

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
CURSO DE FÍSICA-BACHARELADO

**ESTRUTURA ELETRÔNICA DE FOLHAS DE C E BN  
COM EMPILHAMENTO DE FIBONACCI**

TRABALHO FINAL DE GRADUAÇÃO

**Giuliano Rodrigues Toniolo**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2011**



**Estrutura Eletrônica de Folhas de C e BN com  
empilhamento de Fibonacci**

**Giuliano Rodrigues Toniolo**

Monografia apresentada na  
disciplina de Trabalho Final de  
Graduação em Física

**Orientador: Paulo Cesar Piquini**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2011**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
CURSO DE FÍSICA-BACHARELADO

Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Monografia

**ESTRUTURA ELETRÔNICA DE FOLHAS DE C E BN  
COM EMPILHAMENTO DE FIBONACCI**

elaborado por  
**Giuliano Rodrigues Toniolo**

como requisito parcial para obtenção do título **Bacharel em Física**

**Comissão Examinadora:**

**Dr. Paulo Cesar Piquini**, Orientador (UFSM)

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cláudia Lange dos Santos**, (UNIFRA)

**Prof. Dr. Rogemar Riffel**, (UFSM)

*Todas as coisas são precedidas pela mente, guiadas pela mente. Tudo o que somos hoje é resultado do que temos pensado. O que pensamos hoje é o que seremos amanhã; nossa vida é uma criação da nossa mente. Se um homem fala ou age com uma mente impura, o sofrimento o acompanha tão de perto como a roda segue a pata do boi que puxa o carro.*

YAMAKAVAGGA, Versos Gêmeos

# Resumo

Trabalho de Graduação em Física  
Curso de Física-Bacharelado  
Universidade Federal de Santa Maria

## **Estrutura Eletrônica de Folhas de C e BN com empilhamento de Fibonacci**

Autor: Giuliano Rodrigues Toniolo

Orientador: Paulo Cesar Piquini

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 09 de Dezembro de 2011.

Nesta monografia estudamos as propriedades eletrônicas de um material de existência teórica constituído de folhas de Nitreto de Boro tipo *honeycomb* (favo de mel), conhecido também pela sigla hBN, intercaladas com folhas de grafeno de modo a respeitar uma sequência de Fibonacci.

Para a compreensão dos fenômenos quânticos e os métodos utilizados na sua resolução estudou-se as teorias englobadas no tratamento desses sistemas. A teoria do Funcional da densidade, as aproximações LDA e GG dos termos de interação entre os elétrons, os teoremas de Kohn-Sham e a aproximação de Born-Oppenheimer foram usadas para os cálculos das estruturas eletrônicas por meio do código computacional o código VASP.

O objetivo deste trabalho, além de estudar as teorias físicas envolvidas, é analisar o comportamento eletrônico dos sistemas hBN-grafeno em empilhamento por sequência de Fibonacci. Para tal foram construídos 12 estruturas diferentes. Os seis primeiros arranjos começam com a primeira folha sendo grafeno e seguem as sequências: 11, 112, 1123, 11235, 112358 e 11235813. Os outros seis arranjos possuem como primeiro plano o hBN e seguem essas seis mesmas sequências.

Para as doze sequências foram calculadas as bandas usando-se uma célula unitária com base mínima. Todas as bandas foram analisadas e comparadas entre si e com as bandas do grafeno e do hBN. Nessa comparação observou-se uma sobreposição das linhas de banda de acordo com o número de folhas existentes no material e uma mudança da posição das linhas para uma concentração maior ou menor de planos de hBN.

**Palavras-chave:** Sequência de Fibonacci, folhas de BN, grafeno, estruturas eletrônicas, teoria do funcional da densidad, planos

# Abstract

Graduate Work in Physics  
Course-Bachelor of Physics  
Universidade Federal de Santa Maria

## Electronic Structure of C and BN sheets with stacking Fibonacci

Author: Giuliano Rodrigues Toniolo

Adviser: Paulo Cesar Piquini

Defense Place and Date: Santa Maria, December 09, 2011.

In this monograph we study the electronic properties of an existing theoretical material consisting of sheets of boron nitride type honeycomb, also known by hBN, interspersed with graphene sheets in order to respect a Fibonacci sequence.

For the understanding of quantum phenomenon and the methods used in its resolution, we studied the theories embodied in the treatment of these systems. The density functional theory, LDA approaches and GGA terms of interaction between the electrons, the Kohn-Sham theorems and the Born-Oppenheimer approximation were used for the calculations of electronic structures by means of computer code and the code VASP.

The main goal of this work, besides studying physical theories involved, is to analyze the electronic behavior of systems graphenes-hBN stacking by the Fibonacci series. To this end, we constructed 12 different structures. The first six arrangements begin with the first being graphene sheet and follow the series: 11, 112, 1123, 11235, 112358 and 11235813. The six other arrangements have as foreground the hBN and follow these same six sequences.

For the twelve series bands were calculated using a unit cell based minimal. All bands were analyzed and compared with each other in the bands of graphene and hBN. In this comparison there was an overlap of the band lines according to the number of leaves present in the material and a change of position of the lines to a greater or smaller concentration of hBN plans.

**Keywords:** Fibonacci sequences, BN sheets, graphene, electronic structures, Density functional Theory, plans

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>9</b>
1.1	Características e Estruturas de Carbono, Nitrogênio e Boro . . . . .	9
1.1.1	Carbono e suas formas Alotrópicas . . . . .	9
1.1.2	Formas alotrópicas do BN . . . . .	12
1.1.3	Sequência de Fibonacci . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Teoria do Funcional da Densidade</b>	<b>16</b>
2.1	Introdução . . . . .	16
2.2	Problema de muitas partículas . . . . .	16
2.3	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	17
2.4	Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	18
2.5	Teoria dos Pseudopotenciais . . . . .	21
2.6	Cálculo da Energia no Espaço Recíproco . . . . .	22
2.7	Cálculo de Bandas no espaço $k$ . . . . .	24
2.8	Código Computacional <i>Vienna Ab-Initio Simulation Package</i> (VASP) . .	26
<b>3</b>	<b>Objetivos</b>	<b>28</b>
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>30</b>
4.1	Conclusão . . . . .	36
	Referências . . . . .	37



# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Características e Estruturas de Carbono, Nitrogênio e Boro

#### 1.1.1 Carbono e suas formas Alotrópicas

O átomo de Carbono é um dos elementos mais surpreendentes da natureza em função de suas propriedades eletrônicas que o possibilita se organizar, por assim dizer, das maneiras mais diversas formando materiais com características físicas distintas. O carbono interage eletronicamente com muitos elementos conhecidos, podendo formar milhares de estruturas diferentes. Certamente, existe uma gama de aplicações a ser explorada para essa misselânia de materiais constituídos essencialmente de carbono .

As propriedades dos alótropos de carbono são o resultado, em parte, da dimensionalidade e geometria dessas estruturas. Essas configurações formam materiais com características únicas tais como resistência mecânica e térmica, condutividade elétrica, maleabilidade,...etc. A figura 1 mostra alguns dos alótropos do C:

Entre as estruturas mais conhecidas temos: o grafite, o diamante e o carbono amorfo. Algumas substâncias muito estudadas, recentemente, são conhecidas a pouco tempo assim com o nanotubos, os fullerenos(*buckyballs*), grafeno e o *nanof foam*.

A mais recente descoberta foi a do *nanof foam* , em 1997 por Andrei V. Rode. Tal material foi sintetizado por emissão de laser a altíssima frequência, fazendo a amostra de carbono amorfo chegar a mais de 10000°C formando, então, um alótropo amorfo composto de tubos que se interceptam caoticamente dando a aparência de uma esponja [14]. Uma característica deste composto é o fato dele ser atraído por ímas o que o torna um candidato potencial para aplicação na medicina. "Se o nanof foam fosse injetada na corrente sanguínea poderia destacar as áreas onde o sangue flui", diz John Giapintzakis, da Universidade de Creta [14]. Há, também, estudos explorando a aplicabilidade de nanotubos na medicina, no trasporte de medicamentos pelo corpo humano coordenados pelo Dr. Hongjie Dai, da Universidade de Stanford [6].

Os nanotubos foram sintetizados por Sumio Iijima em 1991 usando um método de evaporação de arco de descarga. Por meio de microscopia eletrônica esse observou se tratar de tubos coaxiais de folhas de grafite com diferentes helicidades e alguns nanômetros de diâmetro[13].

Além das aplicações em medicina os nanotubos são amplamente usados em ele-

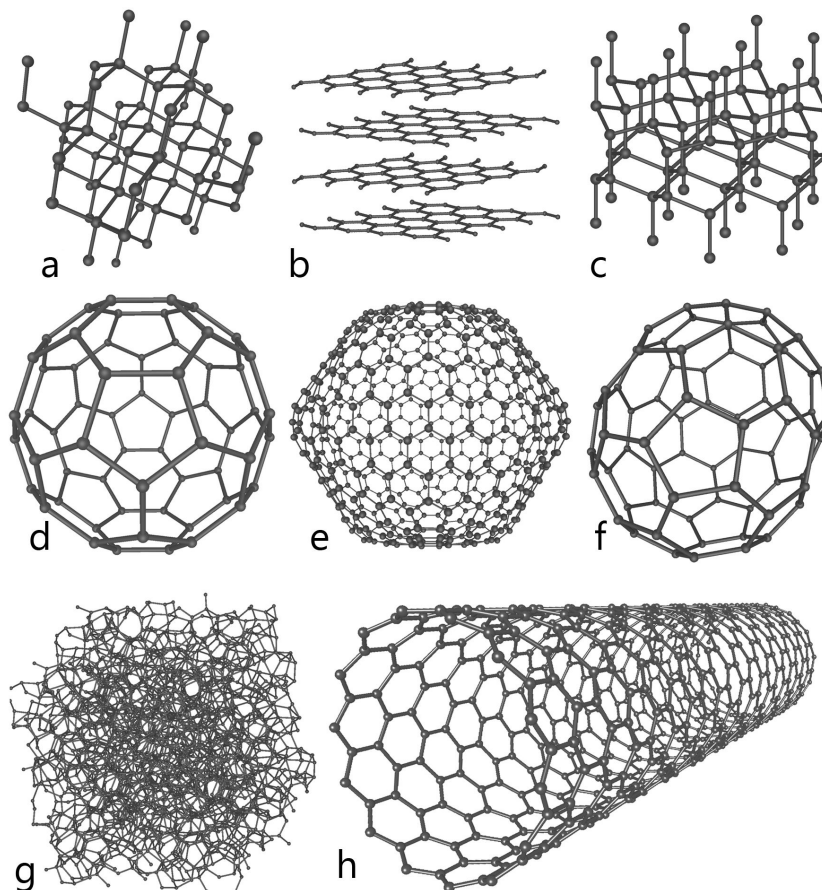


Figura 1.1: a) diamante; b) grafite; c) lonsdaleita; d-f) fullerenos(C60,C540,C70); g) carbono amorfo; h) nanotubos de carbono. Fonte:[26]

trônica e construção de componentes eletrônicos.

