

INSTITUTO FEDERAL
CEARÁ
Campus Fortaleza



Programa de Pós-graduação em
Engenharia de Telecomunicações
PPGET - IFCE

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DO CEARÁ-IFCE
CAMPUS FORTALEZA
DEPARTAMENTO DE TELEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
TELECOMUNICAÇÕES-PPGET

RODOLFO BRAGA REIMBERG

CÁLCULOS DFT APLICADOS A NANOFITAS DE GRAFENO E NITRETO DE
BORO CONSTRUÍDAS A PARTIR DE NANOFLOCOS E DETERMINAÇÃO DO
GAP DA α -ALUMINA

FORTALEZA – CE

2015

Catálogo na fonte: Biblioteca Waldyr Diogo de Siqueira

C364c Reimberg, Rodolfo Braga.

Cálculos DFP aplicados a nanofitas de grafeno e nitreto de boro
construídas a partir de nanoflocos e determinação do GAP da α -Alumina
 $\alpha - Al_2O_3$. / Reimberg Rodolfo Braga.. - Fortaleza: IFCE, 2016.

138 f.Dissertação (Mestrado em Engenharia de Telecomunicações).

Orientador: Prof. Dr. Ewerton Wagner Santos Caetano

1. NANOTECNOLOGIA 2. NANOCIÊNCIA. 3. SIMULAÇÃO
COMPUTACIONAL . Título.

CDD 539

RODOLFO BRAGA REIMBEERG

**CÁLCULOS DFT APLICADOS A NANOFITAS DE GRAFENO E NITRETO DE
BORO CONSTRUÍDAS A PARTIR DE NANOFLOCOS E DETERMINAÇÃO
DO GAP DA α -ALUMINA**

Dissertação apresentada à Coordenação do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Telecomunicações (PPGET/IFCE) como
requisito final para a obtenção do grau de
mestre em Engenharia de
Telecomunicações.

Orientador: Prof. Dr. Ewerton Wagner
Santos Caetano

FORTALEZA – CE
2015

Agradeço a Deus.

À minha mãe.

Ao prof. Dr. Ewerton Wagner Santos Caetano.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações do IFCE.

Aos colegas de trabalho do PPGET.

Ao CNPQ.

Muito obrigado a todos!

RESUMO

A pesquisa acerca do grafeno tem se desenvolvido em um ritmo extraordinário por conta de suas propriedades únicas, enquanto as folhas de nitreto de boro (BN) bidimensionais vêm sendo alvo de intensos estudos nos últimos anos. O desenvolvimento de nanoestruturas baseadas nesses dois materiais, em particular pontos quânticos, nanoflocos e nanoribbons, apresenta potenciais aplicações nos mais diversos campos, incluindo optoeletrônica e nanofotônica. Em vista disso, a presente dissertação apresenta os resultados de simulações computacionais de nanoflocos moleculares de grafeno e nitreto de boro isolados e conectados entre si formando nanofitas. O método utilizado nos cálculos teóricos é baseado na teoria do funcional da densidade (Density Functional Theory – DFT), empregada em sua forma pura ou como ferramenta de parametrização para cálculos *tight binding* (*Tight Binding* DFT – DFTB). As estruturas de nanoflocos com diferentes geometrias e suas respectivas nanofitas foram otimizadas e suas propriedades eletrônicas foram obtidas (orbitais HOMO e LUMO, *gaps* HOMOLUMO, estruturas de bandas e densidades de estados). Para os nanoflocos de grafeno, verifica-se uma sensibilidade menor dos *gaps* principais em relação à forma dos nanoflocos em comparação com as estruturas similares de nitreto de boro, e apenas nanofitas muito estreitas apresentam efeitos de dispersão de banda significativos. O *gap* das nanofitas de BN é sempre direto, mas os pontos de alta simetria da zona de Brillouin envolvidos se alternam à medida que seu tamanho aumenta. Os nanoflocos triangulares de grafeno com borda *zigzag*, por outro lado, exibem efeito de polarização de spin apenas para tamanhos pequenos, de acordo com os cálculos DFT. Por fim, também foi realizado um estudo para investigar o *gap* principal da α -alumina (α -Al₂O₃), um material transparente usado, entre outras coisas, no desenvolvimento de fibras ópticas de alta performance e em nanofibras. Funcionais de troca e correlação de última geração foram empregados para determinar a natureza da transição fundamental entre as bandas de valência e condução desse cristal, que resultou em um trabalho publicado em periódico internacional indexado.

Palavras-chave: Nanociência, nanotecnologia, nanoflocos de grafeno, nanoflocos de nitreto de boro, nanofitas de grafeno, nanofitas de nitreto de boro, α -alumina, simulações computacionais, teoria do funcional da densidade

ABSTRACT

Graphene research has developed in an extraordinary pace due to the unique properties of this material, while bidimensional boron nitride (BN) sheets have been target of many studies in the last years. The development of nanostructures based on these two materials, particularly quantum dots, nanoflakes and nanoribbons, points to potential applications in the most diverse fields, including optoelectronics and nanophotonics. In view of this, the present dissertation reports the results of computational simulations of molecular nanoflakes of graphene and boron nitride in pristine form and connected to each other in order to form nanoribbons. The theoretical calculations were based on Density Functional Theory (DFT) and Tight Binding Density Functional Theory (DFTB) methods. Nanoflake structures with distinct geometries and their respective nanoribbons were optimized and their electronic properties were obtained (HOMO and LUMO orbitals, HOMO-LUMO gaps, band structures and densities of states). For the graphene nanoflakes, a smaller sensitivity of the energy gaps with respect to shape was observed in comparison with boron nitride nanoflakes, and only the narrowest nanoribbons exhibited significant band dispersions. The BN nanoribbons have direct gap, but the Brillouin zone high symmetry points involved in the main electronic transition vary as we increase their width. Graphene triangular nanoflakes with zigzag edges, on the other hand, exhibit spin polarization effects only for smaller sizes, according to the DFT computations. Lastly, a study was performed to investigate the nature of the main band gap of α -alumina (α -Al₂O₃), a transparent material used, among other things, to build high performance optical fibers and nanofibers. State of the art exchange-correlation functionals were employed to establish the nature of the fundamental transition of electrons between the valence and conduction bands of this crystal, which resulted in a paper published in an indexed international journal.

Keywords: Nanoscience, nanotechnology, graphene nanoflakes, boron nitride nanoflakes, graphene nanoribbons, boron nitride nanoribbons, α -alumina, computational simulations, density functional theory

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO, ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	1
1.1 Grafeno	1
1.2 Nitreto de Boro (BN)	4
1.3 Nanofitas e Nanoflocos	8
1.4	
Safira	($\alpha\alpha$
–AAAA220033)	10
1.5 Estrutura e organização do trabalho	12
CAPÍTULO 2: PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE NANOFLOCOS DE GRAFENO E NITRETO DE BORO	13
2.1 Resumo	13
2.2 Nanoflocos de Grafeno - Metodologia	13
2.2.1 Densidade de Estados	14
2.2.2 Orbitais HOMO, LUMO e Densidade Eletrônica	23
2.2.3 Comportamento das Energias e Gaps HOMO-LUMO em Função do Tamanho do Nanofloco de Grafeno	27
2.3 Nanoflocos de Nitreto de Boro - Metodologia	30
2.3.1 Densidade de Estados	30
2.3.2 Orbitais HOMO, LUMO e Densidade Eletrônica	36
2.3.3 Comportamento das Energias e Gaps HOMO-LUMO em Função do Tamanho do Nanofloco de Nitreto de Boro	41
CAPÍTULO 3: PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE NANOFITAS DE GRAFENO E NITRETO DE BORO	44
3.1 Resumo	44
3.2 Nanofitas de Grafeno - Metodologia	44
3.2.1 Estruturas de Bandas e Densidade de Estados	45
3.2.2 Variação do Gap com o Tipo de Nanofita	61
3.3 Nanoflocos de Nitreto de Boro - Metodologia	62
3.3.1 Estruturas de Bandas e Densidade de Estados	62
3.3.2 Variação do Gap com o Tipo de Nanofita de BN	79
CAPÍTULO 4: REFINAMENTO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO CRISTAL DE $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ USANDO DIFERENTES FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO	80
4.1 Resumo	80

4.2 Metodologia	80
4.3 Propriedades Estruturais	82
4.4 Propriedades Eletrônicas	83
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	88
5.1 Nanoflocos de Grafeno e Nitreto de Boro	88

ii

5.2 Nanofitas de Grafeno e Nitreto de Boro	89
--	----

5.3 Safira $\alpha\alpha$

–AAAA220033	90
--------------------------	-----------

ANEXO A: TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	92
A.1 Introdução	92
A.2 Formalismo	92
A.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn	93
A.3.1 Primeiro teorema	94
A.3.2 Segundo teorema	94
A.4 A Representatividade da Densidade Eletrônica	95
A.5 Equações de Kohn-Sham	95
A.6 Funcionais de Troca e Correlação	98

A.7 Método Tight Binding Baseado na Teoria do Funcional da Densidade

[DDDDDDDD+]	99
--------------------------	-----------

ANEXO B: PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE NANOFLOCOS DE GRAFENO E NITRETO DE BORO NA APROXIMAÇÃO DE DENSIDADE LOCAL	101
ANEXO C: ARTIGO PUBLICADO	119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO, ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

1.1 Grafeno

O carbono é o quarto elemento mais abundante da Terra e a variedade de ligações químicas que pode formar faz dele um dos elementos mais importantes na química, na biologia e na engenharia, tendo um vasto campo de aplicações no desenvolvimento de novos materiais. O encadeamento, isto é, a capacidade para formar grandes estruturas estáveis interconectadas por ligações covalentes com diferentes hibridizações, permite ao carbono produzir inúmeros compostos, incluindo nanoestruturas de baixa dimensionalidade com propriedades eletrônicas únicas [1].

Grafeno é o nome dado a uma monocamada bidimensional de átomos de carbono

2

[2] com hibridização sp^2 [3] que leva a uma estrutura periódica de hexágonos, parecida

com a de um favo de mel [3]. É o bloco de construção básico do grafite, que nada mais é que o empilhamento tridimensional de folhas planas de grafeno. Quando encurvado, produz o fulereno 0D e os nanotubos de carbono [2] (Figura 1.1). As propriedades anisotrópicas dos materiais oriundos do grafeno vêm atraindo a atenção de cientistas das

mais diversas áreas [3]. No grafeno, os orbitais atômicos sp_x , sp_y e sp_z se hibridizam

2

para formar fortes ligações covalentes sp^2 com ângulo entre ligações adjacentes de

120° e camadas “*chicken-wire*” (em tradução livre: “cerca de galinheiro”) (ver figura

1.1). O orbital sp_z que sobra em cada carbono, se sobrepõe com os de seus vizinhos para

sp_z

formar uma banda de orbitais π cheios (banda de valência) e uma banda de orbitais π^* vazios (banda de condução) [3].

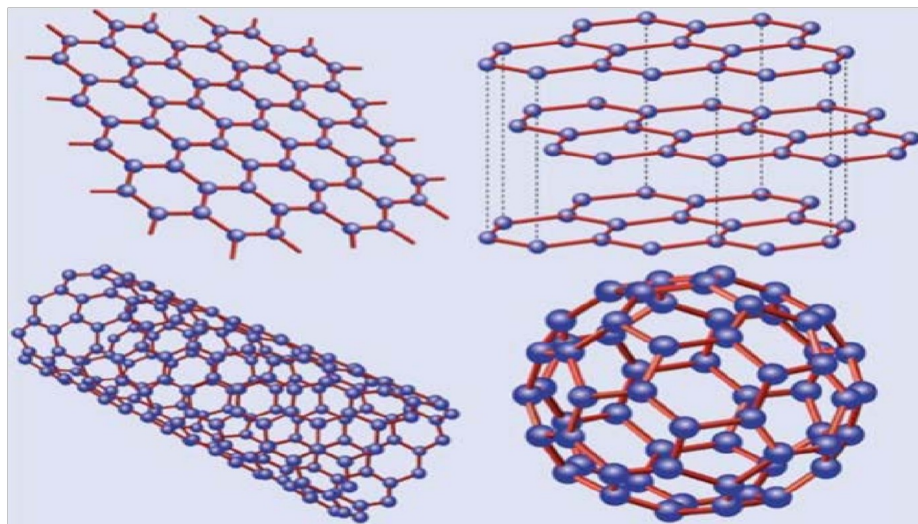


Figura 1.1. [4] Grafeno, grafite, nanotubo e fulereno

O grafeno é o mais fino material conhecido e o mais forte já medido [5]. Com uma única camada de átomos dispostos em uma estrutura cristalina bidimensional, tem atraído grande interesse no campo da eletrônica do estado sólido e materiais compósitos devido à sua elevada estabilidade mecânica, térmica, química e excelentes propriedades eletrônicas [6]. Seus portadores de carga apresentam grande mobilidade intrínseca, têm massa efetiva zero, e podem viajar micrômetros sem dispersão à temperatura ambiente. Pode sustentar densidades de corrente seis ordens de grandeza maiores que as suportadas pelo cobre, possui rigidez e condutividade térmica recorde, é impermeável a gases e reconcilia propriedades com características conflitantes como fragilidade e ductilidade [5]. Ele vem sendo alvo de grande interesse em estudos teóricos há pelo menos 60 anos devido às suas extraordinárias qualidades térmicas e mecânicas e é utilizado como ponto de partida para descrever as propriedades de vários materiais à base de carbono. As pesquisas experimentais sobre grafeno intensificaram-se mais ainda [2], depois que a identificação dos nanotubos de carbono, em 1991, incentivou extensos estudos teóricos e experimentais acerca de outras nanoestruturas 1D baseadas em redes hexagonais [7]. O transporte de elétrons no grafeno é descrito pela equação de Dirac, o que possibilita a investigação de fenômenos quânticos e relativísticos em um experimento de bancada [5].

