da carga induzida calculada, quando comparada com a carga induzida obtida experimentalmente [104]. Apesar das limitações da metodologia utilizada, pode-se enfatizar que os valores da carga induzida resultantes da análise da população de Mulliken e de Voronoi estão consistentes com os resultados experimentais [15], tanto no tipo de carga (tipo-p), quanto na ordem de grandeza da densidade de carga induzida no grafeno.

A carga induzida no grafeno é sensível ao tamanho e à posição relativa das moléculas

(alquílica $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ e extremidade $\text{PO}(\text{OH})_2$) sobre o grafeno. Através dos gráficos de dispersão e densidade de estados (DOS) dos sistemas é possível investigar em mais detalhes a estrutura eletrônica destes sistemas antes e depois da adsorção das moléculas, o que também contribui para a compreensão do mecanismo de indução de carga.

A Figura 5.13 mostra a estrutura de bandas para uma supercélula do grafeno antes 5.13(a) e depois 5.13(b) do dímero de TPA, com a geometria mais estável, ser adsorvido. Para a obtenção dessas figuras foi utilizado um *grid* no espaço recíproco de 30, 1 e 150 pontos nas direções K_x , K_y e K_z , respectivamente. O caminho na supercélula utilizado para integração no espaço recíproco, juntamente com os pontos de alta simetria, estão representados na Figura 5.12.

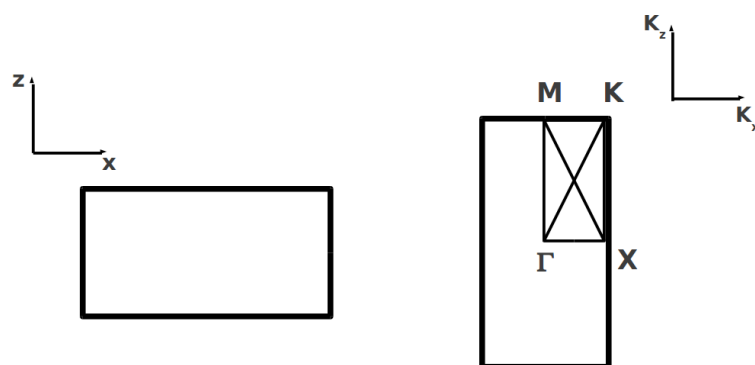


Figura 5.12: À esquerda: representação da supercélula de grafeno no espaço real. À direita: representação da supercélula de grafeno no espaço recíproco com o caminho usado para obter a dispersão dos sistemas. Γ , X, K e M são os pontos de alta simetria definidos para essa supercélula.

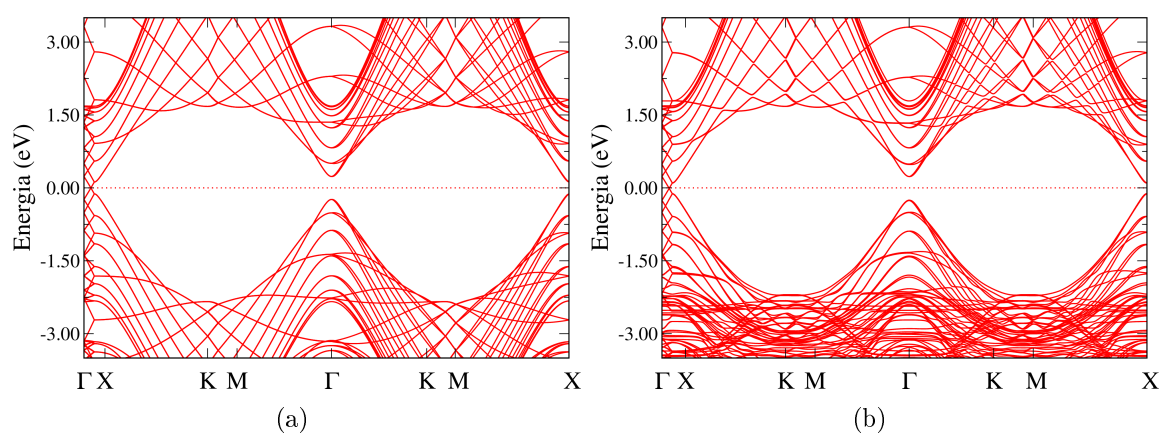


Figura 5.13: Estrutura de bandas (a) para uma supercélula de grafeno puro e (b) para a mesma supercélula de grafeno com um dímero de TPA adsorvido.

A influência da molécula sobre o grafeno resulta na abertura de pequenos *gaps* nas regiões acima e abaixo do nível de Fermi do sistema, na direção $X \rightarrow K \rightarrow M$. Por comparação

das Figuras 5.13(a) e 5.13(b), nota-se que a região do nível de Fermi do grafeno permanece inalterada, ou seja; o nível de Fermi continua no meio do cone de Dirac do grafeno após a adsorção. Isso indica que a dopagem do grafeno não ocorre por uma transferência de elétrons da banda de valência do grafeno para um nível de energia da molécula (neste caso o LUMO - sigla do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*). A ampliação da região que compreende o nível de Fermi do grafeno (ver Figura 5.14) mostra nitidamente que a posição da energia de Fermi em relação ao cone de Dirac é inalterado antes e depois de dopado. Os níveis de energia da molécula isolada se encontram na Figura 5.15, na qual são mostradas as energias do HOMO (sigla do inglês *highest occupied molecular orbital*) e LUMO. Nenhum desses dois orbitais se encontram próximo ao nível de Fermi do grafeno ($-4, 40$ eV). A Figura 5.16 mostra a isosuperfície da densidade eletrônica sobre os átomos que contribuem para o LUMO e HOMO das molécula de TPA. Esses dois orbitais estão localizados nos átomos da extremidade $\text{PO}(\text{OH})_2$ e o HOMO também recebe contribuição de alguns átomos da cadeia alquílica.

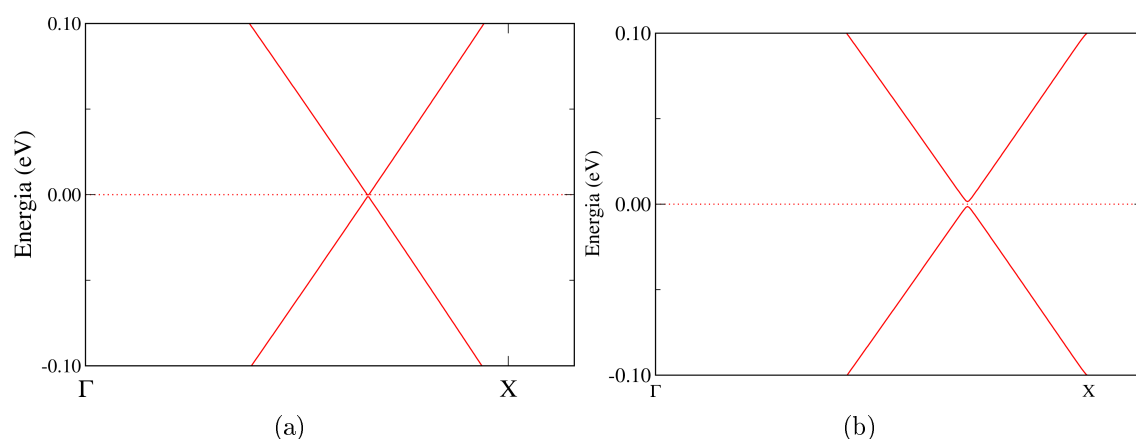


Figura 5.14: Ampliação da estrutura de bandas na região próxima ao nível de Fermi dos dois sistemas: (a) grafeno puro e (b) TPA - grafeno.

A Figura 5.17 mostra a DOS total, a projetada sobre os átomos do grafeno e a projetada sobre os átomos da molécula, para o sistema de dímeros de TPA depositados sobre o grafeno. Esses cálculos foram feitos considerando-se uma faixa de energia próxima ao nível de Fermi do sistema TPA - grafeno. O resultado para a DOS fortalece a hipótese de que a densidade de carga no grafeno não resulta da transferência de elétrons entre os orbitais do grafeno e os orbitais da TPA, uma vez que, a contribuição dos átomos da molécula, (representada pela linha em verde) para o nível de Fermi do sistema é nula. Toda a contribuição para o nível de Fermi vem dos átomos do grafeno, por isso, o comportamento da DOS do sistema total coincide com o do grafeno puro (linha em vermelho e azul).

O comportamento da carga induzida no grafeno também foi analisado pela aplicação de

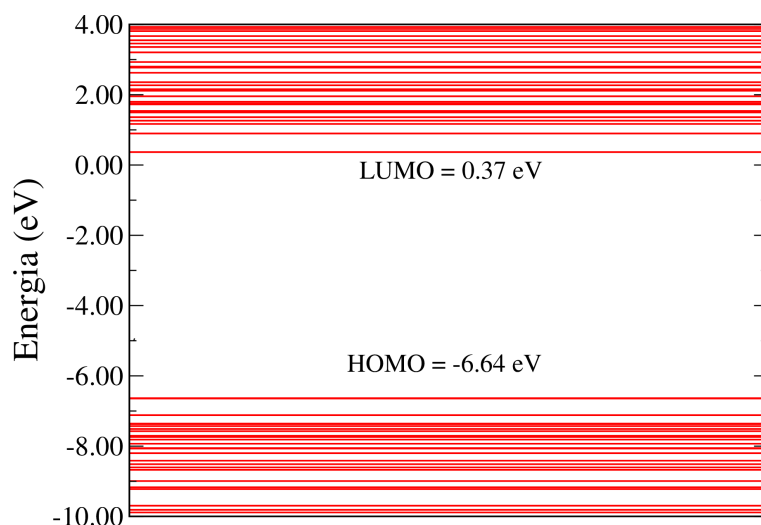


Figura 5.15: Níveis de energia da molécula TPA.

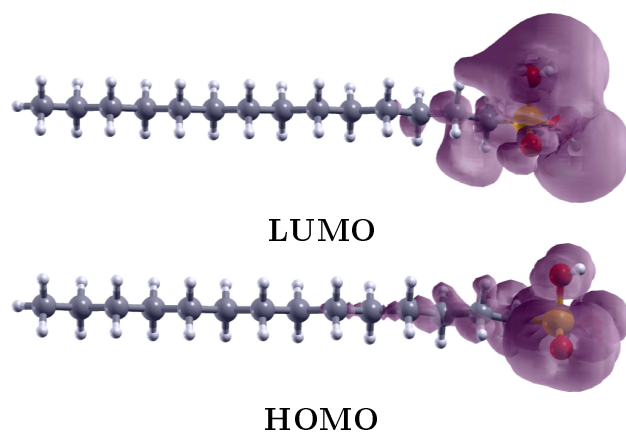


Figura 5.16: Isosuperfície da densidade de estados sobre os átomos da molécula de TPA que contribuem para os orbitais HOMO e LUMO.

campo elétrico no sistema TPA-grafeno. É esperado que um campo com a mesma magnitude do campo elétrico gerado pela densidade de carga resultante no grafeno ($0,905 \text{ eV}/\text{Å}$), porém, em sentido contrário, torne o grafeno neutro. Os resultados para a densidade de carga no grafeno, avaliada pela população de Mulliken, após a aplicação de diversas magnitudes de campo elétrico foram organizados na Tabela 5.5.

Observe que, mesmo no caso de campos de grande magnitude, não obtidos em laboratórios, o grafeno continua dopado. Isso mostra o quanto essa densidade de carga induzida é robusta e ainda contribui para a hipótese de não haver transferência de elétrons entre orbitais do grafeno e da molécula. Mesmo que a carga resultante sobre o grafeno não seja nula, devido à distribuição da base utilizada no cálculo, um campo elétrico de, por exemplo, $1 \text{ eV}/\text{Å}$, seria o suficiente para reduzir em muito a carga induzida, o que não ocorreu. Baseado nos resultados obtidos, acredita-se que a dopagem do grafeno é devida à polarização

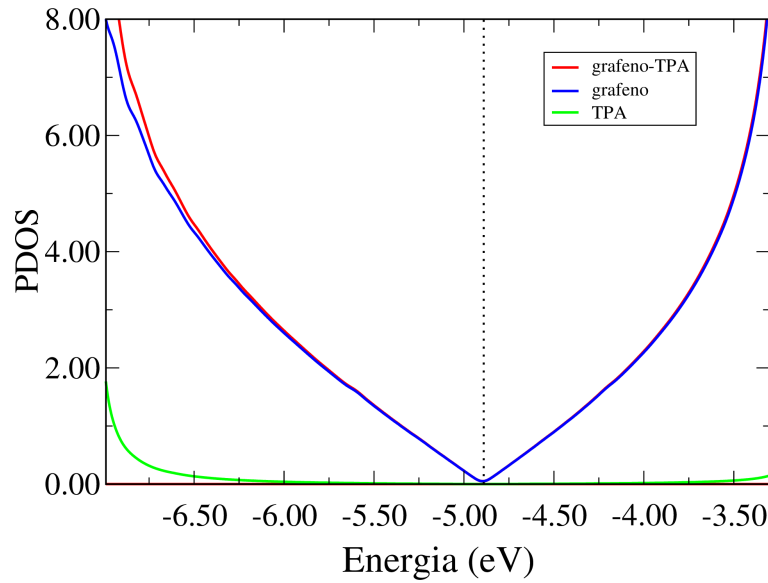


Figura 5.17: DOS do sistema total, dímeros de TPA - grafeno, próximo ao nível de Fermi, juntamente com a DOS projetada nos átomos do grafeno e átomos da molécula. A linha pontilhada em preto indica a posição da energia de Fermi para esse sistema $E_F = -4,89$ eV.

que ocorre quando a molécula é adsorvida sobre ele.

5.4 OPA e Nitreto de Boro

5.4.1 Orientação do OPA sobre o h-BN

Na seção anterior foi visto que a interação do grafeno com os ácidos fosfônicos resulta na formação de cristais bidimensionais desses ácidos. É interessante investigar se esse comportamento de auto organização sobre uma orientação privilegiada ocorre para outros substratos. Um dos primeiros candidatos a substratos é o BN, o principal motivo é que ele, assim como o grafeno, exibe uma rede hexagonal. Porém, seu parâmetro de rede é aproximadamente

Tabela 5.5: Densidade de carga σ (10^{13} cm^{-2}) induzida no grafeno pelo dímero de TPA, na presença de um campo elétrico externo (em $\text{eV}/\text{Å}$).

Campo elétrico	σ
0,000	5,00
0,905	2,38
1,000	2,03
1,300	1,04
1,500	0,15
-0,905	7,59

$\sim 2\%$ maior que o do grafeno. Um procedimento similar ao realizado para o grafeno, descrito na seção anterior, foi utilizado para a criação das células unitárias. Desta vez foram investigados somente dímeros da molécula de OPA depositados sobre as duas orientações, *zigzag* e *armchair* do BN. As duas configurações mais estáveis obtidas para a TPA sobre o grafeno foram escolhidas para os cálculos de dímeros de OPA, de modo que foram criadas quatro células unitárias. Os vetores de translação que originaram as supercélulas de BN foram $\vec{T}_1 = 2\vec{a}_2 - \vec{a}_1$ e $\vec{T}_2 = 23\vec{a}_1$ para a orientação *zigzag* e $\vec{T}_1 = 2\vec{a}_1$ e $\vec{T}_2 = 14(2\vec{a}_2 - \vec{a}_1)$ para a *armchair*. Neste caso, \vec{a}_i são os vetores de rede do BN.

Os mesmos parâmetros de cálculo usados para o OPA sobre o grafeno foram usados para esse mesmo ácido sobre o substrato de BN. Por meio da energia de formação, Equação 5.1, nota-se que a configuração mais estável é a mesma encontrada no caso do grafeno como substrato. A Figura 5.18 mostra uma repetição 2×4 dessa configuração, obtida com o funcional LDA; a configuração β - paralelo com a cadeia carbônica alinhada ao longo do *zigzag* do BN, com as extremidades fosfônicas formando um hexágono e ligações de hidrogênio. Os resultados para a energia de formação se encontram na Tabela 5.6.