Dentre esses ressaltarei o grafeno.

**Grafeno** O grafeno é uma rede plana monoatômica de carbono. Era denominado folha de grafite pelo fato de ser a menor parte desse material, a base para sua construção. Tais folhas são paralelas entre si a uma distância média de  $3,35\text{\AA}$  e interagem por forças de Van der Waals. Por se tratar de uma rede do tipo favo de mel unida por ligações covalentes, o grafeno apresenta alta estabilidade e propriedades singulares, em função da sua dimensionalidade, como o efeito Hall quântico, o aparecimento de férmions de Dirac, como menor massa e efeitos relativísticos [28].

Essas estruturas bidimensionais (2D) são a base para construir-se materiais de outras dimensionalidades como mostra na figura 1.2.

Sintetizado pela primeira vez no ano de 2004 por Andre Geim e Konstantin Novoselov (Prêmio Nobel de Física de 2010) o grafeno é considerado um material instável pois sua existência livremente na natureza não foi observada. Com o desenvolvimento das técnicas de produção, os cristais 2D eram de alta qualidade e compostos de poucas camadas (7 a 8). Cristais com algumas camadas são considerados ainda bidimensionais. Com acréscimo de mais planos (10 a 20 camadas) foi demonstrado que a estrutura eletrônica se aproxima a do grafite. O que é fácil de se analisar, pois o espectro eletrônico de uma bicamada de grafeno é distinta da do espectro do

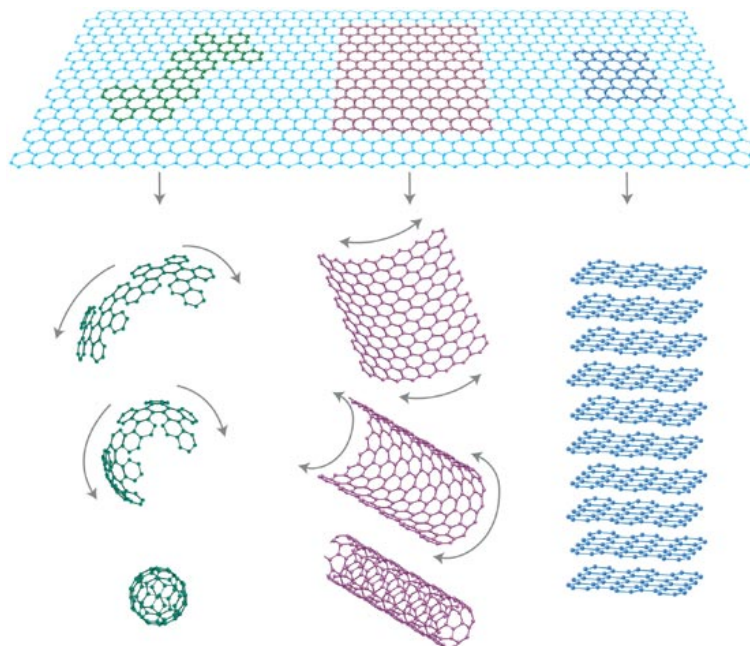


Figura 1.2: Buckyballs de 0D, nanotuos de 1D e grafite de 3D. Fonte:[9]

grafite[9][1].

As primeiras tentativas de produção do grafeno foram feitas por esfoliação do grafite, o que resultava em cristais de muitos planos. Exemplos com poucas camadas de grafeno têm sido crescido epitaxialmente por deposição química a vapor de hidrocarbonetos em substratos de metal e pela decomposição térmica do SiC. Com o desenvolvimento de novas técnicas experimentais foi possível obter folhas de até 1m compostas por 2 a 10 camadas por clivagem micromecânica de grafite[9].

A análise detalhada do número de folhas do cristal foi possível pois esse se tornava visível em um microscópio óptico, se colocada em cima de uma bolacha de Si espessa[9].

No grafeno já foram observados novos fenômenos, alguns de natureza curiosa, o que tem levado ao desenvolvimento de novas teorias físicas e teste de outras. Um dos efeitos mais notáveis é aquele no qual portadores de carga apresentam elétrons e buracos em concentrações tão altas quanto  $10^{13}$ elétrons/cm<sup>2</sup> (electron-holes) e suas mobilidades pode exceder  $15000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  mesmo sob condições do ambiente. Um outro indício de extrema qualidade do sistema eletrônico é o efeito Hall quântico (QHE) que pode ser observado no grafeno mesmo em temperatura ambiente, estendendo a faixa de temperatura anterior para o QHE por um fator de 10[9].

O grafeno possui características físicas singulares em relação aos portadores de carga, os quais se comportam como se fossem partículas relativísticas, e por isso esses não podem ser descrito pela equação de Schrödinger, mas sim pela eq. de Dirac. Com o movimento dos elétrons no plano, a interação com os potenciais periódicos da rede dá origem a partículas semelhantes ao elétron mas com massa diferente (quasiparticles)[9].

### 1.1.2 Formas alotrópicas do BN

As estruturas de nitreto de Boro possuem grandes semelhanças com os alótropos de Carbono, no que diz respeito a geometria molecular, e outras características como resistência, maleabilidade,.. etc. Mas as suas propriedades eletrônicas são completamente distintas.

**Nitreto de Boro (hBN)** Assim como o grafite o nitreto de boro também é constituído de uma folha hexagonal e planos paralelos, distantes entre si de 3,33Å interagindo por forças de Wan der Walls.

Os átomos de boro e nitrogênio são ligados fortemente por ligações covalentes alternando-se no vértices de uma folha hexagonal, como podemos visualizar na figura 1.3.

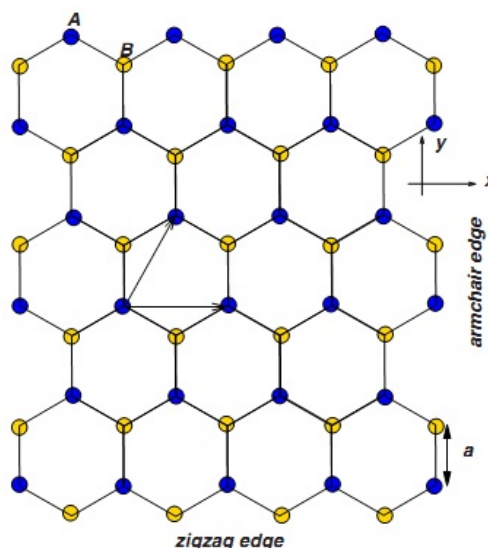


Figura 1.3: Plano de hBN. Fonte:[9]

O hBN tem uma estrutura geometricamente similar a do grafeno, e propriedades similares como, a alta condutividade térmica, estabilidade, alta resistência elétrica, grande *bandgap*, ponto de fusão elevado, excelente resistência a oxidação, o que o torna este material quimicamente inerte, interessante em uma ampla gama de aplicações [20][2][3]

As técnicas de obtenção de hBN bidimensional podem ser clivagem micromecânica, a mesma usada para síntese do grafeno, usado como uma camada dielétrica, ultra-som e irradiação de um feixe de elétrons a alta energia sobre partículas BN. Tais métodos não são muito eficientes para a construção de superfícies com uma área razoável para a análise de suas propriedades dielétricas e eletrônicas, e em junções com grafeno. Isso só foi possível usando um catalisador térmico através do método de deposição de vapor químico (CVD)(*Chemical Vapor Deposition*)[2][3].

Um dos problemas apresentados com a síntese de monocamada de grafeno foi a análise de suas propriedades elétricas por meio de microscopia locais. Para melhor observação do efeito Hall quântico fracionário era necessário suspender o grafeno, e

não usar substrato, uma vez que os substratos usados alteravam as configurações eletrônicas da folha de grafite. O hBN se mostrou um perfeito material a ser usado como substrato nas medidas por apresentar grande *bandgap*, não interagindo fortemente com o filme de grafeno[2][3].

### 1.1.3 Sequência de Fibonacci

Leonardo Fibonacci, nascido no ano de 1170 em Pisa, Itália, foi um dos matemáticos mais famosos da idade média. Famoso por ter criado a sequência numérica hoje conhecida por seu segundo nome, a sequência de Fibonacci. Nesta sequência cada número é o resultado da soma de dois números anteriores de modo que tenhamos[22]:

1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89,...

Quando fazemos o quociente entre cada um dos números  $\frac{n+1}{n}$  construímos o conhecido número áureo, chamado também razão áurea ou número de ouro, esse o converge para 1,618039... quando toma-se termos cada vez maiores da sequência:

$$\frac{3}{2} = 1,5; \quad \frac{5}{3} = 1,666\dots; \quad \frac{8}{5} = 1,6; \quad \frac{13}{8}; \quad \frac{34}{21} = 1.619047619$$

Tal número revelou-se eficiente em descrever e prever o comportamento de muitos fenômenos existentes na natureza, sendo usado, por exemplo, para explicar o crescimento de diversos seres vivos. As proporções do corpo humano, assim como a da mão ou a razão da distância do corpo do umbigo até o pé pela distância do umbigo até a cabeça (número de Da Vinci), entre outras, seguem a razão áurea. Em outros animais temos outras características notáveis que podem ser relacionadas ao número de ouro. Temos o exemplo do caramujo Nautilus (figura 1.4)



Figura 1.4: O crescimento da concha desse caramujo Nautilus segue a sequência de Fibonacci[22].

Na natureza as plantas possuem um padrão de crescimento e/ou outras características que podem ser descritas pelo número áureo. O crescimento das árvores e de outras plantas se dá de modo a respeitar a sequência de Fibonacci. Um exemplo fascinante desse comportamento é observado no crescimento do número de pétalas das flores ou em algumas espécies de Cactus como a mostrada na figura 1.5.