Durante muito tempo os estudos acerca do grafite avançavam lentamente na direção de espessuras cada vez menores. Finalmente, em 2002, A. K. Geim e seus colegas de trabalho da Universidade de Manchester isolaram pela primeira vez grafenos, amostras de camada única de grafite (Figura 1.2). Isso levou a uma explosão de interesse por esse material, em parte porque se pensava que cristais bidimensionais seriam termodinamicamente instáveis a baixas temperaturas. Filmes quase bidimensionais, crescidos através de epitaxia por feixe molecular, são estabilizados por um substrato suporte, que muitas vezes desempenha um papel significativo no crescimento e tem uma influência considerável sobre as propriedades elétricas. Por outro lado, a esfoliação mecânica, técnica utilizada pelo grupo de Manchester, isolou os cristais bidimensionais a partir de grafite tridimensional, resultando em flocos de poucas camadas e de camada única que permaneciam presos ao substrato somente por forças de Van der Waals. Desta forma, puderam reduzir a influência do substrato e minimizar quaisquer efeitos induzidos, o que permitiu aos cientistas sondar propriedades intrínsecas do grafeno [3].

O isolamento experimental de grafeno desencadeou uma série de avanços na área [3,8]. Estudos iniciais incluíram observações do efeito de campo ambipolar do grafeno, o efeito Hall quântico à temperatura ambiente, medidas de mobilidade extremamente elevadas dos portadores, e até mesmo a detecção de fenômenos de adsorção de moléculas isoladas. Estas propriedades geraram grande interesse na eventual aplicação do grafeno em uma infinidade de dispositivos. Dentre eles destacam-se as futuras gerações de dispositivos de alta velocidade, dispositivos lógicos de radiofrequência, compósitos condutores elétricos e térmicos reforçados e sensores e eletrodos transparentes para monitores e células solares. Apesar do interesse intenso e do contínuo sucesso experimental, a utilização generalizada do grafeno ainda está por vir. Isto se dá, principalmente, devido à dificuldade de produzir amostras de boa qualidade, de maneira confiável e com ganho de escala. O desafio é realmente duplo, porque o desempenho depende tanto do número de camadas presentes, como também da qualidade geral da rede cristalina [3].

Até agora, a abordagem *top-down* da esfoliação mecânica tem produzido amostras de mais alta qualidade, porém o método não é tão eficiente e nem rentável do ponto de vista financeiro. A fim de esfoliar uma única folha, a força de Van Der Waals entre a primeira e a segunda camadas deve ser vencida sem perturbar as folhas subsequentes. Portanto, uma série de abordagens alternativas para a obtenção de camadas individuais tem sido explorada. Algumas delas levaram a promissores dispositivos *PoC* (*Proof of Concept*). Alternativas à esfoliação mecânica incluem basicamente três abordagens gerais: métodos químicos para esfoliar e estabilizar folhas individuais em solução, métodos *bottom-up* para crescer grafeno diretamente a partir de precursores orgânicos, e tentativas para catalisar o crescimento *in situ* num substrato. Cada uma destas abordagens tem os seus inconvenientes. Para o grafeno derivado quimicamente, a esfoliação completa em solução, até agora, requer uma grande modificação da rede cristalina 2D, o que degrada o desempenho dos dispositivos construídos usando esse método. Alternativamente, técnicas *bottom-up* ainda não produzem grandes e uniformes camadas individuais. A síntese orgânica vem sendo limitada porque o tamanho das macromoléculas as torna insolúveis e a ocorrência de reações secundárias aumenta com o peso molecular. O Crescimento à base de substrato de camadas individuais por deposição de vapor químico (CVD) ou que depende da redução de carboneto de silício, por outro lado, necessita de um rígido controle das condições termodinâmicas [3].

Apesar de enormes progressos com abordagens alternativas, a esfoliação mecânica com durex ainda produz os maiores flocos de grafeno com qualidade disponíveis. Este fato não diminui, no entanto, o interesse dos químicos. Pelo contrário, a recente transição a partir da consideração do grafeno como um "brinquedo de física" para o seu tratamento como uma grande macromolécula de carbono, abre novos horizontes. Vários anos de pesquisas acerca de nanotubos de carbono, fulereno e pesquisas sobre o grafite, têm preparado uma infinidade de caminhos para a química modificar estruturas

2

de carbono *ssss*, que irão, sem dúvida, ser funcionalizadas e modificadas em suas

bordas. Isso não só promete oferecer meios para a exploração de propriedades intrínsecas do grafeno, como também deve proporcionar a identificação de novas propriedades completamente desconhecidas [3].

O grafeno foi sugerido para uma infinidade de aplicações possíveis. Por exemplo, grafeno em pó é considerado um ótimo enchimento para materiais compósitos. Pesquisas

também foram feitas em supercapacitores baseados em grafeno, baterias, interconexões e emissores de campo, mas ainda é muito cedo para dizer se esse material será capaz de competir com o que já existe. Inesperadamente, o grafeno vem emergindo como um candidato viável para aplicações em optoeletrônica. Revestimentos de grafeno têm sido sugeridos como concorrentes para o óxido de índio estanho (ITO) na indústria de produtos como células solares, displays de cristal líquido, etc. No entanto os filmes de grafeno exibem resistividade de várias centenas de ohms para uma transparência padrão

de ~80%. Tal resistividade é duas ordens de grandeza mais elevada que a do ITO e é

inaceitável em muitas aplicações (por exemplo, células solares). Resta ver se a condutividade pode ser melhorada para dentro de limites aceitáveis. Ainda assim, revestimentos de grafeno também oferecem algumas vantagens sobre o ITO. Eles são quimicamente estáveis, robustos, flexíveis e podem, até mesmo, ser dobrados, o que lhes dá uma boa chance de vencer a competição em telas sensíveis ao toque e em aplicações dobráveis. Há também um crescente interesse em grafeno como material de base para os sistemas nanoeletromecânicos (NEMS), visto que a leveza e rigidez são características essenciais procuradas para aplicações em detecção. Ressonadores a base de grafeno oferecem baixas massas inerciais, frequências extremamente alta e, em comparação com os nanotubos de carbono, contatos de baixa resistência que são essenciais para combinar com a impedância dos circuitos externos. Membranas de grafeno têm mostrado, até agora, fatores de qualidade de frequências de

~100 até 100MMMMMM. Entre outras aplicações que podemos mencionar sensores

baseados em grafeno capazes de detectar moléculas individuais de gás. Uma matriz de dispositivos de grafeno, cada um funcionalizado de forma diferente para reagir com diferentes produtos químicos ou biomoléculas, pode funcionar como um multissensor. Esse tipo de funcionalização tem sido estudado intensamente para o caso de nanotubos de carbono, e o grafeno traz a possibilidade da produção em massa de um conjunto de dispositivos idênticos. Estudos sobre memórias de grafeno-ferroelétrico também são animadores, dada a simplicidade básica do seu funcionamento [5].

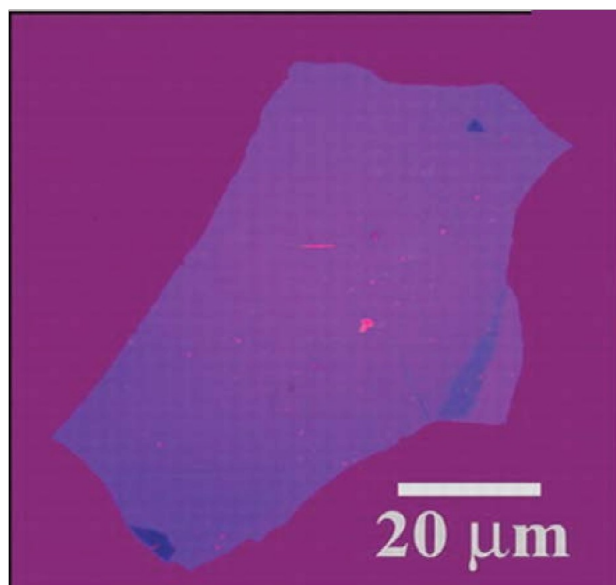


Figura 1.2. [5] – Fragmento de grafeno

1.2 Nitreto de Boro (BN)

O nitreto de boro (BN) é um composto químico não encontrado na natureza, sendo sintetizado a partir do boro usando ácido bórico (H_3BO_3) ou trióxido de boro (B_2O_3). A primeira síntese de BN foi realizada em 1842 por Balmain, utilizando a reação entre H_3BO_3 fundido e cianeto de potássio (KCN). Até o início da década de 1960, não era possível estabilizar este material em pó e em formas prensadas a altas temperaturas. No entanto, a tecnologia de processamento moderno fez do BN um material avançado e economicamente viável utilizável em várias formas. O BN é um isomorfo do carbono (C) e existe em vários tipos cristalinos. Nos últimos anos, avanços em nanomateriais bidimensionais (2D) alcançaram êxito na produção de nitreto de boro hexagonal (h-BN), um material que imita o grafeno por ser construído a partir de camadas com uma rede regular de hexágonos BN. A forma hexagonal h-BN é um

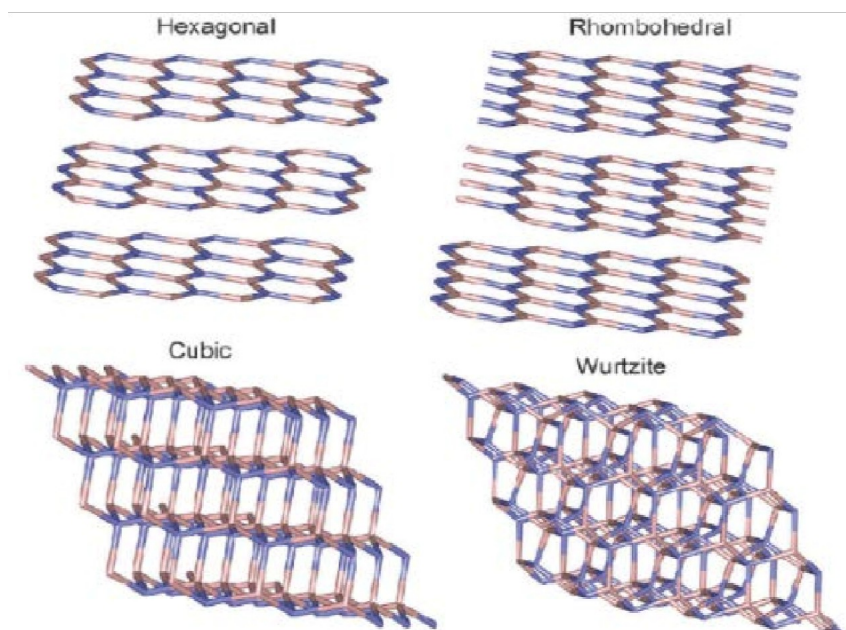


Figura 1.3. [7] Polimorfos do BN.

polimorfo de BN escorregadio, branco e que pode ser empilhado construindo um cristal romboédrico. A outra estrutura comum de BN é a forma cúbica (c-BN), que é semelhante ao diamante e é o segundo material mais duro conhecido. Existe também uma forma wurtzita rara que é semelhante à lonsdaleíta (ver Figura 1.3) [7].