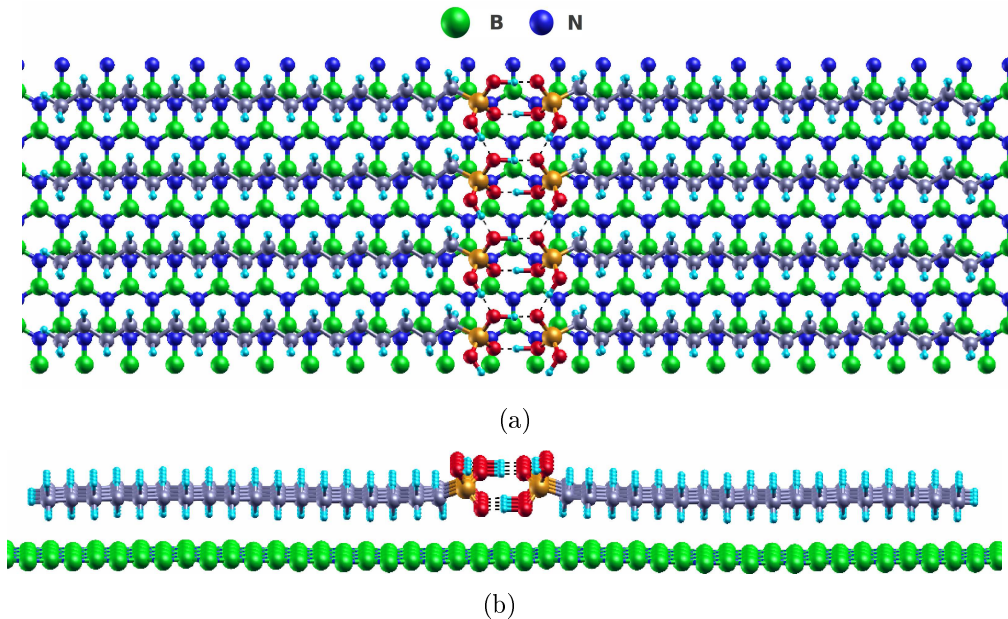


Figura 5.18: Repetição 2×4 da célula unitária otimizada do dímero de OPA na configuração β paralelo, sobre o substrato de BN, obtida com o funcional LDA. As linhas pretas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio.

O OPA se orienta sobre uma única direção do BN, esse resultado é comprovado experimentalmente pela imagem de AFM do sistema OPA sobre um cristal de h-BN de muitas camadas, ver Figura 5.19. Nesta figura é possível notar que as listras formam domínios com orientações bem definidas. Esses domínios formam um ângulo de 120° entre si, que é o ângulo

Tabela 5.6: Energia de formação E_f (eV) por par de OPA depositadas sobre o BN. Resultados obtidos para os dois funcionais de troca e correlação; LDA e VDW.

	LDA		VDW/KBM	
	<i>zigzag</i>	<i>armchair</i>	<i>zigzag</i>	<i>armchair</i>
	E_f		E_f	
β - paralelo	-9,5	-8,5	-9,8	-9,5
α - paralelo	-7,6	-7,2	-9,5	-8,8

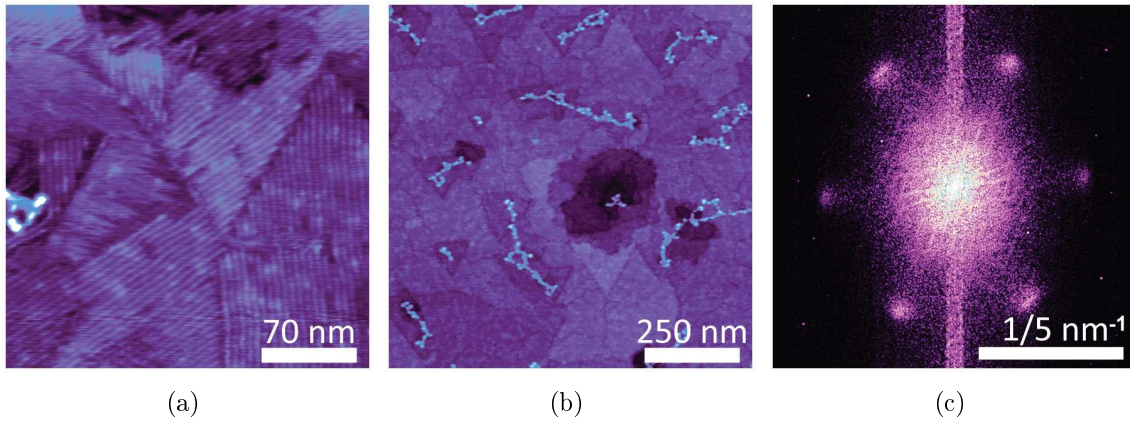


Figura 5.19: (a) Imagem de AFM do OPA depositado sobre um cristal de h-BN de muitas camadas. (b) Imagem de AFM mostrando a grande cobertura do floco pelo OPA. (c) A FFT da imagem em (b) demonstra a orientação dos domínios. Retirada da referência 16.

de simetria da rede hexagonal [16]. O procedimento experimental realizado para síntese e obtenção da imagem de AFM foram os mesmos realizados para a amostra com o substrato de grafeno, descrito na Seção 5.3.

5.4.2 Rugas orientadas em h-BN

De acordo com o trabalho de Oliveira [105] e colaboradores, quando amostras de h-BN sobre um substrato de silício passam por um procedimento de aquecimento e resfriamento, rugas cristalograficamente orientadas são observadas no h-BN. Através de experimentos envolvendo técnicas de AFM e geração do segundo harmônico - SHG (sigla do inglês: *second-harmonic generation*) foram estudadas a morfologia e orientação dessas rugas. Apesar do BN ter uma superfície plana, uma possível explicação para o surgimento dessas rugas é a diferença entre os coeficientes de expansão térmica do h-BN e do substrato de silício. Durante o processo de aquecer e resfriar a amostra, enquanto o Si apresenta um coeficiente de expansão térmica positivo [106], o h-BN se comporta de maneira semelhante no eixo *c* (direção perpendicular ao plano), mas no plano ele apresenta um coeficiente de expansão térmica negativo [52]. Portanto, durante o aquecimento, o h-BN contrai enquanto o Si expande, o contrário ocorre durante o processo de resfriamento.

A Figura 5.20 mostra a imagem de fase de AFM de um floco de h-BN após ser aquecido e resfriado, decorado com uma monocamada de OPA. Por meio da FFT dessa imagem nota-se que as linhas em azul sobre o substrato são orientadas em uma única direção sobre o h-BN e as rugas (listras em vermelho) formam um ângulo de 60° com as linhas em azul (as duas rugas na parte superior da Figura 5.20) ou são paralelas às linhas azuis (ruga na parte inferior da Figura 5.20). De acordo com a geometria do sistema, na imagem de AFM, as linhas em azul representam as extremidades fosfônicas das moléculas de OPA.

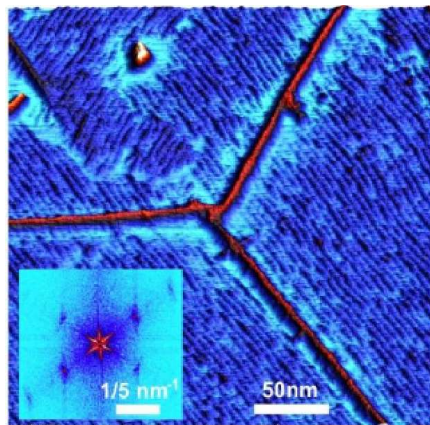


Figura 5.20: Imagem de fase de AFM do OPA depositado sobre um cristal de h-BN, após o processo de aquecimento e resfriamento desse cristal. A FFT da imagem mostrada na parte inferior esquerda da figura demonstra a orientação das rugas. Retirada da referência 105.

Estudos por microscopia de SHG também foram realizados no trabalho da referência 105, e os resultados corroboram as imagens de AFM no sentido de que as rugas são cristalograficamente orientadas no substrato de h-BN. A amostra do cristal de h-BN, aquecida e resfriada,

foi incidida com laser pulsado, o que permite gerar um feixe de luz com o dobro da frequência do feixe que o originou. A amostra foi girada e as imagens de SHG foram obtidas com a dependência da intensidade do segundo harmônico gerado em função do ângulo entre a amostra e a polarização do laser. A direção *armchair* da amostra foi tomada como ponto inicial.

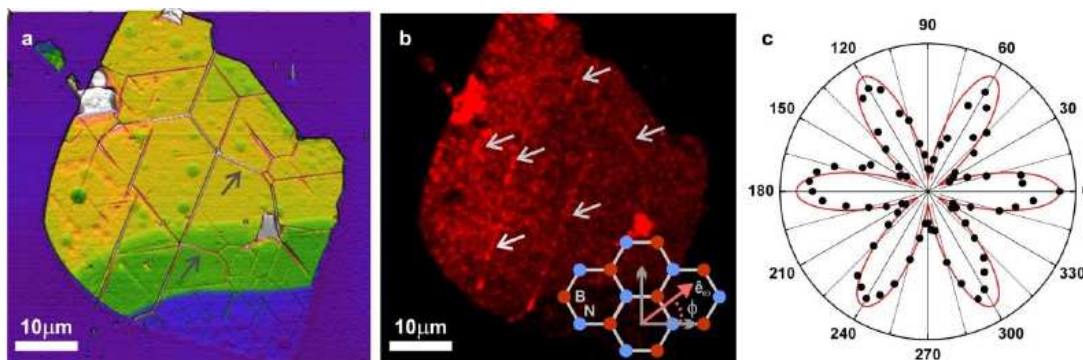


Figura 5.21: (a) Imagem de AFM de um floco de h-BN, após o processo de aquecimento e resfriamento, evidenciando diversas rugas sobre amostra. (b) Imagem de SHG da mesma amostra. As cores com maior brilho indicam maior intensidade de SHG. As setas na figura apontam regiões com um grande sinal de SHG, indicando as rugas. A ilustração na parte inferior direita da figura representa a estrutura do h-BN, mostrando o ângulo entre a polarização do laser e a direção *armchair*. (c) Gráfico polar da intensidade de SHG ao longo das rugas em função do ângulo de rotação da amostra. Retirada da referência 105.

As imagens de AFM e SHG para essa amostra de h-BN (Figuras 5.21(a) e 5.21(b)) mostram diversas rugas no substrato. Na Figura 5.21(b), a maior intensidade do SHG é evidenciada pelo brilho mais intenso nessa figura. Por comparação das Figuras 5.21(a) e 5.21(b) nota-se que essa região de brilho mais intenso é onde se encontram as rugas. A Figura 5.21(c) mostra um gráfico polar da intensidade do SHG ao longo das rugas em função do ângulo de rotação da amostra, o que claramente mostra que as rugas estão ao longo da direção *armchair*. Isto está de acordo com os resultados para a energia de formação de dímeros de OPA adsorvidos sobre BN, apresentados nesta tese, ver Tabela 5.9.

5.4.3 Interação de van der Waals

Os cálculos para o dímero da molécula de OPA depositada sobre o BN também foram realizados utilizando o funcional VDW. A estabilidade energética dos sistemas foi obtida novamente por meio da Equação 5.1, e todos os demais parâmetros dos cálculos LDA foram preservados. Os resultados para energia de formação estão apresentados na Tabela 5.6.

A Figura 5.22 mostra uma repetição da configuração mais estável obtida para o funcional VDW. Em comparação com a Figura 5.18, nota-se que as configurações mais estáveis coincidem para os dois funcionais utilizados. Da mesma forma que acontece para o caso

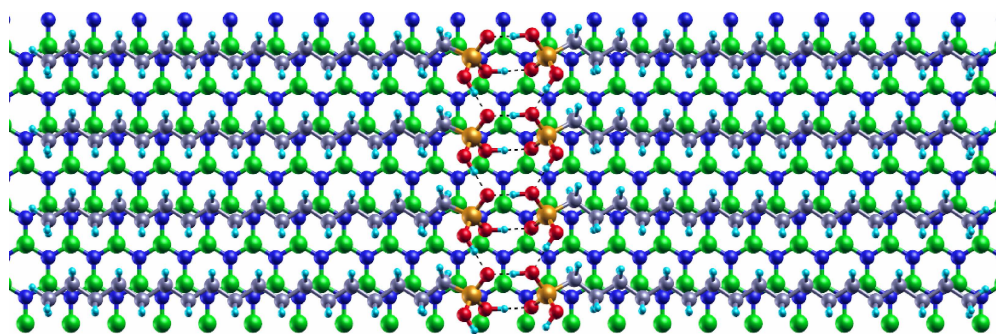


Figura 5.22: Corte da repetição 2×4 da célula unitária convergida na configuração mais estável do dímero de OPA, β paralelo, sobre o BN obtida como funcional VDW. As linhas pretas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio.

do grafeno como substrato, as diferenças obtidas nos sistemas para os dois funcionais são o comprimento médio da ligação de hidrogênio (l_H) e a distância média (d_{BN}) entre a molécula e o substrato, de acordo com os resultados mostrados na Tabela 5.7.

Como discutido anteriormente para o caso do grafeno, a diferença em energia de formação de uma mesma configuração calculada com os funcionais LDA e VDW é justificada pelo fato do VDW não ter um tratamento preciso para a ligação de hidrogênio, a qual é umas das interações presentes nesses sistemas.

Para a configuração mais estável encontrada, β com a cadeia alquílica ao longo da direção *zigzag* do grafeno, os valores de d_{BN} e l_H calculados para os dois funcionais se encontram na Tabela 5.7. Da mesma forma que para o caso do grafeno, a configuração mais estável para o OPA sobre o BN possui quatro ligações $O \cdots H$ entre as extremidades $PO(OH)_2$. Na parte frontal essas ligações são de $\sim 1,2$ (1,5) Å - LDA (VDW), e para a parte lateral, $\sim 1,4$ (1,6) Å - LDA (VDW), para a molécula com a cadeia na direção *zigzag* do BN. Para a direção *armchair* l_H é de $\sim 1,2$ (1,4) Å - LDA (VDW) na parte frontal. Na parte lateral, entre as extremidades fosfônicas, l_H é de $\sim 1,7$ (1,8) Å - LDA (VDW). Novamente o valor de l_H é maior para o funcional VDW quando comparado com o LDA. Estes resultados indicam que, mais uma vez, a diferença em energia para uma mesma configuração do dímero sobre as direções *zigzag* e *armchair* do BN pode ser atribuída à restrição provocada pelos vetores de rede em cada direção. O tamanho do vetor de rede acarreta em diferentes comprimentos da ligação $O \cdots H$. Uma menor diferença em energia é observada entre as direções *zigzag* e *armchair* para o funcional VDW, o que também pode ser explicado pelo resultado mostrado na Figura 5.10. Ou seja, a variação no comprimento l_H provoca uma maior variação na energia de formação para o funcional LDA do que para o VDW, quando a energia é avaliada para comprimentos menores da ligação de hidrogênio.

Para esse sistema também foram feitos cálculos com apenas uma molécula de OPA depositada sobre o substrato de BN. Os vetores de translação que definem as supercélulas são

Tabela 5.7: Comprimento médio das ligações de hidrogênio l_H (Å) e distância média d_{BN} (Å) entre a molécula de OPA e o substrato de BN. Resultados obtidos para os dois funcionais de troca e correlação diferentes; LDA e VDW.

	LDA				VDW/KBM			
	<i>zigzag</i>		<i>armchair</i>		<i>zigzag</i>		<i>armchair</i>	
	l_H	d_{BN}	l_H	d_{BN}	l_H	d_{BN}	l_H	d_{BN}
β -paralelo	1,33	2,52	1,47	2,49	1,50	2,67	1,63	2,67

Tabela 5.8: Energia de formação, E_f (eV) nas aproximações LDA e VDW para uma única molécula de OPA adsorvida sobre diferentes direções do substrato de BN.

Sistema	Z	Z^+	Z^-	A	A^+	A^-
	LDA					
E_f	-3,31	-2,99	-3,00	-2,97	-3,00	-2,93
	VDW/KBM					
E_f	-2,64	-2,44	-2,45	-2,50	-2,56	-2,43

semelhantes aos usados para o caso do grafeno. Neste caso, os vetores da célula primitiva, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , são associados à rede cristalina do h-BN e resultam nos seguintes vetores de translação: $\vec{T}_1 = 4\vec{a}_2$ e $\vec{T}_2 = 15(\vec{a}_2 - \vec{a}_1)$ para a molécula adsorvida sobre a direção *zigzag* e $\vec{T}_1 = 4\vec{a}_2$ e $\vec{T}_2 = 16\vec{a}_1$ para a direção *armchair*. A molécula também foi rotacionada de $\pm 12^\circ$ em relação às direções *zigzag* ou *armchair* do BN. Os sistemas foram indexados da mesma forma que no caso do grafeno como substrato. As energias de formação desses sistemas se encontram na Tabela 5.8.

Para o caso da molécula isolada, a diferença em energia quando ela é depositada sobre a direção *zigzag* e, por exemplo, girada de -12° sobre o substrato é de 0,31 eV para o funcional LDA e 0,19 eV para o VDW. A Figura 5.23 apresenta uma repetição 2×3 da configuração mais estável encontrada, a qual coincide com a encontrada anteriormente para o caso do grafeno; configuração em que a cadeia alquílica se encaixa ao *zigzag* do substrato. A distância entre o BN e o OPA é de $\sim 2,39$ (2,55) Å - LDA (VDW).

