



Universidade Federal de Santa Maria  
Curso de Física Bacharelado

# Estudo Teórico da Estabilidade e Propriedades Eletrônicas de Defeitos Nativos em Grafite $BC_2N$ <sup>1</sup>

Rafael de Carvalho Barbosa

Trabalho realizado sob orientação do Prof. Dr. Rogério José Baierle.

Santa Maria  
2010

---

<sup>1</sup>Trabalho financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

# **Estudo Teórico da Estabilidade e Propriedades Eletrônicas de Defeitos Nativos em Grafite $BC_2N$**

por

**Rafael de Carvalho Barbosa**

Defesa de monografia apresentada à disciplina de Trabalho de Graduação em  
Física II(FSC 1048).

**Orientador: Prof. Dr. Rogério José Baierle**

Santa Maria, RS, Brasil  
2010

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Projeto:

**Estudo Teórico da Estabilidade e Propriedades  
Eletrônicas de Defeitos Nativos em Grafite  $BC_2N$**

elaborado por  
**Rafael de Carvalho Barbosa**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

Prof. Dr. Rogério José Baierle - Orientador, UFSM

---

Prof. Dr. Antônio Marcos Helgueira de Andrade, UFSM

---

Prof. Dr. Eleonir João Calegari, UFSM

Santa Maria, janeiro de 2010.

Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Trabalho de Graduação em Física II

## **Estudo Teórico da Estabilidade e Propriedades Eletrônicas de Defeitos Nativos em Grafite $BC_2N$**

AUTOR: RAFAEL DE CARVALHO BARBOSA

ORIENTADOR: ROGÉRIO JOSÉ BAIERLE

Data e Local: Santa Maria, 08 de janeiro de 2010

Usando o formalismo do funcional da densidade com polarização de spin e aproximação do gradiente generalizado para o termo de troca-correlação, estudamos as propriedades eletrônicas e estruturais na monocamada de grafite  $BC_2N$ . Nós estudamos esses defeitos em um ambiente de crescimento rico em Boro e em um ambiente rico em Nitrogênio. Nós observamos que em um sistema rico em Boro, o átomo de Boro ocupando o sítio do Carbono do tipo II ( $B_{CII}$ ) e o átomo de Carbono ocupando o sítio do Nitrogênio ( $C_N$ ), apresentam as menores energias de formação. Entretanto, em um ambiente de crescimento rico em Nitrogênio, um átomo de Nitrogênio ocupando o sítio do Carbono do tipo I ( $N_{CI}$ ) e o átomo de Carbono ocupando o sítio do Boro ( $C_B$ ), apresentam as menores energias de formação. Esses antissítios levam a monocamada de  $BC_2N$  apresentar características doadoras e receptoras. De acordo com nossos cálculos, os defeitos do tipo vacância apresentam uma maior energia de formação comparada com os antissítios e também podemos notar que para as vacâncias a reconstrução em torno do sítio do defeitos, depende do átomo ausente na estrutura, diferentemente de nanotubos.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade, Grafite, BCN.

Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Trabalho de Graduação em Física II

## First principles study of native defects in a graphitic $BC_2N$ monolayer

AUTHOR: RAFAEL DE CARVALHO BARBOSA

ADVISER: ROGÉRIO JOSÉ BAIERLE

Date and Place: Santa Maria, 08 de janeiro de 2010

The stability and electronic properties of antisites and vacancies are studied by spin polarized density functional calculations using generalized gradient approximation (GGA) to the exchange-correlation functional. We investigate these defects in a boron rich system and a nitrogen rich system. We observed that, in a boron rich system, a boron atom occupying a carbon site ( $B_{CI}$ ) and a carbon atom occupying a nitrogen site ( $C_N$ ), should present the lower formation energy. However, in a nitrogen rich system, a nitrogen atom occupying a carbon site ( $N_{CI}$ ) and carbon atom occupying boron site ( $C_B$ ), should present the lowest formation energies. These antisities lead the  $BC_2N$  monolayer to exhibit acceptor and donor properties. According to our calculations, vacancies should present higher formation energies than antisities and we also noticed that for vacancies the reconstruction around the defective site depends on the missing atom and does not follow the same trend observed for nanotubes.

Key-words: BCN, Monolayer, *ab initio* calculations, DFT.

Com amor, à Andressa e à minha família.

# Agradecimentos

Este trabalho foi realizado através da colaboração de algumas pessoas. Entre essas pessoas, merecem destaque as seguintes:

Ao professor Rogério José Baierle, pela orientação, amizade e grandes ensinamentos;

Aos professores José Antônio Trindade Borges da Costa, Ricardo Sauerwein e Celso da Silva pelo conhecimento adquirido durante a graduação;

A todos os colegas do Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais, pelo companheirismo durante todo esse tempo;

A todos os amigos espalhados por aí que, de certa forma, sempre colaboraram para as minhas realizações;

À Andressa, por tudo que ela representa pra mim, por seu amor e apoio sempre;

À minha família, que sem eles nada disso seria possível.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>6</b>
1.1	Formas alotrópicas do Carbono . . . . .	7
1.1.1	Fulerenos . . . . .	7
1.1.2	Grafite e Diamante . . . . .	7
1.1.3	Nanotubos de Carbono . . . . .	9
1.2	Grafeno . . . . .	11
1.3	A Química dos Elementos: Carbono, Boro e Nitrogênio . . . . .	12
1.4	Materiais compostos de $B_xC_yN_z$ . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>16</b>
2.1	Introdução . . . . .	16
2.2	Equação de Schrödinger para Sistemas Multieletrônicos . . . . .	17
2.3	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	18
2.4	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	19
2.4.1	Introdução . . . . .	19
2.5	Equações de Kohn-Sham . . . . .	20
2.6	A Teoria do Pseudopotencial . . . . .	22
2.7	O programa SIESTA . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Resultados</b>	<b>26</b>
3.1	Antissítios na monocamada de Grafite- $BC_2N$ . . . . .	28
3.1.1	Estudo da Estabilidade em Antissítios . . . . .	28
3.1.2	Propriedades Eletrônicas dos Antissítios . . . . .	30
3.2	Vacâncias na monocamada de Grafite- $BC_2N$ . . . . .	32
3.2.1	Estudo da Estabilidade de Vacâncias na monocamada de Grafite- $BC_2N$ . . . . .	32
3.2.2	Estudo da Estrutura Eletrônica de Vacâncias na monocamada de Grafite- $BC_2N$ . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Conclusão</b>	<b>36</b>

# Lista de Figuras

1.1	Geometria do Fullerenos $C_{60}$ . . . . .	8
1.2	Estrutura Cristalina do Diamante . . . . .	9
1.3	Rede Hexagonal do Grafeno . . . . .	10
1.4	Modelos de SWNT: <i>armchair</i> , <i>zigzag</i> e <i>quiral</i> . . . . .	10
1.5	Três modelos estruturais para a camada de $BC_2N$ . Em cada caso a célula unitária mostrada contém 8 átomos . . . . .	14
2.1	Comparação entre a pseudofunção de onda e a função de onda real. Parte em contínuo é referente à parte envolvendo somente elétrons de valência e a parte tracejada, quando todos os elétrons são considerados	24
3.1	(a)Célula Unitária utilizada e (b) A respectiva Primeira Zona de Brillouin da monocamada de Grafite $BC_2N$ . . . . .	27
3.2	Estrutura de Bandas do Grafite $BC_2N$ . . . . .	27
3.3	Estrutura de Bandas dos defeitos do tipo antissítio. O nível de Fermi é indicado por uma linha tracejada . . . . .	31
3.4	Densidades de Carga(up-down).(a) $B_{CI}$ e (b) $N_{CII}$ no Grafite $BC_2N$ .	32
3.5	Estrutura de Bandas. (a) $V_{CI}$ e (b) $V_{CII}$ , (c) $V_N$ e (d) $V_B$ . . . . .	34
3.6	Densidade de Cargas(a)HOMO e (b) LUMO,para a monocamada de $BC_2N$ quando a vacância de $V_{CI}$ está presente . . . . .	35
3.7	Densidade de Cargas(a) $V_{CII}$ ; (b) $V_N$ e (c) $V_B$ ,para a camada de $BC_2N$	35

# Lista de Tabelas

3.1	Energias de Formação calculadas para os antissítios na monocamada de Grafite $BC_2N$ . . . . .	29
3.2	Energias de Formação calculadas para as vacâncias no Grafite $BC_2N$ . . . . .	33

# Capítulo 1

## Introdução

”Há mais espaço lá embaixo”, foi o título da palestra proferida por Richard Feynman, físico norte-americano ganhador do prêmio Nobel em 1965. Tal palestra é considerada por muitos como o começo de uma nova engenharia, conhecida como nanotecnologia. Feynman afirmou em sua palestra que em, um futuro longínquo, poderia ser feito um rearranjo dos átomos da maneira que fosse desejado. Com isso, o brilhante físico mostrou que não há razões físicas que impeçam a fabricação de dispositivos por meio da manipulação de cada átomo constituinte de uma certa estrutura. Porém, a nanotecnologia teve avanços significativos somente na década de 1980, com a criação de instrumentos que foram de total importância para a manipulação e desenvolvimentos de estruturas em tal escala. O prêmio Nobel de Química do ano de 1996 foi recebido por Kroto, Smalley e colaboradores, devido à descoberta dos fullerenos. Os fullerenos são uma outra forma alotrópica do carbono(até então conhecia-se apenas a forma de grafite e do diamante)e sua forma é aproximadamente esférica, lembrando uma bola de futebol, sendo que sua estrutura geométrica apresenta hexágonos e pentágonos. A síntese de moléculas de fullereno incentivou pesquisadores à busca de novos materiais de carbono com geometria semelhante à do fullereno.

Com isso, Sumio Iijima, em 1991 [1] apresentou um novo tipo de estrutura que mais tarde foi chamado de nanotubo de carbono, devido à sua estrutura tubular com dimensões nanométricas. Os nanotubos de carbono são estruturas com diâmetro da ordem de nanômetros e comprimento da ordem de micrometros. Além dos nanotubos de carbono, descobertos por Iijima, outros tipos de compostos químicos, além do carbono, com geometria planar(bidimensional), foram propostos teoricamente e sintetizados experimentalmente. Entre esses materiais se encontram os nanotubos e grafenos compostos por Carbono, Boro e Nitrogênio, que podem ser obtidos devido à similaridade estrutural entre o grafite e a rede hexagonal de nitreto de Boro(BN). Esses compostos intermediários às estruturas de grafite e nitreto de Boro são os materiais do tipo  $B_xC_yN_z$ .

Acredita-se que a estabilidade e as propriedades eletrônicas podem variar entre a homogeneidade do grafeno e a heterogeneidade dos materiais de nitreto de boro, dependendo da estequiometria. Acredita-se que para a estrutura hexagonal(cristal e outras estruturas) compostas por  $B_xC_yN_z$ , a estrutura mais estável seja a  $BC_2N$ ,

com isso nesse projeto será apresentado algumas características de compostos de Boro, Carbono e Nitrogênio, sendo o objetivo principal estudar a estabilidade e propriedades eletrônicas de defeitos nativos(antissítios e vacâncias) na estrutura do grafeno de  $BC_2N$ . Esses defeitos surgem espontaneamente com o crescimento desses materiais ou ainda são induzidos após o crescimento, por exemplo, vacâncias podem ser criadas através de bombardeamento de partículas sobre o material.

## 1.1 Formas alotrópicas do Carbono

O elemento Carbono possui uma grande versatilidade podendo formar vários tipos de estruturas. Isso se deve ao fato do Carbono poder interagir com os demais átomos, através dos mais diversos orbitais híbridos. A partir de agora será apresentado de maneira sucinta, algumas características dos principais alótropos do Carbono.

### 1.1.1 Fullerenos

Durante experimentos de evaporação de grafite por radiação a laser, em 1985, W.Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl e R.E. Smalley observaram através de experimentos de espectroscopia de massa, a presença de um cluster extremamente estável de Carbono com 60 átomos [2]. Inicialmente, não conseguiram verificar que a presença de  $C_{60}$  era dominante frente a outros clusters de  $C_n(n > 40)$  formados. Os experimentos foram sendo refinados e os mesmos experimentais foram observando significativo acréscimo da quantidade de  $C_{60}$  e um decréscimo dos outros clusters. Posteriormente a predominância do  $C_{60}$  foi verificada e, ainda, surgiram picos bem menores de  $C_{70}$ , indicando uma menor abundância, porém com estabilidade comparada à do  $C_{60}$ .