A síntese bem-sucedida de nanotubos puros de BN foi relatada pela primeira vez em 1995. Outros nanomateriais 1D de BN como nanofios, nanobastões e nanofibras

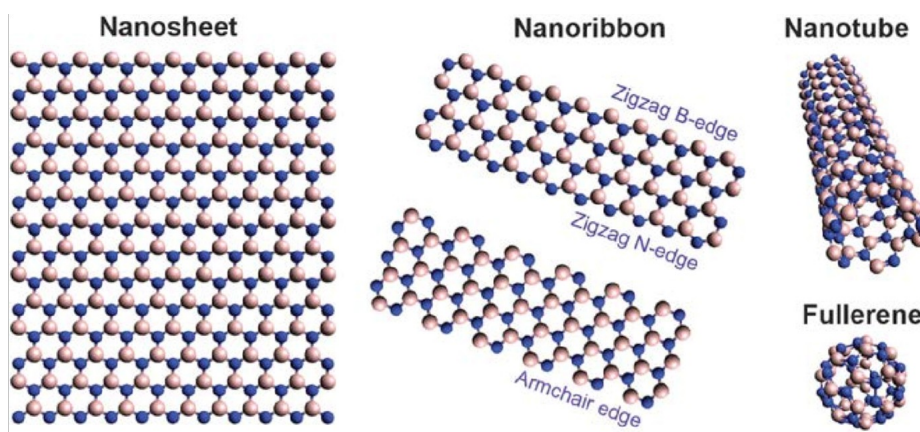


Figura 1.4 [7] Nanoestruturas baseadas em BN.

foram posteriormente sintetizados. Além disso, inspiradas pelo fulereno C60, as primeiras experiências com o fulereno de nitreto de boro foram relatadas em 1998. Depois, em 2004, a ascensão do grafeno e o progresso da pesquisa subsequente sobre nanofolhas individuais e de várias camadas de grafite inspirou a curiosidade sobre a existência e estabilidade dos seus homólogos de BN 2D. Nanofolhas de h-BN foram inicialmente preparadas sob a forma de *nanomeshes* e, posteriormente, flocos de BN 2D foram extraídos de cristais de BN. Além disso, nanofitas, definidas como nanofolhas com comprimentos variáveis e larguras estreitas, foram produzidas em 2008. Os modelos estruturais de nanoestruturas 0D, 1D e 2D de BN são ilustrados na Figura 1.4. Hoje com quase 20 anos após a primeira síntese de nanotubos de BN, as pesquisas desenvolvidas

nos permitem afirmar que as nanoestruturas de BN estão entre as mais promissoras estruturas não carbônicas. [7,9]

Uma camada de h-BN pode ser descrita como uma camada de grafeno em que os átomos de C foram totalmente substituídos por átomos de B e N alternadamente. Semelhante ao grafeno, dentro de cada camada h-BN, os átomos estão unidos por ligações covalentes fortes, enquanto há uma fraca interação de Van der Waals entre as camadas. Os parâmetros de cristalografia de h-BN e grafite são quase idênticos, como mostra a Tabela 1.1. [7,9]

Tabela 1.1 Informação cristalográfica para o h-BN e o grafite [7,9]

Material	Estrutura	Distância entre vizinhos mais próximos (nm)	Parâmetros de rede entre camadas (nm)	Espaçamento próximos (nm)
h-BN	Hexagonal	0.144	a: 0.250 c: 0.666	0.333
Grafite	Hexagonal	0.142	a: 0.246 c: 0.670	0.335

A síntese de h-BN tem sido objeto de interesse por um longo tempo devido à baixa densidade, alta condutividade térmica, ótimo isolamento elétrico, excelente resistência à oxidação, excelente inércia e baixo coeficiente de atrito desse material. Nanoestruturas 2D formadas a partir do h-BN possuem uma combinação única dessas propriedades, o que possibilita a sua utilização em várias aplicações. A aplicação mais promissora é o seu emprego como substrato dielétrico em dispositivos eletrônicos feitos de grafeno. Além disso, nanofolhas de BN podem ser utilizadas como compósitos multifuncionais de enchimento, catalizadores térmicos robustos, substratos de detecção, emissores de campo com boa durabilidade e películas superhidrofóbicas. Nanoestruturas de BN são geralmente reconhecidas como semicondutoras com *gap* largo (5,0-6,0 eV) [7]. A análise teórica das propriedades eletrônicas de nanotubos e nanofolhas de BN sugere um *gap* da ordem de 1 eV, independente dos detalhes da estrutura atômica. [7,9]

Um grande número de materiais em camadas é caracterizado por fortes ligações dentro dos planos das camadas e uma fraca interação de Van Der Waals entre os planos [8]. Estruturas de multicamadas de BN, intercaladas com nanofolhas de grafeno (por

exemplo, BN-C-BN) exibiram mobilidades de carga extraordinárias, da ordem de ~500

$2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [7]. Tais materiais podem ter propriedades fascinantes devido ao

grande número de interfaces planas eletronicamente distintas cujas camadas atômicas são ligadas fracamente por forças de Van Der Waals [7,8]. Em comparação com as nanofolhas isolantes de BN, nanofitas de BN com bordas zigzag ou *armchair*, exibem um efeito de confinamento quântico, a partir do efeito de borda, que influencia suas propriedades eletrônicas anisotrópicas. Estudos apontam que o *gap* das nanofitas de

BN com bordas zigzag é indireto e diminui com o aumento da largura da fita, enquanto nanofitas de BN com bordas *armchair* têm um *gap* direto. [7]

Recentemente, o BN foi utilizado como um dielétrico melhorado para dispositivos de grafeno. Uma vez que o BN é quimicamente e termicamente estável, sua aplicação em dispositivos de grafeno produz rugosidades e flutuações que são, potencialmente, duas ordens de grandeza menores do que em dispositivos comparáveis em que se utilizou SiO₂ como substrato, o que por sua vez leva à melhoria da mobilidade, do desempenho do efeito de campo do transistor, e da estabilidade química [7,9]. Nanoestruturas de BN 2D, como o h-BN, não apresentam qualquer tipo de

absorção óptica na região visível do espectro eletromagnético (390 – 700nm).

Portanto, elas exibem uma elevada transparência como películas finas ou suspensões, e aparentam a cor branca quando acumuladas em grandes quantidades. É por isso que nanofolhas de BN são muitas vezes referidas como "grafenos brancos" na literatura. No entanto, na faixa ultravioleta do espectro, as nanofolhas de BN mostram um pico de

absorção acentuado em ~210 – 220nm.

As excelentes propriedades de transporte térmico do grafeno despertaram o interesse generalizado no transporte térmico em outros materiais com estrutura favo de mel como o BN. A condutividade térmica à temperatura ambiente (k) do h-BN pode

atingir $\sim 400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Este valor é muito maior do que o de materiais metálicos e

cerâmicos, mas ainda é cinco vezes inferior ao do grafite pirolítico. Isto é surpreendente, dada a similaridade das estruturas cristalinas, constantes de rede, massas dos átomos na célula unitária e dispersões de fônon possuídas por estes materiais. Na ausência de dados experimentais e a partir de medidas diretas de valores de k para monocamadas de BN, estudos teóricos sugerem um valor de k significativamente maior do que em seus homólogos por causa de uma redução da dispersão fônon-fônon na camada 2D [7,9]. Esta característica nos permite concluir que as monocamadas BN podem ser colocadas entre os materiais que possuem uma das mais altas condutividades térmicas à temperatura ambiente, com exceção dos alótropos de carbono. Uma aplicação importante dos nanomateriais de BN é como agentes de enchimento em polímeros termicamente condutores. Uma vez que materiais poliméricos convencionais normalmente têm baixa condutividade térmica, enchimentos tradicionais, tais como

SSSS NN , AAAANN, e micropartículas de BN foram adicionados a eles a fim de

3 4

melhorar sua condutividade. No entanto, em comparação com micropartículas, os nanomateriais são mais eficazes como agentes de enchimento para compostos de matriz

polimérica devido à sua maior área superficial. Os polímeros encaixados com grafenos ou outros enchimentos condutores podem apresentar uma elevada condutividade térmica. [7]

Análises teóricas e resultados experimentais têm demonstrado que o grafeno é um material de extraordinária resistência à tensão mecânica, com módulos de Young calculados e medidos da ordem de 1 TPa. Estes resultados sugerem que outros nanomateriais 2D com estruturas em forma de favo de mel, tal como nanofolhas de BN, também têm potencial para serem extraordinariamente resilientes e fortes. Nanofolhas de BN apresentaram grande desempenho mecânico em estudos feitos com técnicas de microscopia de força atômica. Devido ao grande desempenho mecânico de nanofolhas de BN, elas têm sido utilizadas para reforçar filmes de polímero [7,9]. Por exemplo, o módulo de elasticidade de películas de polimetilmetacrilato (PMMA) foi aumentado em 22% e a sua força em 11% após a incorporação de apenas 0,3% (em peso) de nanofolhas de BN no polímero [7].

Outras aplicações de nanomateriais de BN poderiam ser pensadas para o campo da nanomedicina, devido à sua boa biocompatibilidade e a possibilidade de análises utilizando microscopia de varredura por sonda com pontas rígidas ultrafinas. Uma nova geração de materiais semicondutores com *gap* ajustável poderá surgir através da dopagem com outros elementos em estruturas de BN, e também parece possível produzir nanoestruturas híbridas através da funcionalização da superfície de nanomateriais de BN com nanopartículas de outros materiais. Recentemente, nanotubos de BN foram testados *in vitro* em células de fibroblasto e apresentaram citocompatibilidade ideal, mesmo em altas concentrações [9].

Apesar das propriedades interessantes e perspectivas promissoras das nanoestruturas de BN, o progresso sobre os aspectos físicos fundamentais e potenciais aplicações destes nanomateriais tem sido bastante limitado até agora, especialmente quando comparamos com os nanosistemas de C (ou seja, nanotubos de carbono, grafeno e estruturas da família fulereno). Isto pode ser atribuído às dificuldades envolvidas na produção em massa de nanomateriais de BN com elevado grau de pureza e boa cristalinidade, o que dificulta sua aplicação imediata na indústria. No entanto, a possibilidade da manipulação morfológica através de algumas vias sintéticas (por exemplo, CVD) pode motivar ainda mais o trabalho em direção a novas funções e aplicações, tais como superfícies quimicamente inertes com níveis controláveis de repelência à água. Além disso, para além das propriedades únicas das nanoestruturas de BN, tais como isolamento elétrico homogêneo, *gap* óptico largo e emissão no UV profundo, uma excelente estabilidade térmica e resistência à oxidação, boa condutividade térmica e rigidez excelente, novas propriedades podem ser descobertas em nanoestruturas adaptadas de BN [9].

1.3 Nanofitas e Nanoflocos

O grafeno é o primeiro exemplo de um cristal verdadeiramente bidimensional (2D), sendo um semicondutor de *gap* zero à base de carbono cujos portadores de carga são mais facilmente e naturalmente descritos através da equação de Dirac do que pela equação de Schrödinger. A estrutura eletrônica das nanoestruturas baseadas em grafeno é diferente em relação às amostras de grafite devido a efeitos de borda e superfície. Nanoestruturas 2D de grafeno alimentam a esperança da realização de transporte balístico, à temperatura ambiente, em uma escala submicrométrica, devido à alta

mobilidade dos seus portadores de carga. O progresso nesse sentido está na síntese das nanofitas de grafeno, que são faixas de camada única de grafeno, elaboradas com largura finita [10]. As propriedades eletrônicas das nanofitas em dimensões reduzidas estão correlacionadas e regidas principalmente pelo seu tamanho, geometria e as consequentes condições de contorno. Na Figura 1.5 são apresentadas duas formas de recortar o grafeno em nanofitas com geometrias de borda distintas. Elas são denominadas de nanofitas de borda ziguezague e nanofitas *armchair*, e apresentam

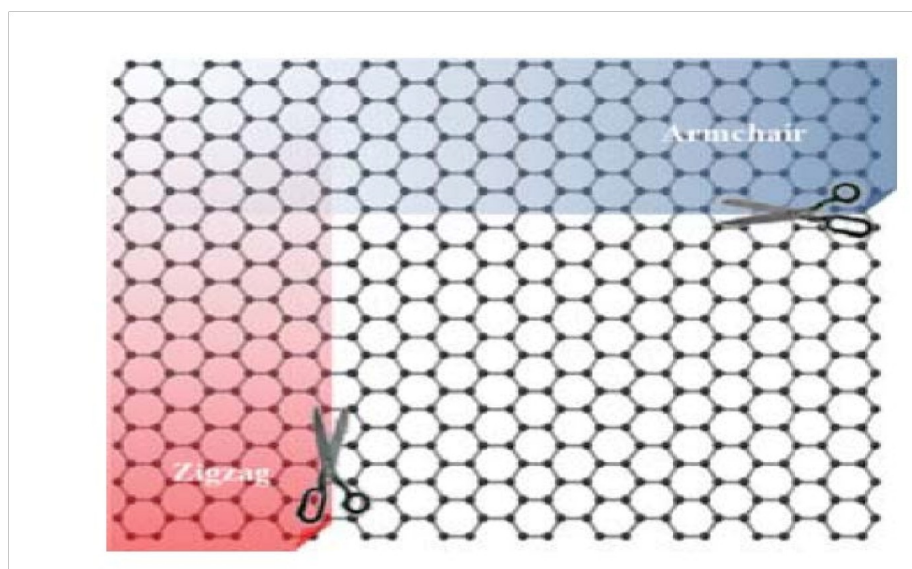


Figura 1.5. [27] Ilustração do corte de nanofitas de carbono.

propriedades eletrônicas diferentes. Recentes avanços experimentais tornaram possível a materialização de tais sistemas de larguras variáveis com bordas definidas quase sem problemas.