Uma vez que esses cálculos foram realizados com vetores de rede e posições atômicas livres, a molécula pode se encontrar em uma configuração final diferente da inicialmente imposta. Por exemplo, para a configuração final A^+ mostrada na Figura 5.24, algumas partes da cadeia alquílica se encaixam no *zigzag* do BN. Além disso, dois dos átomos de O da extremidade $\text{PO}(\text{OH})_2$ dessa configuração estão posicionados imediatamente em cima dos átomos de B do substrato, o que não é observado para a configuração mais estável, Z (ver

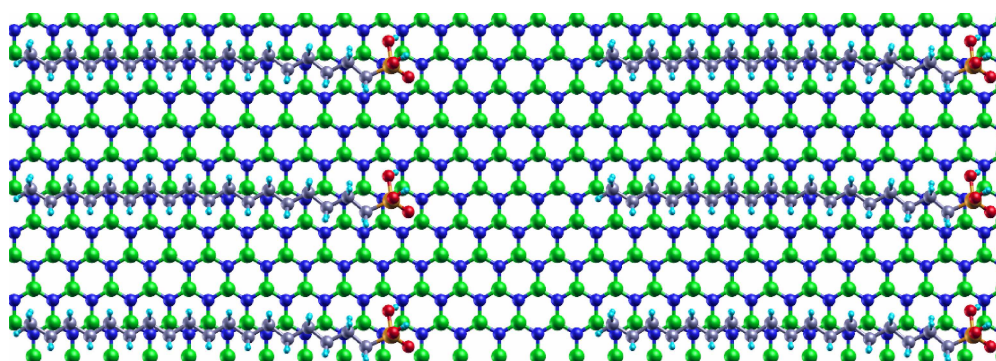


Figura 5.23: Corte da repetição 2×3 da célula unitária mais estável de uma única molécula de OPA depositada sobre o substrato de BN; com a cadeia alquílica ao longo da direção zigzag do substrato. Cálculos utilizando o funcional de troca e correlação LDA.

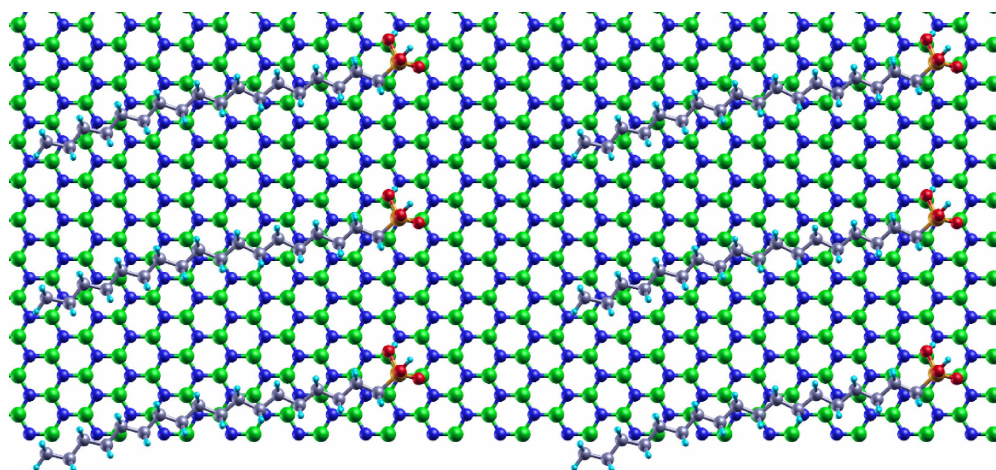


Figura 5.24: Corte da repetição 2×3 da célula unitária de uma única molécula de OPA depositada sobre o substrato de BN, na configuração A^+ . Cálculo utilizando o funcional de troca e correlação LDA.

Figura 5.23). O primeiro fato citado sobre a configuração A^+ pode levar a um aumento da estabilidade para esta configuração. Os resultados de estabilidade para apenas uma molécula de OPA corroboram os resultados encontrados para os dímeros de OPA, ou seja, o cristal de OPA possui uma orientação privilegiada sobre o BN na qual a cadeia alquílica se alinha ao zigzag do substrato.

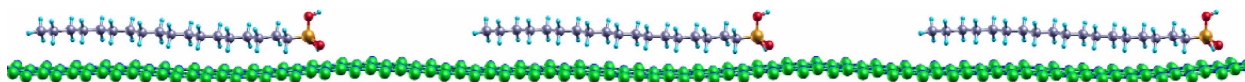


Figura 5.25: Corte da repetição 3×1 da célula unitária de uma única molécula de OPA depositada sobre o substrato de BN; na configuração Z^- , evidenciando a corrugação do substrato de BN. Cálculo utilizando o funcional de troca e correlação LDA.

Em alguns sistemas, a configuração final apresentou uma certa corrugação no substrato,

como mostra a Figura 5.25 para a configuração Z^- . Esse comportamento deve ser atribuído às restrições oferecidas pelo substrato durante o processo de busca da geometria de equilíbrio das moléculas.

5.4.4 Carga induzida no BN

Pela análise dos resultados de relaxação dos sistemas, observou-se uma carga induzida no substrato de BN, mas, desta vez, a carga induzida é negativa. Ou seja, após a adsorção das moléculas o BN ficou dopado do tipo n, ao contrário do que aconteceu para o grafeno. A carga induzida no h-BN foi calculada como no caso do grafeno como substrato (através da soma das cargas de Mulliken e da análise de população de Hirshfeld e Voronoi). Os valores para a densidade de carga, para as quatro configurações estudadas, se encontram na Tabela 5.9.

Para estudar o efeito da adsorção do dímero de OPA sobre o BN, cálculos (LDA) de estrutura eletrônica foram realizados com um *grid* de 15, 1 e 45 pontos em cada uma das direções K_x , K_y e K_z do espaço recíproco. As direções no espaço recíproco e pontos de alta simetria utilizados encontram-se na Figura 5.12.

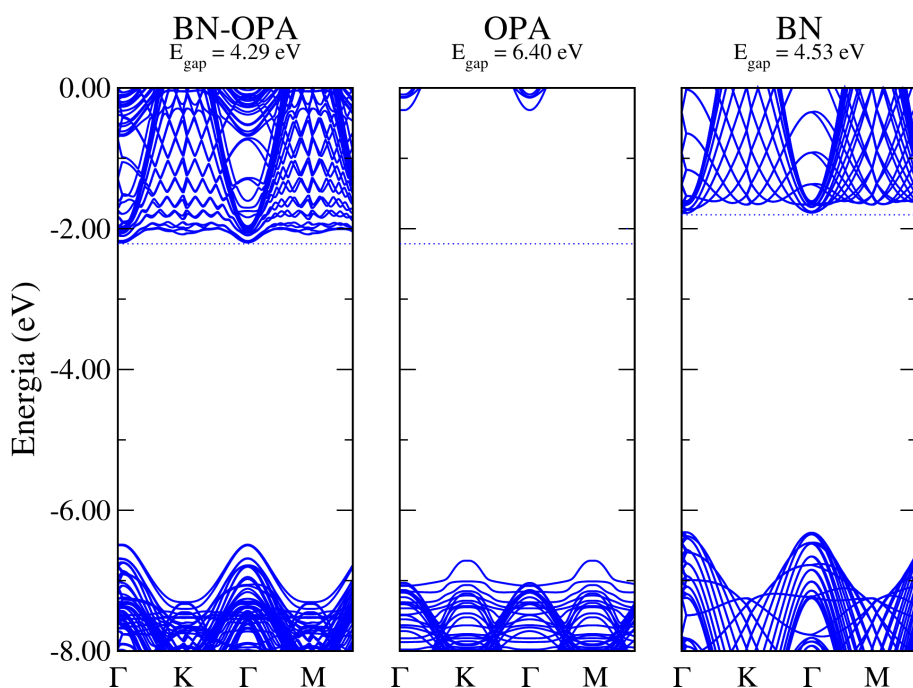


Figura 5.26: Estrutura de bandas dos sistemas, da esquerda para direita: dímero de OPA depositado sobre o BN, cristal de OPA e monocamda de BN.

A Figura 5.26 mostra a dispersão de uma supercélula de BN puro, o *gap* encontrado para esta supercélula foi de 4.53 eV. Também foi calculada a dispersão, mostrada na Figura 5.27, para a mesma supercélula anterior com um dímero de OPA adsorvido, o *gap* para este sistema foi de 4,29 eV. Pode-se considerar que a presença da molécula na superfície do BN

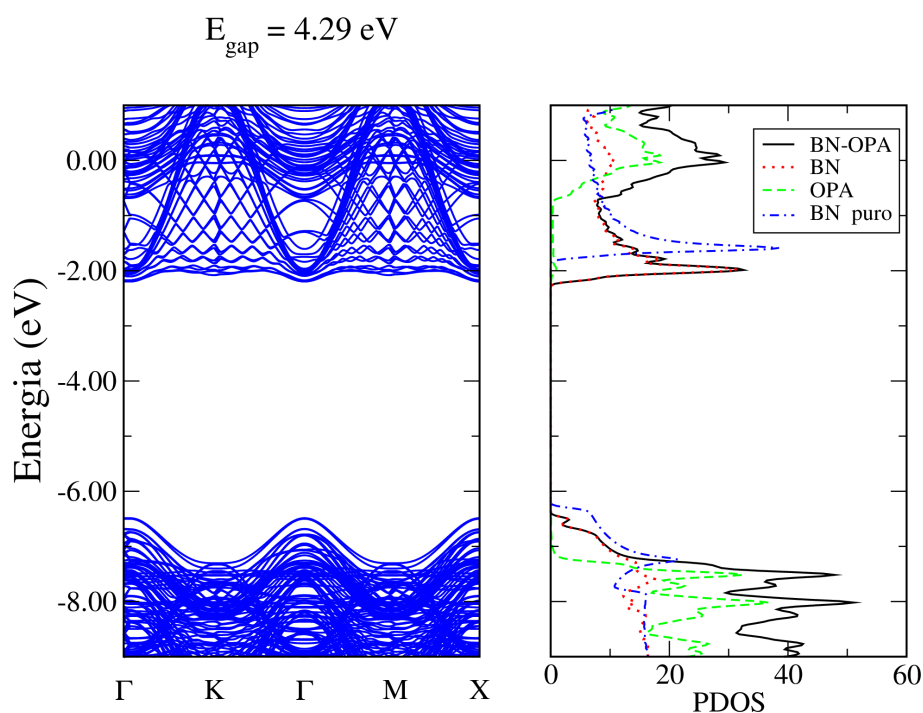


Figura 5.27: Da esquerda para a direita: estrutura de bandas para uma supercélula de BN com um dímero de OPA adsorvido, BN puro e DOS dos mesmos sistemas. Na última figura à direita a linha sólida preta representa a DOS do sistema total BN-OPA, a linha tracejada verde a DOS projetada nos átomos da molécula de OPA, linha pontilhada vermelha os átomos boro e nitrogênio e a linha tracejada em azul a Dos do BN puro.

atua como um potencial perturbativo para a rede. Essa perturbação modifica as bandas de energia do BN e isso causa a diminuição do *gap*. Depois que a molécula é adsorvida sobre o BN surgem pequenos *gaps* nas regiões que antes apresentavam um cruzamento de bandas. Isto está mostrado na Figura 5.28, a qual é uma ampliação da região próxima à banda de condução - BC 5.28(a) e à banda de valência - BV 5.28(b) do BN puro e do BN com um dímero de OPA adsorvido.

Pela DOS apresentada no último gráfico da Figura 5.28 é possível notar que não há contribuição significativa dos átomos da molécula (linha tracejada em verde) para a banda localizada na faixa de energia que compreende a BV ou a BC do BN (linha pontilhada em vermelho). Este resultado também indica que a carga induzida no h-BN é resultado da polarização entre o substrato e o dímero de OPA.

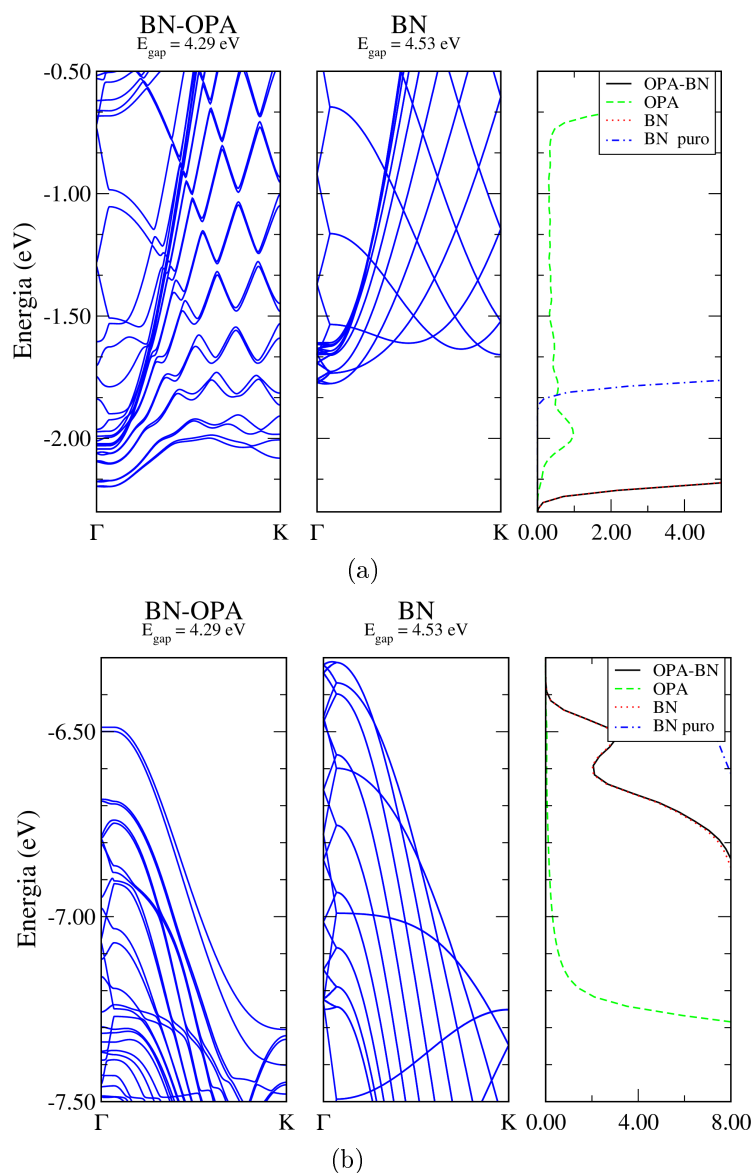


Figura 5.28: Ampliação da estrutura de bandas mostrada na Figura 5.27 para (a) região de energia da BC e (b) BV. Da esquerda para a direita: estrutura de bandas do sistema BN com um dímero de OPA adsorvido, do BN puro, e a DOS dos sistemas. Dos do sistema BN-OPA - linha sólida preta, Dos projetada nos átomos da molécula - linha tracejada verde, projetada nos átomos B e N - linha pontilhada vermelha e Dos do BN puro - linha tracejada em azul.

Tabela 5.9: Densidade de carga σ (10^{13} cm^{-2}) induzida no BN pelos dímeros de OPA, analisadas por três métodos diferentes. Resultados obtidos para o funcional LDA e um mesh cutoff de 400 Ry.

	<i>zigzag</i>			<i>armchair</i>		
	σ			σ		
	Mulliken	Hirshfeld	Voronoi	Mulliken	Hirshfeld	Voronoi
β - paralelo	-0,7	2,2	-1,7	-0,3	1,7	-1,3
α -paralelo	-0,2	1,8	-1,5	-0,4	1,6	-1,1

5.5 OPA e Dissulfeto de Molibdênio

Nos trabalhos apresentados nas seções anteriores, os ácidos fosfônicos mostraram-se um ótimo material para investigar as superfícies de materiais 2D com respeito a direções cristalográficas. Pode-se usar essa técnica para investigar defeitos na rede cristalina de outros materiais 2D, como, por exemplo, o MoS₂.

Uma única camada de MoS₂ é um semiconductor de *gap* direto de 1,89 eV [107]. Devido à magnitude do seu *gap* de energia e à mobilidade de portadores de carga, o MoS₂ é um material promissor para aplicações em dispositivos eletrônicos, principalmente em fotodetectores [108]. Para esse tipo de aplicação é interessante o conhecimento da superfície cristalina e da qualidade do material sintetizado. Impurezas, defeitos na rede cristalina e fronteiras de grão são fatores que podem modificar as reações químicas (ligar-se às cargas livres) e induzir deformações devido a tensões no material, especialmente em materiais bidimensionais [103].

A investigação das propriedades estruturais e energéticas dos sistemas formados por moléculas de OPA depositadas sobre o MoS₂ foi realizada através de cálculos de primeiros princípios, como os discutidos nas seções anteriores. Os dímeros de OPA, que constituem a célula unitária para o cálculo de estabilidade energética foram arranjados sobre o MoS₂ da mesma forma que no caso do grafeno e BN como substrato. A cadeia alquílica foi alinhada à direção *zigzag* ou *armchair* do MoS₂. Em seguida, essa cadeia foi posicionada paralela ao plano do substrato ou com uma rotação de 90° em torno de seu eixo. Diferentes configurações para a extremidade fosfônica foram assumidas e indicadas por letras gregas, as mesmas mostradas na Figura 5.6 para o caso do grafeno como substrato. No total foram investigadas dezesseis configurações diferentes para os dímeros de OPA sobre o MoS₂, oito ao longo da direção *zigzag* e oito ao longo da *armchair*. As células unitárias foram definidas de acordo com os vetores de rede do MoS₂, \vec{a}_i , sendo $\vec{T}_1 = 2(\vec{a}_2 - \vec{a}_1)$ e $\vec{T}_2 = 17\vec{a}_1$ para a orientação *zigzag* e $\vec{T}_1 = 4\vec{a}_2$ e $\vec{T}_2 = 10(2\vec{a}_2 - \vec{a}_1)$ para a *armchair*. Os mesmos parâmetros de cálculo utilizados para o caso do e grafeno e o h-BN foram mantidos, ver seção 5.2.