Agora, para descobrir como os 60 átomos de carbono se arranjavam estruturalmente de acordo com a estrutura mais estável foi uma tarefa um tanto quanto complexa. Caso eles imaginassem uma estrutura tipo tetraédrica(tipo a do diamante), a superfície desse cluster teria átomos de carbono com ligações não completadas. Com isso, procuraram imaginar uma estrutura com ligações do tipo  $sp^2$ . Para isso, somente uma estrutura esférica poderia satisfazer tal critério.

Em homenagem ao arquiteto norte-americano R. Buckminster Fuller, foi proposto um icosaedro truncado, constituído de 20 hexágonos e 12 pentágonos, onde cada vértice desse icosaédro representaria um átomo de Carbono, como representado na figura 1.1. Com isso, estava caracterizado o *buckminsterfullerene* ( $C_{60}$ ), uma nova forma alotrópica do carbono, que rendeu a Kroto, Curl e Smalley o prêmio Nobel de Química em 1996.

### 1.1.2 Grafite e Diamante

Para uma melhor compreensão do estudo dos alótropos do elemento carbono, será feita uma abordagem cronológica das descobertas de tais materiais.

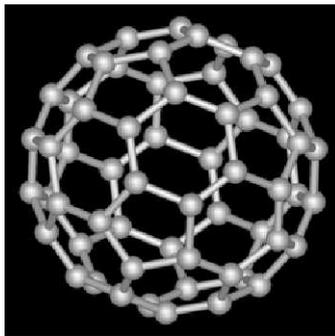


Figura 1.1: Geometria do Fullerenos  $C_{60}$

O grafite e o diamante foram os primeiros alótropos a serem descobertos, com isso, boa parte de suas propriedades físico-químicas e características estruturais foram estudadas de maneira bem aprofundada.

O grafite possui uma coloração preta e é bastante maleável e duas de suas aplicações estão relacionadas à fabricação de lápis e na utilização de lubrificantes. À pressão normal, o Carbono adota a forma grafitica, umas das formas mais estáveis do carbono. No Grafite a hibridização é do tipo  $sp^2$ , na qual o átomo de Carbono forma três ligações covalentes  $\sigma$  e uma ligação fraca  $\pi$  originada dos orbitais  $p$  perpendiculares ao plano. Sua estrutura é dada pelo empilhamento de camadas de carbono, chamadas *grafeno* as quais são formadas de anéis hexagonais de carbono, formando uma rede do tipo "favo de mel" (*honeycomb lattice*).

O grafeno é colocado de maneira sobreposta paralelamente entre si para formar o grafite em dois arranjos, o arranjo hexagonal e o romboédrico, onde ambos possuem as mesmas propriedades físicas, variando apenas suas estruturas cristalinas. Os grafenos estão fracamente ligados entre si, devido à presença de ligações  $\pi$  que são energeticamente fracas e permitem o deslocamento entre camadas. Isso explica o fato da característica de lubrificante do Grafite. A distância entre as camadas é da ordem de 3.5 Å e a distância entre os carbonos primeiros vizinhos é da ordem de 1.42 Å.

Já o diamante é uma das formas alotrópicas do carbono, onde cada átomo forma quatro ligações covalentes  $\sigma$  com hibridização do tipo  $sp^3$  e é rodeado por quatro vizinhos mais próximos ocupando os vértices de um tetraedro, o que dá ao diamante uma estrutura cúbica. O diamante é incolor e devido a natureza das ligações químicas entre os átomos de carbono, juntamente com o fato dessa configuração estar localizada em um mínimo local profundo, o diamante apresenta extrema dureza e alta estabilidade. O diamante possui características isolantes, com um  $gap^2$  de energia da ordem de 5,4 eV, as vezes também conhecido como semicondutor com  $gap$  amplo.

O diamante é a substância de maior dureza encontrada na superfície terrestre. Possui um brilho intenso, tornando-o, com isso, uma das substâncias de maior cobiça

---

<sup>2</sup>Vem do inglês e significa lacuna. Em física da matéria condensada usa-se  $gap$  de energia como sendo o intervalo de energia não acessível entre o topo da banda de valência(ocupado) e o fundo da banda de condução(vazia)

do ser humano. Também são utilizados na indústria para corte, polimento e lapidação de outros objetos, podendo ainda ser utilizado como bisturis cirúrgicos.

A estrutura cristalina do diamante é mostrada na figura 1.2

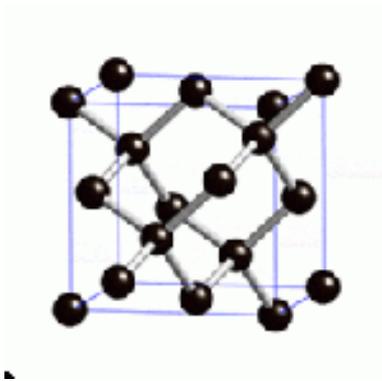


Figura 1.2: Estrutura Cristalina do Diamante

### 1.1.3 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de Carbono são alótropos do Carbono com grande destaque na comunidade científica. Sua dimensão, possui diâmetro da ordem de alguns nanômetros enquanto que podem se estenderem em comprimentos da ordem de micrômetros, ou seja, apresentam um comportamento de sistemas unidimensionais ou quase unidimensionais. Os nanotubos de parede simples, os chamados *single wall* (SWNTs) são formados a partir do enrolamento do grafeno formando um cilindro. Experimentalmente foram observados primeiros os nanotubos de carbono de paredes múltiplas, os chamados *multi wall* (MWNTs).

Existe muita controvérsia entre a descoberta dos nanotubos de carbono ainda. A maioria dos pesquisadores, juntamente com a maior parte da comunidade acadêmica, acredita que a descoberta desse alótropo foi em 1991 por Sumio Iijima. Os primeiros trabalhos publicados nos meios científicos referentes à observação dos nanotubos de Carbono são devidos à Sumio Iijima. Utilizando técnicas de microscopia eletrônica. A evidência experimental dos SWNTS é indiscutivelmente atribuída à Iijima [3] e a Bethume e seus colaboradores da IBM-EUA [4], os quais de maneira independente em 1993 obtiveram estes nanotubos. Iijima observou em amostras obtidas em experimentos em descargas de arco com eletrodos de grafite estruturas tubulares concêntricas formadas de Carbono.

Estruturalmente os nanotubos de Carbono podem ser representados através do enrolamento da folha de grafeno (uma única camada do grafite), produzindo assim os chamados nanotubos de carbono, como na figura 1.3.

Podemos descrever as características dos nanotubos de carbono, a partir da direção na qual a folha de grafeno é enrolada e do tamanho dessa folha. A direção na qual o grafeno é enrolada determina a quiralidade do nanotubo de carbono, enquanto o tamanho do grafeno determina o diâmetro do nanotubo.

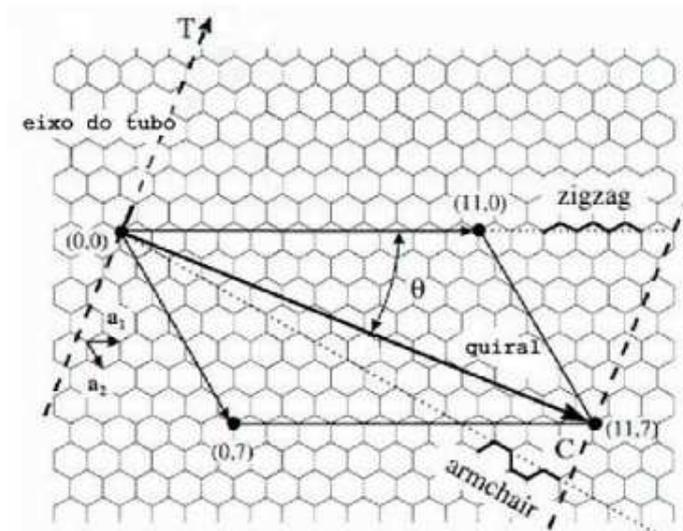


Figura 1.3: Rede Hexagonal do Grafeno

A estrutura da nanotubo de carbono pode ser descrita a partir dos vetores da rede cristalina do grafeno (folha de grafite) na forma de um vetor, o vetor quiral, cujas bases são os vetores da rede hexagonal. O vetor quiral  $\vec{C}_h$  é definido por:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 = (n, m), \quad (1.1)$$

onde  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores unitários da rede hexagonal do grafeno, como mostrado na figura 1.3, n e m são números inteiros.

A forma de enrolar o tubo é bastante arbitrária, porém podemos distinguir duas configurações mais simétricas, os tubos *armchair* e os tubos *zigzag*. Em geral os nanotubos *armchair* possuem características metálicas, enquanto os nanotubos *zigzag* se  $m - n = k$ , onde k é um múltiplo de 3, serão metálicos, caso contrário serão semicondutores.

A figura 1.4 mostra os nanotubos de carbono do tipo *armchair* (m,n), *zigzag* (n,0) e nanotubo quiral (n,m) com  $m \neq n$ .

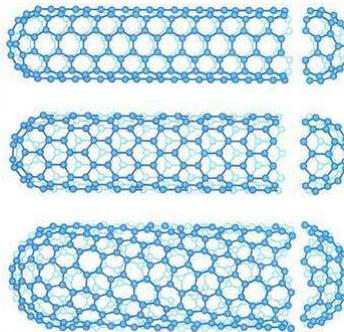


Figura 1.4: Modelos de SWNT: *armchair*, *zigzag* e *quiral*

## 1.2 Grafeno

O Grafeno é um material que é de suma importância, pois, possui uma grande estabilidade e propriedades eletrônicas bastante peculiares.

O Grafeno possui uma estrutura bidimensional formada por uma camada de carbono, diferenciando-se do grafite, pois sua estrutura é formada por apenas um plano de tal estrutura. Devido a essa camada única, o grafeno está sendo motivo de constante estudos no âmbito da microeletrônica. A estrutura do grafeno é considerada como um *modelo ideal* para todas as propriedades físico-químicas das outras estruturas de carbono com hibridização  $sp^2$ .

Por meados do século XX os cientistas acreditavam que seria impossível formar uma estrutura bidimensional do tipo grafeno, devido a sua alta instabilidade mecânica, ou seja, a tendência em perder a sua estrutura planar e gerar *clusters* de carbono amorfo ou ainda enrolar-se, devido à presença de ligações terminais que são abertas. Com isso, o grafeno não poderia ser sintetizado, pois alteraria a estabilidade do sistema.

Porém, em 2004, houve um grande avanço nessa área. K.S. Novoselov e A.K. Geim [5] da Universidade de Manchester, observaram uma folha única de grafite (grafeno) sobre uma superfície de  $SiO_2$  após a exfoliação mecânica do grafite.

Podemos dizer que o grafeno possui um *gap* nulo e por isso tem seus elétrons movendo-se a altíssimas velocidades, da ordem de  $c/300$ , perdendo pouco de sua energia no nível de Fermi. Muitos pesquisadores da área, acreditam que o grafeno poderá ser mais útil na eletrônica do que os nanotubos, devido ao fato de suas propriedades eletrônicas poderem serem melhor controladas.

As propriedades do grafeno, como resistência, elasticidade e ponto de ruptura, eram baseados nas teorias de modelagens e simulação computacional. Essas simulações eram realizadas, pois, experimentalmente, era muito complicado de produzir folhas de grafeno, totalmente livre de defeitos, interferindo com isso na análise do material.

Changgu Lee e colaboradores [6], produziram amostras suficientemente pequenas para serem livre de defeito. O procedimento foi o seguinte: Primeiramente, recolheram as folhas de grafeno em amostras microscópicas de grafite, colocando-as sobre furos circulares feitos em uma base de silício. O grafeno adere ao silício devido à atração eletrônica. Com isso, o resultado é um furo microscópico coberto por uma membrana pura de grafeno.

Para analisar a resistência dessa membrana, Changgu Lee e colaboradores[6] forçaram para baixo o centro da folha com a ajuda da ponta de diamante de um microscópio de força atômica. Foram feitas várias análises que permitiram as medidas de elasticidade e ponto de ruptura.