As Pesquisas acerca da síntese de uma película fina de grafite sobre um substrato de SiC demonstram que este material pode ser utilizado para criar padrões usando métodos de nanolitografia. As propriedades de transporte da película foram influenciadas pela camada de grafeno na interface de SiC, o que evidencia um grande potencial no desenvolvimento de nanodispositivos eletrônicos. Medições de transporte em nanofitas de grafeno foram realizadas, dando informações úteis para entender as propriedades de transporte em nanoestruturas de grafeno [10].

Mais recentemente, nanofitas de grafeno estáveis com larguras menores do que

10nm, foram produzidas possibilitando, assim, um método para se fazer nanocircuitos

de grafeno. Estudos utilizando espectroscopia por tunelamento mostraram que as larguras das nanofitas bem como o formato das bordas têm influência direta sobre suas propriedades eletrônicas. Simulações teóricas com nanofitas de grafeno em forma de Z revelaram que um ponto quântico pode ser aprisionado na junção, com o confinamento completo de estados eletrônicos proporcionando um ótimo método para projetar dispositivos de pontos quânticos. Também foi proposto um modelo de computação quântica baseado em nanofitas de grafeno em forma de Z, com *qubits* codificados em estados de spin localizados para elétrons ou buracos nas bordas em forma ziguezague [10].

Prosseguindo com a aplicação do grafeno como bloco de construção atraente em escala nanométrica, a divisão mecânica ou química da grafite em pequenos pedaços, com

um pequeno número de átomos nn , dá origem aos chamados nanoflocos de grafeno

(NFGs), também chamados de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), os quais são bastante promissores em aplicações tecnológicas. Nos últimos anos vários estudos teóricos sobre os NFGs foram publicados. Análises acerca dos NFGs foram feitas com a utilização de cálculos *tight-binding* e cálculos de primeiros princípios dentro da teoria do funcional da densidade também foram realizados, por exemplo, no estudo da estabilidade

térmica de NFGs ($nn = 24,32,128$) para temperaturas até 2400KK . Nanopontos de

grafeno retangulares (com bordas em ziguezague e *armchair*) com diferentes modificações químicas de borda foram simulados utilizando funcional de troca e correlação híbrido B3LYP. Filmes de nanoflocos de carbono foram pensados como um meio para criar uma nova classe de eletrodos nanoestruturados para aplicações em sensores biológicos e armazenamento/conversão de energia. A estabilidade térmica dos

NFGs até 1500KK , sugere o seu uso em aplicações de alta temperatura, competindo com

o carbeto de silício como um material aplicado no desenvolvimento de sensores de gases

quentes. Quando o número de átomos de carbono é pequeno (< 100) a forma e a

configuração do nanofloco é um fator muito importante que afeta suas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais [10].

De forma semelhante, nanoestruturas análogas de nitreto de boro hexagonal têm sido objeto de investigação por conta do seu *gap* largo, excelentes propriedades optoeletrônicas, alta condutividade térmica e boa inércia química. Estas características fazem do h-BN um material muito prático para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos, instrumentos ópticos e cerâmicas avançadas [11]. Em especial, as nanofitas de nitreto de boro com bordas zigue-zague têm atraído enorme atenção devido à sua natureza semimetálica intrínseca e uma série de aplicações possíveis. Os resultados mostram claramente que a redução da dimensionalidade é uma maneira simples para gerar um *gap* nestes materiais e a combinação de nanoestruturas de grafeno com nitreto de boro para formar materiais híbridos resulta em propriedades interessantes como semimetalicidade [12]. Estudos teóricos têm reforçado a grande influência das bordas sobre as propriedades eletrônicas e magnéticas das nanofitas de hBN [13]. Até o momento, uma série de pesquisas têm se concentrado na preparação e síntese de nanoflocos de BN, nanofitas, nanotubos, nanobastões etc. [11].

1.4 Safira ($\alpha\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$)

22 33

A miniaturização da extensão do *gate* dos transistores e a espessura equivalente da camada de óxido isolante demandados pelo *International Technology Roadmap for*

Semiconductors [14] fizeram do óxido de alumínio $\alpha\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (safira ou coríndon)

um material interessante como substituto em dispositivos tecnológicos que usam

SiO_2 como padrão. O $\alpha\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ possui um *band gap* experimental largo de

8.8 eV [15-19] e um *band offset* de 2.8 eV (similar ao do SiO_2) [20,21]. Esforços

para aumentar sua constante dielétrica, ($k \sim 9.0$) através de dopagem vêm sendo

realizados [22]. Entre as suas aplicações, o $\alpha\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ é utilizado como substrato

para o crescimento de silício e nitreto de gálio, e como um agente ativo em lasers quando

dopado com cromo ou titânio. Uma estrutura detalhada do cristal de $\alpha\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ foi

obtida por Batra [23]: sua célula unitária primitiva é romboédrica (grupo espacial R-3C),

contendo duas unidades de $\alpha\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, mas também pode ser descrita utilizando

2 3

uma célula unitária hexagonal [24,25] com parâmetros de rede $aa = 4.756 \text{ \AA}$ e $cc =$

$12.982 \text{ \AA}$ [26] a 4.5 K contendo 12 átomos de AAAA e 18 átomos de O.

A altura da barreira (associada com a energia do *gap* e com o *band offset*) e as massas efetivas dos portadores de carga são parâmetros fundamentais para modelar o mecanismo de tunelamento que descreve a injeção de cargas através de uma estrutura dielétrica com estimativas feitas por meio de cálculos de estrutura da banda eletrônica.

No caso do $\alpha\alpha - \text{AAAA } \text{OO}$, os primeiros cálculos teóricos para o sistema não eram

autoconsistentes ou eram semi-empíricos, mas alguns trabalhos foram realizados para a descrição de pequenos *clusters* [27]. A primeira estrutura de bandas autoconsistente foi obtida de forma preliminar por French [29], logo seguida pelo trabalho de Xu e Chin [27] (ver também [28]) em que foi utilizado o método de primeiros princípios a partir da combinação linear de orbitais atômicos ortogonalizados (*Orthogonalized Linear Combination of Atomic Orbitals – OLCAO*) dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade empregando o funcional de troca e correlação na aproximação de densidade

local (*Local Density Approximation – LDA*). Eles obtiveram um *gap* indireto de 6.29

eV envolvendo uma transição a partir do topo da banda de valência num ponto a 20%

da linha $\Gamma - X$ e o mínimo da banda de condução em Γ [27]; as massas efetivas obtidas

para os elétrons foram de 0.16 ao longo da direção $\Gamma \rightarrow X$, 0.45 ao longo da direção $\Gamma \rightarrow$

Z , 0.40 ao longo da direção $\Gamma \rightarrow A$ e 0.38 na direção $\Gamma \rightarrow D$ (valores dados em unidades

de massa do elétron livre, m_0), enquanto as massas efetivas dos buracos não foram

avaliadas devido à planaridade da banda de valência [27]. Trabalhos publicados

posteriormente acerca da estrutura eletrônica do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizando a teoria

DTF obtiveram estimativas semelhantes para a energia do *gap* (todos eles, no entanto, com gaps principais diretos) e para as massas efetivas dos portadores [18,19,30-34].

Samantaray *et al.* encontraram um *gap* direto de 6.1 eV para o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no

ponto Γ [17] usando o funcional de troca e correlação LDA, enquanto Mousavi *et al.*

[35], usando a abordagem de ondas planas amplificadas e linearizadas (*Full Potential - Linearized Augmented Plane Wave - FP-LAPW*) e a aproximação de Engle-Vosko

(EVA), encontraram um *gap* direto de 7.2 eV. A estrutura eletrônica calculada para um

filme fino de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a propósito, revelou um *band gap* de apenas 2.6 eV

[36], o qual é muito menor que o de amostras mais espessas do material. A estrutura eletrônica da alumina amorfa foi investigada utilizando dinâmica molecular clássica e

potenciais de troca $XX\alpha$ [37], sendo mostrada uma deficiência local de oxigênio em

torno dos átomos de Al . Por outro lado, cálculos GW realizados por Marinopoulos e

Grüning predisseram um *gap* direto de 9.36 eV para a α -alumina [38], enquanto outro

estudo, desenvolvido por Choy *et al.* [39] usando o funcional de troca e correlação híbrido HSE, previu um *band gap* de 9.2 *eeVV*. O *band gap* calculado usando pelo funcional híbrido B3LYP é de 8.5 *eeVV* segundo Muscat *et al.* [40] e a estimativa feita com o funcional mBJ é de aproximadamente 9.0 *eeVV* [22].

1.5 Estrutura e organização do trabalho

No capítulo 2 da presente dissertação, apresentaremos os resultados de cálculos no formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT), obtidos usando o funcional GGA PBE+TS, para a descrição das propriedades estruturais e eletrônicas de nanoflocos de grafeno e nitreto de boro hexagonal. Trabalhamos com três formas geométricas distintas utilizando bordas zigue-zague. Mostraremos os cálculos das estruturas otimizadas, orbitais HOMO e LUMO, *gaps* HOMO e LUMO, propriedades de spin, densidades de estados eletrônicos, obtidos usando o programa DMOL 3.

No capítulo 3, iremos apresentar os resultados dos cálculos, obtidos através do programa DFTB+, para as propriedades eletrônicas e estruturais de nanofitas de grafeno feitas a partir da coalescência de nanoflocos de grafeno zigzag e os resultados dos cálculos DFTB+, para nanofitas de nitreto de boro hexagonal feitas a partir da coalescência de nanoflocos de nitreto de boro hexagonal com borda zigzag.

No capítulo 4, iremos apresentar resultados obtidos para o refinamento da estrutura eletrônica do cristal de $\alpha\alpha - AAAAAO$ usando vários funcionais DFT,

2 3

incluindo funcionais híbridos. Também será mostrado como o caráter do *gap* desse cristal pode depender da temperatura.

Finalmente, no quinto e último capítulo, serão apresentadas as conclusões e perspectivas do trabalho, especialmente para o desenvolvimento de potenciais aplicações. O anexo A da dissertação faz um resumo da teoria DFT utilizada nos

cálculos. O anexo B traz os resultados de cálculos DFT, obtidos usando o funcional LDA, para a descrição das propriedades estruturais e eletrônicas de nanoflocos de grafeno e nitreto de boro hexagonal. Um artigo publicado fruto do presente trabalho, está no anexo C e logo em seguida encontram-se as referências bibliográficas utilizadas.

CAPÍTULO 2: PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE NANOFLOCOS DE GRAFENO E NITRETO DE BORO

2.1 Resumo

Neste capítulo apresentamos os resultados das simulações computacionais para os nanoflocos de grafeno e nitreto de boro. Nas seções 4.2 e 4.3, descrevemos a metodologia utilizada para a obtenção dos resultados, com os parâmetros técnicos do software aplicado para os cálculos, que têm como base a teoria do funcional da densidade, DFT. Nas seções 4.2.1 e 4.3.1 estão os resultados obtidos para as densidades de estados eletrônicos em estruturas de grafeno e nitreto de boro, respectivamente. As representações gráficas dos orbitais HOMO/LUMO e da densidade eletrônica para os nanoflocos de grafeno e nitreto de boro, estão nas seções 4.2.2 e 4.3.3, respectivamente. Na seção 4.2.3 plotamos os gráficos da energia do orbital e do *gap* de energia, em função do tamanho N do nanofloco, para os orbitais HOMO/LUMO das estruturas de grafeno. Na seção 4.3.3 estão os gráficos análogos para as estruturas de nitreto de boro.