A menor distância encontrada entre as extremidades $\text{PO}(\text{OH})_2$, obtida nos cálculos mostrados na Figura 5.10, foi usada nos cálculos de estabilidade energética. O funcional LDA foi utilizado nos cálculos de todas as configurações. A configuração mais estável encontrada, apresentada na Figura 5.29, foi novamente muito similar à encontrada para o caso do grafeno e BN; β paralelo ao longo da direção *zigzag* do MoS_2 . Nessa configuração a cadeia tenta se encaixar ao *zigzag* do substrato, mesmo existindo uma diferença entre os parâmetros de rede do MoS_2 e da cadeia carbônica. A distância entre as extremidades $\text{PO}(\text{OH})_2$ e o tamanho dos vetores de rede permitem a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas vizinhas sobre o plano do MoS_2 . Os resultados encontrados para a energia de formação, por meio da Equação 5.1, foram organizados na Tabela 5.10.

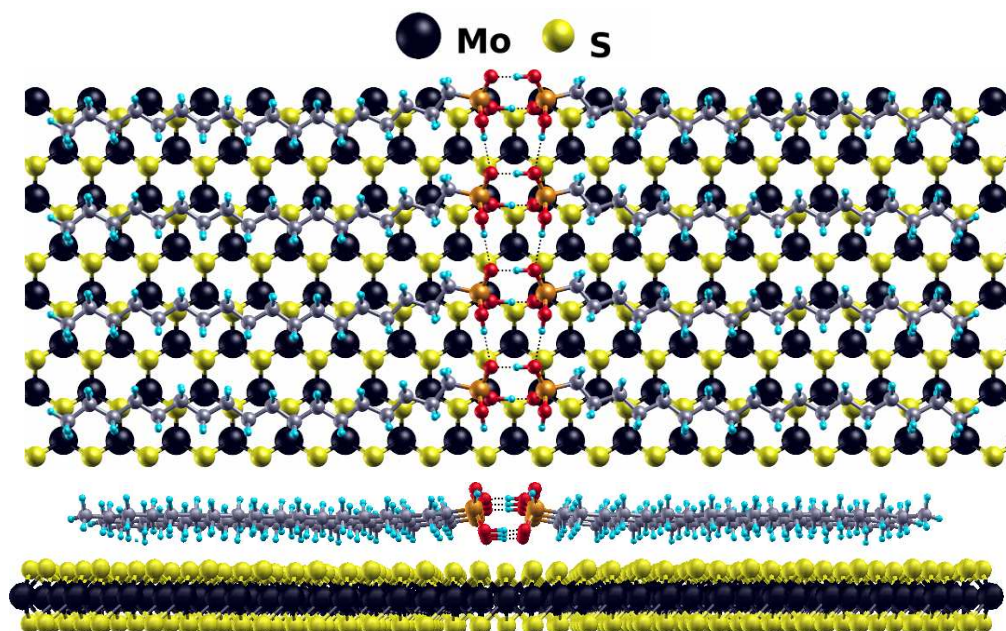


Figura 5.29: Repetição 4×2 da configuração mais estável; β paralelo ao longo da direção *zigzag* do MoS_2 . (a) vista lateral e (b) vista de cima.

Prado [102] e colaboradores obtiveram imagens de AFM de amostras de MoS_2 decorado com SAMs formadas por OPA. As amostras foram previamente preparadas da mesma forma como feito para o grafeno como substrato, ou seja, de acordo com o procedimento mostrado na Figura 5.3. A única diferença é que, como o efeito de adsorção de moléculas afeta apenas a camada da superfície, desta vez o MoS_2 não foi exfoliado e um *bulk* de MoS_2 foi utilizado.

A Figura 5.30(a) mostra uma imagem de fase de AFM do floco de MoS_2 (em azul) parcialmente coberto por SAMs de OPA (em verde). A FFT dessa figura mostra que essas linhas em verde formam ângulos de 60° ou de 120° entre si, como já esperado pela simetria hexagonal do MoS_2 e por esses mesmos ângulos serem observados para os substratos de gra-

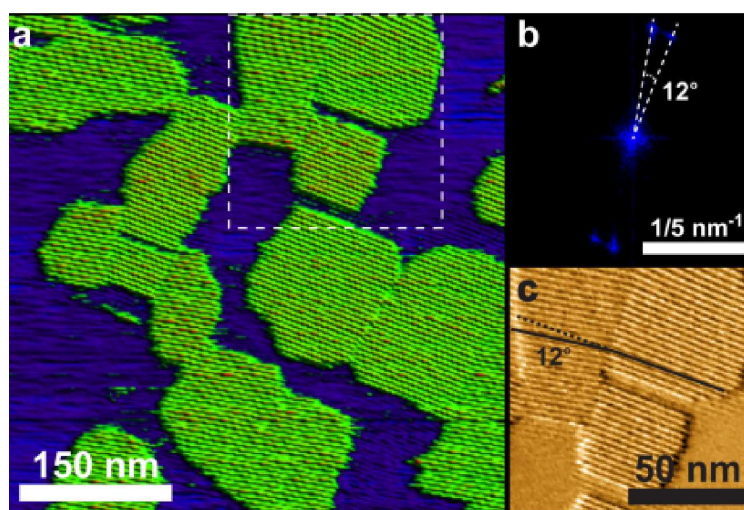


Figura 5.30: Imagem de AFM da amostra de MoS_2 decorado com o OPA. (a) Imagem de topografia mostrando a cobertura incompleta do substrato pela SAM de OPA. O MoS_2 é mostrado na cor azul e a SAM é indicada pela cor verde. As moléculas formam domínios com periodicidade de 5 nm, o que corresponde a duas vezes o tamanho de uma molécula de OPA. (b) Transformada de Fourier da mesma imagem mostrada em (a), o ângulo de 12° refere-se ao ângulo entre os domínios. (c) Imagem da amplitude de erro evidenciando o ângulo de 12° entre os domínios. Esta região corresponde ao quadrado tracejado em (a). Adaptada da referência [102].

feno [15, 16] e de h-BN [16, 105]. Entretanto, a FFT vista na Figura 5.30(b) mostra que esses domínios formam também um ângulo de 12° em algumas regiões da figura, como destacado na Figura 5.30(c). Esse ângulo de 12° não é um ângulo de simetria da rede hexagonal, e, em geral, ângulos diferentes dos correspondentes ângulos de simetria são associados a defeitos na rede os quais podem gerar fronteiras de grão. Esse mesmo ângulo de 12° também é observado para outro substrato de rede hexagonal como o dissulfeto de tungstênio [103]. No trabalho de Azizi [103] e colaboradores, eles usaram microscopia de transmissão eletrônica por varredura - (STEM) (sigla do inglês: *Scanning Transmission Electron Microscopy*), juntamente com a FFT das imagens geradas por STEM para evidenciar os ângulos de formação de fronteiras de grão (12° e 22°) em uma monocamada de WS_2 crescida por CVD.

Os resultados teóricos apresentados nesta tese predizem que os dímeros de OPA possuem uma direção privilegiada sobre o substrato de MoS_2 , com a cadeia alquílica alinhada à direção *zigzag*. A diferença em energia encontrada entre as orientações *zigzag* e *armchair* foi de mais de 1 eV. Os resultados teóricos corroboram os ângulos de 60° e 120° fornecidos pela FFT das imagens de AFM obtidas nos experimentos da referência 102. O ângulo de 12° encontrado entre os domínios de OPA pode ser causado devido a uma linha de defeitos presente no substrato, formando uma fronteira de grão. Essa fronteira de grão causaria um desvio de 12° na orientação cristalográfica do MoS_2 , o que pode ser registrado pela SAM.

Para dar maior embasamento a essa hipótese, também foi realizado o estudo da estabilidade energética de apenas uma molécula de OPA adsorvida sobre o MoS_2 , o mesmo feito para os dois substratos anteriores. Para esses sistemas, as duas configurações mais estáveis da molécula de OPA (β e α), obtidas para o dímero, foram depositadas com a cadeia carbônica ao longo da direção *zigzag* formando duas células unitárias. A única diferença entre essas células é a posição relativa da extremidade $\text{PO}(\text{OH})_2$ sobre o substrato. Em seguida, essas moléculas foram giradas de $\pm 12^\circ$ em relação ao plano do MoS_2 . O mesmo procedimento foi realizado para gerar as células unitárias com a molécula de OPA sobre a direção *armchair* do MoS_2 . Entretanto, para esse último caso, apenas a configuração mais estável (β) da OPA foi utilizada. Os vetores de rede que definem essas células unitárias foram escritos novamente em termos dos vetores de rede do MoS_2 , \vec{a}_i , o que conduz aos vetores $\vec{T}_1 = 4(\vec{a}_2 - \vec{a}_1)$ e $\vec{T}_2 = 11\vec{a}_1$ para a direção *zigzag* e para a direção *armchair* $\vec{T}_1 = 6\vec{a}_2$ e $\vec{T}_2 = 7(2\vec{a}_2 - \vec{a}_1)$.

A energia de formação desses nove sistemas também foi calculada através da Equação 5.1, sem o fator 2 para a energia total da molécula isolada. Esses resultados foram organizados na Tabela 5.12, onde cada sistema foi indexado exatamente como no caso do grafeno. Porém, nesse caso tem-se duas configurações para a extremidade fosfônica: extremidade fosfônica 1 (α) e 2 (β). A molécula de OPA com a cadeia carbônica se encaixando ao *zigzag* do

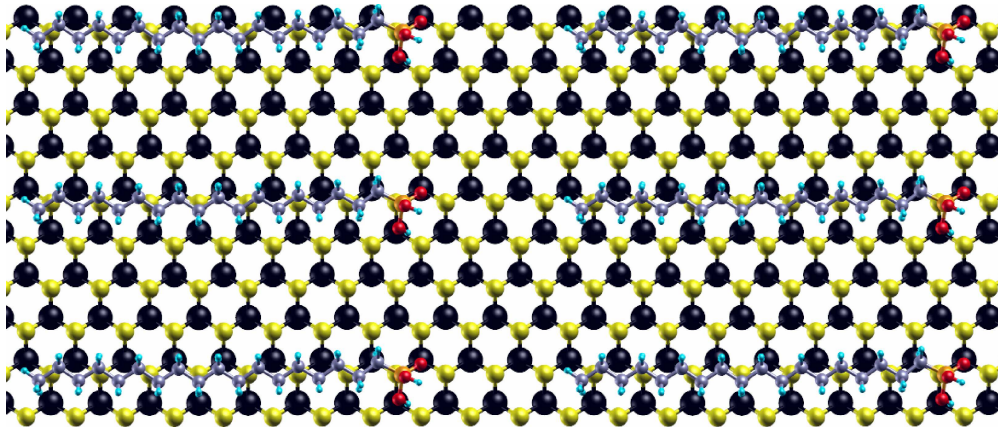


Figura 5.31: Corte da repetição 2×3 da configuração mais estável para uma única molécula de OPA adsorvida sobre a direção *zigzag* do MoS_2 .

MoS_2 (ver Figura 5.31) é mais estável do que no caso da molécula girada de 12° sobre o substrato, por 150 meV, resultado obtido para o funcional LDA. Isto indica que a SAM tem uma orientação preferencial sobre o MoS_2 (a *zigzag* para a cadeia alquílica) corroborando os resultados anteriores para os dímeros e, ainda, fortalecendo a hipótese das fronteiras de grãos serem as responsáveis pelo domínios formando um ângulo de 12° entre si.

5.5.1 Interação de van der Waals

Os cálculos realizados com o funcional LDA foram repetidos substituindo este pelo funcional VDW e mantendo os demais parâmetros. Os valores da energia de formação utilizando os dois funcionais foram organizados na Tabela 5.10.

Os dois funcionais levam o sistema MoS₂-OPA a uma mesma configuração de mais baixa energia; β -paralelo, e, ainda, a diferença em energia dessa configuração na orientação *zigzag* e *armchair* do MoS₂ é de ~ 1 eV para os dois funcionais. Algumas diferenças entre a configuração mais estável do dímero ao longo das direções *zigzag* e *armchair* como, por exemplo, o tamanho médio do comprimento da ligação (l_H) de hidrogênio e a distância média (d_{MoS_2}) entre a molécula e o substrato são mostrados na Tabela 5.11.

Para esse sistema, na configuração mais estável do dímero de OPA, o comprimento da ligação $O \cdots H$ é de $\sim 1,3$ (1,5) Å - LDA (VDW) para distância frontal entre as extremidades fosfônica e de $\sim 2,0$ (2,2) Å - LDA (VDW) para a distância lateral, na célula com a molécula ao longo da direção *zigzag*. Para a molécula ao longo da direção *armchair*, o comprimento da ligação $O \cdots H$ para a distância frontal entre as extremidades fosfônica é de $\sim 1,2$ (1,5) Å - LDA (VDW), enquanto que para a distância lateral o comprimento obtido foi de $\sim 3,0$ (3,1) Å - LDA (VDW). Isto mostra que o tamanho dos vetores de rede da célula na qual a molécula é depositada sobre a direção *zigzag* do MoS₂ permite uma maior interação entre as extremidades fosfônicas, o que reduz a energia de formação do sistema. Também observa-se que o comprimento da ligação $O \cdots H$ é um pouco maior quando avaliado usando o funcional VDW. O mesmo fato ocorreu para os dois substratos estudados anteriormente.

A configuração A^+ , vista na Figura 5.32, apresenta valor de energia de formação próximo ao valor obtido para o sistema mais estável, Z_i (ver Tabela 5.12). Similarmente ao caso da configuração A^+ com o BN como substrato, na configuração otimizada A^+ sobre o MoS₂, a cadeia alquílica tem algumas partes sobre a direção *zigzag* e, também, a posição da extremidade fosfônica relativa ao substrato é diferente da configuração mostrada na Figura 5.31. Esses dois fatores podem contribuir para a redução da energia de formação para esse sistema. Em um outro cálculo, após a molécula ser girada de $+12^\circ$ partindo da direção *armchair*, seus átomos foram mantidos fixos durante o processo de otimização, o que resultou nos valores de E_f de $-2,53$ ($-2,51$) eV - LDA (VDW).

Pelos resultados da Tabela 5.12, nota-se uma diferença na energia de formação entre as moléculas na configuração α e β giradas de $\pm 12^\circ$ em relação à direção *zigzag* do MoS₂. Essa diferença é explicada pelo fato de que a configuração final da cadeia carbônica é ligeiramente diferente em cada sistema; sendo mais linear (Z_1^+ e Z_1^-) ou mais encurvada (Z_2^+ e Z_2^-) sobre o substrato. De acordo com a Tabela 5.12, a configuração linear para a molécula é a mais estável. Esta configuração permite um melhor encaixe dos átomos da cadeia com a rede

Tabela 5.10: Energia de formação E_f (eV) por par de OPA depositado sobre o substrato de MoS_2 . A energia de formação foi obtida usando dois funcionais de troca e correlação: LDA e VDW.

	LDA		VDW/KBM	
	<i>zigzag</i>	<i>armchair</i>	<i>zigzag</i>	<i>armchair</i>
	E_f		E_f	
γ -paralelo	-8,8	-7,0	-8,1	-6,4
γ -perpendicular	-6,7	-6,2	-6,6	-5,8
δ e γ -paralelo	-9,4	-8,5	-8,7	-7,6
δ e γ -perpendicular	-8,1	-7,4	-7,6	-6,7
α -paralelo	-9,5	-8,3	-8,7	-7,4
α -perpendicular	-7,8	-7,1	-7,6	-6,5
β -paralelo	-9,6	-8,4	-8,8	-7,5
β -perpendicular	-8,1	-7,4	-7,6	-6,6

Tabela 5.11: Comprimento médio das ligações de hidrogênio l_H (Å) e distância média d_{MoS_2} (Å) entre a molécula de OPA e o substrato de MoS_2 . Resultados obtidos para dois funcionais de troca e correlação diferentes: LDA e VDW.

	LDA				VDW/KBM			
	<i>zigzag</i>		<i>armchair</i>		<i>zigzag</i>		<i>armchair</i>	
	l_H	d_{MoS_2}	l_H	d_{MoS_2}	l_H	d_{MoS_2}	l_H	d_{MoS_2}
β -paralelo	1.68	2.43	2.15	2.39	1.85	2.71	2.31	2.78

Tabela 5.12: Energia de formação E_f (eV) nas aproximações LDA e VDW para uma única molécula de OPA adsorvida sobre diferentes direções do substrato de MoS_2 .