Figura 1.5: Cactus com proporção de crescimento comparada a série de Fibonacci[8].

Na matemática a sequência aparece em diversos elementos como no triângulo de Pascal na soma dos termos da diagonal e em formas geométricas como um decágono regular e um pentagrama regular. O pentagrama regular é quando traça-se uma linha em cada face de um pentágono regular. A razão entre as medidas dos dois lados do pentágono é igual ao quadrado do número de ouro.

# Capítulo 2

## Teoria do Funcional da Densidade

### 2.1 Introdução

Em um sistema físico constituído de muitas partículas, onde essas interagem entre si, os cálculos assumem alta complexidade não sendo mais possível tratar o problema analiticamente. Considerando as interações entre os léptons e mésons é necessário o uso de modelos quânticos para a resolução de tais sistemas.

Para tratar-se um sistema quântico de muitos corpos devemos considerar aproximações que reproduzam os fenômenos observados. Em contrapartida é necessário optar-se por um método que não exija mais do que a capacidade computacional disponível. Dentre estes métodos utilizaremos a DFT ( density functional Theory) o qual é fundamentada sobre os teoremas de Hohenberg e Kohn (1964) e sobre a aproximação de Born-Oppenheimer.

### 2.2 Problema de muitas partículas

Um sistemas de N partículas interagentes submetidas a um potencial externo independente no tempo, aqueles gerados pelos núcleo, pode ser descrito por uma função de onda, a qual contém todas as informações do sistema. Tal função é uma solução para a equação de Schrödinger independente do tempo[25]:

$$H \left( \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M \right) \Psi \left( \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M \right) = E \Psi \left( \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M \right) \quad (2.1)$$

onde  $\Psi \left( \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M \right)$  é a função de onda e  $H \left( \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M \right)$  é o hamiltoniano do sistema.

Os valores da energia são os autovalores do operador hamiltoniano, estes por meio da resolução da equação de Schrödinger. O sistema é caracterizado por seu hamiltoniano Nesse é preciso representarmos todas as características de tal sistema. Levando em contada essas considerações temos:



$$\hat{H}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^M \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \quad (2.2)$$

$$- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (2.3)$$

$$+ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1(i \neq j)}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \quad (2.4)$$

$$+ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1(i \neq j)}^M \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{R}_i|}$$

onde  $M_i$ ,  $Z_i$  e  $\vec{R}_i$  é a massa, o número atômico e a posição do  $i$ -ésimo núcleo,  $m$  e  $e$  a massa e a carga do elétron, respectivamente, e  $\vec{r}_i$  é a posição do  $i$ -ésimo elétron. O primeiro termo é o operador energia cinética dos núcleos o segundo dos elétrons, o terceiro termo é a energia potencial de interação coulombiana elétron-núcleo, o quarto elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente.

Operando com tal hamiltoniano sobre a função de onda do nosso sistema podemos obter seus autovalores correspondentes com alta precisão mas, porém, em função do número de elementos que o constitui, e do fato da interação entre esses formarem um sistema acoplado, o número de operações necessárias para se obter os autovalores se torna inviável o cálculo do mesmo.

## 2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Na aproximação de Born-Oppenheimer consideramos os núcleos, por apresentarem uma massa muito superior a do elétron, fixos no centro de massa do sistema, uma vez que estes possuem uma velocidade relativa inferior a dos elétrons. Tal escolha é muito conveniente, pois os elétrons se reconfiguram muito rapidamente para cada modificação das posições dos núcleos. Dessa forma é possível reduzirmos o número de termos do hamiltoniano do sistema anulando o termo de energia cinética dos núcleos. Já a parte do hamiltoniano correspondente as interações com os núcleos são de pouca contribuição para a análise de fenômenos fortemente relacionados às configurações dos elétrons, principalmente os elétrons de valência. Logo o hamiltoniano a ser considerado é[25]:

$$\hat{\mathcal{H}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{V}} + \hat{\mathcal{W}}, \quad (2.5)$$

onde  $\hat{\mathcal{T}}$  é a energia cinética dos elétrons,  $\hat{\mathcal{V}}$  é a energia potencial coulombiana, que é uma função da configuração dos núcleos, e  $\hat{\mathcal{W}}$  é a energia de interação entre os elétrons. Escrevendo de outra forma temos:

$$\hat{\mathcal{H}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_i^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} w(\vec{r}_i \vec{r}_j), \quad (2.6)$$

onde estamos usando unidades atômicas.

Neste hamiltoniano, a interação entre os elétrons  $w(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  se dá somente por meio dos campos produzidos por suas cargas.

## 2.4 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A energia total de um sistema pode ser escrita em termos de sua densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ . Mas devemos assegurar a causalidade e unicidade entre um dado potencial  $V$  e uma dada densidade  $n(\vec{r})$ . Ou seja, para uma densidade de cargas tem-se um potencial correspondente.

Dessa forma, a energia do estado fundamental é unicamente determinada pela densidade do seu estado fundamental:

$$n = n(\vec{r}) = N \int \int \dots \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N, \quad (2.7)$$

ou seja, a energia é um funcional único de  $n(\vec{r})$ .

A energia, como funcional, será escrita como

$$\begin{aligned} E[n] &= \langle \Psi[n] | \hat{\mathcal{H}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) | \Psi[n] \rangle \\ &= \langle \Psi[n] | \hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{V}} + \hat{\mathcal{W}} | \Psi[n] \rangle. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Existe um conjunto de autofunções  $\Psi[n]$  correspondentes ao estado fundamental associadas a  $\hat{\mathcal{H}}$  e diretamente associadas a  $V$ . Como foi dito anteriormente para cada  $n(\vec{r})$  há um potencial  $V$  correspondente. Consideramos agora um novo potencial  $V'$  que difere de  $V$  por uma constante  $C$ . Dessa forma tem-se um hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{V}} + \hat{\mathcal{W}}$ . Consideramos também que as densidades são iguais para esses dois potenciais diferentes  $n[V] = n'[V']$ . [11]. Logo temos a seguinte desigualdade[18]:

$$E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H + V' - V | \Psi \rangle \quad (2.9)$$

pois o Hamiltoniano  $H'$  possui um potencial  $V + (V' - V)$  logo a função de onda tem-se uma função de onda  $\Psi'$  então,

$$[V' - V] \Psi = (E' - E) \Psi \quad (2.10)$$

uma vez que havíamos exigido que  $n[V] = n'[V']$ . Isso nos remete a uma contradição pois a condição imposta inicialmente era  $V' - V \neq c$ . Escrevendo de outra maneira

$$E' < E + \int (V(\vec{r}) - V'(\vec{r})) n(\vec{r}) d(\vec{r}) \quad (2.11)$$

Logo não é possível ter-se uma densidade de cargas  $n[V] = n'[V']$  para potenciais diferentes, ou seja  $\Psi' \neq \Psi$ . Dessa maneira só existe uma energia do estado fundamental para cada diferente potencial.

Verificado a relação biunívoca entre uma dada configuração de  $n[V]$  e  $E[n]$  podemos calcular a energia total aplicando os operadores sobre  $\Psi$ . A partir da equação 2.8 tem-se:

$$E[n] = \langle \Psi[n] | \hat{\mathcal{T}} | \Psi[n] \rangle + \langle \Psi[n] | \hat{\mathcal{V}} | \Psi[n] \rangle + \langle \Psi[n] | \hat{\mathcal{W}} | \Psi[n] \rangle \quad (2.12)$$

Os operadores  $\hat{\mathcal{T}}$ ,  $\hat{\mathcal{V}}$  e  $\hat{\mathcal{W}}$  são os operadores energia cinética dos elétrons, potencial externo e energia de interação entre os elétrons.

$$\hat{\mathcal{T}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (2.13)$$

$$\hat{\mathcal{V}} = \sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i), \quad (2.14)$$

$$\hat{\mathcal{W}} = \hat{\mathcal{W}}_{ee} + \hat{\mathcal{W}}_{xc} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^N w_{xc}(\vec{r}_i). \quad (2.15)$$

Na equação 2.15,  $\hat{\mathcal{W}}$  é separado em um termo  $\hat{\mathcal{W}}_{xc}$ , o *exchange-correlation* (energia de troca e correlação) e a energia clássica de interação coulombiana entre os elétrons  $\hat{\mathcal{W}}_{ee}$ , chamado, também, potencial de Hartree[18].

A partir da equação 2.12 podemos ver a energia total como a soma de três funcionais;

O funcional da energia cinética do sistema de  $i$  elétrons não interagentes para uma densidade eletrônica  $n$  é:

$$T_i[n] = \langle \Psi[n] | \hat{\mathcal{T}} | \Psi[n] \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \dots \int \Psi^*[n] \nabla_i^2 \Psi[n] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N. \quad (2.16)$$

O funcional da energia potencial externa é escrito em função do potencial externo

$$V[n] = \langle \Psi[n] | \hat{\mathcal{V}} | \Psi[n] \rangle = \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.17)$$

e o funcional da energia de repulsão coulombiana, assim como a energia de troca e correlação entre os elétrons são dados por

$$W[n] = \langle \Psi[n] | \hat{\mathcal{W}} | \Psi[n] \rangle = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 + W_{xc}. \quad (2.18)$$

Logo, o funcional da energia é escrita na forma [18]:

$$E[n] = T_i[n] + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 + W_{xc}. \quad (2.19)$$

O primeiro, o terceiro, e o quarto termo são os mesmos para todo e qualquer sistema de muitos elétrons. Então escrevemos  $E[n]$  como a soma de duas quantidades [18]:

$$E[n] = F_{HK}[n] + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (2.20)$$

onde o funcional de Hohenberg Kohn  $F_{HK}[n]$  é definido como

$$F_{HK}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{W}} | \Psi[n] \rangle. \quad (2.21)$$

O segundo Teorema de Hohenberg Kohn diz que para a dada densidade  $n(\vec{r})$ , a energia  $F_{HK}[n]$  é mínima:

$$F_{HK}[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi[n] | \hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{W}} | \Psi[n] \rangle. \quad (2.22)$$

Para tal valor de  $F_{HK}[n]$ , a energia

$$E = \min_n \left( F_{HK}[n] + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3\vec{r} \right) \quad (2.23)$$

é a energia do estado fundamental da função de onda  $\Psi[n]$ [18].