O grande trunfo dos pesquisadores dessa área é conseguir a produção de folhas de grafeno livres de defeitos para que possam ser utilizadas em aplicações estruturais. Porém, folhas de dimensões microscópicas já foram utilizadas para fabricar o menor transistor do mundo [7] e que é considerado um transistor inovador: um transistor 50 vezes mais eficaz que os demais transistor utilizados atualmente. O transistor de grafeno possui um comprimento de cerca de dez átomos de carbono. Um átomo

de carbono possui 0,1 nanômetro, ou seja, tal transistor possui 1 nanometro de comprimento, enquanto que os modernos *chips* possuem cerca de 45 nanometros.

Agora, analisando a estrutura eletrônica do grafeno, temos que a descrição da mesma pode se dar a partir de um estudo através do Método de ligações fortes ou rígidos (*tight-binding*) [8], onde se considera que os elétrons podem ser representados por orbitais atômicos bem localizados.

### 1.3 A Química dos Elementos: Carbono, Boro e Nitrogênio

O Carbono é um elemento químico que pertence ao grupo 14 da tabela periódica, possui um número atômico 6, com massa atômica 12u. Outra característica do átomo de carbono é que este possui quatro elétrons na camada de valência que podem se organizar de maneiras diferentes para formar ligações covalentes, com isso podendo dar origem à três tipos de hibridizações:  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . O Carbono é o quarto elemento mais abundante, em massa, do universo e possui uma grande versatilidade em formar outros compostos. Algumas das principais formas alotrópicas do Carbono são: grafite, diamantes, fulerenos e nanotubos de carbono.

O elemento Carbono, apesar de sua grande versatilidade apresenta pouca reatividade sob condições normais de temperatura e pressão e isso é evidenciado em dois dos seus principais alótropos, o grafite e o diamante. A forma grafítica, mesmo com seu alto poder de flexibilidade e maleabilidade, pode ser considerada uma estrutura bastante estável, assim como o diamante. Porém o diamante apresenta um alto grau de dureza. Esta estrutura é considerada a substância com maior grau de dureza em condições normais de temperatura e pressão.

Mesmo com as características apresentadas acima, esse elemento possui uma grande afinidade em formar compostos com uma certa quantidade de átomos, através de ligações do tipo covalente, que possuem uma grande estabilidade e ainda formam ligações iônicas com os metais. Essa característica do carbono, está ligada ao fato do mesmo, exibir o fenômeno de hibridização. A hibridização é uma característica que o Carbono possui, caracterizando a possibilidade de formar quatro ligações com até quatro elementos diferente. Isso ocorre devido a esse fenômeno, que é, basicamente, a mistura do orbital  $s$  e  $p$  por meio da mudança de um elétron do subnível  $s$  para o  $p$ . O átomo de Carbono em seu estado fundamental possui seis elétrons.

Já o Boro é um elemento químico que pertence ao grupo 13 da tabela periódica, possuindo número atômico 5, com massa atômica 11u. Tal elemento é um sólido a temperatura ambiente e é classificado como um não-metal. O Boro apresenta dois alótropos: Boro amorfo e o Boro metálico (cristalino). O Boro sempre forma ligações covalentes. Geralmente esse elemento forma três ligações covalentes com ângulos de  $120^\circ$  entre si, utilizando orbitais híbridos  $sp^2$ . O Boro em temperatura ambiente não possui uma boa condutividade elétrica, já a altas temperaturas é um bom condutor de eletricidade. É considerado um elemento bastante raro, porém é estudado de maneira bastante aprofundada, pois existe em bastante quantidade no mineral *bórax*. O Boro tem uma aplicação nos reatores nucleares, com a função de

controlar e até mesmo finalizar a reação de fissão nuclear em cadeia.

O Nitrogênio é um elemento químico do grupo 15 da tabela periódica, possui 5 elétrons na camada de valência e seu número atômico é 7. A distribuição eletrônica do Nitrogênio em seu estado fundamental é dada por:  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ . Esse elemento constitui 78 % da atmosfera terrestre, porém não existe em abundância na crosta terrestre. Todos os nitratos são muito solúveis em água, de modo que não são comuns na crosta terrestre, embora sendo encontrados em depósitos em algumas regiões desérticas.

## 1.4 Materiais compostos de $B_xC_yN_z$

O fato de o grafite e o BN hexagonal possuírem uma considerável similaridade estrutural, motivou estudos envolvendo a síntese de compostos que levam em consideração átomos dessas espécies: B, C e N. Os compostos com elementos químicos envolvendo B, C e N foram teoricamente postulados para terem uma estrutura de bandas intermediária entre o grafite (semi-metal) e o BN (*gap* amplo). O primeiro a sintetizar tais tipos de materiais foi Badzian, utilizando uma técnica conhecida como deposição química de vapor (*chemical vapor deposition-CVD*), usando como materiais primários  $BCl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $N_2$  e  $H_2$ , obtendo um composto BN-grafite. Eles assumiram que este teria a forma  $(BN)_xC1 - x$ .

Uma vantagem de utilizar compostos do tipo  $B_xC_yN_z$  é devido ao fato de se ter um maior controle das propriedades eletrônicas desses materiais através da estequiometria (x, y e z). Já para os compostos de BN o controle não é tão simples e o *gap* é razoavelmente grande, restringindo sua aplicação na área tecnológica.

Motivados pelas excepcionais propriedades teóricas observadas para os materiais compostos por BCN, a procura por uma forma estável deste material ocorreu, com isso materiais foram sintetizados e estão sendo motivo de interesse na pesquisa da área de materiais. Um desses compostos é o  $BC_2N$ , que é a configuração desses compostos que apresenta grande estabilidade. Tal material foi sintetizado, a partir da técnica CVD, utilizando como materiais primários o  $BCl_3$  e o  $CH_3CN$ .

Inicialmente o motivo de se produzir materiais com tal composição química era de interesse tecnológico, pois, o objetivo era de se obter um material com *gap* intermediário entre o grafite e o BN, como citado anteriormente. Esse *gap* (do grafite  $BC_2N$ ) é da ordem de 1,6 eV, o que caracteriza esse material como um semicondutor.

Amy Y. Liu e colaboradores [9] propuseram três tipos de estruturas para a camada de  $BC_2N$ , que são chamados de estruturas do tipo I, II e do tipo III, como mostra a figura X:

Para a estrutura do tipo I, cada átomo de carbono está ligado a um átomo de Boro e a um átomo de Nitrogênio, enquanto cada átomo de Boro está ligado a dois átomos de Carbono e a um átomo de Nitrogênio e cada átomo de Nitrogênio está ligado a dois átomos de Carbono e a um átomo de Boro.

Já para as estruturas do tipo II, cada átomo de Carbono está ligado a dois Carbonos e a um átomo de Nitrogênio ou Boro. Já os átomos de Nitrogênio estão ligados a dois átomos de Boro e a um Carbono e os átomos de Boro estão ligados a

dois átomos de Nitrogênio e a um átomo de Carbono.

Na estrutura do tipo III, cada átomo de Carbono está ligado a outro átomo de Carbono e dois átomos de Boro (ou Nitrogênio). Cada átomo de Boro está ligado a dois átomos de Carbono e a um átomo de Nitrogênio e cada átomo de Nitrogênio está ligado a dois átomos de Carbono e a um átomo de Boro.

A descrição acima das estruturas de  $B_xC_yN_z$  está representada na figura 1.5.

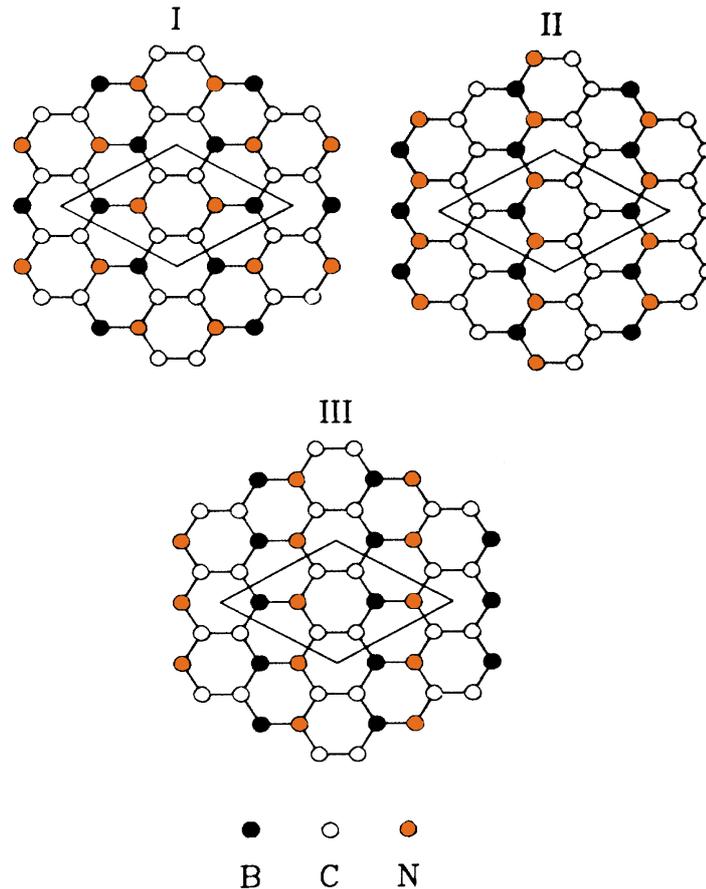


Figura 1.5: Três modelos estruturais para a camada de  $BC_2N$ . Em cada caso a célula unitária mostrada contém 8 átomos

Resultados Teóricos [9, 10] mostraram que tanto para a estrutura planar quanto para os nanotubos de  $BC_2N$  a estrutura do tipo II apresenta maior estabilidade do que as estruturas do tipo I e III. Tal estabilidade está associada à maximização do número de ligações C-C e B-N que são as ligações químicas mais estáveis entre os átomos de C, B e N.

As principais técnicas de produção para as nanoestruturas de BCN são ablação por laser, substituição por dopagem química, deposição química a vapor (CVD). Uma descrição sucinta destas técnicas é apresentada na tese de Doutorado de Jusane Rossato [19].

Todas essas técnicas favorecem a presença de defeitos, principalmente antissítios e vacâncias. No caso de um antissítio temos um átomo X (C, B ou N) que irá ocupar a posição de outro átomo da rede, de uma espécie química diferente, átomo Y (C, B ou N), sendo  $X \neq Y$ , formando um defeito representado por  $X_Y$ . Para uma vacância temos a ausência de um átomo X da rede (X=C, B ou N), defeito este que representaremos como  $V_X$ .

Nesse projeto pretendemos realizar um estudo minucioso das propriedades estruturais e eletrônicas de antissítios e vacâncias em uma camada única (*monolayer*) de  $BC_2N$  do tipo II. A seguir apresentaremos a metodologia que deverá ser utilizada.

# Capítulo 2

## Metodologia

### 2.1 Introdução

Com o surgimento da Mecânica Quântica, no começo do século XX, foi possível um grande desenvolvimento da física e química em escalas atômicas. Porém, juntamente com a Teoria Quântica, surgiram os problemas práticos de se utilizar as equações de tal teoria, devido ao fato de, até mesmo com problemas de átomos isolados se torna difícil obter uma solução exata de tais problemas. Com isso, foi necessária a utilização de algumas aproximações, que nem por isso deixam de ter seus limites de precisão.

Para o caso de um cristal não relativístico, devemos resolver a equação de Schrödinger, num sistema não relativístico para um potencial periódico, ou seja,  $V(\vec{r} + \vec{R}_i) = V(\vec{r})$ . De acordo com o Teorema de Bloch [11] a função de onda cristalina pode ser escrita como:

$$\Psi_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{R}] \Psi_{nk}(\vec{r}), \quad (2.1)$$

onde  $\vec{k}$  é um vetor da rede recíproca que pode ser transladado para a primeira zona de Brillouin.

Alguns modelos foram criado para tentar descrever da maneira mais satisfatória um sólido cristalino. O primeiro desses modelos foi o Modelo de Kronig-Penney. Tal modelo descreve com certa satisfação o comportamento de um sólido, como por exemplo: estruturas de bandas e banda proibida (*gap*), porém para o caso de um sólido real esse modelo é um tanto quanto simplificado, pois trata-se de um modelo unidimensional.