Sistema	Z_1	Z_2	Z_1^+	Z_2^+	Z_1^-	Z_2^-	A	A^+	A^-
	LDA								
E_f	-3,58	-3,55	-3,40	-3,10	-3,43	-3,07	-3,03	-3,36	-2,94
	VDW/KBM								
E_f		-2,98		-2,69		-2,70	-2,75	-2,90	-2,66

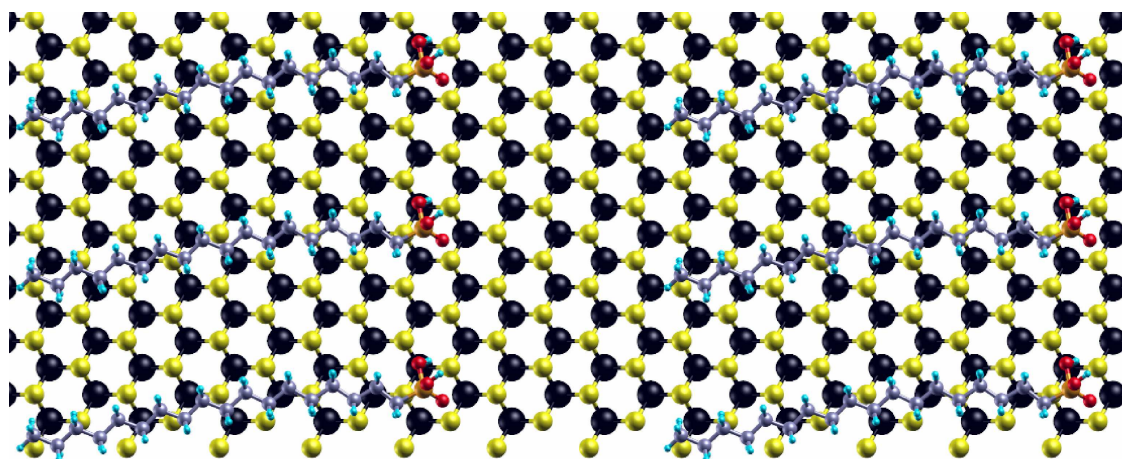


Figura 5.32: Repetição 2×3 da célula unitária otimizada de uma molécula isolada de OPA adsorvida sobre o MoS_2 . A molécula foi girada a partir da direção armchair do substrato, resultando na configuração A^+ .

cristalina do substrato. Já foi discutido na seção 5.3.1 que o funcional VDW utilizado nesses cálculos não descreve as interações de hidrogênio adequadamente. Isto é refletido na distância média d_{MoS_2} entre o MoS_2 e o ácido de OPA. Para o funcional VDW essa distância é de $d_{\text{MoS}_2} = 3,31 \text{ \AA}$, enquanto o funcional LDA resulta em $2,71 \text{ \AA}$ para a configuração Z_2 . Em uma análise geral dos resultados, a energia de formação para uma única molécula adsorvida sobre os substratos de grafeno, h-BN e MoS_2 , indica que a contribuição da interação da cadeia alquílica dessas moléculas com os substratos é menor do que a contribuição da interação entre as extremidades fosfônicas para a energia de formação obtida a partir dos dímeros (ver Figura 5.10).

5.5.2 Carga induzida no MoS_2

Para esses sistemas também foi calculada a carga induzida no substrato de MoS_2 após a adsorção do dímero de OPA. Os resultados obtidos pelos três diferentes métodos (usando o funcional LDA) para cada configuração do dímero foram organizados na Tabela 5.13.

Similarmente ao caso do grafeno como substrato, a carga induzida no MoS_2 é positiva, ou seja, o MoS_2 é dopado do tipo p e, desta vez, todos os métodos de análise de carga concordam na ordem de grandeza da carga induzida; 10^{13} cm^{-2} . Como nos casos anteriores, acredita-se que essa carga induzida no substrato seja por polarização. Portanto, o valor para σ é sensível à posição relativa da molécula ao substrato e também às variações de altura entre molécula e substrato. Isso explica o fato da densidade de carga apresentar valores ligeiramente diferentes para cada configuração distinta da molécula estudada, como é mostrado na Tabela 5.13.

Tabela 5.13: Densidade de carga σ (10^{13} cm^{-2}) induzida no MoS_2 pelos ácidos de OPA. Resultados obtidos por três métodos de análise de carga, utilizando o funcional LDA e um mesh cutoff de 400 Ry.

	<i>zigzag</i>			<i>armchair</i>		
	σ			σ		
	Mulliken	Hirshfeld	Voronoi	Mulliken	Hirshfeld	Voronoi
γ -paralelo	3,7	4,1	2,5	4,4	4,3	2,8
γ -perpendicular	3,5	3,8	2,3	3,2	3,4	2,2
δ e γ -paralelo	3,8	4,3	2,6	3,8	3,8	2,5
δ e γ -perpendicular	3,0	3,3	2,1	2,9	3,1	2,0
α -paralelo	3,8	4,3	2,6	3,7	3,7	2,4
α -perpendicular	3,1	3,5	2,2	2,9	3,1	2,0
β -paralelo	3,6	4,1	2,5	3,7	3,9	2,7
β -perpendicular	2,9	3,0	2,1	2,9	3,2	2,0

5.6 Conclusões

Os estudos realizados neste capítulo permitem dizer que os cristais bidimensionais formados pelos ácidos fosfônicos são orientados preferencialmente com a cadeia alquílica ao longo da direção *zigzag* dos substratos de rede hexagonal estudados: grafeno, h-BN e MoS_2 . Essa configuração, que aumenta a estabilidade do sistema, pode ser associada à restrição imposta pelos parâmetros de rede dos substratos, os quais levam ao melhor encaixe da cadeia alquílica com *zigzag* do substrato e à formação de ligação de hidrogênio entre as extremidades $\text{PO}(\text{OH})_2$. Pode-se concluir que a energia de formação calculada para os dímeros possui uma maior contribuição devida à interação entre as extremidades fosfônicas do que devido à interação da molécula com o substrato. Mas, ainda assim, a interação com o substrato é relevante para determinar a orientação das moléculas sobre o mesmo. Em outras palavras, a ligação de hidrogênio é quem mais contribui para a configuração de maior estabilidade energética obtida para esse tipo de sistema. Para os modelos apresentados nesta tese, a descrição qualitativa feita pelo funcional de troca e correlação LDA é a que melhor se adequa aos resultados experimentais, medidas de AFM e SHG [15, 102, 105]. Para os substratos de grafeno e BN, a diferença em energia fornecida pela a LDA entre os sistemas com a molécula sobre a orientação *zigzag* e *armchair* é uma ordem de grandeza maior do que a diferença obtida pelo funcional VDW. No caso do MoS_2 , seu parâmetro de rede assegura que essa diferença em energia seja praticamente constante para os dois funcionais.

Além disso, foi visto que os sistemas nos quais ligações de hidrogênio estão presentes

podem não ter um tratamento adequado quando descritos com o funcional VDW. Neste trabalho foram testados dois funcionais VDW implementados no código SIESTA: DRSSL e KBM. Os resultados que mais concordaram com os resultado fornecido pelo LDA foi o do VDW/KBM. Somente os resultados fornecidos por este último funcional para o VDW foram discutidos neste trabalho. Um estudo mais sistemático com outras parametrizações diferentes do funcional VDW pode ser interessante.

A análise da carga induzida nos três substratos prediz uma dopagem do tipo p para grafeno e MoS₂, enquanto que, para o BN essa dopagem pode variar do tipo p ou n dependendo de qual método é utilizado. Contudo, medidas de espectroscopia Raman verificaram que amostras de grafeno decorado com SAMs formadas pelo OPA são dopadas do tipo p e densidade de carga possui a mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos pelos métodos de Mulliken e Hirshfeld. A estrutura eletrônica do dímero do ácido OPA sobre o grafeno e o h-BN mostrou que não há hibridização entre os níveis de energia da molécula e do substrato, próximo ao nível de Fermi. Isto indica que a densidade de carga induzida nesses substratos não ocorre pela transferência de elétrons entre um nível de energia da molécula (LUMO) e a banda de valência do substrato. Quando o sistema dímero de OPA sobre o grafeno é submetido a um campo elétrico externo, de sinal oposto à carga induzida, a densidade de carga diminui à medida que a magnitude do campo aumenta. Também foi observada a abertura de pequenos *gaps* na estrutura de bandas desses sistemas. O potencial perturbativo da molécula para a rede cristalina do sistema altera a estrutura eletrônica do substrato. Além desses pequenos *gaps*, o h-BN apresentou uma diminuição no *gap* de 0,25 eV quando comparado com o BN puro.

Os resultados teóricos de estabilidade energética dos sistemas, juntamente com outros resultados experimentais, foram de grande importância para revelar a orientação cristalográfica dos substratos por meio de SAMs formadas por ácidos fosfônicos. Foi possível descrever a orientação de rugas no substrato de h-BN, que são cristalograficamente orientadas sobre a direção *armchair*, mesma orientação das extremidades fosfônicas. E para o substrato de MoS₂ foi possível evidenciar fronteiras de grão formando um ângulo de 12° com a orientação *armchair* do substrato.

Considerações finais e perspectivas

Nas simulações de absorção de raio-X para os sistemas gr:BN foi possível observar as características dos dopantes, as quais são evidentes no espectro 1s dos átomos de C do grafeno. Essas características foram interpretadas pela análise dos estados eletrônicos excitados envolvidos. O espectro 1s de C apresentaram um *red shift* e *blue shift* para os átomos de C com os átomos de B e N até segundos vizinhos. O pico extra entre os picos bem definidos para o grafeno puro, π^* e σ^* , que surge no espectro do átomo de C com o átomo de N como vizinho é esperado devido à hibridização entre os átomos de C e N. O átomo de N introduz um novo estado desocupado acima do nível de Fermi do grafeno, o qual é acessível em absorção de raio-X. O mesmo não ocorre para os átomos de B, a introdução de um novo estado na DOS do grafeno neste caso é abaixo do nível de Fermi.

Os resultados para energia de formação preveem que o tipo de ligação na borda da interface grafeno/BN é sensível às condições de crescimento da amostra. Pode haver somente ligações C-N ou C-B nesta interface se, por exemplo, o ambiente é rico em nitrogênio com excesso de NH_3 , ou rico em boro com excesso de BH_3 . Para pequenas ilhas de h-BN incorporadas no plano do grafeno foi visto que, em geral, as bordas com ligações C-B são mais estáveis. Até mesmo quando ambas ligações C-N e C-B estão presentes nas bordas, bordas com ligações C-B são mais estáveis, considerando um ambiente neutro (sem excesso de moléculas contendo os átomos de B ou de N). No caso de heterojunções as ligações C-B também são mais estáveis do que as C-N na interface. Os cálculos de estabilidade energética, com os potenciais químicos obtidos em 1300 K indicam que bordas do tipo Klein estendido para o grafeno com terminações em átomos de B são mais estáveis do que esse mesmo tipo de borda com terminação em N e do que bordas *zigzag* do BN. Foi visto que o espectro de absorção de raio-X dos átomos de C dos sistemas grafeno/BN possuem características específicas que ajudam a interpretar se a interface desses sistemas é formada por ligações C-B ou C-N.

As células dos sistemas de gr:BN geradas pelo método Monte Carlo baseado no resfriamento simulado [18], com pequenas concentrações de dímeros de BN, 2,08 % a 10,42 %, e em diferentes configurações mostraram uma variação na magnitude do *gap* de energia dentro de uma mesma concentração. Isto indica que a morfologia tem um importante papel nas propriedades eletrônicas desses sistemas. A quebra de simetria na rede do grafeno produziu *gaps* nos sistemas de até 319 meV. O modelo *tight binding* proposto para esses sistemas prevê o aumento do *gap* com o aumento da concentração de BN, uma dependência com a assimetria das subredes e, ainda, se adéqua para outros resultados teóricos obtidos por outros autores. Foi mostrado neste trabalho que além da concentração de BN e a morfologia dos sistemas gr:BN, deformações na rede cristalina do sistema também podem influenciar no *gap* de energia. Dentro do limite de deformações estudadas, a magnitude do *gap* foi acrescida em até 50 % do seu valor quando o sistema não está tensionado.

Os resultados obtidos neste trabalho, para a inclusão de dopantes (B e N) na rede do grafeno, indicam estratégias experimentais para controlar o tipo das ligações na interface do sistema gr:BN, bem como o controle do *gap* de energia, o que é de grande relevância para a eletrônica.

No segundo trabalho foi observado que as SAMs formadas pelo ácido fosfônico OPA, depositado sobre materiais bidimensionais como: grafeno, nitreto de boro hexagonal e dissulfeto de molibdênio, todos de rede hexagonal, formam cristais bidimensionais sobre esses substratos. Esse cristal possui uma orientação preferencial sobre os substratos, com a cadeia alquílica se encaixando com o *zigzag* do substrato. A orientação do grupo funcional $\text{PO}(\text{OH})_2$ e o tamanho dos vetores de rede utilizados também favorecem a formação de ligações de hidrogênio entre esses grupos. Essas ligações contribuem fortemente para a estabilidade dos dímeros de OPA sobre o substrato. Os resultados dos cálculos DFT indicam que o funcional de troca e correlação que melhor descreve os resultados experimentais é o LDA, uma vez que as ligações de hidrogênio não são bem descritas para os funcionais VDW. É importante um estudo mais sistemático com outras parametrizações do funcional VDW para esses sistemas.

Resultados interessantes do ponto de vista teórico e experimental indicam que essas SAMs de OPA podem ser usadas como referência para a orientação cristalográfica dos substratos. Por exemplo, as SAMs foram capazes de prever que rugas formadas sobre o substratos de h-BN se encontram sobre a direção *armchair* do BN, mesma orientação observada para as extremidades $\text{PO}(\text{OH})_2$. As SAMs também apresentaram ângulos de 12° entre diferentes domínios sobre o MoS_2 , o que resulta em linhas que indicam fronteiras de grãos neste substrato. Os resultados teóricos confirmaram que rotações de $\pm 12^\circ$ da molécula de OPA sobre o MoS_2 resultam em configurações menos estáveis do que a configuração na qual a molécula tem a cadeia alquílica ao longo da direção *zigzag*. Consequentemente o ângulo de 12° observado nas imagens de AFM deve ser característico de fronteiras de grãos no substrato de MoS_2 .

Os dímeros de OPA induzem uma dopagem do tipo p nos substratos de grafeno e MoS₂, sem introduzir qualquer defeito em suas estruturas. A densidade de carga σ induzida nos substratos é de $\mathcal{O}(10^{13} \text{ cm}^{-2})$ para o grafeno, quando analisada com os métodos de Mulliken e Hirshfeld, e também para o MoS₂, neste caso para todos os três métodos estudados. No caso do grafeno essas previsões estão de acordo com experimentos baseados em medidas Raman [15]. Para o substrato de h-BN esses ácidos induzem uma dopagem do tipo n, quando a densidade de carga é analisada pelos métodos de Mulliken e Voronoi.

Os cálculos de estrutura eletrônica mostraram que essa dopagem no grafeno não ocorre por transferência de elétrons entre um nível de energia da molécula (LUMO) e a banda de valência do grafeno. Não há níveis de energia da molécula na região próxima ao nível de Fermi do grafeno, o que foi verificado pela DOS do sistema. A aplicação de um campo elétrico externo ao sistema reforça a hipótese da transferência de elétrons não ser entre orbitais. Acredita-se que essa dopagem é devida à polarização do substrato causada pela molécula. Além dessa dopagem, outro efeito da molécula sobre o grafeno é a abertura de pequenos *gaps* na estrutura de bandas do sistema dopado. Para o substrato de h-BN, a estrutura eletrônica também apresenta pequenos *gaps* próximos da direção Γ , K , M e X de BN, causados pela interação com a molécula. Outro fato interessante nesse sistema é a diminuição de 0,25 eV no valor do *gap* quando comparado com o BN puro. Esses efeitos na estrutura eletrônica ocorrem pelo fato da molécula atuar como um potencial perturbativo para a rede do BN, o que modifica suas bandas de energia. São necessários cálculos de estrutura eletrônica para o sistema MoS₂-OPA, os quais podem fornecer resultados interessantes como, por exemplo, a confirmação de que o mecanismo de transferência de carga para este sistema também é por polarização. Além disso, estes cálculos de estrutura eletrônica podem verificar se há também uma redução no *gap* deste sistema, o que neste caso seria mais fácil de ser medido experimentalmente.