Ao minimizar a energia em relação a  $n$ , deve exigir a condição  $\delta E[n] = 0$ . Mantendo-se o vínculo de conservação do número de elétrons.

Para um caso especial em que não há interações elétron-elétron a função de onda é escrita apenas como um determinante de Slater [4]:

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\psi_1(\vec{r}_1) \dots \psi_i(\vec{r}_i)\rangle \quad (2.24)$$

Já a energia de cada orbital  $\phi_i(\vec{r}_i)$  é obtida pelo hamiltoniano constituído do operador de energia cinética e o operador com os termos de energia de troca, correlação e potencial externo[4]. Para um elétron esse último é

$$v_s(\vec{r}) = w_{xc}[n](\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3\vec{r}' \quad (2.25)$$

Onde

$$w_{xc}[n](\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})}. \quad (2.26)$$

Usando multiplicadores de Lagrange, para o vínculo de que o número de partículas seja constante, construímos, para um sistema não interagente, o funcional auxiliar[4]:

$$H[n] = E[n] - \mu N, \quad (2.27)$$

onde  $N = \int n(\vec{r}) d^3\vec{r}$ . Minimizando essa quantidade (2.27) tem-se[4]:

$$\frac{\delta H}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta n(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) - \mu N. \quad (2.28)$$

Já em um sistema onde há interação coulombiana e de troca e correlação, a minimização resulta no potencial de Kohn-Sham  $v_s(\vec{r})$  [4]:

$$v_s(\vec{r}) = \frac{\delta W_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta W_{ee}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.29)$$

Então o Hamiltoniano aplicado na função de onda é

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.30)$$

E a densidade eletrônica[4]:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.31)$$

Para uma dada densidade de carga  $n^{(1)}$  teremos um potencial  $v_s^{(1)}(\vec{r})$  e, conseqüentemente, uma energia  $E^{(1)}$ . No entanto não temos conhecimento de que essa seja a mínima energia, ou seja, a energia do estado fundamental. A partir do potencial  $v_s^{(1)}(\vec{r})$  calculamos uma função de onda  $\phi_i^{(1)}(\vec{r})$ . Para essa função de onda é calculado (equação (equação 2.31) uma nova densidade  $n^{(2)}$ .

Tal processo se repetira até que a condição

$$n^{(k)}(\vec{r}) - n^{(k-1)}(\vec{r}) \ll \varepsilon \quad (2.32)$$

seja satisfeita, ou seja, até que a diferença entre a densidades  $n^{(k)}(\vec{r})$  e  $n^{(k-1)}(\vec{r})$  seja muito menor que uma tolerância pré-definida. Esse método é chamado método auto-consistente.

A teoria DFT é, a princípio, exata. Porém, não se conhece a forma do funcional universal para  $W_{xc}$  necessitando-se, então, de um método numérico de aproximação eficiente. As aproximações usadas são a LDA e a GGA as quais vemos no próximo tópico.

### **Aproximação Local Density Approximation(LDA) e Generalized Gradient Approximation(GGA)**

Na aproximação da densidade local calculamos o funcional de troca e correlação  $W_{xc}$  é calculado pela expressão[18]:

$$W_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) w_{xc}[n(\vec{r})] d(\vec{r}) \quad (2.33)$$

Onde  $w_{xc}[n(\vec{r})]$  representa a energia de troca e correlação por partícula em um gás de elétrons homogêneo, no qual  $\delta n(\vec{r}) = 0$ .

Mas se a densidade eletrônica não é uniforme devemos considerar também a máxima direção e sentido de sua variação assim como mostra a expressão abaixo[18][12]:

$$W_{xc}[n(\vec{r})] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d(\vec{r}) \quad (2.34)$$

## **2.5 Teoria dos Pseudopotencias**

Para formação de ligações moleculares dos diversos tipos de interação entre os átomos, os elétrons de valência são mais relevantes do que os elétrons das camadas fechadas. Logo é possível, para facilitar os cálculos, atribuir, para o conjunto constituído pelo núcleo e os elétrons do caroço, aqueles que pertencem a camada eletrônica

fechada, um único potencial genérico chamado de pseudopotencial. Dessa forma os elétrons de valência estão submetidos a um campo médio, o do caroço.

os primeiros pseudopotenciais foram criados por Philips e Kleiman [16] a partir do método *orthogonalized plane waves* (OPW) para gerar pseudopotenciais pelo processo ab-initio. Neste Philips e Kleiman usaram a combinação de pseudo-funções de onda de valência com funções de onda de caroço sob a condição de ortogonalização entre os estados do caroço e de cada função da base[15], ou seja:

$$|\psi_b\rangle = |\phi_b\rangle + \sum_c a_c |\psi_c\rangle \quad (2.35)$$

$$\langle \psi_c | \psi_b \rangle = 0 \quad (2.36)$$

onde  $\psi_b$  é a função de base,  $\psi_c$  é a função do caroço e  $\phi_b$  os orbitais.

Mais tarde o método dos pseudopotenciais foi aperfeiçoado levando a criação pseudopotenciais de norma conservada. Estes possuem as seguintes propriedades [15]:

- Os autovalores dos pseudo-orbitais deve ser iguais aos dos orbitais reais;
- Definido um raio de corte  $r_c$  os pseudo-orbitais devem ser iguais aos orbitais reais quando essas duas funções estão em  $r > r_c$ . E suas derivadas devem ser iguais em  $r = r_c$ :

$$\psi_{ps}(\vec{r}) = \psi_{real}(\vec{r}) \quad (2.37)$$

- Toda a carga contida na região  $r < r_c$  deve ser igual para  $\phi_{ps}(\vec{r})$  e  $\phi_{real}(\vec{r})$ ;
- E, como consequência da anterior, a derivada em relação à energia da derivada logarítmica da função real e da pseudo-função de onda concordam para  $r > r_c$ ;

Alguns métodos de obtenção de pseudopotenciais de norma conservada são: método de Vanderbilt (Van)[7], método de Bachelet, Hamman e Schlüter (BHS)[10], método de Troullier e Martins (TAM)[21], entre outros.

## 2.6 Cálculo da Energia no Espaço Recíproco

Para o cálculo da energia total do sistema seria necessário considerar todos os pontos do espaço para que o cálculo seja exato. Porém, isso necessita de um grande poder computacional. Uma maneira de resolver esse problema, e ao mesmo tempo manter uma precisão adequada nos cálculos, é discretizar o espaço de maneira suficientemente eficiente a fim de que não se perca informações relevantes sobre o sistema em questão.

Quando escrevemos os vetores da rede no espaço recíproco, o sistema conserva todas as suas propriedades e a célula unitária não varia muito suas dimensões, mas a super-célula tem suas dimensões reduzidas. Esse fato possibilita a representação de toda a rede no espaço recíproco por meio de um número muito menor de pontos do que no espaço real sem perda de informação.

A célula unitária, ou célula primitiva, é a menor parte do espaço no qual está contida todas as informações físicas necessárias para reproduzir o material por completo. A repetição desta no espaço por um conjunto de translações, reflexões e/ou rotações

gera toda a rede cristalina e, por essa razão, de ser imposta condições de invariância sobre o Hamiltoniano do sistema e as funções de onda que o descrevem frente a essas operações de simetria espacial. Tais condições são impostas por meio do Teorema de Bloch [23];

Para uma translação discreta pela rede com cujo deslocamento é  $|\vec{a}|$  (módulo do vetor da rede), o hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$  deve ser invariante. Ou seja este deve comutar com um certo operador  $\hat{\mathcal{T}}_a$  que gera as translações no espaço[24]:

$$\begin{aligned} \left[ \hat{\mathcal{T}}_a, \hat{\mathcal{H}} \right] &= 0 \\ \left[ \hat{\mathcal{T}}_a, \hat{\mathcal{V}} + \hat{\mathcal{W}} \right] &= 0, \end{aligned} \quad (2.38)$$

isto é o potencial  $V$  deve possuir a mesma periodicidade da rede cristalina, ou seja:

$$V(\vec{r} + \vec{a}) = V(\vec{r}). \quad (2.39)$$

Essa condição é imposta sobre as funções de onda  $\psi_{n,\vec{k}}$ :

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.40)$$

Portanto  $\psi_{n,\vec{k}}$  pode ser escrita como o somatório de ondas planas com seus respectivos coeficientes:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (2.41)$$

onde  $\vec{G}$  é o vetor de translação da rede recíproca e as constantes são

$$C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} e^{-i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (2.42)$$

onde  $\Omega$  é o volume da rede  $\Omega = L^3$ .

Em função da condição imposta na equação 2.41 temos

$$e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{a}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}} \quad (2.43)$$

devido a periodicidade da rede recíproca formada pelos vetores  $\vec{G}$ . De outra maneira

$$e^{i(G_j a_i)} = 1 \iff G_j a_i = 2\pi\delta_{ij}. \quad (2.44)$$

Para translações  $G_j$  o Hamiltoniano permanece simétrico assim como a equação de Schrodinger

$$\begin{aligned} \left\{ \hat{\mathcal{T}}_a + \hat{\mathcal{H}}_o \right\} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) &= \epsilon_{\vec{k}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \left\{ \hat{\mathcal{H}}_o \right\} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) &= \epsilon_{\vec{k}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.45)$$

onde o  $\hat{\mathcal{H}}_o$  é o Hamiltoniano não transladado. Logo, os autoestados de  $\hat{\mathcal{H}}$  são autoestados de  $\hat{\mathcal{T}}_a$  e os autovalores são os mesmo para todos os pontos transladados  $|G_o|$  de um centro em comum( assim como mostra a Figura 2.1)

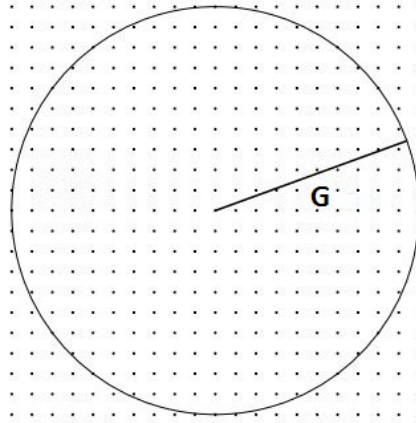


Figura 2.1: Pontos de mesma energia formam um círculo no espaço bidimensional [23]

Como mostrado na equação 2.38,  $\hat{\mathcal{T}}_a$  comuta com  $\hat{\mathcal{H}}$  e, portanto, as funções de onda  $\psi_{n,\vec{r}}$  podem ser escritas em termos das funções de Bloch,

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.46)$$

onde a função de Bloch  $u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a})$  possui a periodicidade da rede.