2.2 Nanoflocos de Grafeno - Metodologia

Os resultados foram obtidos através de simulações computacionais e cálculos que se baseiam na teoria do funcional da densidade, DFT (*Density Functional Theory*) (Anexo A). O software utilizado é o *Materials Studio* da empresa BIOVIA. Trata-se de um ambiente de simulação e modelagem concebido para facilitar a compreensão das propriedades e do comportamento das estruturas atômicas e moleculares sem a

necessidade de processos experimentais, o que proporciona uma enorme vantagem com ganho de produtividade e redução de custos. Este software é utilizado em diversas áreas para projetar melhores materiais, pesquisar novos fármacos, catalisadores, polímeros e compósitos, metais e ligas, etc. No interior da interface do *Materials Studio*, o software DMOL3 foi utilizado para os cálculos DFT relativos aos nanoflocos de grafeno e nitreto de boro utilizando funcionais LDA (*Local Density Approximation*) e GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Para o funcional LDA, trabalhamos com a parametrização PWC e para o funcional GGA utilizamos o PBE. Fizemos os cálculos da otimização de geometria das estruturas com qualidade máxima, sendo que as tolerâncias utilizadas

–5

como parâmetros para a convergência foram de 10^{-5} Ha para a energia, $0,002\text{Ha}/\text{\AA}$ para

a força máxima e $0,005\text{\AA}$ para o deslocamento máximo. Acerca dos parâmetros

associados ao hamiltoniano eletrônico, executamos os cálculos também em qualidade

–6

máxima, tolerância de 10^{-6} Ha para o campo SCF (*Self Consistent Field*), *smearing* no

valor de $0,005\text{Ha}$ e com a utilização de ECPs (*Effective Core Potentials*) com bases DNP

versão 3.5. Os ECPs são potenciais que substituem os elétrons mais internos, e ajudam a reduzir o custo computacional dos cálculos.

2.2.1 Densidade de Estados

Há uma forte dependência entre as propriedades físicas do grafeno/nitreto de boro e a forma de suas bordas e pontas/vértices, o que nos permite tentar controlar aquelas de acordo com as necessidades e aplicações que desejarmos. No entanto, tal engenharia das bordas nem sempre pode ser conduzida na prática devido às limitações nas técnicas fabricação. Existem dois tipos de formas de borda principais no grafeno, a borda zigzag e a borda *armchair* [41].

Apesar de apresentar muitas propriedades excepcionais o grafeno simples tem uma limitação grave do ponto de vista de aplicações em eletrônica (em transistores, por exemplo): ele possui um *band gap* nulo e densidade de estados muito pequena no nível de Fermi, ou seja, é um semi-metal. Vários métodos têm sido sugeridos para induzir um *band gap* no grafeno e, dessa forma, superar essa limitação fundamental [41]. Por exemplo, através de sua fragmentação são produzidos os chamados nanoflocos de

grafeno [10], como também pode-se utilizar o método que consiste em “cortar” o grafeno em nanofitas unidimensionais (ver figura 2.1), o que resultará em um determinado *band gap*, dependendo da sua largura. Após a observação deste fato, iniciou-se uma intensa atividade de pesquisa acerca das nanofitas de grafeno [41].

Embora as propriedades dos nanofitas possam ser adaptadas de acordo com a forma de suas bordas, a forma das bordas é, na verdade, ainda mais importante nos nanoflocos. Estes ainda sofrem mais fortemente a influência das pontas/vértices [41].

Nanoflocos pequenos possuem níveis eletrônicos moleculares discretos, então a energia do mais alto orbital molecular ocupado, HOMO (*Highest Occupied Molecular*

Orbital), toma o lugar da energia de Fermi (E_F) e a diferença entre as energias do

HOMO e do mais baixo orbital molecular desocupado, LUMO (*Lowest Unoccupied*

Molecular Orbital), corresponde ao *gap* de energia fundamental (E_g). Os nanoflocos

só possuem uma estrutura de bandas propriamente dita quando suas dimensões são bem grandes. Juntamente com essa mudança na natureza dos níveis eletrônicos, há também uma alteração do caráter isolante para semicondutor, e, em seguida, para um material de *band gap* nulo semimetálico. Para pequenos nanoflocos, as propriedades da sua estrutura eletrônica discreta podem variar intensamente com a sua forma e dimensões [41].

Há um número crescente de estudos acerca das propriedades eletrônicas dos nanoflocos usando uma variedade de técnicas, tais como Modelos *Tight-Binding* (TMBs), Modelos de Hubbard (HMs), teoria do funcional da densidade (DFT) e a equação de Dirac (DE). Nestes estudos, uma variedade de formas diferentes tem sido investigada, incluindo quadrados, retângulos, círculos, triângulos, hexágonos, discos, polígonos e formas não simétricas. Tal como citado logo acima, verificou-se que as propriedades eletrônicas e magnéticas dos nanoflocos são fortemente influenciadas pela presença de pontas e para nanoflocos pequenos o efeito é mais pronunciado do que em nanoflocos maiores ou em nanofitas [41].

Foi demonstrado em GNFs quadrados e retangulares que o *band gap* pode ser facilmente manipulado através da alteração da largura do nanofloco. Os menores

nanoflocos retangulares constituídos por uma cadeia de nn anéis de benzeno fundidos

têm mostrado um comportamento antiferromagnético para $nn > 7$. Curiosamente, um

estudo de nanoflocos com bordas *armchair* revelou que, ao contrário das nanofitas infinitas, eles podem ser metálicos e também semimetálicos, o que foi previsto também por cálculos DFT com bordas zigzag na presença de um campo elétrico [41].

Efeitos de dopagem em nanoflocos retangulares por átomos de H, N, O, F e por grupos tais como o $-\text{OH}$, $-\text{CCMM}$ também foram estudados através de cálculos DFT e

mostraram que suas propriedades eletrônicas e magnéticas podem ser facilmente manipuladas. Isto leva à expectativa de que eles podem ser extremamente úteis em áreas tais como spintrônica e transistores [41].

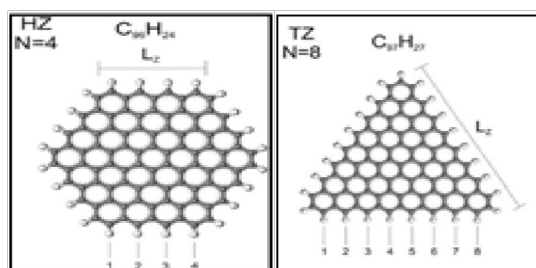


Figura 2.1. Nanoflaco de grafeno hexagonal com bordas zigzag HZ4 (à esquerda); e triangular zigzag TZ8 (à direita) [10]

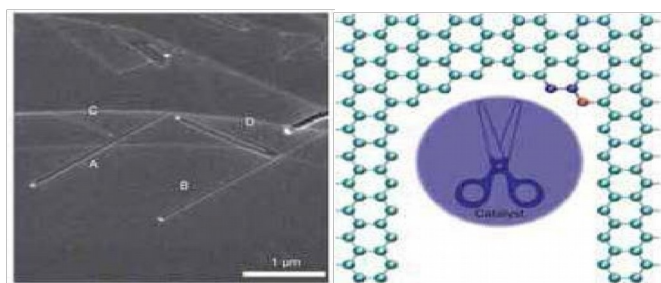


Figura 2.2 Uma ilustração do “corte” em camada única de grafeno [41]

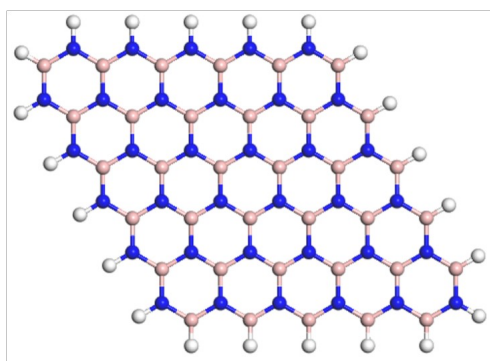


Figura 2.3. Nanoflaco de nitreto de boro com bordas zigzag em forma de paralelogramo PBN5

Neste trabalho, fizemos simulações computacionais utilizando a abordagem da teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory-DFT*) para nanoflocos de grafeno e nitreto de boro com bordas zigzague triangulares (triângulo equilátero) (ver figura 2.1), nanoflocos zigzague em forma de paralelogramo regular (ver figura 2.3), e zigzague hexagonais (hexágono regular) (ver figura 2.1). Por conveniência utilizaremos uma abreviação para dar nome aos nanoflocos de grafeno em que levamos em consideração a sua forma geométrica, o tipo de borda e o número de hexágonos contados ao longo de sua borda (ver figura 2.1). Por exemplo, uma nanofloco de grafeno triangular com borda zigzague e três hexágonos contados ao longo da borda será chamado TZ3. Um nanofloco triangular zigzague de nitreto de boro com três hexágonos contados ao longo da borda será denominado TBN3 (omitimos o Z para o BN) [10].

Para os nanoflocos triangulares variamos o número de hexágonos ao longo das bordas de 1 até 7. Dessa forma simulamos os nanoflocos de grafeno TZ1, TZ2, TZ3, TZ4, TZ5, TZ6 e TZ7. Para os paralelogramos trabalhamos com PZ2, PZ3, PZ4, PZ5 e PZ6. Dentre os hexagonais simulamos HZ2, HZ3, HZ4 e HZ5. Perceba que o TZ1, o PZ1 e o HZ1 são a mesma estrutura, são simplesmente um anel de benzeno.

Na sequência, apresentamos alguns resultados obtidos através de funcionais GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Os resultados obtidos através de funcionais LDA (*Local Density Approximation*) estão no anexo B deste trabalho. Plotamos, a seguir, os gráficos das densidades de estados eletrônicos dos nanoflocos de grafeno. Utilizamos átomos de hidrogênio para completar as ligações químicas do carbono nas bordas das estruturas. Os gráficos representam a densidade de estados total de cada nanofloco em função da energia e as contribuições individuais de cada tipo de orbital (s,p,d), bem como, a contribuição dos átomos de carbono e hidrogênio para a densidade de estados total. Os nanoflocos triangulares possuem (a partir do TZ2) uma distribuição irregular de *spin*. Devido a isso, acrescentamos o gráfico da densidade de estados eletrônicos por *spin* para essas estruturas.

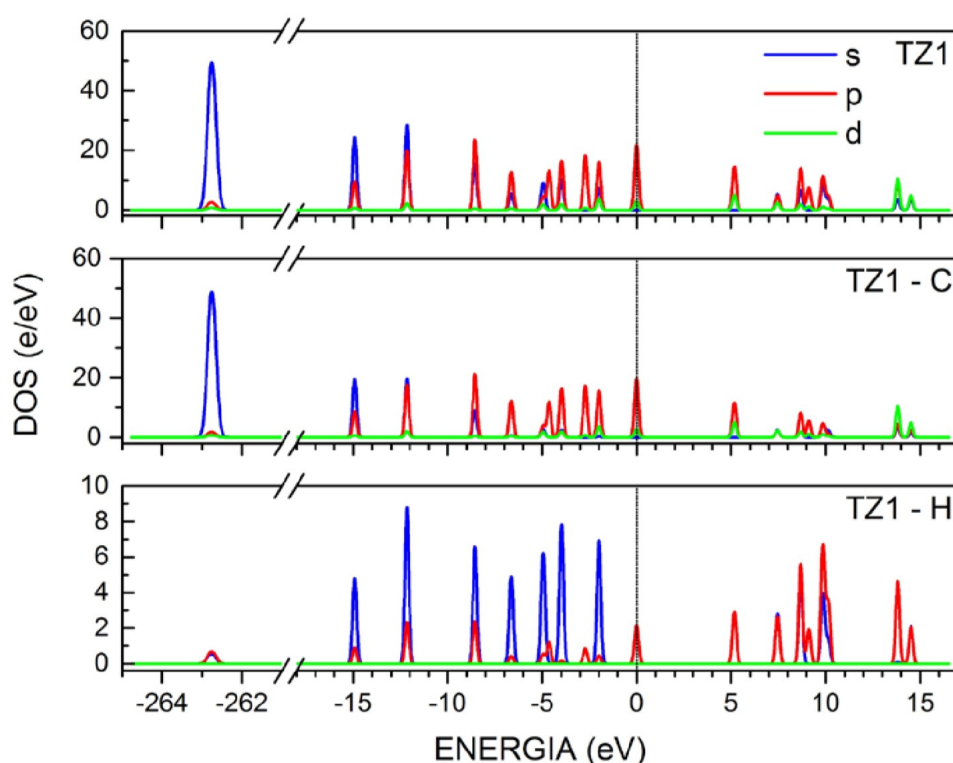


Figura 2.4. Gráfico da densidade de estados eletrônicos GGA em função da energia para o nanofloco de grafeno TZ1. O gráfico inclui as contribuições por tipo de orbital (s,p,d), bem como, as contribuições individuais dos átomos de carbono e hidrogênio para a densidade de estados total.