Apêndice A

A.1 Método do resfriamento simulado

Foram realizados cálculos de otimização configuracional de estruturas de gr:BN geradas através de um procedimento de resfriamento simulado [18, 59]. A simulação começa com uma configuração onde os átomos de B, C e N são selecionados aleatoriamente para cada sítio com igual probabilidade. O próximo passo é a otimização configuracional usando um algoritmo de Monte Carlo. Na primeira interação, em uma temperatura inicial T_0 , os átomos e seus primeiros vizinhos dentro de uma célula unitária são selecionados e trocados com probabilidade proporcional ao fator de Boltzmann $e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$, onde ΔE é a diferença entre a energia total do sistema antes e depois da modificação configuracional. A temperatura inicial utilizada, $T_0 = 11600$ K, permite um alto grau de desordem para as configurações de B, C e N na célula inicial. As posições atômicas são fixas e não consideradas como grau de liberdade nessas simulações. A temperatura diminui linearmente com os passos Monte Carlo, de acordo com:

$$T_j = T_0 \left[\frac{(max - j)}{max} \right]; \quad (\text{A.1})$$

na qual max é o número máximo de interações j . O processo de resfriamento continua até a temperatura alcançar um valor pequeno suficiente para a probabilidade de mudança ser negligenciável. A Figura A.1 mostra um esquema de funcionamento do algoritmo de resfriamento simulado.

A energia total é obtida a partir de um modelo de energia de ligação [65]:

$$E_{total}^i = \sum_{\alpha\beta} n_{\alpha\beta}^i c_{\alpha\beta}^i, \quad (\text{A.2})$$

em que i é o índice da configuração, $\alpha, \beta = \text{C, B, N}$ e $n_{\alpha\beta}^i$ é o número de ligações $\alpha\beta$ na confi-

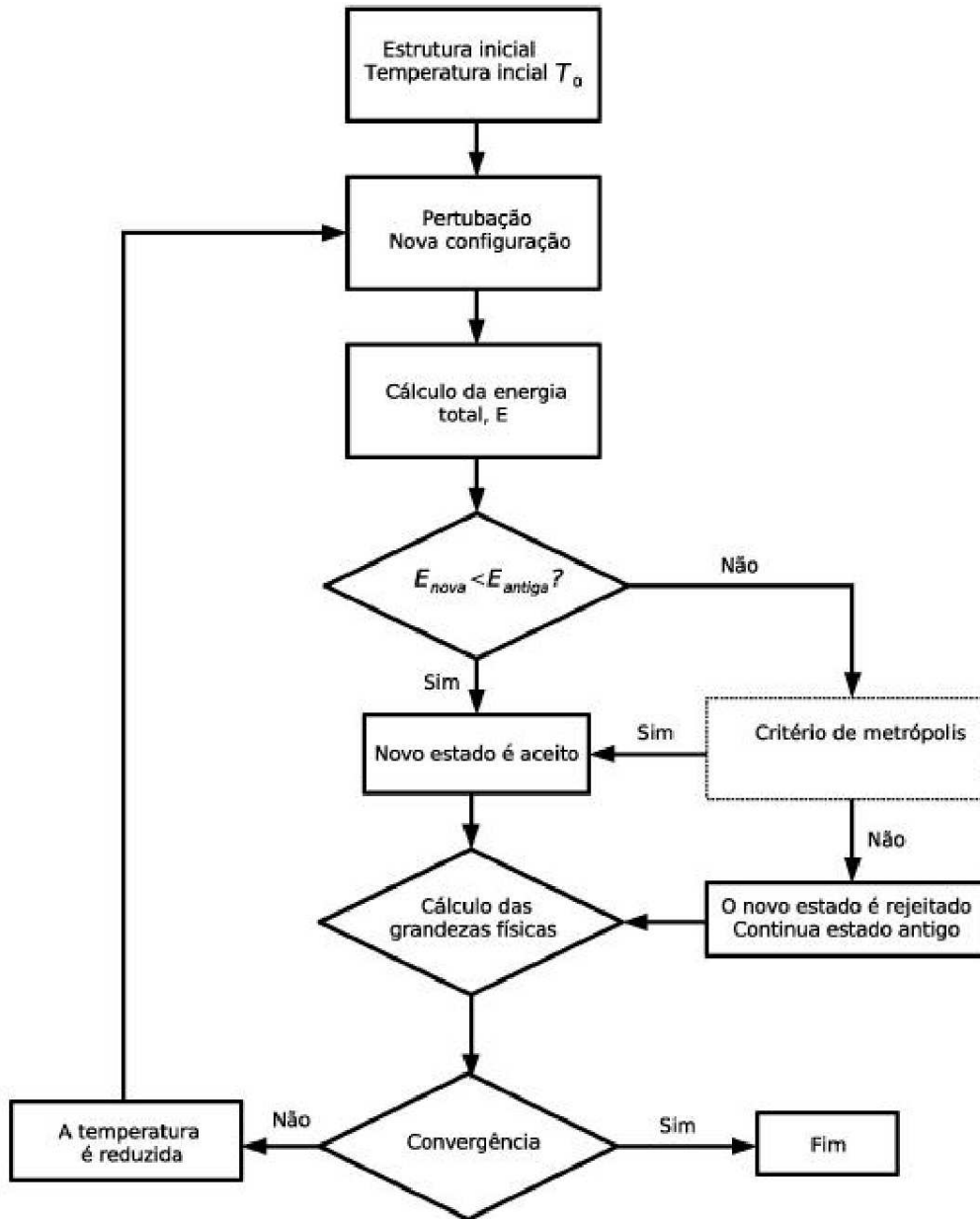


Figura A.1: Representação do esquema de funcionamento do algoritmo do resfriamento simulado. Retirada da referência 18.

guração. Os valores da energia de ligação $\epsilon_{\alpha\beta}$ são parametrizados de acordo com cálculos *ab initio*. O processo de parametrização é descrito em detalhes na referência 65. Os parâmetros ϵ_{CC} e ϵ_{BN} são obtidos a partir de cálculos de primeiros princípios do grafeno e do h-BN, respectivamente. Os parâmetros remanescentes são obtidos pelo ajuste de mínimos quadrados para as energias totais de primeiros princípios de diversas estruturas de $B_xC_yN_z$ como descrito na referência 65. Com esta metodologia foi possível obter diversas configurações de

B-C-N, como as mostradas na Figura 4.18, por exemplo.

Apêndice B

B.1 O *gap* da DFT

Os funcionais de troca e correlação (E_{XC}), empregados na investigação das propriedades de sólidos e moléculas, implementados em códigos computacionais baseados na DFT possuem uma dependência semi-local (em particular, a formulação PBE [28] da aproximação GGA). Esses funcionais apresentam uma metodologia razoavelmente precisa para determinar a geometria dos sistemas, ligações químicas e energias de formação relativas. Porém, os níveis fictícios de energia eletrônica associados aos autovalores de Kohn-Sham provenientes desses cálculos não são capazes de reproduzir os valores do *gap* de energia medidos experimentalmente.

O *gap* de energia ótico (E_g) de um material pode ser verificado em um experimento de espectroscopia ótica, no qual é medido a diferença do estado eletrônico fundamental e o primeiro estado excitado do material, com o número de partículas (N) fixo, o que pode ser expresso na Equação (B.1) abaixo:

$$E_g(N) = I(N) - A(N), \quad (\text{B.1})$$

em que $I(N)$ é a energia de ionização e $A(N)$ é a afinidade eletrônica do sistema. Dentro do formalismo quântico, pode-se escrever esse E_g como a diferença entre os autovalores do Hamiltoniano do sistema, mostrado na Equação B.2, o mais alto estado ocupado (HOMO) de dois sistemas distintos; um referente à N e outro à $N + 1$ elétrons.

$$E_g(N) = \epsilon_{N+1}(N + 1) - \epsilon_N(N). \quad (\text{B.2})$$

Em sistemas com um grande número de elétrons, por exemplo, a maioria dos sistemas

estudados na área de materiais (da ordem de 10^{23} elétrons), a Equação B.2 é substituída, Na DFT, por uma equação que trata o *gap* de energia de um sistema não interagente:

$$E_{g,s}(N) = \epsilon_{N+1}(N+1) - \epsilon_N(N). \quad (\text{B.3})$$

A Equação B.3 também é conhecida como *gap* de Kohn Sham [109] $E_{g,s}$, o subíndice s vem do inglês *single particle*. Em contraste com o *gap* de um sistema interagente, o $E_{g,s}$ é a diferença entre HOMO e o LUMO de um mesmo sistema de partículas não interagentes.

Considerando a expressão do funcional da densidade no formalismo de Kohn Sham, descrita na Equação B.4, tem-se uma outra maneira para escrever o *gap* de energia.

$$E[n] = \sum_i \langle \varphi_i[n] | \hat{T} | \varphi_i[n] \rangle + \int v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + J[n] + E_{XC}[n], \quad (\text{B.4})$$

em que o operador \hat{T} é referente à energia cinética das partículas em um sistema não interagente, φ_i são os orbitais de Kohn Sham, $J[n]$ é o potencial de Hartree e $E_{XC}[n]$ é o funcional de troca e correlação. A derivada da energia total (Equação B.4) em relação ao número de elétrons fornece a energia de ionização (derivada avaliada na remoção de elétrons) e a eletroafinidade (derivada avaliada na adição de elétrons) do sistema [110], respectivamente.

$$\left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{N-\epsilon} = -I \quad \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{N+\epsilon} = -A. \quad (\text{B.5})$$

A exatidão das energias de excitação de Kohn Sham depende crucialmente de quão boa é a aproximação do funcional de troca e correlação, E_{XC} , principalmente na parte que compreende estados desocupados. Para um bom resultado, esses funcionais devem levar em conta a descontinuidade de suas derivadas [110]. A Figura B.1 mostra o comportamento da energia em função do número de elétrons para um funcional exato, a qual apresenta uma descontinuidade para números inteiros de carga e para os funcionais LDA e GGA. É possível observar nessa figura que os funcionais GGA e LDA fornecem bons resultados para números inteiros de carga, porém mostram um comportamento convexo incorreto para cargas fracionárias. Funcionais que apresentam uma curva suave (dentro do intervalo de integração), como mostrado pela curva em vermelho na Figura B.1, não são capazes de reproduzir os valores esperados para I e A .

Na expressão da energia total mostrada na Equação B.4, somente os termos da energia cinética não interagente e E_{XC} são descontínuos, então tem-se:

$$E_g = \left. \frac{\partial T_s[n]}{\partial n(\vec{r})} \right|_{N+\epsilon} - \left. \frac{\partial T_s[n]}{\partial n(\vec{r})} \right|_{N-\epsilon} + \left. \frac{\partial E_{XC}[n]}{\partial n(\vec{r})} \right|_{N+\epsilon} - \left. \frac{\partial E_{XC}[n]}{\partial n(\vec{r})} \right|_{N-\epsilon}, \quad (\text{B.6})$$

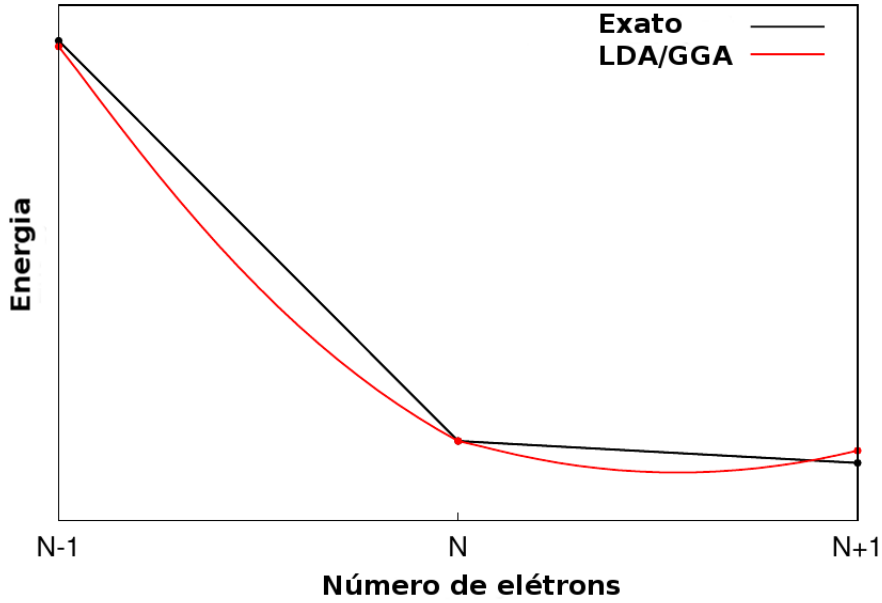


Figura B.1: Energia total em função do número de elétrons para um funcional exato e a típica incorreta performance para os funcionais LDA ou GGA. Adaptada da referência 111.

$$E_g = \epsilon_{HOMO}^{KS} - \epsilon_{LUMO}^{KS} + \Delta_{XC}. \quad (\text{B.7})$$

Pela Equação B.7 é possível notar que cálculos Kohn Sham (KS), com qualquer aproximação para o funcional E_{XC} , não fornece o valor medido para o *gap* experimental a partir de seus autovalores, é necessário um termo adicional. Esse termo Δ_{XC} (correção de muitos corpos para *gap*) é simplesmente o resultado da derivada da expressão da energia de E_{XC} (Equação B.4). Para os funcionais com curva de energia suave em relação ao número de elétrons, como por exemplo, o LDA e o GGA, comumente usados em cálculos de sólidos, $\Delta_{XC} = 0$. O *gap* de energia para esses funcionais é apenas a diferença entre os autovalores de KS , os quais não correspondem ao real valor do HOMO e LUMO obtidos experimentalmente. Portanto, cálculos baseados em LDA e GGA subestimam o valor do *gap* experimental dos sólidos. Geralmente o erro do *gap* é de 30 a 50% ou mais [112], quando comparado com valores experimentais. Metodologias baseadas na blindagem eletrônica (a qual remove a parte de longo alcance da interação de troca) fornecem resultados de boa concordância com medidas experimentais de *gaps* dos sólidos [112].

Um excelente método capaz de reproduzir com confiabilidade os *gaps* experimentais é a aproximação GW [112]. O bem estabelecido método de descrever estados excitados, usado na aproximação GW, baseia-se em considerar uma quasipartícula interagindo fracamente, ao contrário de um sistema de partícula única não interagente definido pela DFT. Vale ressaltar aqui a definição de quasipartícula dentro da aproximação GW: um elétron acrescido de sua

nuvem eletrônica de blindagem.

Apêndice C

C.1 Tensão e deformação

Quando um corpo é sujeito a uma força externa, uma das respostas a essa força pode ser o alongamento ou o encurtamento do comprimento L_0 do material na direção em que a força foi aplicada. Os comprimentos das outras direções do corpo também são afetados, em geral de maneira oposta ao que ocorre com o comprimento na mesma direção de aplicação da força. A alteração no comprimento do corpo devido à força aplicada é conhecido como deformação do corpo e a deformação relativa pode ser dada pela Equação C.1:

$$\frac{L - L_0}{L_0}, \quad (\text{C.1})$$

em que L é o comprimento final do corpo, que pode ter módulo maior ou menor do que o comprimento inicial L_0 dependendo da direção da força aplicada.

Outra grandeza que pode ser definida pela atuação de uma força externa sobre um corpo é a tensão. A tensão τ pode ser obtida pela razão entre a força F aplicada e a área da seção transversal do ponto de aplicação da força ΔA , de acordo com a Equação C.2:

$$\tau = \frac{F}{\Delta A}. \quad (\text{C.2})$$

Observe que pela Equação C.2, a tensão τ pode ser dada também pela pressão $P = \frac{F}{A}$ aplicada ao corpo. Vale ressaltar que a pressão hidrostática é o caso particular do tensor de tensão, $P \cdot \overleftrightarrow{\mathbb{I}}$, em que $\overleftrightarrow{\mathbb{I}}$ é o tensor identidade.

Considerando-se um corpo deformável, quando sujeito a uma força externa, para cada elemento de área infinitesimal do corpo pode-se calcular uma tensão. De um modo geral, a tensão e deformação sofrida por esse corpo pode ser escrita em forma de tensor [113].

Supondo que essa força externa produza uma energia potencial $E(e)$, as componentes do tensor de tensão podem ser obtidas por:

$$\tau_{ij} = \frac{\partial E}{\partial e_{ij}}, \quad (\text{C.3})$$

em que e_{ij} são as componentes do tensor de deformação e i e j indicam as coordenadas cartesianas. É necessário dividir o resultado da Equação C.3 pelo volume do corpo para se obter a dimensão correta de tensão.

No código computacional SIESTA [39], todos os vetores (da rede, dos átomos e o pontos do *grid*), mudam durante o cálculo de deformação, de acordo com a Equação C.4,

$$\vec{r}'_i = \sum_{j=1}^3 (\delta_{ij} + e_{ij}) \vec{r}_j. \quad (\text{C.4})$$

As mudanças na energia total do sistema são causadas essencialmente pelas mudanças nas posições atômicas. Observe que no cálculo da Equação C.5:

$$\frac{\partial T_{mn}}{\partial e_{ij}} = \sum_{v=1}^3 \frac{\partial T_{mn}}{\partial r_{mn}^v} \frac{\partial r_{mn}^v}{\partial e_{ij}} = \frac{\partial T_{mn}}{\partial r_{mn}^j} r_{mn}^j, \quad (\text{C.5})$$

uma vez que as forças são avaliados pelo termo $\frac{\partial T_{mn}}{\partial r_{mn}^j}$, não é necessário muito esforço para multiplicar esse resultado por r_{mn}^j para se obter as tensões. Os cálculos para obtenção das forças e tensões são realizados paralelamente na mesma seção do código. Entretanto, há três exceções para estes cálculos serem feitos em paralelo. A primeira exceção está relacionada à mudança no volume por pontos na rede, ou seja, no Jacobiano da transformação da Equação C.4 nas integrais sobre a célula unitária. A renormalização da densidade exige que a carga se conserve quando o volume muda. A segunda exceção é para a contribuição espacial, a deformação na rede conduz a uma mudança no fator $\frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|}$ das integrais de energia eletrostática. Essa contribuição é importante nos cálculos do potencial de Hartree por transformada de Fourier, no espaço recíproco. A terceira contribuição também é espacial e surge no funcional XC GGA, resultado da mudança do gradiente da densidade deformada $n(\vec{r}) \rightarrow n(\vec{r}')$.