As funções  $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  são as autofunções do hamiltoniano do sistema quântico em questão, soluções da equação:

$$\left\{ \hat{\mathcal{H}} \right\} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.47)$$

## 2.7 Cálculo de Bandas no espaço k

Em uma rede regular a célula primitiva é construída de modo a comportar a menor base possível e, ao mesmo tempo, reproduzir toda a rede por meio de um grupo de operações de simetria  $\mathcal{R}$ .

O conjunto de vetores de translação,  $a_i$ , formam a célula primitiva da rede. No espaço real, todos os pontos da rede são gerados pela combinação linear:

$$\begin{aligned} \vec{a} &= \sum_i^3 n_i a_i, \\ \vec{a} &= n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \end{aligned} \quad (2.48)$$

onde os coeficientes  $n_i$  são inteiros.



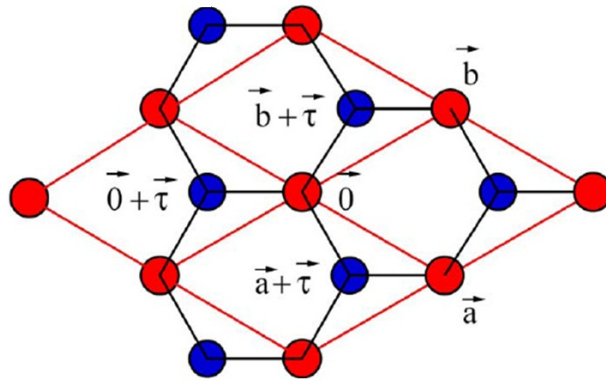


Figura 2.2: Vetores  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$  transladados  $\tau$  geram todos os pontos da rede. [27]

Para a construção de uma rede do tipo *Honeycomb* (Favo de mel) é necessário apenas dos átomos na base, os quais são transladados pelos vetores de rede  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$  por um vetor de translação  $\tau = -(\vec{a} + \vec{b})$  (figura 2.2).

Na rede recíproca, o vetor  $\vec{A} = m_1\vec{A}_1 + m_2\vec{A}_2 + m_3\vec{A}_3$  (o qual foi chamado, anteriormente, de  $\vec{G}$ ) tem suas componentes como a normalização dos vetores da área em função pelo volume  $\Omega$  da célula unitária, ou seja:

$$\begin{aligned} \vec{A}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}; \\ \vec{A}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}; \\ \vec{A}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}; \end{aligned} \tag{2.49}$$

logo a rede hexagonal terá os seus vetores de rede como mostra a figura 2.3.

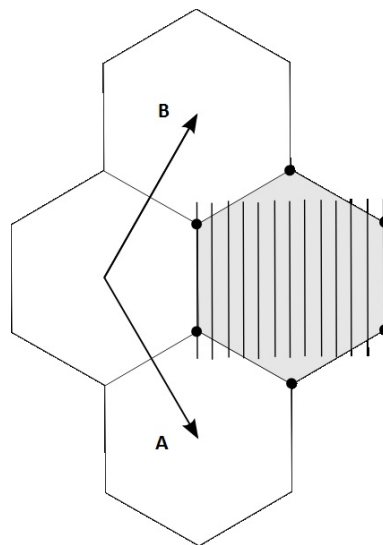


Figura 2.3: Os pontos da rede recíproca são gerados pelos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$ . [17]

Na rede hexagonal, as operações de simetria classificam-a no grupo  $\mathcal{R} = P6mm$ . Em função disto, a análise de bandas na zona de brillouin é feita ao longo dos três

pontos especiais  $K$ ,  $\Gamma$  e  $M$ , os quais são intercalados por  $\Lambda$ ,  $\Sigma$ , pois todo o restante da estrutura é gerada por uma reflexão da área triangular azul e rotações de  $60^\circ$  assim como mostra a figura 2.4.

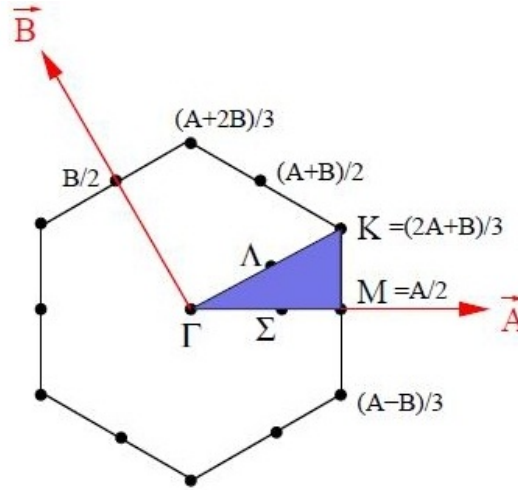


Figura 2.4: Pontos especiais na zona de Brillouin sobre o qual é feito o cálculo de bandas. [27]

Temos, então, que a menor célula gerada pelos vetores  $\vec{A}$  e  $\vec{B}$  possui dois átomos cujas coordenadas  $\vec{R}_1$  e  $\vec{R}_2$ , em termos dos vetores de rede, são:

$$\begin{aligned}\vec{R}_1 &= 0\hat{i} + \frac{(\vec{A} + 2\vec{B})}{3}\hat{j} \\ \vec{R}_2 &= \frac{\vec{A}}{2}\hat{i} + \frac{(2\vec{A} + \vec{B})}{6}\hat{j}\end{aligned}\quad (2.50)$$

No espaço recíproco além da discretização do espaço pelos pontos  $K$ ,  $\Lambda$ ,  $\Gamma$ ,  $\Sigma$  e  $M$  tem-se uma subdivisão entre esses pontos para o cálculo de bandas. A precisão do cálculo depende da complexidade das configurações do sistema em questão e desse número de subdivisões na zona de Brillouin.

## 2.8 Código Computacional *Vienna Ab-Initio Simulation Package* (VASP)

Para a realização dos cálculos auto-consistentes dessas estruturas eletrônicas de alta complexidade usaremos o código computacional SIESTA. Esse software foi construído de modo a processar o cálculo dos sistemas eletrônicos e é fundamentado sobre toda a base teórica apresentada até aqui, a DFT, a Teoria dos Pseudo-Potenciais e as Aproximações LDA e GGA. A boa utilização deste código, ou seja, seu uso correto

e a interpretação de seus resultados, requer um estudo mais aprofundado da teoria descrita anteriormente neste texto.

# Capítulo 3

## Objetivos

Uma vez que consegue-se construir um modelo matemático eficiente em descrever um sistema físico, podemos prever e calcular as características físicas de materiais os quais, muitas vezes, não podem ser manipulados isoladamente experimentalmente e/ou ainda não foram sintetizados.

Qual é a vantagem de se conhecer as propriedades físicas desses materiais? O conhecimento teórico é um dos principais elementos necessários para o avanço da tecnologia de materiais. Por meio desse conhecimento sabemos se é viável a produção desse, suas possíveis aplicações, o seu custo, em termos de esforços para sua produção, e gastos financeiros.

Em 2010 Andre Geim e Konstantin Novoselov ganharam o Premio Nobel de Física ao sintetizarem o grafeno. Essa área de pesquisa começou a ter mais repercussão e interesse da comunidade científica quando, em 1991, Sumio Iijima produziu os primeiros nanotubos.

Neste trabalho fizemos o estudo de uma estrutura hipotética constituída de folhas de Nitreto de Boro do tipo *honeycomb* (favo de mel), também chamado de hBN, e grafeno. Tais materiais foram dispostos alternadamente com direção de crescimento em [0001] de forma a respeitarem uma sequência de Fibonacci. Na literatura já temos conhecimento das propriedades físicas de arranjos parecidos mas com apenas a sobreposição de duas folhas dispostas em diferentes configurações (figura 3.1) usando-se o hBN como substrato em testes experimentais das características eletrônicas do grafeno (citado na seção 1).

Busca-se, nesse trabalho, ampliar nosso conhecimento sobre as características eletrônica de tais materiais e como essas se modificam com a mudança da constituição do material ao longo do eixo  $z$ .

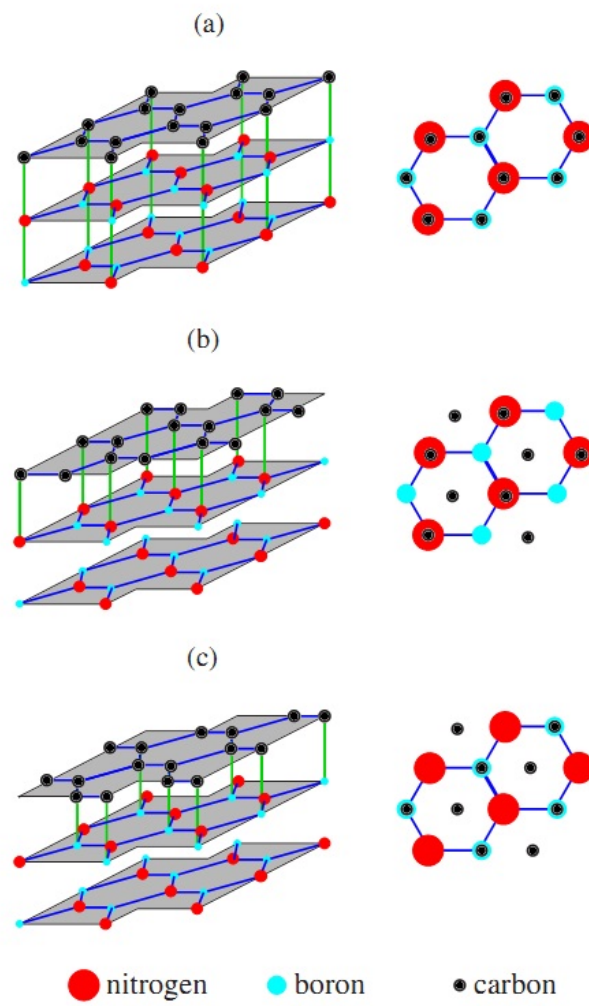


Figura 3.1: Planos de hBN e Grafeno, em diferentes configurações. Fonte:[12]

# Capítulo 4

## Resultados

Os cálculos de primeiros princípios foram realizados utilizando o código Siesta 3.1. Este código resolve as equações de Kohn-Sham usando um conjunto de base gaussiana numérica para representar os elétrons de valência. A interação dos elétrons de valência com os caroços é reproduzida através do uso de pseudopotenciais de Troullier-Martins[19]. Todos os cálculos usaram a aproximação do gradiente generalizado de Perdew, Bunke e Ernzerhof para o funcional de exchange e correlação.