Para resolver a equação Schrödinger de um sólido, algumas aproximações se fazem necessárias. Em geral, a primeira dessas aproximações é a aproximação de Born-Oppenheimer ou ainda, aproximação adiabática, que permite desacoplar o movimento de núcleos e elétrons. Mesmo com essa aproximação, o problema eletrônico permanece sem solução exata, com isso uma outra aproximação se faz necessária. Nesse caso pode-se usar a aproximação de Hartree-Fock que permite tratar os elétrons como sendo independentes, isso faz com que a correlação eletrônica seja excluída, ou seja, faz com que o problema de  $n$  elétrons seja transformado em

$n$  problemas de um elétron. Porém, na maior parte a correlação eletrônica é muito importante e não pode ser desconsiderada.

Uma outra solução para esse problema é usar a densidade eletrônica como variável fundamental. Tal método foi proposto inicialmente e de forma independente por Thomas e Fermi por volta de 1930 e foi reconsiderado por Hohenberg e Kohn em 1964 [12]. Essa Teoria é conhecida como Teoria do Funcional da Densidade (DFT-*Density Funtional Theory*) e será utilizada neste trabalho. No decorrer desse trabalho apresentaremos os fundamentos desta teoria.

## 2.2 Equação de Schrödinger para Sistemas Multieletrônicos

Para obter toda informação de um sistema quântico não relativístico, deve-se resolver a equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(\vec{r}, t)}{\partial t} = H\Phi(\vec{r}, t), \quad (2.2)$$

onde  $H$  é o operador hamiltoniano.

Na maioria dos problemas físicos que se tem interesse, a energia potencial não depende do tempo e, com isso,  $\Psi(\vec{r}, t)$  pode ser escrito como o produto entre uma função que tem uma dependência temporal e uma outra função que tem uma dependência espacial.

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})T(t). \quad (2.3)$$

Substituindo a equação 2.3 na equação 2.2, se obtém duas equações: uma para a parte espacial  $\phi(\vec{r})$  e outra para a parte temporal  $T(t)$ . A solução da parte temporal é da por  $T(t) = e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$ , onde  $E$  é a constante de separação e é igual à energia do sistema. A equação a ser resolvida é a da parte espacial. Então, o problema fundamental dos cálculos de estrutura eletrônica é resolver a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}). \quad (2.4)$$

Para um sistema de  $N$  partículas interagentes o operador hamiltoniano é escrito como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_{\vec{R}_A}^2}{M_A} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i^N \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{e^2 Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1(j \neq i)}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{B=1(A \neq B)}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \quad (2.5)$$

Onde  $e$  e  $m_e$  representam os valores absoluto da carga e da massa do elétron.  $Z_A$  e  $M_A$  são o número atômico e a massa do núcleo na posição  $\vec{R}_A$ , respectivamente e

$\vec{r}_i(\vec{r}_j)$  as coordenadas eletrônicas. O primeiro e o segundo termo são os operadores energia cinética dos núcleos e elétrons, respectivamente. O terceiro, o quarto e o quinto termo, representam as energias potenciais de interação coulombiana.

Agora, encontrar a função de onda  $\Psi(\vec{r})$  para um sistema descrito por esse operador hamiltoniano é inviável em termos computacionais, sem falar que analiticamente é insolúvel por tratar-se de um sistema de muitas partículas (mais de duas). Com isso, utiliza-se algumas aproximações e métodos de solução para a descrição mais simples desse tipo de problema.

A primeira aproximação a ser estudada é a aproximação de Born-Oppenheimer.

## 2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer é utilizada de maneira a desacoplar o movimento dos núcleos e dos elétrons, pois considera-se a massa do núcleo muito maior que a massa do elétron. Agora, considerando um referencial do centro de massa do sistema de núcleos e elétrons, a velocidade dos núcleos é consideravelmente menor que a velocidade dos elétrons. Ou seja, considera-se que como se os núcleos estivessem fixos e os elétrons estivessem no seu estado fundamental.

Considerando a Equação de Schrödinger para um sistema de muitas partículas, nesse caso seriam os núcleos e os elétrons, a equação a ser resolvida pode ser escrita como:

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \epsilon\Psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.6)$$

onde  $\vec{r}$  e  $\vec{R}$  são as posições dos elétrons e dos núcleos que compoem o sistema em questão.

Agora,  $H(\vec{r}, \vec{R})$  é o hamiltoniano que pode ser expresso da seguinte maneira:

$$H = T_e(\vec{r}) + T_N(\vec{R}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{NN}(\vec{R}). \quad (2.7)$$

Os termos do hamiltoniano representado a cima são, respectivamente:

- $T_e(\vec{r})$  é o termo associado à energia cinética dos elétrons;
- $T_N(\vec{R})$  é o termo associado à energia cinética dos núcleos;
- $V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R})$  é o potencial de interação núcleo-elétron que é atrativo;
- $V_{ee}$  é o potencial de interação elétron-elétron;
- $V_{NN}(\vec{R})$  é o de interação núcleo-núcleo.

Portanto, com a aproximação de Born-Oppenheimer temos  $T_N(\vec{R}) = 0$  e podemos considerar que o problema inicial de muitos corpos se reduz a resolver a dinâmica dos elétrons, supondo que as posições dos núcleos não sejam mais variáveis e sim parâmetros do hamiltoniano.

Com isso, a partir dessa aproximação, a equação de Schrödinger para um sistema multieletrônico pode reescrita da forma:

$$H_{el}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = [T_e(\vec{r}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r})]\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \epsilon_{el}\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.8)$$

onde  $H_{el}$  é o hamiltoniano eletrônico do sistema.

Podemos perceber que a energia cinética dos núcleos foi descartada e a repulsão nuclear não mais aparece no hamiltoniano a ser resolvido, somente será acrescentada a energia eletrônica para obtermos a energia total.

A aproximação de Born-Oppenheimer é de grande utilidade para resolver alguns problemas eletrônicos. Porém a equação 2.8 não pode ser resolvida analiticamente. Outras aproximações se fazem necessárias a fim de descrever com melhor precisão as características do sistema físico em questão. A aproximação mais usada em física do estado sólido é a DFT, que será discutida na próxima seção.

## 2.4 Teoria do Funcional da Densidade

### 2.4.1 Introdução

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, *Density Functional Theory*) é uma das teorias desenvolvidas para determinar as soluções para sistemas de muitos corpos. Tem grande importância para química e física do estado sólido e em muitos casos concorda satisfatoriamente com os resultados experimentais. Além disto, os custos computacionais são relativamente baixos comparados a outros métodos que utilizam como variável fundamental a função de onda, tais como o Método de Hartree-Fock que faz uma descrição individual dos elétrons interagindo com o núcleo e também com os outros elétrons do sistema. A Teoria do Funcional da Densidade tem como base o trabalho de P. Hohenberg e W. Kohn, publicado em 1964 [12]. Tais autores demonstraram através de dois teoremas que, obtendo-se a densidade eletrônica do sistema no estado fundamental, obtém-se a energia do estado fundamental de maneira exata. Os teoremas são descritos abaixo e discutidos com maior detalhe na próxima seção:

1. A densidade de carga do estado fundamental é determinada de modo unívoco, a menos de uma constante aditiva, a partir do potencial externo  $V_{ex}(\vec{r})$ .
2. O valor mínimo do funcional da energia  $E[\rho]$  é a energia do estado fundamental e a densidade com a qual se obtém esse mínimo é a densidade exata de uma partícula no estado fundamental.

O primeiro teorema diz que não existem dois potenciais diferentes gerados pela mesma densidade eletrônica que levem a mesma energia para o estado fundamental.

Já o segundo teorema diz que a energia do estado fundamental  $E_0[\rho]$  é mínima para a densidade  $\rho(\vec{r})$  correta,

$$E[\rho] = \langle \Psi | T + U + T | \Psi \rangle. \quad (2.9)$$

Assim  $E[\rho]$  é um funcional de  $\rho(\vec{r})$ , cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental.

Reescrevemos a equação 2.9 como:

$$E[\rho] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle + \langle \Psi | V | \Psi \rangle \quad (2.10)$$

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \Psi | V | \Psi \rangle, \quad (2.11)$$

onde  $F[\rho]$  é um funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano e o termo  $\langle \Psi | V | \Psi \rangle$  depende do sistema em questão.

Em mecânica quântica toda a informação do sistema em estudo está incluída na função de onda  $\Psi(\vec{r}, t)$  desse sistema. Porém em muitos casos, como em um sistema de muitos corpos, tal solução fica um tanto quanto complexa de ser resolvida analiticamente e torna o cálculo computacional muito difícil. Com isso, P.Hohenberg e W.Kohn [12] sugeriram utilizar a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  como variável fundamental, sendo que a densidade depende apenas de três variáveis espaciais, portanto resulta em equações no espaço tridimensional associadas a  $\rho(\vec{r})$  muito mais simples do que a Equação de Schrödinger.

## 2.5 Equações de Kohn-Sham

Para o caso de um sistema formado por um gás de elétrons submetidos ao potencial dos núcleos fixos, a energia pode ser escrita como um funcional na forma:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + V_c[\rho] + V_H[\rho] + V_x[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.12)$$

ou ainda podemos agrupar o segundo e o quarto termo dessa expressão em um único termo, o chamado termo de *troca-correlação* ( $V_{xc} = V_x + V_c$ ). Com isso, a equação 2.12 pode ser reescrita na forma:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + V_{xc}[\rho] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.13)$$

Agora, quando se considera que o número de elétrons tem um valor fixo, a condição de mínimo para o funcional da energia  $\delta E[\rho(\vec{r})] = 0$  deve ser restrita a um vínculo. Podemos representar tal vínculo da seguinte maneira:

$$d\vec{r}\rho(\vec{r}) - N = 0; \quad (2.14)$$

Incluindo esse vínculo na equação para a energia total através do multiplicador de Lagrange  $\mu$ , o funcional a ser minimizado é escrito como:

$$E[\rho(\vec{r})] - \mu \left[ \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) - N \right]. \quad (2.15)$$

Devido ao vínculo do número de elétron ser fixo, o multiplicador de Lagrange nesse caso é o potencial químico  $\mu$  do sistema.

Para determinar o mínimo da equação 2.15 deve-se realizar as derivadas funcionais em torno da densidade eletrônica igualando tudo isso a zero.

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \{E[\rho] - \mu [\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N]\}_{\rho=\rho_0} = 0. \quad (2.16)$$

Esse processo de minimização leva as Equações de Kohn-Sham, dadas por:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.17)$$

onde

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) - \frac{\delta E_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.18)$$

é o potencial efetivo, sendo

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.19)$$

a densidade do estado fundamental.

As funções  $\phi_i(\vec{r})$  são os orbitais de Kohn-Sham e as energias  $\epsilon_i$  são os autovalores de Kohn-Sham.

Agora, para se determinar  $\rho_0$  é necessário o conhecimento da função de onda  $\phi_i(\vec{r})$ . Como também é necessário o conhecimento de  $\rho_0$  para se construir o potencial efetivo  $V_{eff}$ . Como  $V_{eff}$  depende de  $\rho_0$  que depende de  $\phi_i$ , têm-se nesse caso um problema que somente pode ser resolvido usando um mecanismo de auto-consistência.

Com isso, para se determinar a verdadeira densidade do estado fundamental, inicialmente se propõe um valor inicial para densidade do estado fundamental, com isso se constrói o potencial efetivo  $V_{eff}(\vec{r})$ . Uma vez determinado o potencial efetivo, substitui-se esse valor na equação 2.17 a fim de determinar as funções  $\phi_i(\vec{r})$ . Após determinar as funções  $\phi_i(\vec{r})$  determina-se uma nova densidade  $\rho_N(\vec{r})$ . Com a nova densidade determinada, compara-se esse valor com a densidade anterior (N-1), onde N representa o n-ésimo ciclo. Agora se  $\rho_N(\vec{r}) \approx \rho_{N-1}(\vec{r})$ , tal densidade é a densidade procurada, caso contrário, uma outra densidade é proposta e o procedimento descrito anteriormente é repetido até que a convergência seja alcançada. A densidade convergida será  $\rho_0(\vec{r})$ , ou seja, teremos encontrado a densidade do estado fundamental.

Com a determinação de  $\rho_0(\vec{r})$ , a energia total do estado fundamental pode ser obtida em função dos autovalores  $\epsilon_i$  e demais termos, ou seja:

$$E[\rho_0] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int \rho_0(\vec{r})V_{xc}(\vec{r})d\vec{r} + V_{xc}[\rho_0]. \quad (2.20)$$

Os autovalores, da equação acima, assim como as respectivas autofunções, não apresentam significado físico bem definido. Porém usa-se representar o último estado ocupado como o topo da banda de valência e o primeiro estado vazio como o fundo da banda de condução e, com isso, teremos o *gap* de energia.