No gráfico da densidade de estados para o nanofloco de grafeno triangular TZ1 (figura 2.4), podemos observar um pico bem acentuado com grande densidade de estados em, aproximadamente, -263eV. Nessa região os átomos de carbono dão a maior contribuição com orbitais tipo s (cor azul) e os hidrogênios contribuem bem menos com alguns orbitais tipo p (cor vermelha). Entre os níveis de energias -15eV e 0 percebemos alguns picos com contribuições mais expressivas de orbitais s por parte dos hidrogênios e ao, mesmo tempo, os átomos de carbono contribuem com orbitais tipo p. As contribuições dos orbitais tipo d são bem pequenas para as energias mais baixas. Para todos os nanoflocos, os orbitais perto do HOMO estão situados nas proximidades do nível de energia 0. No nível de energia subsequente (aproximadamente 5eV para o TZ1) estão os orbitais perto do LUMO. Entre 0 e 15eV predominam as contribuições de orbitais p dos hidrogênios e os orbitais tipo d (cor verde) aparecem no gráfico, e são originados dos átomos de carbono do nanofloco.

Os nanoflocos TZ2 e TZ3 (figura 2.5) apresentam comportamento semelhante ao TZ1 com uma faixa de energia mais alargada em, aproximadamente, -265eV. É possível encontrar densidades com picos acentuados entre -19eV e -2eV, aproximadamente, densidades menores no nível de energia zero e, após isso, alguns picos de densidade com predominância de orbitais p. O comportamento quase que discreto (com faixas de

energia estreitas e afastadas) para níveis de energia permitidos se mantêm. O *gap* HOMO-LUMO (diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO) diminui em relação ao TZ1 e a distribuição da densidade de estados eletrônicos por spin apresenta uma assimetria (*spin up* – *spin down*) mais acentuada nas proximidades do nível de energia zero, onde estão os orbitais perto do HOMO. Percebemos, como esperado, um aumento geral na densidade de estados eletrônicos com o tamanho.

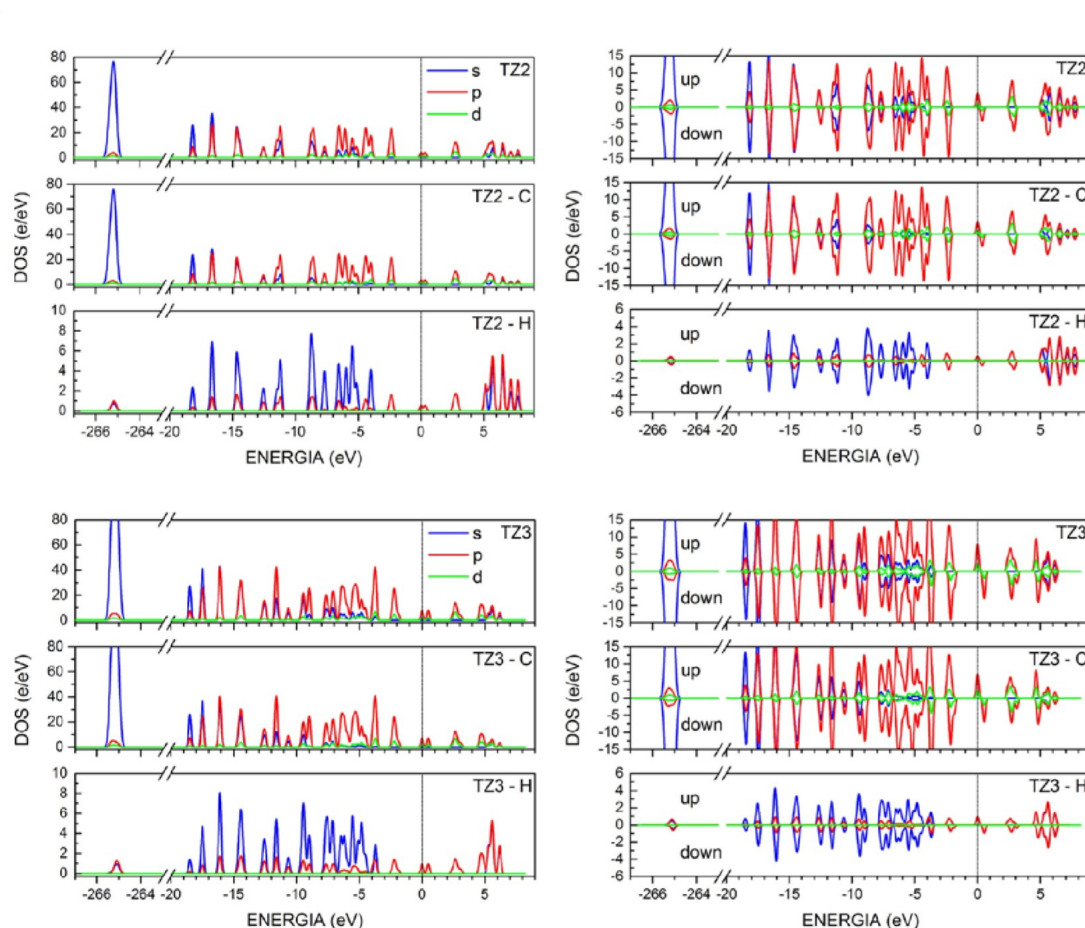


Figura 2.5. Gráfico da densidade de estados eletrônicos GGA em função da energia para nanoflocos de grafeno TZ2 e TZ3. O gráfico inclui as contribuições por tipo de orbital (s,p,d), por spin (à direita), bem como, as contribuições individuais dos átomos de carbono e hidrogênio para a densidade de estados total.

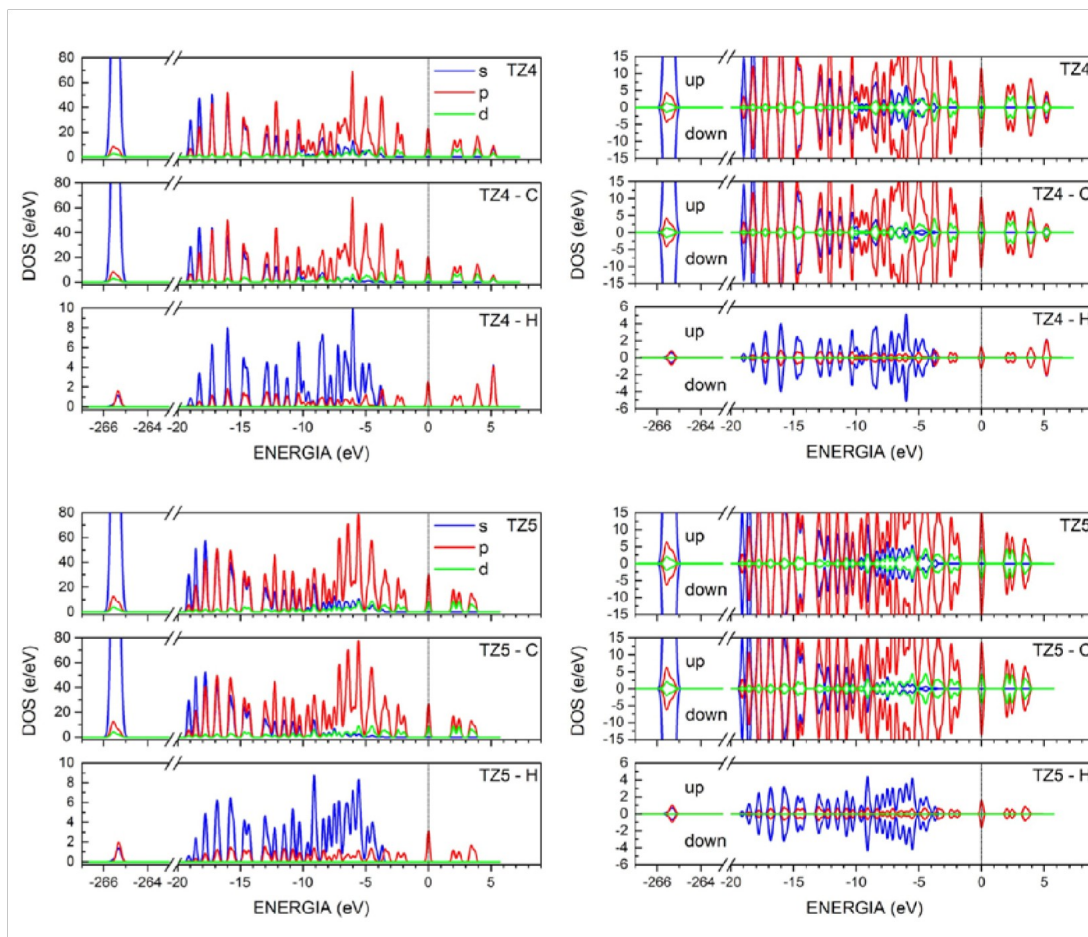


Figura 2.6. Gráfico da densidade de estados eletrônicos em função da energia para nanoflocos de grafeno TZ4 e TZ5. O gráfico inclui as contribuições por tipo de orbital (s,p,d), por spin (à direita), bem como, as contribuições individuais dos átomos de carbono e hidrogênio para a densidade de estados total.

Os gráficos para o TZ4 e TZ5 (Figura 2.6) mostram faixas de energia mais largas e próximas umas das outras, o que caracteriza uma transição de níveis de energia permitidos discretos para níveis de energia contínuos ou bandas de energia. As contribuições dos átomos por tipo de orbital são bem semelhantes em relação aos outros nanoflocos triangulares, assim como, as regiões de energia que apresentam picos no gráfico. A densidade de estados eletrônicos continuou aumentando, em relação aos nanoflocos menores. No gráfico da densidade de estados por *spin*, notamos uma maior simetria em relação aos nanoflocos TZ2 e TZ3 que possuem assimetria perceptível na região dos orbitais HOMO.

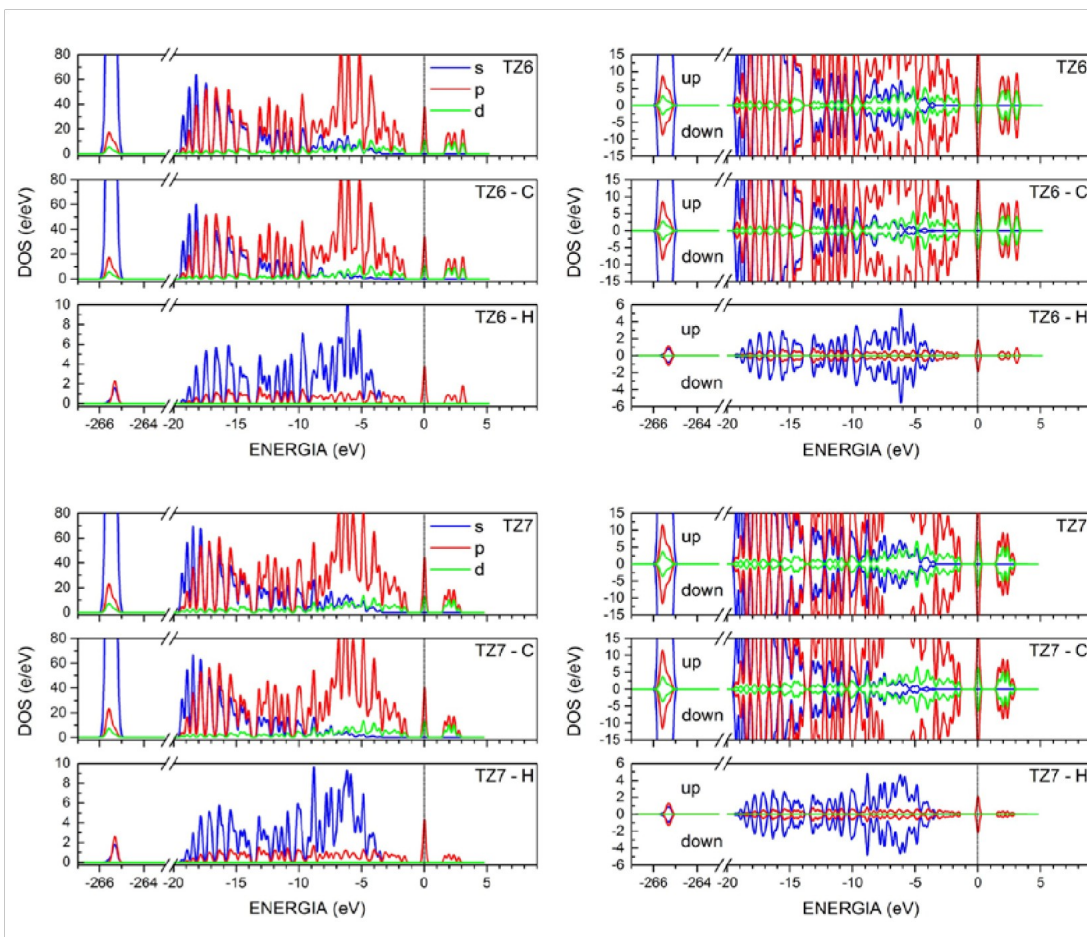


Figura 2.7. Gráfico da densidade de estados eletrônicos em função da energia para nanoflocos de grafeno TZ6 e TZ7. O gráfico inclui as contribuições por tipo de orbital (s,p,d), por spin (à direita), bem como, as contribuições individuais dos átomos de carbono e hidrogênio para a densidade de estados total.