Inicialmente determinamos o número de pontos-k dentro da zona de Brillouin (ZB) necessários para uma representação numérica adequada de grandezas extensivas, empregando-se no grid 3x3x1 usando o esquema de Monkhorst-Pack para função de pontos-k dentro da primeira ZB.

Estudamos as seguintes seqüências de empilhamento de planos hexagonais de Carbono e hBN, empilhados na direção [0001]:

a)  $1_{BN}1_C; 1_{BN}1_C2_{BN}; 1_{BN}1_C2_{BN}3_C; 1_{BN}1_C2_{BN}3_C5_{BN}; 1_{BN}1_C2_{BN}3_C5_{BN}8_C;$   
 $1_{BN}1_C2_{BN}3_C5_{BN}8_C13_{BN};$

b)  $1_C1_{BN}; 1_C1_{BN}2_C; 1_C1_{BN}2_C3_{BN}; 1_C1_{BN}2_C3_{BN}5_C; 1_C1_{BN}2_C3_{BN}5_C8_{BN};$   
 $1_C1_{BN}2_C3_{BN}5_C8_{BN}13_C;$  onde 1, 2, 3, 5, ..., representa o número de planos de um dado material que estão empilhados (grafeno ou hBN) e o índice subscrito indica o tipo do material do qual é constituído a folha.

A distância entre os planos subsequentes é mantida em 3.34Å e a distância entre os primeiros vizinhos dentro de um mesmo plano é deixada em 1.42Å .

Uma vez realizado o cálculo auto-consistente das estruturas eletrônicas dos diferentes sistemas ao longo da seqüência de Fibonacci, determinou-se a estrutura de cada um destes sistemas.

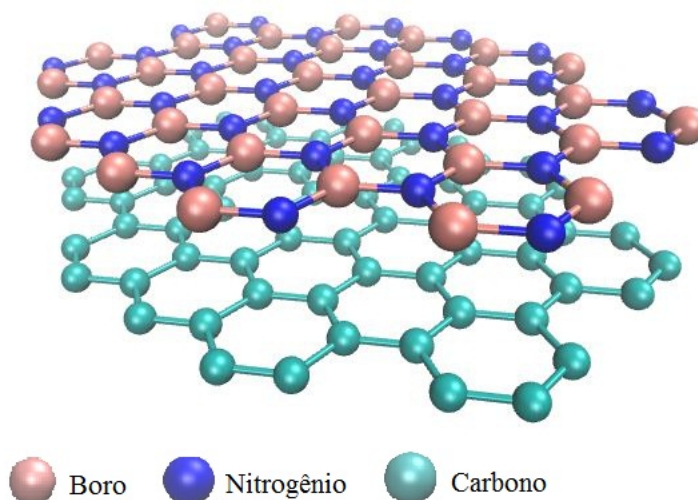


Figura 4.1: Plano de grafeno sobreposto por um plano de Nitreto de Boro, da esquerda para a direita, repectivamente.

Para a banda do sistema do grafeno e do hBN obtemos o que mostra a figura 4.2 e 4.3, onde no eixo vertical tem-se a energia menos a energia de fermi e no eixo horizontal os pontos de alta simetria no espaço dos k.

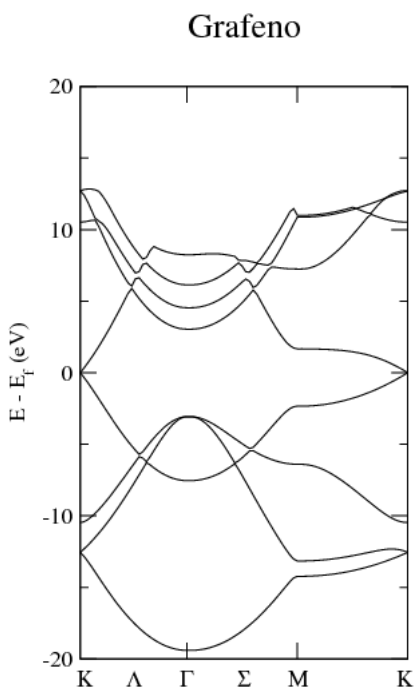


Figura 4.2: Banda do Grafeno.

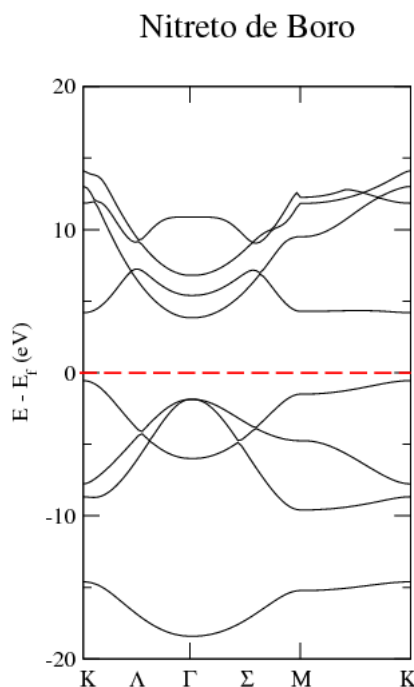


Figura 4.3: Banda do Grafeno

Já para as estruturas  $1_{BN}1_C$  e  $1_{BN}1_C2_{BN}$  obtivemos as seguintes estruturas de banda, mostrada nas figuras 4.4 e 4.5.

Comparando a banda da estrutura  $1_{BN}1_C$  com  $1_{BN}1_C2_{BN}$  foi observado que há uma sobreposição das linhas das bandas de acordo com o número de folhas adicionadas

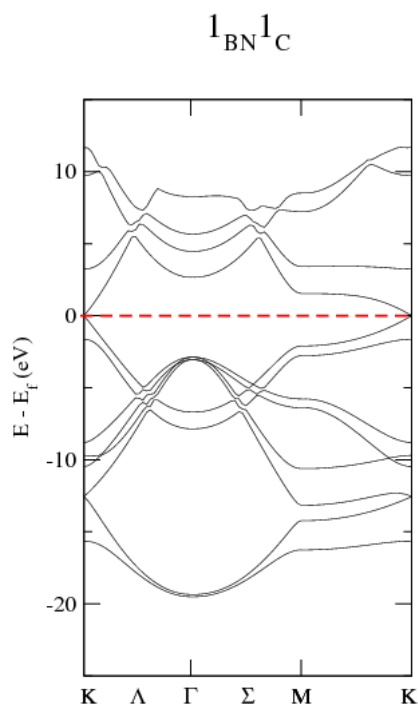


Figura 4.4: Sobreposição das bandas das folhas de BN e grafeno.

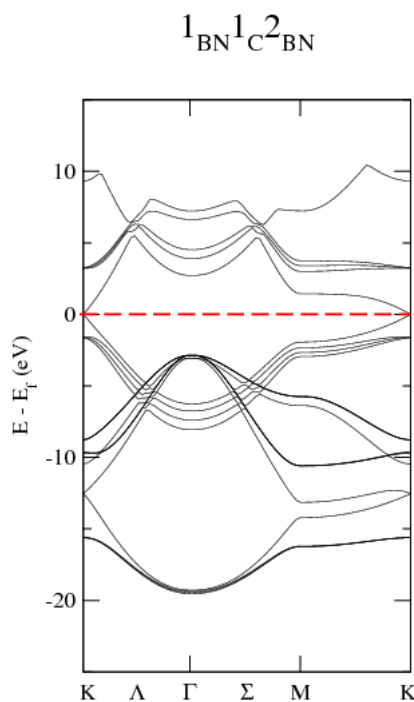


Figura 4.5: Sobreposição dessas mais dois níveis de BN

ao sistema assim como mostra a figura 4.5.

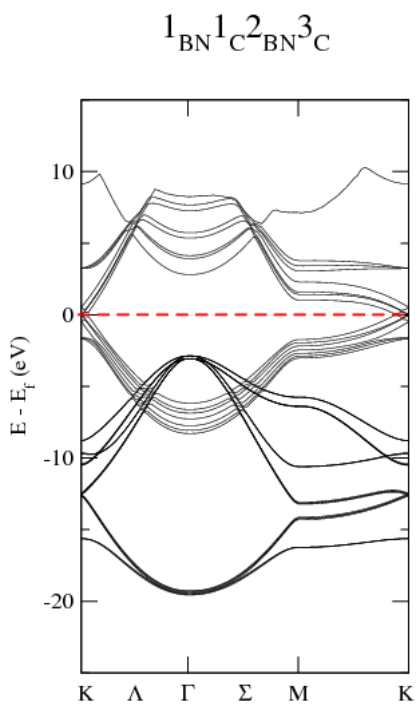


Figura 4.6: Banda da sequência terminado por 3 folhas de grafeno.

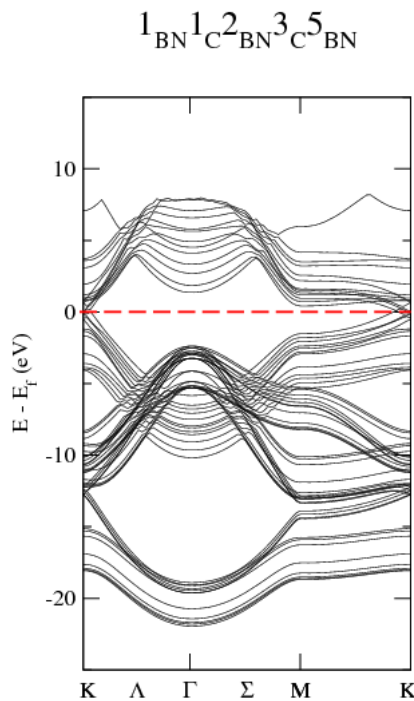


Figura 4.7: Banda da estrutura  $1_{BN}1_C2_{BN}3_C5_{BN}$ .