Podemos perceber que na expressão para  $E[\rho]$ , bem como nas Equações de Kohn-Sham aparece o potencial de troca e correlação,  $V_{xc}$ . Não existe uma forma explícita para este termo, tendo apenas aproximações, sendo que uma dessas aproximações é a da densidade local (LDA - *Local Density Approximation*) que é amplamente utilizada, fornecendo excelentes resultados, principalmente para a geometria. Outra aproximação um pouco melhor fundamentada é aproximação do gradiente generalizado (GGA-*Gradiente Generalized Approximation*) que leva em conta como a densidade de carga está variando em torno de um certo local e nesse trabalho foi utilizada essa aproximação, pois, melhor descreve a parte eletrônica quando comparada com a LDA.

Embora a DFT seja muito útil, teremos uma demanda computacional muito grande se considerarmos no cálculo todos os elétrons do sistema. Sabemos que apenas os elétrons da camada de valência é que participam das ligações químicas, ficando os elétrons das camadas mais internas praticamente estáticos. Com isso, considera-se os núcleos e os elétrons das camadas mais internas formando um caroço e leva-se em consideração apenas os elétrons de valência explicitamente nos cálculos. Esta aproximação é chamada de aproximação dos pseudopotenciais que descreveremos a seguir.

## 2.6 A Teoria do Pseudopotencial

Na teoria de Pseudopotenciais a densidade eletrônica de um átomo pode ser dividida em contribuições dos elétrons de caroço e outra contribuição dos elétrons de valência.

Os elétrons de caroço são os elétrons que estão, devido à atração coulombiana, fortemente ligados e próximos aos núcleos, permanecendo praticamente inalterados quando o átomo está em diferentes ambientes químicos, enquanto os elétrons de valência são os responsáveis pelas ligações químicas. A partir disso é aceitável considerar somente os graus de liberdade dos elétrons de valência em células de propriedades eletrônicas de sólidos e moléculas. Entretanto, se faz necessário levar em consideração a ortogonalidade entre os estados de caroço e os estados de valência. Isso pode ser feito com a utilização de pseudopotenciais, onde considera-se um pseudopotencial suave, ao invés de se levar em consideração a forte interação entre os elétrons de caroço e o núcleo.

Os pseudopotenciais podem ser construídos a partir de vários métodos. Esses pseudopotenciais podem ser divididos em dois grandes grupos:

- i) pseudopotenciais empíricos;
- ii) pseudopotenciais *ab-initio*

Os pseudopotenciais empíricos envolvem um conjunto de parâmetros ajustáveis que possuem a capacidade de reproduzir dados experimentais. Já os pseudopotenciais *ab-initio* são construídos de forma a obter a solução da Equação de Schrödinger para o caso atômico levando em consideração todos os elétrons (valência e caroço) e, a partir dessa, o pseudopotencial é construído.

Atualmente, os pseudopotenciais *ab-initio* são os mais utilizados, particularmente em trabalhos de Bachelet, Hamann e Schlüter [13] e de Troulier e Martins (T-M) [14]. Esses são os chamados pseudopotenciais de norma conservada e seguem um procedimento proposto por A. Zunger e M.L. Cohen [15].

Os pseudopotenciais de norma conservada são gerados a partir da determinação da pseudofunção de onda radial ( $R_l^{PS}$ ) [16, 17] e as condições fundamentais para a determinação de  $R_l^{PS}$  são:

1. As pseudofunções de onda para elétrons de valência (PS), geradas usando-se o pseudopotencial, não devem conter nodos. Isso se deve ao fato de que desejamos construir pseudofunções de onda mais suaves, que são obtidas invertendo a Equação de Schrödinger.
2. A pseudofunção de onda radial normalizada deve ser igual à função de onda radial de todos os elétrons (normalizada) para  $r > r_c$ .
3. As cargas contidas abaixo de  $r_c$  para todas as funções de onda (pseudofunção de onda de valência e função de onda radial de todos os elétrons) devem ser iguais.
4. Os autovalores de energia de todos os elétrons de valência e do pseudopotencial devem ser iguais, ou seja:  $\epsilon_l^S = \epsilon_l^{ae}$ .

A figura 2.1 ilustra de maneira sucinta o modelo dos pseudopotenciais de norma conservada.

Uma vez descrito os fundamentos do método, devemos implementá-lo computacionalmente ou utilizar um código computacional. Optamos por utilizar o código SIESTA que descreveremos a seguir.

## 2.7 O programa SIESTA

O SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms*-Iniciativa Espanhola para Simulações Eletrônicas com Milhares de Átomos) é um código computacional utilizado para resolver cálculos de primeiros princípios em estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de sólidos e moléculas, ou seja, resolve de maneira autoconsistente a teoria descrita anteriormente nesse trabalho.

O SIESTA foi desenvolvido por um grupo de pesquisadores espanhóis. Suas principais características são: utiliza o formalismo da DFT, ou seja, resolve as equações

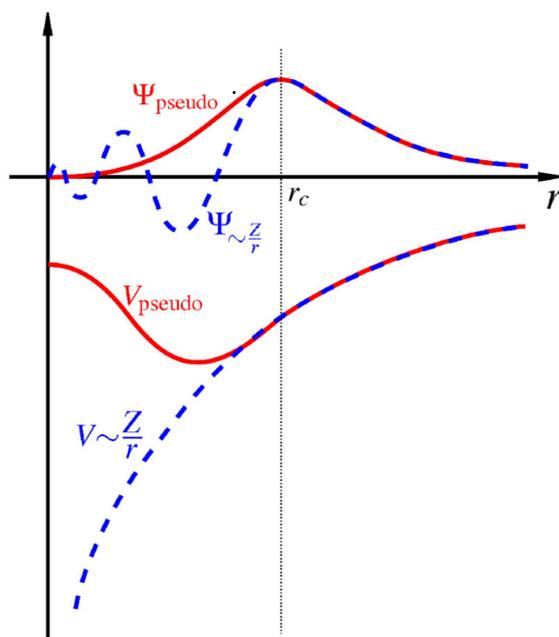


Figura 2.1: Comparação entre a pseudofunção de onda e a função de onda real. Parte em contínuo é referente à parte envolvendo somente elétrons de valência e a parte tracejada, quando todos os elétrons são considerados

de Kohn-Sham padrão, de maneira autoconsistente, com aproximações LDA e GGA para o potencial de troca e correlação; utiliza pseudopotenciais de norma conservada; possibilita o uso de funções de base atômicas numéricas ou gaussianas, ambas estritamente localizadas, sendo que a eficiência computacional desse tipo de base pode superar bastante à de cálculos com base de ondas planas (PW), tanto em processamento, quanto em uso de memória.

Outra característica do código computacional SIESTA é que projeta tanto as funções de onda dos elétrons, quanto as densidades eletrônicas de carga em uma malha do espaço real pra calcular a energia de Hartree, potencial de troca-correlação e os elementos de matriz (hamiltoniana e sobreposição).

O SIESTA permite que sejam realizadas simulações com centenas de átomos e também tem a vantagem que é um programa com código aberto. Sua linguagem de implementação foi o FORTRAN 90 com alocação dinâmica de memória, sendo implementadas tanto serial quanto paralela. Essas são algumas características técnicas desse programa.

Em suma, o código computacional SIESTA que utiliza o formalismo da DFT, fornece vários resultados, tais como: energias totais e parciais, forças atômicas, tensor de *stress*; momento de dipolo de cargas e de transição; densidade de carga, estrutura de bandas, entre outras características, que servirão de suporte para o futuro trabalho.

Para as funções de base usaremos pseudoorbitais numéricos como descritos por Sankey e Niklewski [18]. Inicialmente vamos utilizar uma base bastante simples

que será constituída por uma única função base (*single zeta-SZ*), onde  $\zeta$  é o expoente da função do tipo gaussiana que dá nome à base.

Com o desenvolver do projeto poderemos passar a utilizar bases mais rigorosas, ou seja, duas funções zeta (DZ) e também funções de polarização (DZP). Isto tornará a base mais robusta e os cálculos mais confiáveis.

# Capítulo 3

## Resultados

Para estudarmos as propriedades estruturais e eletrônicas quando defeitos são introduzidos na estrutura de uma monocamada de grafite- $BC_2N$ , utilizamos uma célula unitária composta por 128 átomos (64C, 32B e 32N). Utilizamos em nosso trabalho o método da supercélula ou célula unitária ampliada, que consiste na repetição periódica da célula unitária, fazendo com que os defeitos fiquem mais distantes uns dos outros, evitando assim a interação entre defeitos, que pode vir a introduzir propriedades não realísticas, uma vez que na prática a densidade de defeitos é baixa.

Os cálculos de primeiros princípios foram realizados com o objetivo de analisar as propriedades estruturais e eletrônicas da estrutura do Grafite- $BC_2N$  sem a presença de defeitos e essa mesma estrutura, com a presença de defeitos. Os cálculos foram realizados dentro do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizando pseudopotenciais de norma conservada com a aproximação do gradiente generalizado (GGA-*Gradient Generalized Approximation*) para o termo de troca-correlação. Os cálculos foram simulados utilizando o código computacional SIESTA, usando um conjunto de bases formado por duas funções zeta( $\zeta$ ) (DZ) e também funções de polarização (DZP), conforme discutidos no capítulo da Metodologia.

Primeiramente, apresentaremos os resultados para as propriedades eletrônicas e estruturais da estrutura do grafite- $BC_2N$ , sem a presença de defeitos. Posteriormente, passaremos aos resultados nos quais realizamos a simulação nessa mesma estrutura, porém agora com a presença de defeitos, sendo esses defeitos, antissítios e vacâncias. No caso de antissítios, um átomo da rede irá ocupar o sítio de outro átomo da rede, de uma outra espécie química. Representaremos um defeito do tipo antissítio como:  $X_Y$ . Já para as vacâncias, teremos a ausência de um átomo da rede, defeito esse que representaremos por  $V_X$ .

Como descrito anteriormente, investigações teóricas mostraram que a estequiometria mais estável para os compostos do tipo  $B_X C_Y N_Z$  é o  $BC_2N$ . E essa foi a estequiometria que utilizamos para efetuar os nossos estudos.

Mostraremos na figura 3.1 a célula unitária com 128 átomos e a respectiva primeira zona de Brillouin do *Grafite- $BC_2N$*  para essa célula. Os pontos espaciais X e Y, referem-se aos médios das duas faces da zona de Brillouin (retangular) e o ponto M, refere-se ao vértice.