Apêndice D

D.1 Método de análise de carga

Dentre as rotinas do código *SIESTA* encontra-se uma que fornece a população atômica ou orbital do sistema estudado. Pode-se obter essa população por alguns métodos [104] diferentes: Análise da população de Mulliken, de Hirshfeld e de Voronoi. Nas próximas seções os três métodos serão descritos em detalhes.

D.1.1 População de Mulliken

A mais antiga e também bem conhecida definição da carga atômica em sistemas moleculares é a análise da população orbital de Mulliken [104]. Este método usa as funções base, em termos das quais as funções de ondas são expandidas. Essas funções de onda ψ_j são expandidas em funções base centradas sobre os átomos A da forma:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_A \sum_{j \in A} C_{ji} \phi_j(\vec{r}), \quad (\text{D.1})$$

em que C_{ji} são os coeficientes da combinação linear das auto funções e $\{\phi_j\}$ é o conjunto de funções base. O número total de elétrons de valência N_e do sistema é então dado por:

$$\begin{aligned} N_e &= \sum_i^{\text{ocupado}} n_i \int |\psi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r} \\ &= \sum_{A,B} \sum_{j \in A, l \in B} \sum_i^{\text{ocupado}} n_i C_{ji}^* C_{li} \int \phi_j^*(\vec{r}) \phi_l(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \sum_{A,B} \sum_{j \in A, l \in B} D_{jl} S_{jl}, \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

em que n_i é o número de ocupação de cada estado e \mathbf{D} é a matriz densidade com elementos de matriz D_{jl} definidos por:

$$D_{jl} = \sum_i^{\text{ocupado}} n_i C_{ji}^* C_{li}. \quad (\text{D.3})$$

Os elementos de matriz S_{jl} que aparecem em D.2 tratam a sobreposição entre os orbitais $\phi_j(\vec{r})$ e $\phi_l(\vec{r})$.

A carga de Mulliken Q_j no sítio j é definida pela soma dos elementos da diagonal de \mathbf{DS} mais metade da sobreposição total da população ($D_{jl}S_{jl} + D_{lj}S_{lj}$) neste sítio, como mostra a Equação D.4:

$$Q_j = D_{jj}S_{jj} + \frac{1}{2} \sum_{l(l \neq j)} (D_{jl}S_{jl} + D_{lj}S_{lj}). \quad (\text{D.4})$$

A carga de Mulliken do átomo A (Q_A^{Mulliken}) é obtida pela soma de Q_j sobre todos os sítios, o que implica em somar sobre todas as funções $\phi_j(\vec{r})$, e pela subtração dessa soma da carga nuclear, Z_A , do átomo correspondente:

$$Q_A^{\text{Mulliken}} = Z_A - \sum_{j \in A} Q_j. \quad (\text{D.5})$$

As vantagens de se usar esse método são que ele é fácil de ser implementado em códigos que usam a teoria do orbital molecular e seu cálculo é de baixo custo computacional. Uma das desvantagens é que o fator 1/2 é imposto arbitrariamente na Equação D.4 sem levar em conta a eletronegatividade do átomo. Outra desvantagem é com respeito à forte dependência com as funções base. As funções base são usualmente centradas nos núcleos atômicos mas podem se estender sobre outros domínios. Quando o termo de sobreposição aumenta, o que acontece para um conjunto de bases muito grande, o fato dessa sobreposição ser dividida igualmente sobre os átomos produz cargas totalmente não físicas.

D.1.2 Método de Hirshfeld e de Voronoi

Esforços têm sido investidos para propor métodos que evitem a dependência da carga atômica com a função base. Existem métodos que são baseados diretamente na densidade eletrônica como função do espaço. Pode-se citar como exemplo desse tipo de método o de Hirshfeld e o de Voronoi [104].

O método de Hirshfeld usa a densidade eletrônica da molécula e de uma promolécula fictícia. Essa promolécula é definida como a soma das densidades atômicas (átomos isolados)

no estado fundamental, como visto na Equação D.6:

$$\rho_{\text{promolécula}}(\vec{r}) = \sum_B \rho_B(\vec{r}). \quad (\text{D.6})$$

A densidade eletrônica $\rho_{\text{molécula}}$ da molécula real em cada ponto do espaço é então distribuída sobre os átomos A na mesma razão como a densidade atômica $\rho_A(\vec{r})$ contribui naquele ponto para a densidade da promolécula. Equivalente a esse raciocínio é criar uma função peso $\frac{\rho_A}{\rho_{\text{promolécula}}}$ para cada densidade eletrônica dos átomos A na molécula, da seguinte forma:

$$\rho_A^{\text{molécula}}(\vec{r}) = \frac{\rho_A(\vec{r})}{\rho_{\text{promolécula}}(\vec{r})} \rho_{\text{molécula}}(\vec{r}). \quad (\text{D.7})$$

A carga atômica é então obtida ao subtrair a integral da densidade associada ao átomo A da correspondente carga nuclear Z_A , Equação D.8.

$$Q_A^{\text{Hirshfeld}} = Z_A - \int \frac{\rho_A(\vec{r})}{\rho_{\text{promolécula}}(\vec{r})} \rho_{\text{molécula}}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (\text{D.8})$$

Se na Equação D.8 a carga atômica Z_A for substituída por ρ_A tem-se o seguinte resultado:

$$\begin{aligned} Q_A^{\text{Hirshfeld}} &= \int \frac{\rho_A(\vec{r})}{\rho_{\text{promolécula}}(\vec{r})} \rho_{\text{promolécula}}(\vec{r}) d\vec{r} - \int \frac{\rho_A(\vec{r})}{\rho_{\text{promolécula}}(\vec{r})} \rho_{\text{molécula}}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= - \int \frac{\rho_A(\vec{r})}{\rho_{\text{promolécula}}(\vec{r})} (\rho_{\text{molécula}}(\vec{r}) - \rho_{\text{promolécula}}(\vec{r})) d\vec{r} \\ &= - \int \omega_A^{\text{Hirshfeld}}(\vec{r}) \rho_{def}(\vec{r}) d\vec{r}, \end{aligned} \quad (\text{D.9})$$

sendo $\omega_A^{\text{Hirshfeld}} = \frac{\rho_A}{\rho_{\text{promolécula}}}$ a função peso e $\rho_{def} = \rho_{\text{molécula}} - \rho_{\text{promolécula}}$ definida como a densidade de deformação.

O método de densidade de deformação de Voronoi (do inglês - *Voronoi deformation density* - VDD) também define uma promolécula, na qual todos os átomos ocupam suas posições finais mas não há nenhuma interação entre eles. Ele considera regiões no espaço para cada átomo, as quais são definidas como a parte do espaço mais próxima do núcleo de cada átomo. Essa divisão do espaço é chamada de célula de Voronoi de um átomo. A carga de Voronoi de um átomo A é calculada pela diferença entre a integral sobre sua célula de Voronoi da densidade eletrônica da molécula $\rho_{\text{molécula}}$ e a densidade da promolécula (soma das densidades atômicas), de acordo com a Equação D.10.

$$\begin{aligned} Q_A^{\text{VDD}} &= - \int_{\text{célula de Voronoi de A}} (\rho_{\text{molécula}}(\vec{r}) - \rho_{\text{promolécula}}(\vec{r})) d\vec{r} \\ &= - \int \omega_A^{\text{VDD}}(\vec{r}) \rho_{def}(\vec{r}) d\vec{r}, \end{aligned} \quad (\text{D.10})$$

com a função peso de Voronoi fornecendo os seguintes valores:

$$\omega_A^{\text{VDD}} = \begin{cases} 1, & \text{se } \vec{r} \in \text{célula de Voronoi de A,} \\ 0, & \text{se } \vec{r} \notin \text{célula de Voronoi de A.} \end{cases} \quad (\text{D.11})$$

O método de Voronoi é invariante com respeito à escolha da origem da geometria molecular e ele fornece quanta carga flui (chega ou sai) da célula de Voronoi de um determinado átomo.

A comparação entre os métodos de Voronoi e Hirshfeld mostra que a diferença entre eles está na escolha da função peso ω . Para o método de Hirshfeld ela é definida como uma espécie de nuvem atômica e para o de Voronoi ela determina as regiões limites entre os átomos. A vantagem da nuvem atômica de Hirshfeld é que ela leva em conta a diferença de tamanho entre os átomos enquanto o método de Voronoi é totalmente baseado na partição geométrica do espaço. Todos os dois métodos fornecem resultados para a análise de carga melhores do que os métodos que apresentam dependência com o conjunto de bases [104].

Apêndice E

E.1 Produção científica

Artigos relacionados com trabalhos apresentados na tese:

- Mariana C. Prado, **Regiane Nascimento**, Barbara E. N. Faria, Matheus J. S. Matos, Helio Chacham, Bernardo R. A. Neves. Sub-micrometer-scale characterization of grain boundaries in MoS₂ through molecular decoration. (submetido)
- **Regiane Nascimento**, Jonathan da Rocha Martins, Ronaldo J. C. Batista, Helio Chacham. Band gaps of BN-doped graphene: fluctuations, trends and bounds. *J. Phys. Chem. C*, 2015, DOI: 10.1021/jp5101347.
- Camilla K. Oliveira, Egleidson F. A. Gomes, Mariana C. Prado, Thonimar V. Alencar, **Regiane Nascimento**, Leandro M. Malard, Ronaldo J. C. Batista, Alan B. de Oliveira, Helio Chacham, Ana M. de Paula and Bernardo R. A. Neves. Crystal-oriented wrinkles with origami-type junctions in few-layer h-BN. *Nano Research*, 2014, DOI 10.1007/s12274-014-0665-y.

Artigo relacionado com um dos trabalhos apresentados na tese produzido anteriormente:

- Mariana C. Prado, **Regiane Nascimento**, Luciano G. Moura, Matheus J. S. Matos, Mario S. C. Mazzoni, Luiz G. Cancado, Helio Chacham, Bernardo R. A. Neves. Two-Dimensional Molecular Crystals of Phosphonic Acids on Graphene. *ACS Nano.* , v.5, p.394 - 398, 2011.

Referências Bibliográficas

- [1] KS Novoselov, AK Geim, SV Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, SV Dubonos, IV Grigorieva, and AA Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [2] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature*, 6, 2007.
- [3] F. Schwierz. Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*, 5(7):487–496, 2010.
- [4] L. Britnell, RV Gorbachev, R. Jalil, BD Belle, F. Schedin, A. Mishchenko, T. Georgiou, M.I. Katsnelson, L. Eaves, S.V. Morozov, N.M.R. Peres, J. Leist, A.K. Geim, K.S. Novoselov, and L.A. Ponomarenko. Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures. *Science*, 335(6071):947–950, 2012.
- [5] R. Y.; Tsang S. H.; Ng W. B.; Teo E. H. T. Loeblein, M.; Tay. Configurable three-dimensional boron nitride-carbon architecture and its tunable electronic behavior with stable thermal performances. *Small*, 10:2992–2999, 2014.
- [6] L.; Lu H.; Sorokin P. B.; Jin C.; Ni J.; Kvashnin A. G.; Kvashnin D. G.; Lou J.; Yakobson B. I.; Ajayan P. M. Song, L.; Ci. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano lett.*, 10:3209–3215, 2013.
- [7] Baleeswaraiiah Muchharla, Arjun Pathak, Zheng Liu, Li Song, Thushari Jayasekera, Swastik Kar, Robert Vajtai, Luis Balicas, Pulickel M Ajayan, Saikat Talapatra, et al. Tunable electronics in large area atomic layers of boron-nitrogen-carbon. *Nano letters*, 2013.
- [8] F.; Jiang L.; Fu X.; Liang A.; Wei Z.; Zhang J.; Sun G. Jin, J.; Pan. Catalyst-free synthesis of crumpled born and nitrogen co-doped graphite layers with tunable bond structure for oxygen reduction reaction. *ACS Nano*, 8:3313–3321, 2014.
- [9] Y.; Chen P.; Li Y.; Liu M.; Gao T.; Ma D.; Chen Y.; Cheng Z.; Qiu X. *et al.* Gao, Y.; Zhang. Towards single-layer uniform hexagonal boron nitride-graphene patchworks with zigzag linking edges. *Nano Lett.*, 13:3439–3443, 2013.
- [10] Lijie Ci, Li Song, Chuanhong Jin, Deep Jariwala, Dangxin Wu, Yongjie Li, Anchal Srivastava, ZF Wang, Kevin Storr, Luis Balicas, et al. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains. *Nature materials*, 9(5):430–435, 2010.

-
- [11] Cheng-Kai Chang, Satender Kataria, Chun-Chiang Kuo, Abhijit Ganguly, Bo-Yao Wang, Jeong-Yuan Hwang, Kay-Jay Huang, Wei-Hsun Yang, Sheng-Bo Wang, Cheng-Hao Chuang, et al. Band gap engineering of chemical vapor deposited graphene by in situ bn doping. *ACS nano*, 7(2):1333–1341, 2013.
- [12] C. Coletti, C. Riedl, D.S. Lee, B. Krauss, L. Patthey, K. von Klitzing, J. H. Smet, and U. Starke. Charge neutrality and band-gap tuning of epitaxial graphene on SiC by molecular doping. *Physical Review B*, 81(23):235401, 2010.
- [13] B. Lee, Y. Chen, F. Duerr, D. Mastrogiovanni, E. Garfunkel, E. Y. Andrei, and V. Podzorov. Modification of Electronic Properties of Graphene with Self-Assembled Monolayers. *Nano letters*, pages 1407–1433, 2010.
- [14] S. Y. Zhou, D. A. Siegel, A. V. Fedorov, and A. Lanzara. Metal to insulator transition in epitaxial graphene induced by molecular doping. *Physical review letters*, 101(8):86402, 2008.
- [15] M.C. Prado, R. Nascimento, L.G. Moura, M.J.S. Matos, M.S.C. Mazzoni, L.G. Cancado, H. Chacham, and B.R.A. Neves. Two-Dimensional Molecular Crystals of Phosphonic Acids on Graphene. *ACS nano*, 5(1):394 – 398, 2011.
- [16] Mariana de Castro Prado. *Utilização de Ácidos Fosfônicos para Decoração e Crescimento de Nanoestruturas*. Tese de doutorado, UFMG, 2013.
- [17] Regiane do Nascimento. *Funcionalização do grafeno por ácidos fosfônicos: Estudo por primeiros princípios*. Dissertação de mestrado, UFMG, 2011.
- [18] Jonathan da Rocha Martins. *Estudo de sistemas nanoestruturados com propriedades eletrônicas ajustáveis*. Tese de doutorado, UFMG, 2011.
- [19] E. Kaxiras. *Atomic and electronic structure of solids*. Cambridge Univ Pr, 2003.
- [20] K. Capelle. A bird’s-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal Physics*, 36(4A), 2006.
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn, et al. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864 – B871, 1964.
- [22] W. Kohn. Nobel lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, (5):1253 –1266, 1999.
- [23] Philip L. Taylor and Olle Heinonen. *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics*. Cambridge Univ Pr, 2002.
- [24] C-O Almbladh and U Von Barth. Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues. *Physical Review B*, 31(6):3231, 1985.
- [25] Robert G Parr and Robert G Parr Weitao Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford university press, 1989.
- [26] J.R. Chelikowsky. The pseudopotential-density functional method applied to nanostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33:R33, 2000.