Quando é adicionado mais 3 folhas de grafeno à estrutura  $1_{BN}1_C2_{BN}$  ocorre mais uma sobreposição de bandas onde as linhas do grafeno se misturam em algumas faixas. Com mais uma adição de 5 folhas de BN, originando o  $1_{BN}1_C2_{BN}3_C5_{BN}$ , há uma evidente adição de mais cinco linhas de banda correspondente a essas novas folhas.

Nas proximidades do ponto  $\Gamma$  ocorre uma degenerescência no valor da energia quando a concentração de grafeno é maior em todo o material, ou seja, no sistema  $1_{BN}1_C2_{BN}3_C$ . Já no  $1_{BN}1_C2_{BN}3_C5_{BN}$  ocorre a redução da degenerescência. Na figura 4.6 as linhas de banda se afastam devido a interação entre as superfícies de BN que predominam no material, já na figura 4.7 tem-se 8 superfícies de grafeno gerando uma banda com linhas quase totalmente sobrepostas.

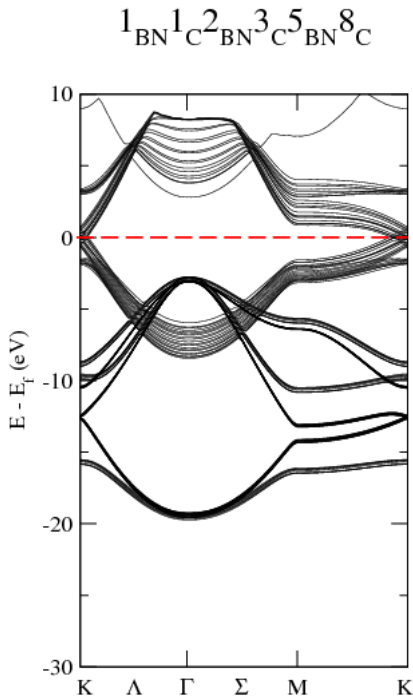


Figura 4.8: Estrutura de banda do sistema  $1_{BN}1_C2_{BN}3_C5_{BN}8_C$ .

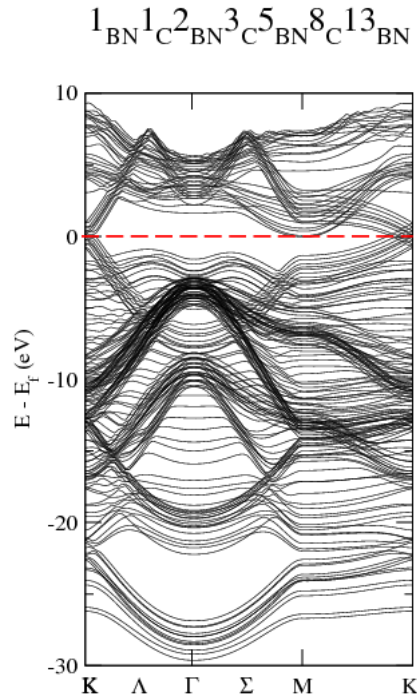


Figura 4.9: Estrutura de banda do sistema  $1_{BN}1_C2_{BN}3_C5_{BN}8_C13_{BN}$ .

Na adição de mais oito folhas de grafeno sobre o  $1_{BN}1_C2_{BN}3_C5_{BN}$  há um aumento da degenerescência na região entre os pontos  $\Lambda$  e  $\Sigma$ . Essa degenerescência se reduz bruscamente quando a concentração de BN é muito maior do que a de grafeno, como podemos ver nas figuras 4.8 e 4.9.

Quando fizemos a estrutura “inversa” ocorreu o mesmo comportamento de sobreposição das linhas em função do número de folhas existentes no nosso sistema. Para uma quantidade maior de folhas de grafeno as linhas da banda são mais concentradas, isso indica uma degenerescência da energia.

Próximo ao ponto  $\Gamma$  a degenerescência que ocorre nas regiões correspondentes as linhas de banda do grafeno é observada nos casos onde há mais folhas de grafeno do que hBN. No arranjos,  $1_C1_{BN}2_C$  e  $1_C1_{BN}2_C3_{BN}5_C$  há mais concentração de grafeno do que em  $1_C1_{BN}2_C3_{BN}$ , é onde as linhas de banda desse possuem maior concentração em  $\Gamma$ . Vejamos a figura 4.10 e 4.11:

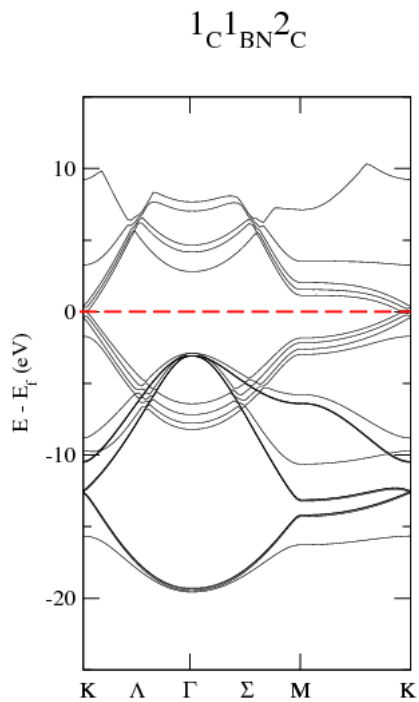


Figura 4.10: Arranjos  $1_C 1_{BN} 2_C$ .

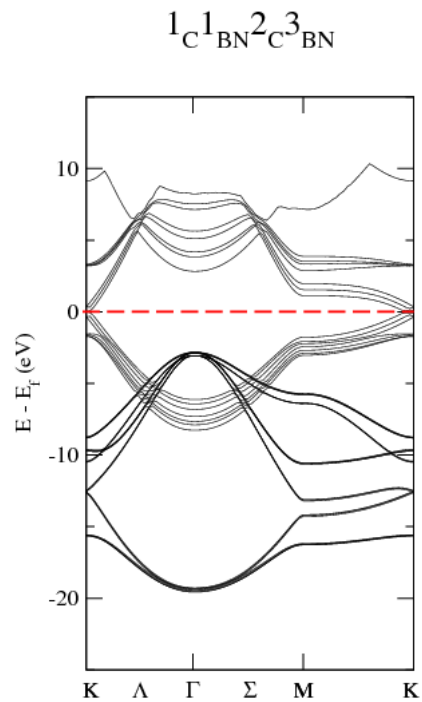


Figura 4.11: Arranjo  $1_C 1_{BN} 2_C 3_{BN}$ .

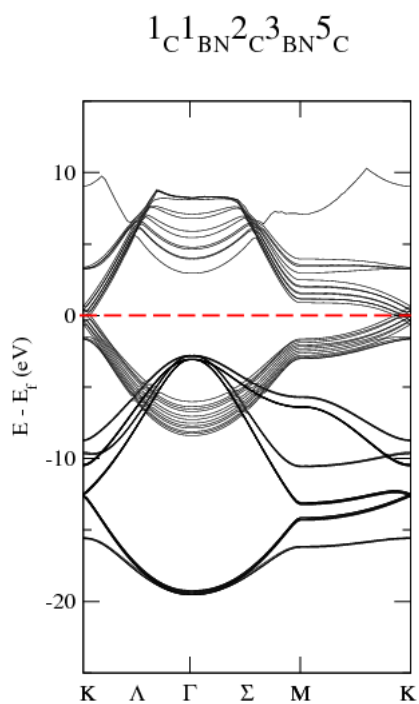


Figura 4.12: Arranjo  $1_C 1_{BN} 2_C 3_{BN} 5_C$ .

Observando a banda da estrutura  $1_C 1_{BN} 2_C 3_{BN} 5_C 8_{BN}$  (figura 4.13 nota-se que as faixas de energia, onde havia grande degenerescência no sistema  $1_{BN} 1_C 2_{BN} 3_C 5_{BN} 8_C$ , agora são mais distribuídas em função da maior concentração de hBN. O mesmo ocorre para o arranjo  $1_C 1_{BN} 2_C 3_{BN} 5_C 8_{BN} 13_C$  assim como mostra a figura 4.14.

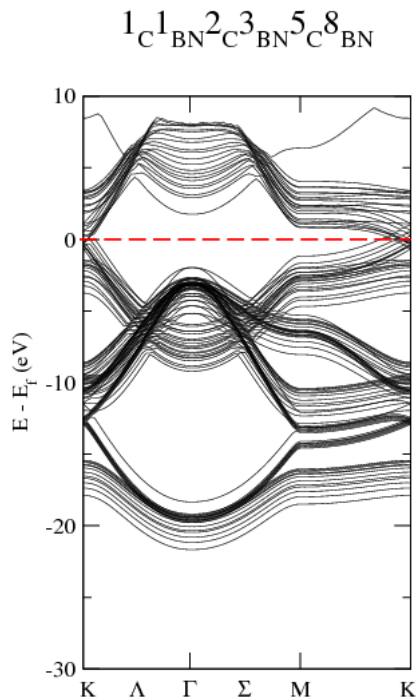


Figura 4.13: banda de energia do sistema  $1_C1_{BN}2_C3_{BN}5_C8_{BN}$ .

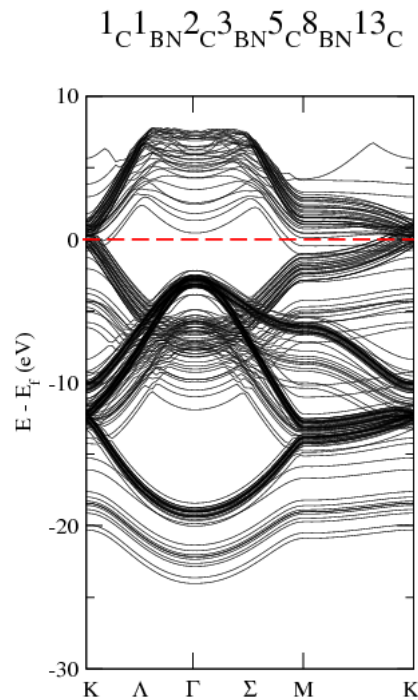


Figura 4.14: Banda de energia do sistema  $1_C1_{BN}2_C3_{BN}5_C8_{BN}13_C$ .