Inicialmente otimizamos a geometria e com a geometria otimizada, calculamos

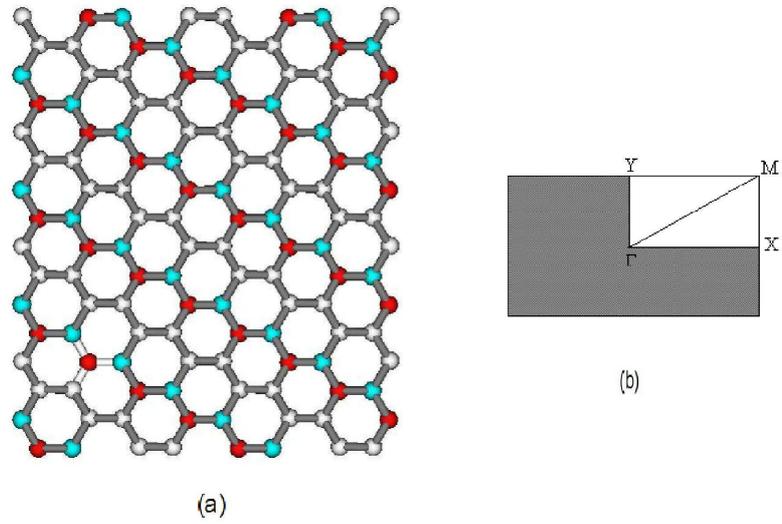


Figura 3.1: (a) Célula Unitária utilizada e (b) A respectiva Primeira Zona de Brillouin da monocamada de Grafite  $BC_2N$

a estrutura de bandas que encontra-se na figura (3.2). Os resultados mostram que este sistema tem características semicondutoras com um *gap* direto no ponto  $\Gamma$  ( $k=0$ , centro da zona d

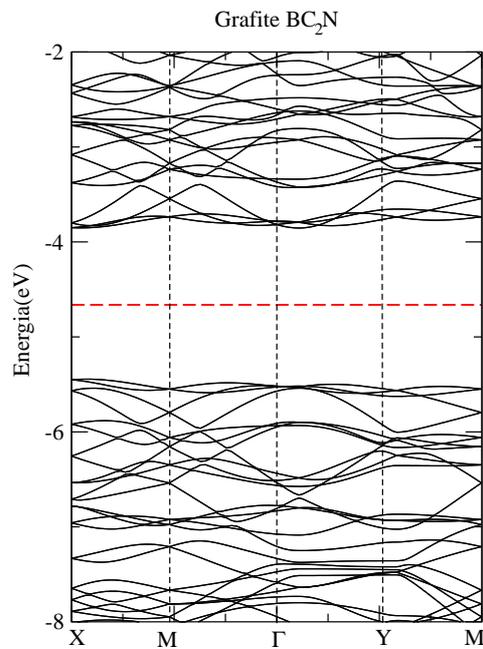


Figura 3.2: Estrutura de Bandas do Grafite  $BC_2N$

Cálculos para nanoestruturas planares de BN e outros materiais preveem que a superfície de tais estruturas são onduladas. No entanto, para o  $BC_2N$  nossos cálculos não seguiram essa tendência, a superfície da monocamada é lisa. Para a monocamada de  $BC_2N$ , depois da otimização as distâncias de ligação C-C, B-N, C-N e C-B são de 1,44 Å, 1,45 Å, 1,39 Å e 1,53 Å, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com os cálculos *ab initio* para a monocamada de  $BC_2N$  existentes na literatura, onde uma pequena supercélula (32 átomos) e metodologia similar foi utilizada [24].

Uma vez realizada a principal descrição das propriedades eletrônicas e estruturais do Grafite- $BC_2N$  sem a presença de defeitos, partiremos agora para os resultados que envolvem a presença de defeitos nesse mesmo tipo de estrutura.

### 3.1 Antissítios na monocamada de Grafite- $BC_2N$

Na primeira parte dos resultados, iremos mostrar os defeitos de antissítios. Sendo que para a configuração da monocamada de Grafite- $BC_2N$  obtivemos um total de oito configurações diferentes para os antissítios. Como dito anteriormente, iremos representar os antissítios por:  $X_Y$ , sendo  $X \neq Y$ . As configurações para esse caso serão:  $C_B$ ,  $C_N$ ,  $B_N$ ,  $B_{CI}$ ,  $B_{CII}$ ,  $N_B$ ,  $N_{CI}$  e  $N_{CII}$ . Podemos notar que fizemos uma distinção entre os átomos de carbono, denominando estes como  $C_I$  (Carbono do tipo I) e  $C_{II}$  (Carbono do tipo II). Esses átomos diferem pelos átomos que constituem sua vizinhança. Temos que o átomo de carbono do tipo I está ligado a dois átomos de carbono (ligação C-C) e um Boro (ligação C-B) e o átomo de carbono do tipo II está ligado a dois átomos de carbono (ligação C-C) e a uma átomo de Nitrogênio (ligação C-N).

#### 3.1.1 Estudo da Estabilidade em Antissítios

Para investigarmos a estabilidade dos defeitos, ou seja, qual é o sítio mais favorável energeticamente para a formação do defeito, calculamos as energias de formação para cada antissítio.

Para calcularmos a energia de formação, um átomo Y (Boro, Carbono ou Nitrogênio) é removido e um outro átomo X (Boro, Carbono ou Nitrogênio) ocupa esse mesmo lugar. Com isso, a estabilidade do defeito é da basicamente pela energia de formação, que é obtida através da equação 3.1

$$E_{form}[X_Y] = E_t[BC_2N + X_Y] - E_t[BC_2N] - \mu_X + \mu_Y \quad (3.1)$$

onde  $X_Y$  representa o átomo X (B,  $C_I$ ,  $C_{II}$  ou N) no sítio do átomo Y (B,  $C_I$ ,  $C_{II}$  ou N);  $E_{form}$  é a energia de formação;  $E_t[BC_2N + X_Y]$  é a energia total do sistema com o defeito;  $E_t[BC_2N]$  é a energia total sem o defeito e  $\mu$  o potencial químico dos átomo envolvidos no defeito. Os valores da energia de formação indicam que para um defeito ser menor (mais) estável, um maior (menor) valor da energia de formação será encontrado.

Os potenciais químicos  $\mu_B$ ,  $\mu_C$ ,  $\mu_N$  são calculados como a energia total por átomo na fase mais estável. No caso do Boro é a fase cristalina  $\alpha$ - $\beta$ , no Carbono é a fase grafitica e no Nitrogênio é a molécula de  $N_2$ . No entanto, os potenciais químicos destes átomos podem estar relacionados entre eles devido ao fato que os materiais primários usados no processo de crescimento podem envolver sistemas (gases) compostos não apenas por um único elemento químico.

Neste trabalho, consideramos o processo de crescimento das estruturas de  $BC_2N$  numa atmosfera onde o sistema pode ser rico em Boro ou rico em Nitrogênio. Entretanto, devemos considerar a condição de equilíbrio termodinâmico do sistema, ou seja:

$$\mu_N + \mu_B = \mu_{BN} \quad (3.2)$$

onde  $\mu_{BN}$  é o potencial químico do par BN do nitreto de boro hexagonal (h-BN).

No caso do sistema rico em Boro, o potencial químico do nitrogênio é dado por:

$$\mu_N = \mu_{BN} - \mu_B \quad (3.3)$$

onde  $\mu_B$  é o potencial químico do Boro na fase mais estável.

No caso do sistema rico em Nitrogênio, o potencial químico do Boro é dado por:

$$\mu_B = \mu_{BN} - \mu_N \quad (3.4)$$

onde  $\mu_N$  é o potencial químico do nitrogênio na fase mais estável.

Utilizando as equações 3.3 e 3.4 realizamos os cálculos das energias de formação para cada um dos antissítios mencionados anteriormente. Os valores das energias de formação encontram-se na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Energias de Formação calculadas para os antissítios na monocamada de Grafite  $BC_2N$

<b>Defeito</b>	<b><math>E_{form}</math>(eV) Rico em B</b>	<b><math>E_{form}</math>(eV) Rico em N</b>
$N_{CI}$	3,02	0,11
$B_{CII}$	0,26	3,24
$C_B$	3,08	0,17
$C_N$	0,45	3,36
$B_{CI}$	1,57	4,45
$N_{CII}$	4,32	1,41
$N_B$	7,98	2,09
$B_N$	2,74	8,62

A tabela 3.1 mostra o cálculo da energia de formação para os antissítios anteriormente citados, em um ambiente de crescimento rico em Boro e também em um ambiente rico em Nitrogênio.

Observamos que os antissítios  $N_{CI}$ ,  $C_B$  em um ambiente rico em Nitrogênio, assim como  $C_N$  e  $B_{CII}$  em um ambiente rico em Boro são as configurações mais estáveis entre os defeitos estudados, pois, possuem menor energia de formação.

Os antissítios  $N_B$  em um ambiente de crescimento rico em Boro e  $B_N$  em um ambiente rico em Nitrogênio, possuem maiores energias de formação, caracterizando as configurações menos estáveis.

Já o antissítio  $N_{CII}$  em um ambiente rico em Nitrogênio e o antissítio  $B_{CI}$  em um ambiente rico em Boro possuem energias de formação intermediárias, comparadas com os valores de energia de formação dos defeitos anteriormente descritos.

### 3.1.2 Propriedades Eletrônicas dos Antissítios

Além de estudarmos a estabilidade dos defeitos do tipo antissítio, investigamos as propriedades eletrônicas da camada com defeito.

Para analisarmos e estudarmos as propriedades eletrônicas dessas estruturas, construímos a estrutura de bandas e a densidade de carga. A estrutura de bandas é formada por bandas de energia, sendo uma preenchida (ocupada) e uma vazia (não ocupada), separadas por uma banda proibida (*gap*). O comportamento eletrônico de um dado material depende diretamente da configuração das bandas de energia e do tamanho do *gap*. Esse comportamento depende diretamente das bandas de valência e condução. A banda de valência corresponde aos últimos estados ocupados pelos elétrons. Já a banda de condução são os níveis energéticos permitidos, acima da banda de valência que estão vazios. Na banda de condução os elétrons são considerados como elétrons livres, podendo assim, movimentar-se na superfície do material. Para analisar as características eletrônicas desses materiais, devemos identificar o posicionamento das duas bandas e do *gap* de energia.

A descrição da estrutura de bandas dos antissítios está mostrada na figura 3.3, onde os estados com spin *up* são descritos por linhas contínuas e os estados com spin *down* são descritos por linhas pontilhadas.

Podemos observar que  $N_{CI}$  e  $C_B$  possuem características de semicondutor do tipo-n, enquanto que  $B_{CII}$  e  $C_N$  possuem características de semicondutor do tipo-p, pois para um semicondutor do tipo-n o nível de Fermi está localizado nas imediações do fundo da banda de condução. Já para o semicondutor do tipo-p o nível de Fermi se encontra próximo ao topo da banda de valência.

Podemos ver a partir da estrutura de bandas para os defeitos  $B_{CI}$  e  $N_{CII}$  que dois defeitos profundos no *gap* estão presentes, sendo o spin up ocupado e o spin down vazio. Podemos observar que para o  $B_{CI}$  o nível de Fermi é deslocado no sentido do topo da banda de valência e para o  $N_{CII}$  o nível de Fermi se desloca no sentido do fundo da banda de condução. Isso poderá ter consequências no processo de condução quando houver aplicação de um campo elétrico.

Esta separação dos estados de spin (up e down) introduz um momento magnético ao sistema. Para o cálculo do momento magnético de spin, usamos a equação (3.5), abaixo:

$$m_s = 2S\mu_b \quad (3.5)$$

onde  $S$  é o spin total do sistema e  $\mu_b$  é o magneton de Bohr.

Podemos ver com isso, que esses dois defeitos ( $B_{CI}$  e  $N_{CII}$ ) dão origem a um momento magnético de spin de aproximadamente  $1 \mu_b$  e as análises das densidades

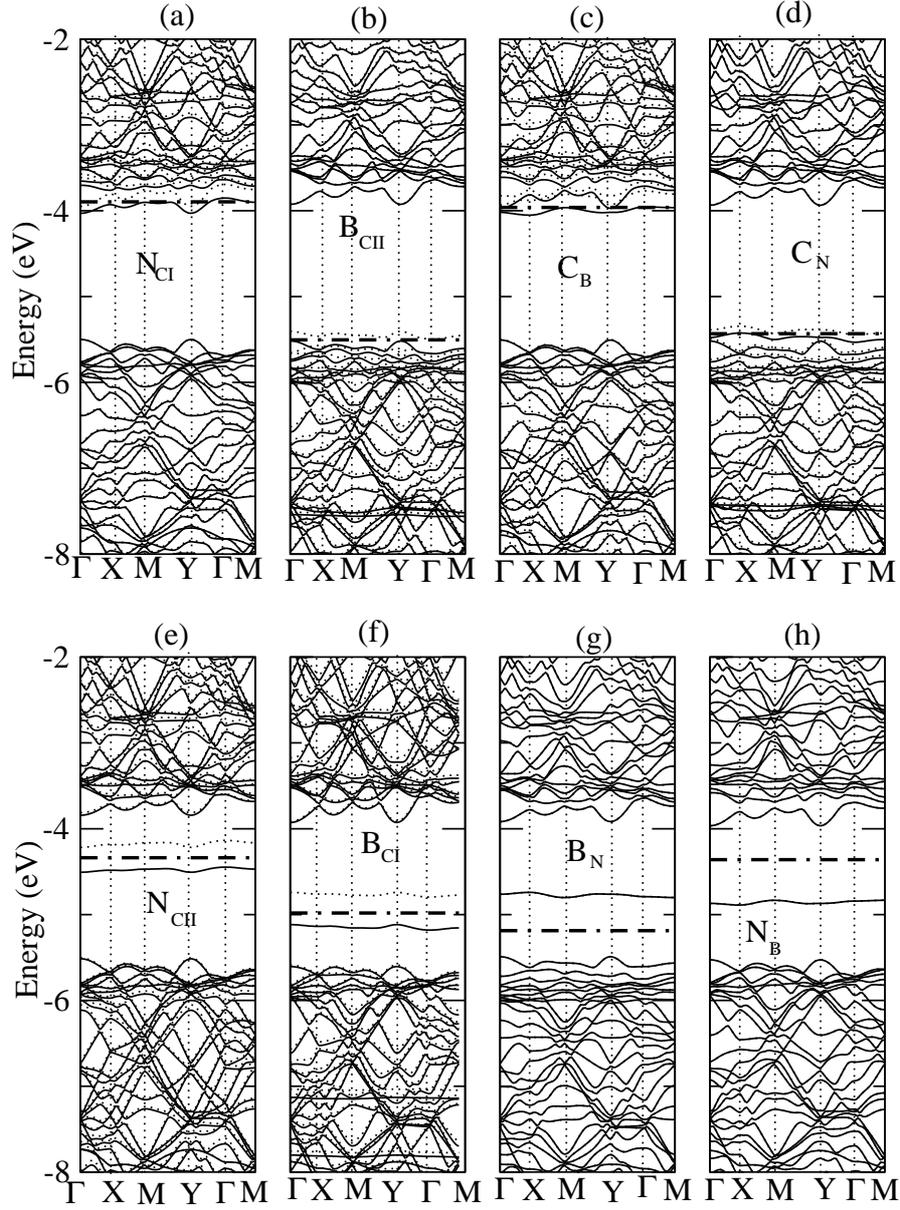


Figura 3.3: Estrutura de Bandas dos defeitos do tipo antissítio. O nível de Fermi é indicado por uma linha tracejada

de carga mostram que as mesmas são localizadas principalmente nas proximidades do sítio do defeito, como mostra a figura 3.4.