Novamente, para TZ6 e TZ7 (Figura 2.7) as contribuições dos átomos por tipo de orbital são bem semelhantes com predomínio dos orbitais s, provenientes dos átomos de carbono, em uma faixa de energia nas proximidades de -265eV, aproximadamente. Para níveis energéticos mais próximos de zero, a predominância é de orbitais tipo p com alguns orbitais s que desaparecem para energias mais altas e dão lugar aos orbitais tipo d. A característica contínua para os níveis de energia permitidos (bandas de energia) se mantêm e se intensifica em relação aos nanoflocos menores. Entre -20eV e -1eV aproximadamente, temos uma banda de energia bem caracterizada. No ponto de energia zero (orbital HOMO), temos uma densidade de estados significativa. Os orbitais perto do LUMO, por sua vez, formam uma banda de energia bem caracterizada e o *band gap* HOMO-LUMO é bem estreito em relação aos nanoflocos menores. As assimetrias de spin *up* e spin *down* são bastante atenuadas.

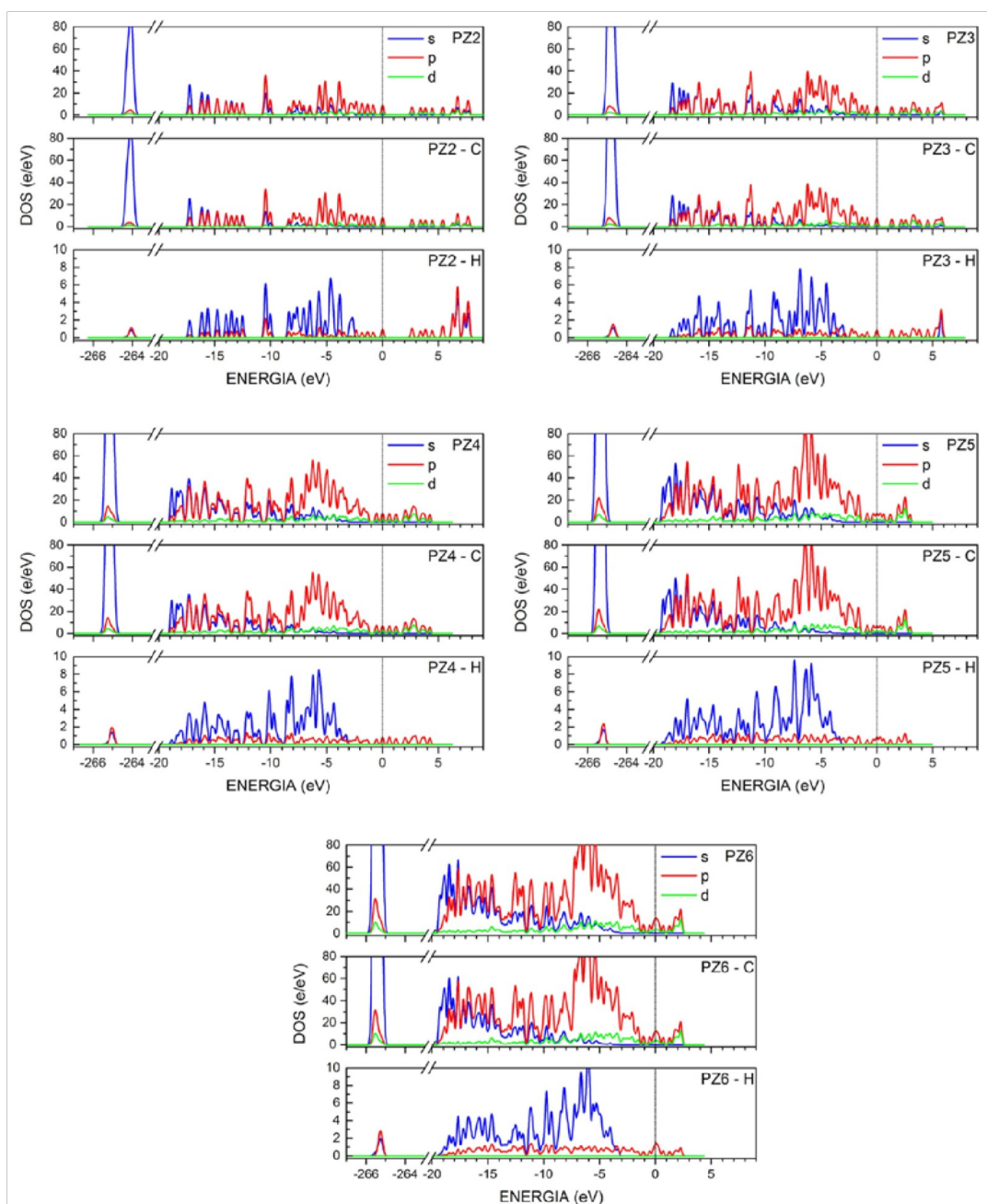


Figura 2.8. Gráfico da densidade de estados eletrônicos em função da energia para nanoflocos de grafeno PZ2, PZ3, PZ4, PZ5 e PZ6. O gráfico inclui as contribuições por tipo de orbital (s,p,d), bem como, as contribuições individuais dos átomos de carbono e hidrogênio para a densidade de estados total.

Os nanoflocos zigzag em forma de paralelogramo (Figura 2.8) apresentam, da mesma forma que os nanoflocos triangulares, alta densidade de estados, com predominância de orbitais tipo s, na mesma faixa de energia, entre -264eV e -266eV, que se desloca levemente para à esquerda quando o aumentamos o tamanho N do nanofloco. As contribuições mais significativas dos hidrogênios continuam sendo de orbitais tipo s. Os orbitais p dos carbonos, mais uma vez, são predominantes em grande parte do espectro, acompanhados de alguns orbitais s para energias intermediárias e alguns orbitais d que continuam presentes para energias mais altas. Percebemos vários níveis de energia discretos, a princípio, bem próximos uns dos outros já a partir do PZ2 e PZ3. A transição para bandas contínuas de energia acontece de maneira mais acelerada quando aumentamos o tamanho do nanofloco em relação aos nanoflocos triangulares. O *gap* HOMO-LUMO é decrescente e bem reduzido para os nanoflocos maiores.

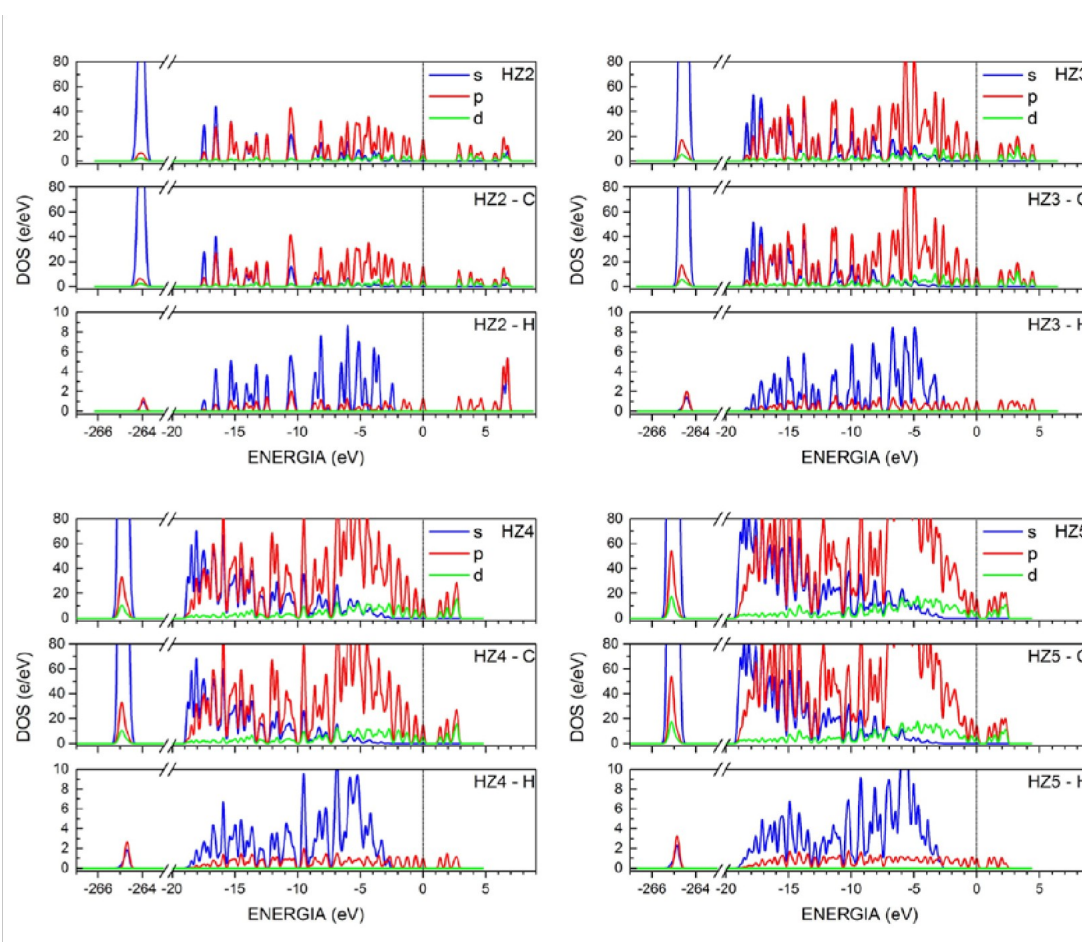


Figura 2.9. Gráfico da densidade de estados eletrônicos em função da energia para nanoflocos de grafeno HZ2, HZ3, HZ4 e HZ5. O gráfico inclui as contribuições por tipo de orbital (s,p,d), bem como, as contribuições individuais dos átomos de carbono e hidrogênio para a densidade de estados total.

Os nanoflocos de grafeno hexagonais (Figura 2.9) apresentam gráficos semelhantes aos comentados anteriormente no que tange às contribuições dos átomos de carbono e hidrogênio e acerca dos tipos de orbitais fornecidos para cada faixa de energia. Podemos notar uma intensidade comparativamente maior da densidade de estados eletrônicos e os níveis de energia são bem próximos já a partir do HZ2. Dessa forma a transição de níveis de energia discretos para bandas de energia acontece de forma ainda mais rápida quando aumentamos o tamanho do nanofloco. No HZ4 e HZ5 visualizamos as bandas de energia bem caracterizadas. Mais uma vez o *band gap* HOMO-LUMO decresce conforme aumentamos o tamanho do nanofloco.

2.2.2 Orbitais HOMO, LUMO e Densidade Eletrônica

Nesta seção, apresentamos alguns resultados para nanoflocos de grafeno obtidos através de funcionais GGA (os resultados LDA estão no Anexo B), em forma de ilustrações dos orbitais HOMO, que são os orbitais encontrados no topo da banda de valência e dos orbitais LUMO que estão situados na base da banda de condução. Também elaboramos um gráfico que representa a variação da densidade eletrônica para

cada nanofloco. Nas ilustrações para nanoflocos triangulares (Figura 2.10), percebemos que os orbitais HOMO e LUMO do TZ2 e TZ3 possuem grande semelhança, sendo que no TZ2 há uma inversão da fase da função de onda (cores azul e amarelo). A partir do TZ2 percebemos uma alternância, na qual verifica-se que os nanoflocos ímpares (N ímpar), não possuem orbitais HOMO nas imediações do vértice inferior. O contrário acontece com os nanoflocos pares. Orbitais HOMO, a partir do TZ4, localizam-se, principalmente, nas extremidades, enquanto que os orbitais LUMO têm uma distribuição um pouco mais uniforme.

Observando os gráficos para os nanoflocos em forma de paralelogramo (Figura 2.11), notamos que há uma leve distinção em relação às formas e tamanhos de alguns orbitais, porém os orbitais HOMO estão distribuídos de forma bem semelhante quando comparados aos orbitais LUMO. A partir do PZ5 notamos um padrão no qual os orbitais se concentram em dois vértices opostos da estrutura.

As estruturas de grafeno hexagonais (Figura 2.12), apresentam orbitais HOMO/LUMO com tamanhos maiores para os nanoflocos menores e orbitais mais localizados à medida que aumentamos o tamanho do nanofloco (isso é verdade também para as outras geometrias). Em estruturas maiores há um número maior de orbitais e os orbitais se concentram predominantemente em quatro lados do hexágono, opostos dois a dois. Podemos notar esse padrão, a partir do HZ4.