Comparando as estruturas  $1_{BN}1_C2_{BN}3_C5_{BN}8_C13_{BN}$  e  $1_C1_{BN}2_C3_{BN}5_C8_{BN}13_C$ , figuras 4.15 e 4.16, respectivamente, percebe-se a grande influência da concentração de hBN na degenerescência das faixas de energia na banda de valência e de condução do grafeno.

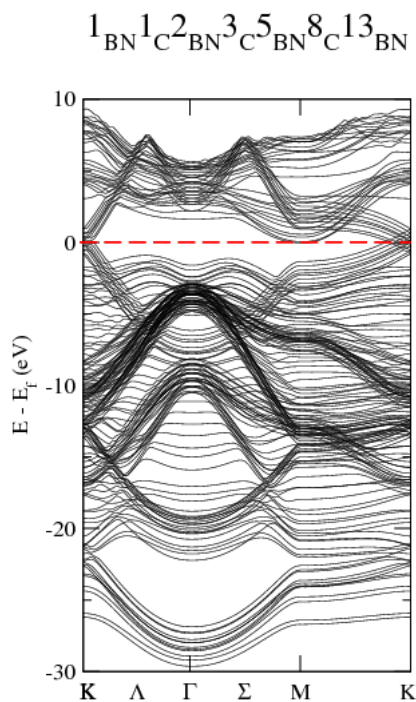


Figura 4.15: banda de energia do sistema  $1_{BN}1_C2_{BN}3_C5_{BN}8_C13_{BN}$ .

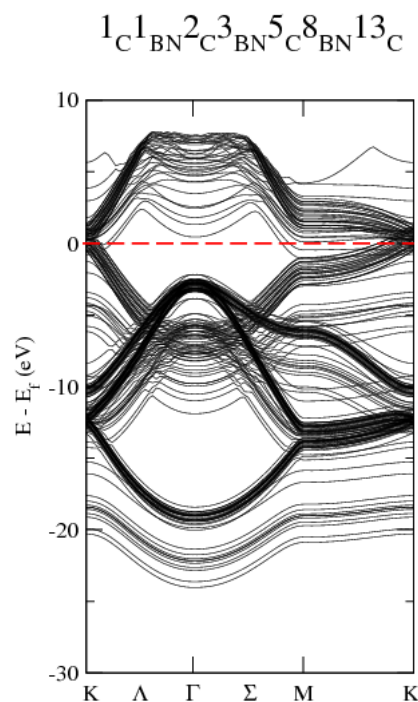


Figura 4.16: Banda de energia do sistema  $1_C1_{BN}2_C3_{BN}5_C8_{BN}13_C$ .

## 4.1 Conclusão

Neste trabalho aplicamos a Teoria do Funcional da Densidade ao estudo de sistemas formados pelo empilhamento de folhas hexagonais de carbono e de Nitreto de Boro (BN). Estes sistemas isoletônicos isolados apresentam estruturas de banda bastante distintas, sendo em deles; o grafeno, um semimetal enquanto o outro, o BN, um semicondutor.

Nossa intenção é analisar a evolução da estrutura eletrônica destes materiais quando empilhados ao longo da direção da direção [0001], formando sequências de planos que seguem a sequência de Fibonacci.

Nossos resultados mostram que a estrutura eletrônica destes sistemas, formado pelo empilhamento de planos de C e hBN, comporta-se, em primeira aproximação, como uma soma de sistemas isolados, com pequena interação entre os planos. Entretanto, à esta característica geral soma-se um padrão alternado, com os sistemas ricos em C mostrando maior concentração de níveis (banda estreita) com grande degenerescência em pontos de alta simetria, enquanto os sistemas ricos em BN mostram uma quebra destas degenerescências e um alargamento da banda em toda a zona de Brillouin.

Estudamos sequência de Fibonacci com até 33 planos hexagonais. Além deste número de planos esperamos que as características aqui observadas sejam mantidas.

Particularmente para  $n$  sistemas ricos em C, ocorre um aumento significativo do número de estados no nível de Fermi, levando a um comportamento metálico do sistema.

# Referências Bibliográficas

- [1] A. K. Geim; CASTRO NETO, A. H.; GUINEA, F.; K. S. Novoselov; R. PEREZ, M. N.. *The Electronic Properties of Graphene. Reviews Of Modern Physics*, Volume 81, Massachusetts, n. , p.10-55 (2009)
- [2] AJAYAN, Pulickel M.; KVASHNIN, Alexander G.; KVASHNIN, Dmitry G.; LOU, Jun; LU, Hao; NI, Jie; SOROKIN, Pavel B.; JIN, Chuanhong; SI, Lijie; SONG, Li; YAKOBSON, Boris I.. *Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers. American Chemical Society, Department Of Mechanical Engineering & Materials Science, Rice University, Houston, Texas 77005, Usa*, n. , p.3209-3215 (2010)
- [3] BULMASH, Danny; DESHPANDE, Aparna; JACQUOD, Philipp; JARILLO-HERRERO, Pablo; LEROY, Brian J; SANCHEZ-YAMAGISHI, Javier; TANIGUCHI, T.; XUE, Jiamin; WATANABE, K. *STM Spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride. Nature Materials*, Department Of Physics, University Of Arizona, n. , p.01-17 (2011)
- [4] BURKE, Kieron; AND, Friends. The ABC of DFT. The Burke Research Group, Department Of Chemistry, University Of California, Irvine, Ca 92697, n. , p.01-117 (2007)
- [5] BRINK, Jeroen; BROCKS, Geert; GIOVANNETTI, Gianluca; KHOMYAKOV, Petr A.; KELLY, Paul J. Kelly; . *Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations. Physical Review, Computational Materials Science (cms), The Netherlands*, n. , p.073103-1-073103-4, (2007)
- [6] CAI, Weibo; CHEN, Xiaoyuan; DAI, Hongjie; DAVIS, Corrine; HE, Lina; LIU, Zhuang et al. *Circulation and long-term fate of functionalized, biocompatible. Proceedings Of The National Academy Of Sciences*, Cambridge, n. , p.02-03 (2007)
- [7] David Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **32**(12), 8412 (1993).
- [8] *Fibonacci Cactus, Discovery Magazine*. Disponível em: <<http://discovermagazine.com/2004/jul/fibonacci-cactus0708>>. Acesso em: 03 Dezembro 2011
- [9] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S.. *The Rise of Graphene. Nature Materials, Manchester Centre For Mesoscience And Nanotechnology, University Of Manchester, Oxford Road, Manchester, Oxford Road M13 9pl, United Kingdom*, n. , p.183-191 (2007)

- [10] G.B.Banchelet, D.R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**(8), 4199
- [11] Giannozzi, Paolo. Density Functional Theory for Electronic Structure Calculations. Lecture Notes per il Corso di Struttura della Materia, Università di Pisa, Italy (2005)
- [12] HUA, Xinlei; Chen, Xiaojie and Goddard. *Generalized generalized gradient approximation: An improved density-functional theory for accurate orbital eigenvalues. Physical Review*,: Volume 55, Number 24, California Institute Of Technology, Pasadena, California 91125, n. , p.16 103-16 **109** (1997)
- [13] IJIMA, Sumio, *Nature* **354**, 56-58 (1991)
- [14] J. GILES (Org.). *Scientists create fifth form of carbon. Published online 23 March 2004 | Nature | doi:10.1038/news040322-5*. Disponível em: <<http://www.nature.com/news/1998/040322/full/news040322-5.html>>. Acesso em: 03 maio 2011.
- [15] JOSÉ S. O., Antônio. Estudo de Diferentes Pseudopotenciais de Norma Conservada em Cálculo de Espalhamento de Elétrons por Moléculas, p.**04-18**, 107 (1997)
- [16] J.C. Phillips and L. Kleimann, *Phys. Rev.* **116**, 257 (1959)
- [17] Komadina, Jason D.; *Electrical Properties of Carbon Nanotubes. Stanford University, Winter*, (2007)
- [18] LEEUWEN, Robert Van. *Kohn-Sham potentials in density functional theory. Dissertation Vrije Universiteit*, Amsterdam, Promotor Prof.dr.e.j.baerends, Amsterdam, n. , p.222 (1994)
- [19] Marttins, José L., Troullier, N.. *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. Departament of Chemical Engineering and Materials Science, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota 5545* (1990)
- [20] MUSEUR, Luc; HANAIEV, Andrei. *Near band gap photoluminescence properties of hexagonal boron nitride. Journal Of Applied Physics, Université Paris*, n. , p.01-07 (2008)
- [21] N. Troullier and José Luís Martins, *Phys. Rev. B* **43**(3), 1993 (1991)
- [22] Proporção áurea. Disponível em: <[http://pt.wikipedia.org/wiki/Propor%C3%A7%C3%A3o\\_%C3%A1urea](http://pt.wikipedia.org/wiki/Propor%C3%A7%C3%A3o_%C3%A1urea)>. Acesso em: 03 Dezembro 2011
- [23] Rutte M.J.. Bloch's Theorem: Some Notes, (2005)
- [24] Sigrist, Manfred; Solid State Theory. *Institut für Theoretische Physik, Spring Semester* (2010)
- [25] SZABO, A.; OSTLUND, N.S. *Modern Quantum Chemistry*. McGraw-Hill, New York, **23** (1989).

- [26] WIKIPEDIA. Allotropos of Carbon. Disponível em: <[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f8/Eight\\_Allotropes\\_of\\_Carbon.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f8/Eight_Allotropes_of_Carbon.png)>. Acesso em: 18 abr. 2011.
- [27] WIKIPEDIA. Band structure of graphene. Disponível em: <[https://wiki.physics.udel.edu/phys824/Band\\_structure\\_of\\_graphene,\\_massless\\_Dirac\\_fermions\\_as\\_low-energy\\_quasiparticles,\\_Berry\\_phase,\\_and\\_all\\_that](https://wiki.physics.udel.edu/phys824/Band_structure_of_graphene,_massless_Dirac_fermions_as_low-energy_quasiparticles,_Berry_phase,_and_all_that)>. Acesso em: 18 nov. 2011
- [28] ZHOU, Jian; WANG, Qian; JENA, Puru. *Novel electronic and magnetic properties of BN sheet decorated with hydrogen and fluorine. National Natural Science Foundation Of China, University Beijing*, n. , p.01-18 (2009)