A partir da figura 3.4 podemos observar que para o  $B_{C1}$  a densidade de carga se localiza principalmente no sítio do defeito e nos três átomos vizinhos, enquanto que para o  $N_{C11}$  é menos localizada e os carbonos segundos vizinhos também possuem relativa contribuição para o momento magnético.

Para os defeitos  $N_B$  e  $B_N$ , observa-se um nível ocupado, para o  $N_B$  e um vazio, para o  $B_N$ . E também níveis profundos no *gap*. Como esperado, o fato de o sistema possuir um número par de elétrons, não produz nenhum efeito de spin no material.

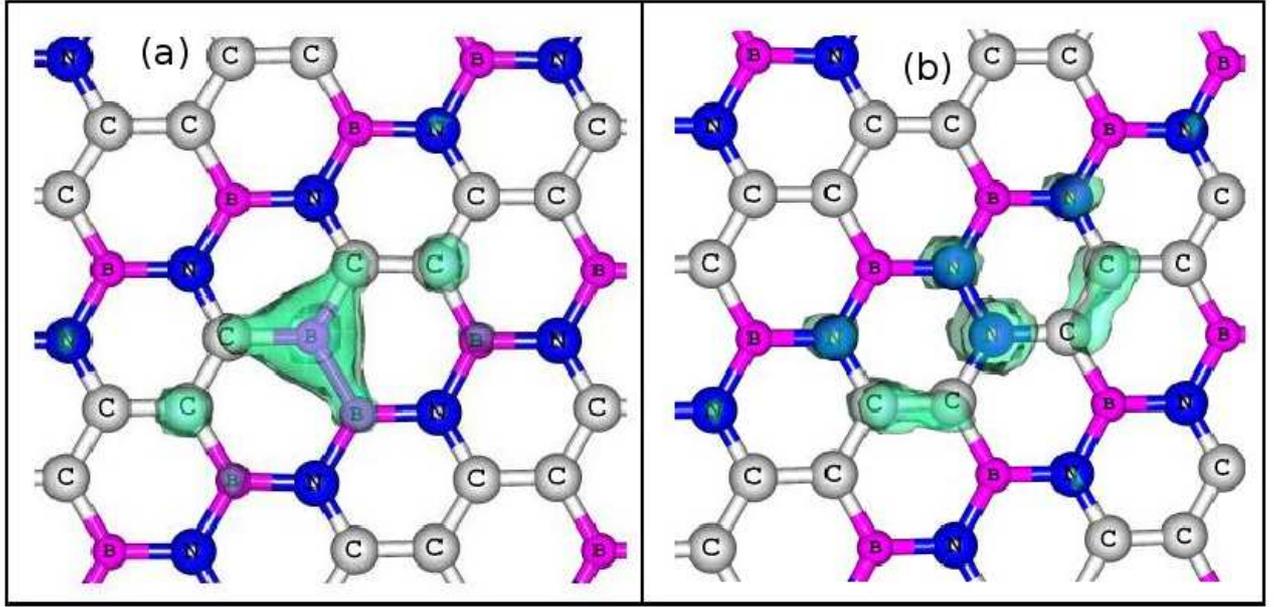


Figura 3.4: Densidades de Carga(up-down).(a) $B_{CI}$  e (b)  $N_{CII}$  no Grafite  $BC_2N$

## 3.2 Vacâncias na monocamada de Grafite- $BC_2N$

Outro tipo de defeito que investigamos são os defeitos do tipo vacância. Vacâncias são defeitos que podem ser naturalmente produzidos ou induzidos em processos artificiais por irradiação da nanoestrutura. Para o grafeno e BN, estes tipos de defeitos em monocamadas são intensamente estudados e as propriedades magnéticas dessas estruturas são atribuídas a presença desses defeitos [20, 21, 22, 23].

### 3.2.1 Estudo da Estabilidade de Vacâncias na monocamada de Grafite- $BC_2N$

Nessa subsecção, procuramos descrever o estudo da estabilidade dos defeitos do tipo vacância na monocamada de grafite- $BC_2N$ . Para essa investigação, foi calculada a energia de formação de cada um dos quatro possíveis defeitos do tipo vacância.

Representamos esses defeitos por  $V_X$ , onde nesse caso, temos a ausência de um átomo X da rede ( $X = C, B$  ou  $N$ ).

Para o cálculo da energia de formação, foi utilizada a equação 3.6.

$$E_{form}[V_X] = E_t[BC_2N + V_X] - E_t[BC_2N] - \mu_X \quad (3.6)$$

Novamente,  $E_{form}$  é a energia de formação;  $E_t[BC_2N + V_X]$  é a energia total do sistema com o defeito;  $E_t[BC_2N]$  é a energia total da monocamada de Grafite- $BC_2N$  sem a presença de defeito e  $\mu_X$  é o potencial químico do átomo ausente da rede (B, C ou N).

Realizamos os cálculos simulando um processo de crescimento em um ambiente rico em Boro ou em um ambiente rico em Nitrogênio. Para isso, levamos em consideração todas as características descritas na seção anterior, tal como a condição de equilíbrio termodinâmico.

Para determinar as energias de formação, utilizamos a equação 3.6 para as seguintes vacâncias:  $V_{CI}$ ,  $V_{CII}$ ,  $V_N$  e  $V_B$ . Onde  $V_{CI}$  é a ausência de um átomo de Carbono do tipo I;  $V_{CII}$  é a ausência de um átomo de carbono do tipo II;  $V_N$  é a ausência de um átomo de Nitrogênio e  $V_B$  a ausência de um átomo de Boro. As distinções entre os Carbonos do tipo I e do tipo II, foram descritas na seção anterior.

Os cálculos das energias de formação para a estrutura do Grafite- $BC_2N$  com a presença de vacância, encontram-se na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Energias de Formação calculadas para as vacâncias no Grafite  $BC_2N$

Defeito	$E_{form}$ (eV) Rico em B	$E_{form}$ (eV) Rico em N
$V_{CI}$	6,20	6,20
$V_{CII}$	7,77	7,77
$V_N$	4,13	7,04
$V_B$	8,13	5,22

A tabela 3.2 mostra o cálculo da energia de formação para as quatro configurações de vacâncias. Podemos observar que as vacâncias, em geral, possuem maior energia de formação quando comparadas com os antissítios, indicando uma menor probabilidade de acontecerem esses tipos de defeitos. Porém, esses tipos de defeitos podem ser intencionalmente criados a partir de um processo de irradiação. O objetivo de criar intencionalmente esse tipo de defeito, justifica-se pelo fato de os mesmos modificarem as propriedades mecânicas e eletrônicas das estruturas.

Podemos ver a partir da tabela 3.2 que em um sistema de crescimento rico em Boro, a vacância de  $V_N$  é a que apresenta maior estabilidade. Já para o sistema de crescimento rico em Nitrogênio, a vacância de  $V_B$  é a que apresenta maior estabilidade.

Para os nanotubos de  $BC_2N$  [19] a energia de formação das vacâncias depende da quiralidade do tubo. Observa-se também que as energias de formação são menores em nanotubos do que em uma folha. Este fato pode ser atribuído aos efeitos de curvatura que existem em nanotubos e que estão ausentes em uma monocamada

### 3.2.2 Estudo da Estrutura Eletrônica de Vacâncias na monocamada de Grafite- $BC_2N$

Para realizar o estudo das propriedades eletrônicas para o defeito tipo vacância, iremos utilizar os mesmos recursos descritos anteriormente para os antissítios, ou seja a análise da estrutura de bandas e a densidade de cargas das estruturas com defeitos.

A figura 3.5 mostra a estrutura de bandas para as quatro configurações de defeitos do tipo vacância para a camada  $BC_2N$ .

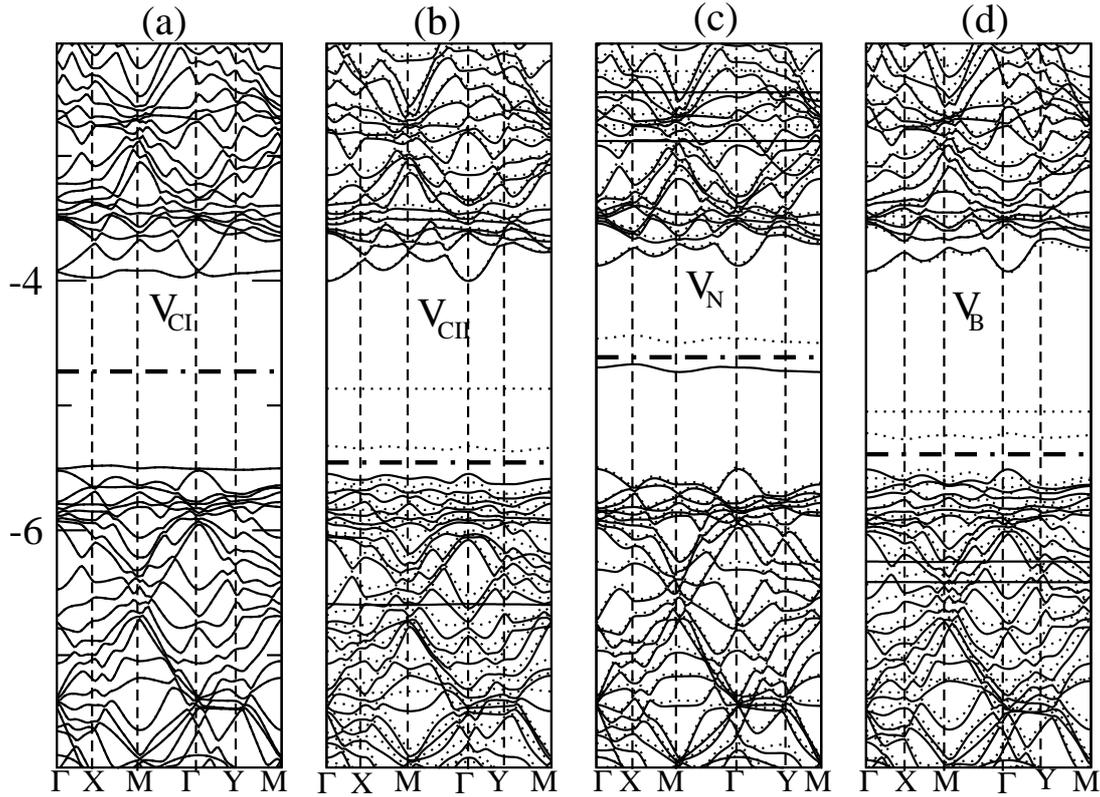


Figura 3.5: Estrutura de Bandas. (a) $V_{CI}$  e (b)  $V_{CII}$ , (c) $V_N$  e (d) $V_B$

Para a camada de  $BC_2N$  a geometria em torno da vacância apresenta diferentes reconstruções, dependendo do átomo em particular que está ausente na rede. Para a vacância  $V_{CI}$  os dois carbonos em torno do sítio do defeito afastam-se um do outro de aproximadamente  $0,22 \text{ \AA}$ , enquanto que o átomo de Boro move-se em direção a esses átomos de aproximadamente  $0,28 \text{ \AA}$ . A distância B-C em torno do sítio de defeito é da ordem de  $2,13 \text{ \AA}$ , enquanto que a distância C-C é da ordem de  $2,73 \text{ \AA}$ .