-
- [27] D.M. Ceperley and B.J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7):566–569, 1980.
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [29] Matheus Josué de Souza Matos. Estudo teórico das propriedades de nitreto de boro hexagonal e grafeno : Resposta dielétrica, empilhamento e estrutura eletrônica. Tese de doutorado, UFMG, 2014.
- [30] Max Dion, Henrik Rydberg, Elsebeth Schröder, David C Langreth, and Bengt I Lundqvist. Van der waals density functional for general geometries. *Physical review letters*, 92(24):246401, 2004.
- [31] Kyuho Lee, Éamonn D Murray, Lingzhu Kong, Bengt I Lundqvist, and David C Langreth. Higher-accuracy van der waals density functional. *Physical Review B*, 82(8):081101, 2010.
- [32] Jiří Klimeš, David R Bowler, and Angelos Michaelides. Chemical accuracy for the van der waals density functional. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(2):022201, 2010.
- [33] Jue Wang, G Román-Pérez, Jose M Soler, Emilio Artacho, and M-V Fernández-Serra. Density, structure, and dynamics of water: The effect of van der waals interactions. *The Journal of chemical physics*, 134(2):024516, 2011.
- [34] P. Ordejón. Order-N tight-binding methods for electronic-structure and molecular dynamics. *Computational Materials Science*, 12(3):157–191, 1998.
- [35] J.C. Phillips and L. Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 116(2):287–294, 1959.
- [36] J.D.M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional*. Livraria da Física, 2004.
- [37] L. Kleinman and D.M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20):1425–1428, 1982.
- [38] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11):7892, 1990.
- [39] 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*, 14(11):2745, 2002.
- [40] J. Junquera, Ó. Paz, D. Sánchez-Portal, and E. Artacho. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Physical Review B*, 64(23):235111, 2001.
- [41] Elena Voloshina, Roman Ovcharenko, Alexander Shulakov, and Yuriy Dedkov. Theoretical description of x-ray absorption spectroscopy of the graphene-metal interfaces. *The Journal of chemical physics*, 138(15):154706, 2013.
- [42] Majed Chergui. Emerging photon technologies for chemical dynamics. *Faraday discussions*, 171:11–40, 2014.

-
- [43] Brian J Schultz, Christopher J Patridge, Vincent Lee, Cherno Jaye, Patrick S Lysaght, Casey Smith, Joel Barnett, Daniel A Fischer, David Prendergast, and Sarbajit Banerjee. Imaging local electronic corrugations and doped regions in graphene. *Nature communications*, 2:372, 2011.
- [44] Tod A Pascal, Ulrike Boesenberg, Robert Kostecki, Thomas J Richardson, Tsu-Chien Weng, Dimosthenis Sokaras, Dennis Nordlund, Eamon McDermott, Alexander Moewes, Jordi Cabana, et al. Finite temperature effects on the x-ray absorption spectra of lithium compounds: First-principles interpretation of x-ray raman measurements. *The Journal of chemical physics*, 140(3):034107, 2014.
- [45] David Prendergast and Giulia Galli. X-ray absorption spectra of water from first principles calculations. *Physical review letters*, 96(21):215502, 2006.
- [46] Peng Jiang, David Prendergast, Ferenc Borondics, Soeren Porsgaard, Lisandro Giovanetti, Elzbieta Pach, John Newberg, Hendrik Bluhm, Flemming Besenbacher, and Miquel Salmeron. Experimental and theoretical investigation of the electronic structure of cu₂o and cuo thin films on cu (110) using x-ray photoelectron and absorption spectroscopy. *The Journal of chemical physics*, 138(2):024704, 2013.
- [47] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502, 2009.
- [48] M. I. Katsnelson. Graphene: carbon in two dimensions. *Materialstoday*, 10(1-2):20–27, 2007.
- [49] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30):10451, 2005.
- [50] A. H. Castor Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81:109, 2009.
- [51] R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*, volume 4. Imperial college press London, 1998.
- [52] W Paszkowicz, JB Pelka, M Knapp, T Szyszko, and S Podsiadlo. Lattice parameters and anisotropic thermal expansion of hexagonal boron nitride in the 10–297.5 k temperature range. *Applied Physics A*, 75(3):431–435, 2002.
- [53] CR Dean, AF Young, I Meric, C Lee, L Wang, S Sorgenfrei, K Watanabe, T Taniguchi, P Kim, KL Shepard, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature nanotechnology*, 5(10):722–726, 2010.
- [54] Wonder whizkids - boron family. <http://www.wonderwhizkids.com/index.php/chemistry/metals-and-non-metals/boron-family/>. acessado 11 de março de 2015.
- [55] Yuanyue Liu, Somnath Bhowmick, and Boris I Yakobson. Bn white graphene with “colorful” edges: the energies and morphology. *Nano letters*, 11(8):3113–3116, 2011.

-
- [56] RM Ribeiro and NMR Peres. Stability of boron nitride bilayers: ground-state energies, inter-layer distances, and tight-binding description. *Physical Review B*, 83(23):235312, 2011.
- [57] S. Radisav, S. K.; Zeljko. Atomic structure, electronic properties and reactivity of in-plane heterostructures of graphene and hexagonal boron nitride. *J. Phys. Chem. C*, 118:16104–16112, 2014.
- [58] Regiane Nascimento, Jonathan da Rocha Martins, Ronaldo Junio Campos Batista, and Helio Chacham. Band gaps of bn-doped graphene: Fluctuations, trends and bounds. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015.
- [59] Jonathan da Rocha Martins and Hélio Chacham. Disorder and segregation in b- c- n graphene-type layers and nanotubes: Tuning the band gap. *ACS nano*, 5(1):385–393, 2010.
- [60] Jonathan da Rocha Martins and Helio Chacham. N-rich b-c-n layers: From segregated alloy to solid solution. *Phys. Rev. B*, 86:075421, Aug 2012.
- [61] V. Shinde, P. P.; Kumar. Direct band gap opening in graphene by bn doping: Ab initio calculations. *Phys. Rev. B*, 84:125401, 2011.
- [62] Dipayan Sen, Ranjit Thapa, and Kalyan Kumar Chattopadhyay. Rules of boron–nitrogen doping in defect graphene sheets: A first-principles investigation of band-gap tuning and oxygen reduction reaction catalysis capabilities. *ChemPhysChem*, 15(12):2542–2549, 2014.
- [63] Pooja Rani, Girija S Dubey, and VK Jindal. Dft study of optical properties of pure and doped graphene. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 62:28–35, 2014.
- [64] Li Sun, Yu Fu, Chungui Tian, Ying Yang, Lei Wang, Jie Yin, Jing Ma, Ruihong Wang, and Honggang Fu. Isolated boron and nitrogen sites on porous graphitic carbon synthesized from nitrogen-containing chitosan for supercapacitors. *ChemSusChem*, 7(6):1637–1646, 2014.
- [65] Mário SC Mazzoni, RW Nunes, Sérgio Azevedo, and H Chacham. Electronic structure and energetics of b x c y n z layered structures. *Physical Review B*, 73(7):073108, 2006.
- [66] Peng Lai Gong, Liang Feng Huang, Xiao Hong Zheng, Teng Fei Cao, Ling Ling Song, and Zhi Zeng. The mechanisms of impurity–impurity and impurity–matrix interactions in b/n-doped graphene. *Chemical Physics Letters*, 605:56–61, 2014.
- [67] G. Wolf, J. Baumann, F. Baitalow, and F.P. Hoffmann. Calorimetric process monitoring of thermal decomposition of b-n-h compounds. *Thermochimica Acta*, 343(1):19–25, 2000.
- [68] Ki Kang Kim, Allen Hsu, Xiaoting Jia, Soo Min Kim, Yumeng Shi, Mario Hofmann, Daniel Nezich, Joaquin F Rodriguez-Nieva, Mildred Dresselhaus, Tomas Palacios, et al. Synthesis of monolayer hexagonal boron nitride on cu foil using chemical vapor deposition. *Nano letters*, 12(1):161–166, 2011.
- [69] Karsten Reuter and Matthias Scheffler. Composition, structure and stability of ruo_2 (110) as a function of oxygen pressure. *arXiv preprint cond-mat/0107229*, 2001.
- [70] Nist-janaf thermochemical tables. <http://kinetics.nist.gov/janaf/>. acessado em 15 de outubro de 2014.

-
- [71] Kuang He, Alex W Robertson, Sungwoo Lee, Euijoon Yoon, Gun-Do Lee, and Jamie H Warner. Extended klein edges in graphene. *ACS nano*, 2014.
- [72] Natalia Berseneva, Arkady V Krasheninnikov, and Risto M Nieminen. Mechanisms of postsynthesis doping of boron nitride nanostructures with carbon from first-principles simulations. *Physical review letters*, 107(3):035501, 2011.
- [73] Robert Drost, Andreas Uppstu, Fabian Schulz, Sampsa K. Hämäläinen, Mikko Ervasti, Ari Harju, and Peter Liljeroth. Electronic states at the graphene–hexagonal boron nitride zigzag interface. *Nano Letters*, 14(9):5128–5132, 2014.
- [74] Mengxi Liu, Yuanchang Li, Pengcheng Chen, Jingyu Sun, Donglin Ma, Qiucheng Li, Teng Gao, Yabo Gao, Zhihai Cheng, Xiaohui Qiu, Ying Fang, Yanfeng Zhang, and Zhongfan Liu. Quasi-freestanding monolayer heterostructure of graphene and hexagonal boron nitride on ir(111) with a zigzag boundary. *Nano Letters*, 14(11):6342–6347, 2014.
- [75] Amir Zabet-Khosousi, Liuyan Zhao, Lucia Pálová, Mark S. Hybertsen, David R. Reichman, Abhay N. Pasupathy, and George W. Flynn. Segregation of sublattice domains in nitrogen-doped graphene. *Journal of the American Chemical Society*, 136(4):1391–1397, 2014.
- [76] Giovanni Onida, Lucia Reining, and Angel Rubio. Electronic excitations: density-functional versus many-body green’s-function approaches. *Reviews of Modern Physics*, 74(2):601, 2002.
- [77] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W Kysar, and James Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887):385–388, 2008.
- [78] Jonathan Garel, Chong Zhao, Ronit Popovitz-Biro, Dmitri Golberg, Wenlong Wang, and Ernesto Joselevich. Bcn nanotubes as highly sensitive torsional electromechanical transducers. *Nano letters*, 14(11):6132–6137, 2014.
- [79] V. M. Pereira, A. H. Castro Neto, and N. M. R. Peres. Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene. *Physical Review B*, 80(4):45401, 2009.
- [80] Qing Peng, Amir R Zamiri, Wei Ji, and Suvranu De. Elastic properties of hybrid graphene/boron nitride monolayer. *Acta Mechanica*, 223(12):2591–2596, 2012.
- [81] Hyunseob Lim, Seong In Yoon, Gwangwoo Kim, A-Rang Jang, and Hyeon Suk Shin. Stacking of two-dimensional materials in lateral and vertical directions. *Chemistry of Materials*, 26(17):4891–4903, 2014.
- [82] Giselle Nogueira Fontes. Estudo de propriedades estruturais e térmicas de bicamadas OPA. Dissertação de mestrado, UFMG, 2002.
- [83] J. T. Woodward, A. Ulman, and D. K. Schwartz. Self-assembled monolayer growth of octadecylphosphonic acid on mica. *Langmuir*, 12(15):3626–3629, 1996.
- [84] G. N. Fontes, A. Malachias, R. Magalhaes-Paniago, and B. R. A. Neves. Structural investigations of octadecylphosphonic acid multilayers. *Langmuir*, 19(8):3345–3349, 2003.
- [85] G. N. Fontes and B. R. A. Neves. Effects of substrate polarity and chain length on conformational and thermal properties of phosphonic acid self - assembled bilayers. *Langmuir*, 21, 2005.

-
- [86] Giselle Nogueira Fontes. *Sistemas Orgânicos Auto-Construídos Formados por Licação de Hidrogênio*. Tese de doutorado, UFMG, 2006.
- [87] G. N. Fontes, R. L. Moreira, and B. R. A. Neves. Thermally induced stacking of octadecylphosphonic acid self-assembled bilayers. *Nanotechnology*, 15:682, 2004.
- [88] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, P. E. Russell, and E. B. Troughton Jr. Spread coating of OPA on mica: from multilayers to self-assembled monolayers. *Langmuir*, 17(26):8193–8198, 2001.
- [89] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, T. EB Jr, and P. E. Russell. Self-healing on OPA self-assembled monolayers. *Nanotechnology*, 12:285, 2001.
- [90] Mariana de Castro Prado. Estudo de camadas mistas de ácidos fofônicos. Dissertação de mestrado, UFMG, 2009.
- [91] Loji K Thomas, Angelika Kuhnle, Sebastian Rode, Uwe Beginn, and Michael Reichling. Monolayer structure of arachidic acid on graphite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(44):18919–18924, 2010.
- [92] Ruomiao Wang, Li Li, Indika Arachchige, Shreyashi Ganguly, Stephanie L Brock, and Guangzhao Mao. Nanoparticles change the ordering pattern of n-carboxylic acids into nanorods on hopg. *ACS nano*, 4(11):6687–6696, 2010.
- [93] Wen-fei Dong, Ruomiao Wang, Guangzhao Mao, and Helmuth Möhwald. Self-assembled molecular patterns of fatty acid on graphite in the presence of metal ions. *Soft Matter*, 2(8):686–692, 2006.
- [94] Christopher L Claypool, Francesco Faglioni, William A Goddard, Harry B Gray, Nathan S Lewis, and RA Marcus. Source of image contrast in stm images of functionalized alkanes on graphite: A systematic functional group approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(31):5978–5995, 1997.
- [95] Donna M Cyr, Bhawani Venkataraman, and George W Flynn. Stm investigations of organic molecules physisorbed at the liquid-solid interface. *Chemistry of materials*, 8(8):1600–1615, 1996.
- [96] Teng Yang, Savas Berber, Jun-Fu Liu, Glen P Miller, and David Tománek. Self-assembly of long chain alkanes and their derivatives on graphite. *The Journal of chemical physics*, 128(12):124709, 2008.
- [97] Qing Hua Wang and Mark C Hersam. Nanofabrication of heteromolecular organic nanostructures on epitaxial graphene via room temperature feedback-controlled lithography. *Nano letters*, 11(2):589–593, 2010.
- [98] Xiaochen Dong, Dongliang Fu, Wenjing Fang, Yumeng Shi, Peng Chen, and Lain-Jong Li. Doping single-layer graphene with aromatic molecules. *Small*, 5(12):1422–1426, 2009.
- [99] Justice MP Alaboson, Qing Hua Wang, Jonathan D Emery, Albert L Lipson, Michael J Bedzyk, Jeffrey W Elam, Michael J Pellin, and Mark C Hersam. Seeding atomic layer deposition of high-k dielectrics on epitaxial graphene with organic self-assembled monolayers. *ACS nano*, 5(6):5223–5232, 2011.

-
- [100] Daniel Cunha Elias. *Estudo das Propriedades de Transporte Elétrico de Grafeno e de Grafeno Hidrogenado*. Tese de doutorado, UFMG, 2009.
- [101] Anindya Das, S Pisana, B Chakraborty, S Piscanec, SK Saha, UV Waghmare, KS Novoselov, HR Krishnamurthy, AK Geim, AC Ferrari, et al. Monitoring dopants by raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nature nanotechnology*, 3(4):210–215, 2008.
- [102] Mariana C Prado, Regiane Nascimento, M.J.S Matos, Helio Chacham, and B. R. A. Neves. Nanometer-scale characterization of grain boundaries in mos2 through molecular decoration. em preparação.
- [103] Amin Azizi, Xiaolong Zou, Peter Ercius, Zhuhua Zhang, Ana Laura Elías, Néstor Perea-López, Greg Stone, Mauricio Terrones, Boris I Yakobson, and Nasim Alem. Dislocation motion and grain boundary migration in two-dimensional tungsten disulphide. *Nature communications*, 5, 2014.
- [104] C. Fonseca Guerra, J.W. Handgraaf, E.J. Baerends, and F.M. Bickelhaupt. Voronoi deformation density (VDD) charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD methods for charge analysis. *Journal of computational chemistry*, 25(2):189–210, 2004.
- [105] Camilla K Oliveira, Egleidson FA Gomes, Mariana C Prado, Thonimar V Alencar, Regiane Nascimento, Leandro M Malard, Ronaldo JC Batista, Alan B de Oliveira, Helio Chacham, Ana M de Paula, et al. Crystal-oriented wrinkles with origami-type junctions in few-layer h-bn. 2014.
- [106] Allan F Bower. *Applied mechanics of solids*. CRC press, 2009.
- [107] Marco Bernardi, Maurizia Palummo, and Jeffrey C Grossman. Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials. *Nano letters*, 13(8):3664–3670, 2013.
- [108] Li Shao, Guangde Chen, Honggang Ye, Yelong Wu, Haibo Niu, and Youzhang Zhu. Theoretical study on electronic properties of mos2 antidot lattices. *Journal of Applied Physics*, 116(11):113704, 2014.
- [109] Carsten A Ullrich. *Time-dependent density-functional theory: concepts and applications*. Oxford University Press, 2011.
- [110] John P Perdew, Robert G Parr, Mel Levy, and Jose L Balduz Jr. Density-functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy. *Physical Review Letters*, 49(23):1691, 1982.
- [111] P. Mori-Sánchez A. J. Cohen and W. Yang. A fractional view of the exchange-correlation functional and derivative discontinuity in density functional theory. 2015. SCIENTIFIC HIGHLIGHT OF THE MONTH.
- [112] Giovanni Onida, Lucia Reining, and Angel Rubio. Electronic excitations: density-functional versus many-body green’s-function approaches. *Reviews of Modern Physics*, 74(2):601, 2002.
- [113] Erik de Oliveira Martins. Estudo de propriedades mecânicas do grafeno por primeiros princípios. Dissertação de mestrado, UFMG, 2014.