Na figura 3.5(a), podemos observar que a presença de um nível eletrônico localizado próximo ao VBM (o último orbital molecular ocupado - HOMO) e um nível vazio e localizado próximo ao CBM (último orbital molecular vazio - LUMO).

A análise da densidade de carga mostrada na figura 3.6, para HOMO e LUMO, mostra que esses orbitais são localizados em torno do defeito. Essa mesma figura mostra que para o orbital HOMO, a densidade de carga é localizada entre os átomos de Carbono próximo ao defeito, enquanto que para o orbital LUMO uma densidade de carga entre os átomos de carbono quase não é observada.

Já para a vacância de  $V_{CII}$  os dois átomos de Carbono próximos à vacância movem-se um em direção ao outro ficando a uma distância de aproximadamente  $1,85 \text{ \AA}$ . O cálculo da estrutura de bandas figura (3.5b) mostra que dois níveis, referentes ao spin down, estão presentes no *gap*. Tendo esse sistema um momento magnético de spin da ordem de  $1,84 \mu_b$ . A análise da densidade de carga mostra que o momento magnético está localizado, principalmente nos dois átomos de Carbono e no átomo de Nitrogênio, próximos ao sítio do defeito, como mostra a figura 3.7(a).

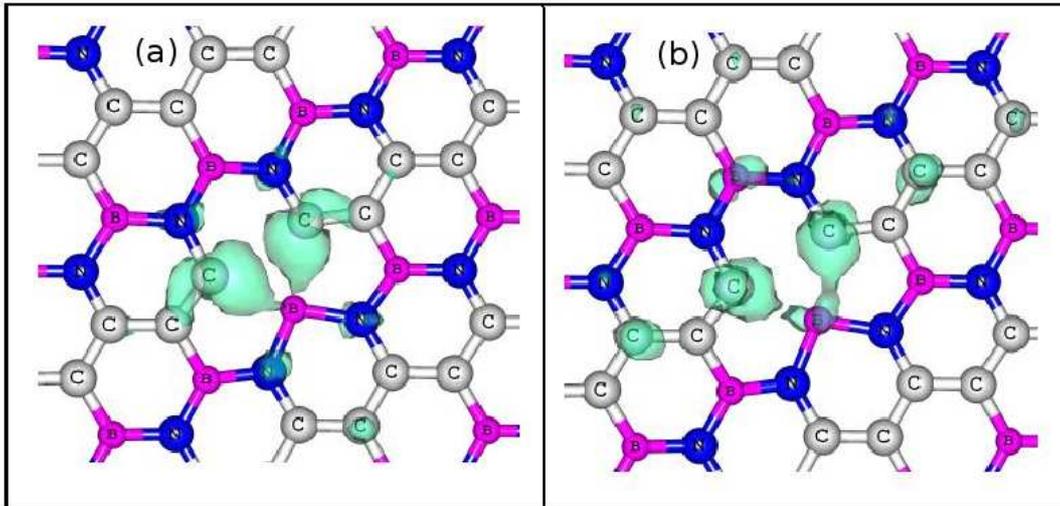


Figura 3.6: Densidade de Cargas(a)HOMO e (b) LUMO,para a monocamada de  $BC_2N$  quando a vacância de  $V_{CI}$  está presente

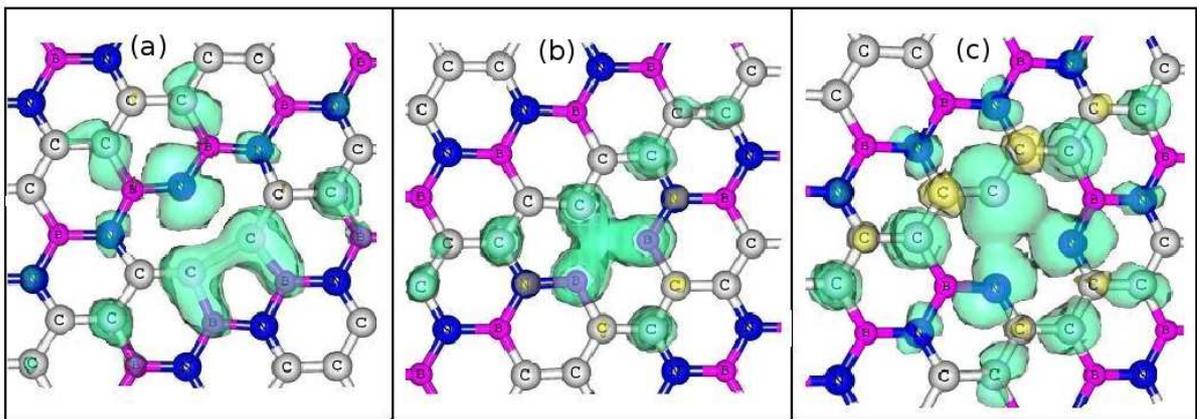


Figura 3.7: Densidade de Cargas(a) $V_{CI}$ ; (b)  $V_N$  e (c)  $V_B$ ,para a camada de  $BC_2N$

Agora, analisando a vacância de  $V_N$  observamos que os dois átomos de Boro deslocam-se de aproximadamente  $0,065\text{\AA}$  um em direção ao outro e o átomo de carbono move-se de  $0,30\text{\AA}$  em direção aos átomos de Boro, fazendo com que a nova configuração das ligações C-B tenha uma distância de  $2,19\text{\AA}$ .

Podemos ver na figura 3.5(c) que dois níveis eletrônicos estão presentes no *gap*. O spin up está ocupado enquanto que down é vazio, levando o sistema a apresentar um momento magnético de spin de  $0,78 \mu_b$ , que está localizado entre os três átomos próximos à vacância. Já para a vacância de  $V_B$ , os três átomos próximos ao sítio da vacância afastam-se um do outro. A análise da densidade de carga é mostrada na figura 3.7(c) mostra que o momento magnético é mais deslocalizado quando comparado com  $V_{CI}$  e  $V_N$ . Para a vacância de  $V_B$  obtemos um momento magnético de  $2,95 \mu_b$ .

# Capítulo 4

## Conclusão

Usando cálculos de primeiros princípios dentro da Teoria do Funcional da Densidade, estudamos a estabilidade e propriedades eletrônicas de defeitos nativos em uma monocamada de grafite- $BC_2N$ . Nossos resultados mostram que, similarmente aos nanotubos de  $BC_2N$ , tais estruturas apresentam baixa energia de formação quando comparada com o grafeno e uma monocamada de Nitreto de Boro (BN).

Observamos que a maior estabilidade dos antissítios ocorre para as configurações  $N_{CI}$ ,  $C_B$  em um ambiente rico em Boro, assim como  $C_N$  e  $N_{CII}$  em um ambiente rico em Nitrogênio. Já as maiores energia de formação ocorrem para  $B_N$  em um ambiente rico em Boro e  $N_B$  em um ambiente de crescimento rico em Nitrogênio. A maior estabilidade deve-se ao fato de quando na estrutura com defeito ocorre ligações do tipo C-C, C-B, C-N e B-N. Observamos para esses antissítios, tanto características de semicondutor do tipo-p quanto do tipo-n.

Já para as estruturas que apresentam ligações do tipo B-B e N-N, níveis profundos e localizados estão presentes no *gap*. Estes níveis podem fazer com que o material tenha um momento magnético ( $B_{CI}$  e  $N_{CII}$ ) ou ser não magnética ( $B_N$  e  $N_B$ ).

Os defeitos do tipo vacância apresentam alta energia de formação e a reconstrução da estrutura está diretamente relacionada ao particular átomo que foi retirado do sítio. Para as vacâncias de  $V_N$ ,  $V_{CII}$ ,  $V_B$  efeitos de spin (momento magnético de spin) estão presentes, enquanto que para a vacância de  $V_{CI}$  não observamos esses mesmo efeitos.

Nossos resultados apresentam que o  $BC_2N$  produzido na forma planar será um material com grandes potencialidades em ser utilizado na produção de dispositivos nano-estruturados.

# Referências Bibliográficas

- [1] IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, V. 354, p.56-58, 1991.
- [2] KROTO, H.W.; HEATH, J.R.; O'BRIEN, S.C.; CURL, R.F.; SMALLEY, R.E.  $C_{60}$ : Buckminsterfullerene. **Nature**, v.318, p.162-163, 1985.
- [3] S.IIJIMA, T. ICHIHASHI, **Nature**, 363, 603-605.1993
- [4] L.V. RADUSSHKEVICH AND V.M.LUKYANOVICH, **Zh. Fiz. Khim.**, 26, 88.1952.
- [5] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S.V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004.
- [6] LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J.W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, v.321, p. 385, 2008.
- [7] PONOMARENKO, L.A.; SCHEDIN, F.; KATSNELSON, M.L.; YANG, R.; HILL, E.W.; NOVOSELOV, K.S.; GEIM, A.K. Chaotic dirac billiard in graphene quantum dots. **Science**, v.320, p. 356, 2008.
- [8] N.W. ASHCROFT, N.D. MERMIN, **Solid State Physics**, Saunders. 1976.
- [9] LIU, A.Y.; WENTZCOVITCH, R.M.; COHEN, M.L.A. Atomic arrangement and electronic structure of  $BC_2N$ . **Phys. Rev. B** v.39, n.3, .1760-1765, 1989.
- [10] MIYAMOTO, Y.; RUBIO, A.; COHEN, M.L.; LOUIE, S.G. Chiral tubules of hexagonal  $BC_2N$ . **Phys. Rev. B**, v.50, n.7, p.4976-4979, 1994.
- [11] KITTEL, CHARLES. **Introdução à Física do Estado Sólido**. p.144. Oitava Edição. 2006.
- [12] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, v.136, p.B864-B871, 1964.
- [13] BACHELET, G.B.; HAMANN, D.R.; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. **Phys. Rev. B**, v.26, n.8, p.4199-4228, 1982.

- [14] TROULLIER, N.; MARTINS, J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Phys. Rev. B**, v.43, n.3, p.1993-2006, 1991.
- [15] ZUNGER, A.; COHEN, M.L. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. **Phys.Rev.B**, v.18, n.10, p.5459-5472, 1978.
- [16] JUNQUERA, J.; PAZ, O.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ARTACHO, E. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. **Phys.Rev.B** v.64, n.23, p.23511-[9pages], 2001.
- [17] PAN, H.; FENG, Y.P.; LIN, J. First-principles study of optical spectra of single-wall  $BC_2N$  nanotubes. **Phys.Rev.B**, v.73, p.04509-[6pages], 2006.
- [18] SANKEY, O.F.; NIKLEWSKI, D.J. Ab-initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. **Phys.Rev.V**, v.40, n.6, p.3979-3995, 1989.
- [19] Tese de Doutorado da aluna Jussane Rossato realizada sob orientação do Professor Rogério José Baierle. **UFSM**. 2009.
- [20] V. Pereira, F. Guinea, J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, Phys. Rev. Lett. 96, 036801 (2006); N. M. R. Peres, F. Guinea, and A. H. Castro Neto, Phys. Rev. B 73, 125411 (2006); V. M. Pereira, J. M. B. Lopes dos Santos, and A. H. Castro Neto, Phys. Ver. B 77, 115109 (2008).
- [21] M. S. Si, and D. S. Xue, Phys. Rev. B 75, 193409 (2007).
- [22] S. Azevedo, J. R. Kaschny, C. M. C. de Castilho, and F. de Brito Mota, Nanotech. 18, 495707 (2007).
- [23] S. Azevedo, J. R. Kaschny, C. M. C. de Castilho, and F. de Brito Mota, Eur. Phys. J. B 67, 507 (2009).
- [24] S. Azevedo, Phys, Lett. A, 109, 351 (2006).