Acerca dos gráficos que representam a densidades eletrônica dos nanoflocos (Figuras 2.10, 2.11 e 2.12, à direita), podemos notar que, nas regiões próximas aos átomos de carbono tetravalentes, há grande densidade eletrônica (cor avermelhada). A cor azulada nas imediações do contorno das bordas, próximas aos átomos de hidrogênio, significa que a densidade eletrônica é menor nessa região (o hidrogênio tende a ceder o seu elétron único). Algumas regiões amareladas aparecem no gráfico, essas regiões apresentam densidade eletrônica intermediária em relação às regiões azuladas e regiões de cor vermelha mais forte.

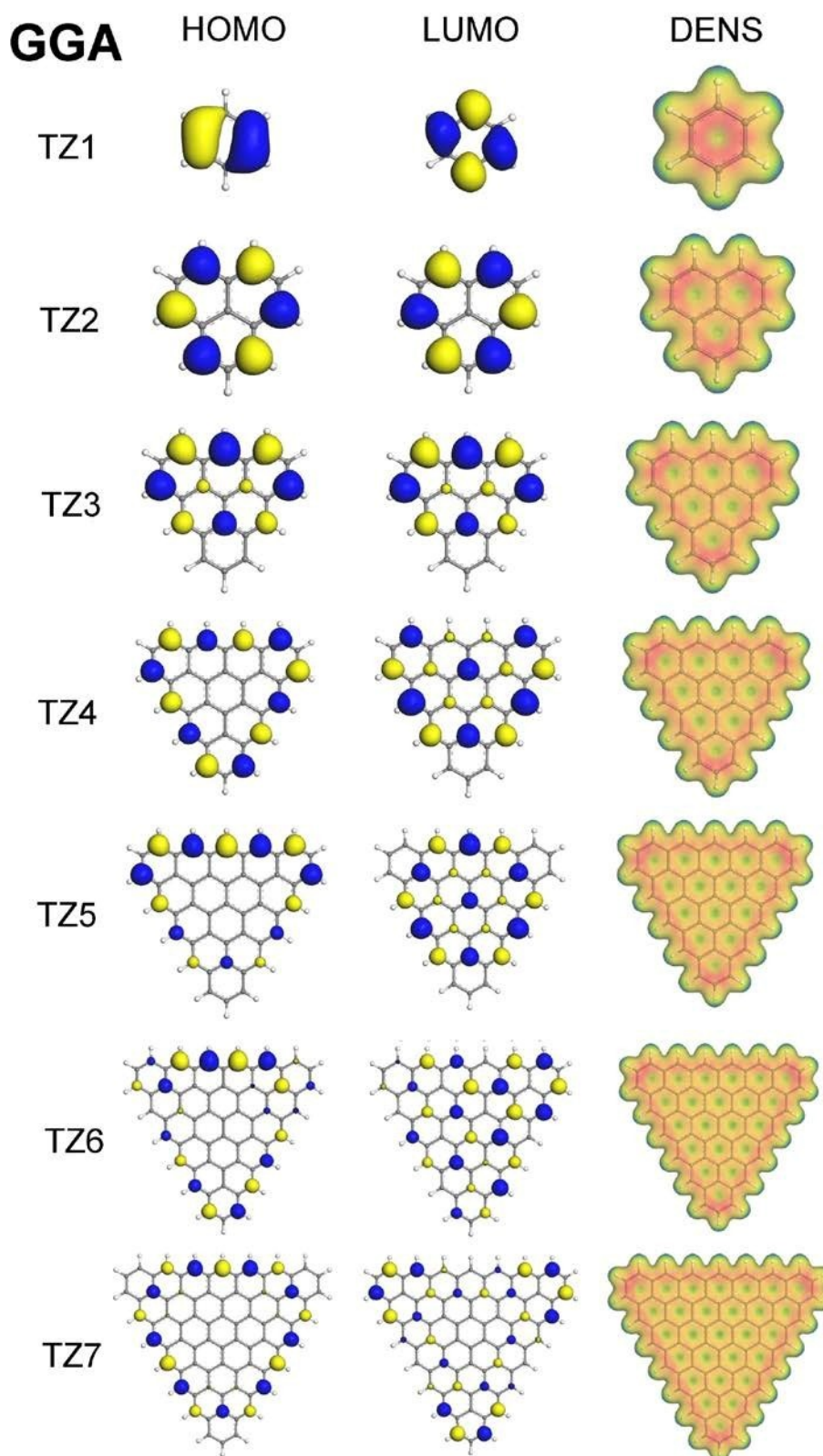


Figura 2.10. Ilustração dos nanoflocos triangulares de grafeno com bordas ziguezague, mostrando a forma e a localização espacial dos orbitais HOMO/LUMO (As cores azul e amarelo representam as diferentes fases da função de onda). Do lado direito, o gráfico mostra a variação de intensidade da densidade eletrônica. As regiões com maior densidade eletrônica são representadas pelas cores avermelhadas.

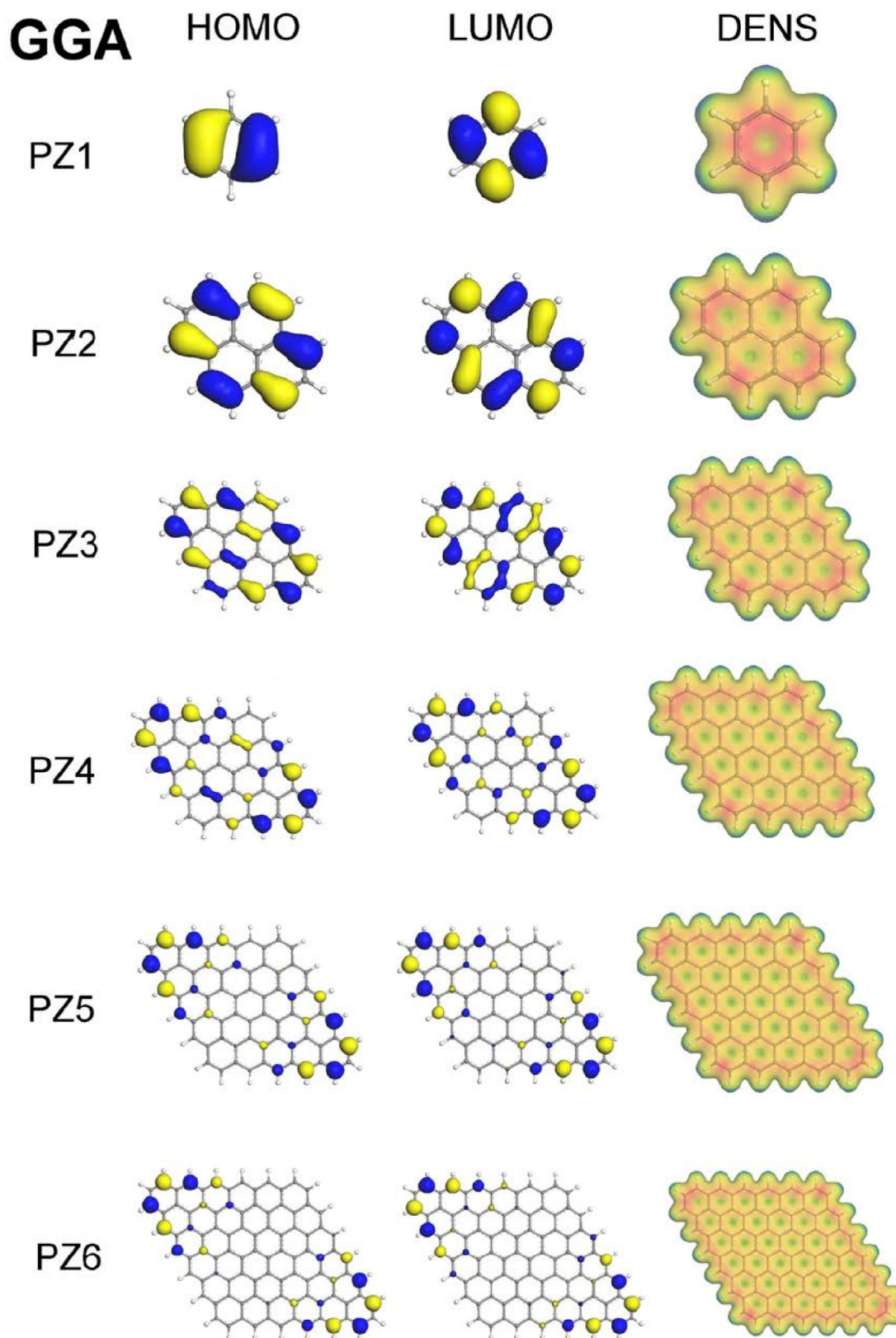


Figura 2.11. Ilustração dos nanoflocos de grafeno em forma de paralelogramo com bordas ziguezague, mostrando a forma e a localização espacial dos orbitais HOMO/LUMO (As cores azul e amarelo representam as diferentes fases da função de onda). Do lado direito, o gráfico mostra a variação de intensidade da densidade eletrônica. As regiões com maior densidade eletrônica são representadas pelas cores avermelhadas.

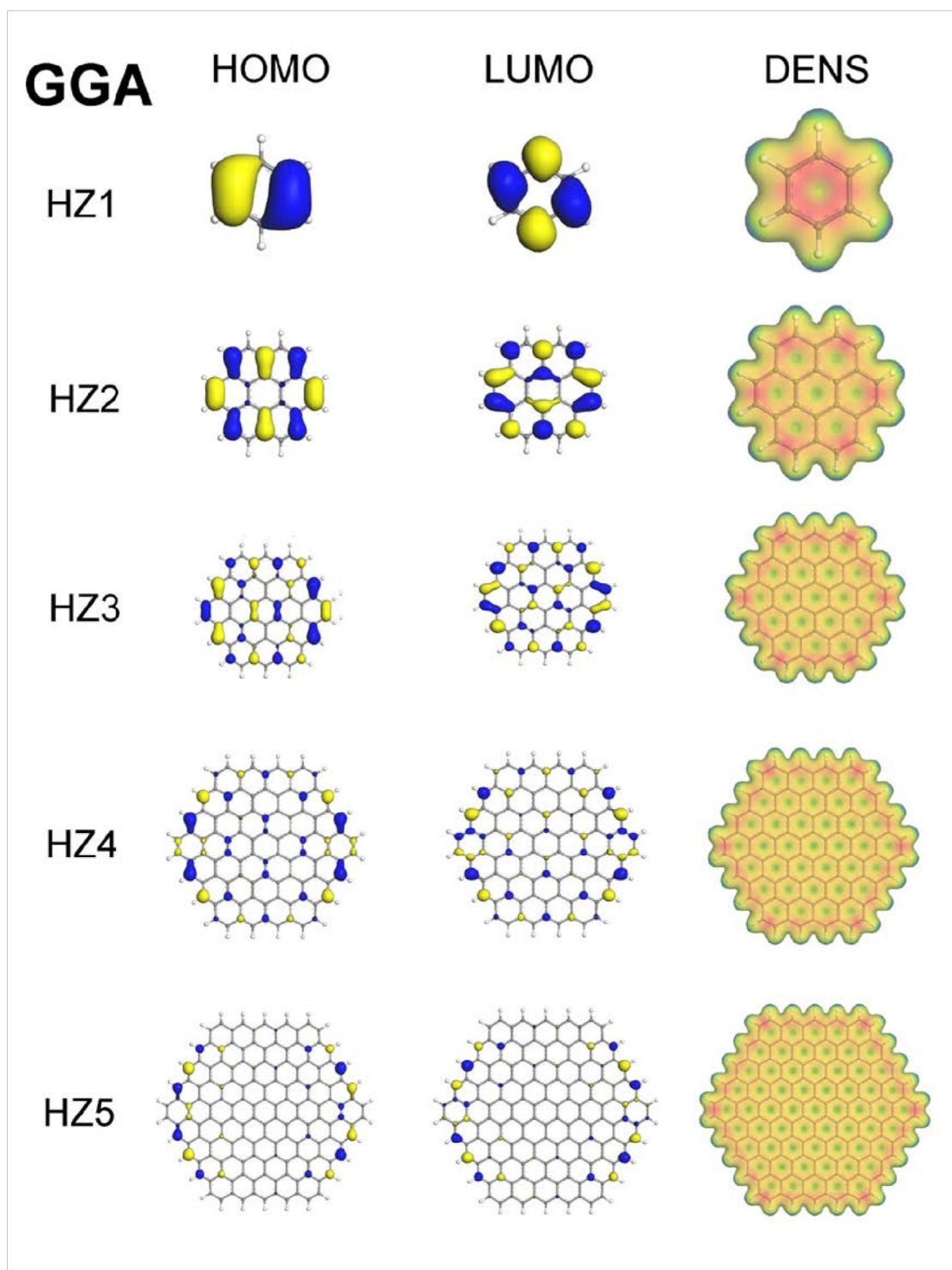


Figura 2.12. Ilustração dos nanoflocos hexagonais de grafeno com bordas ziguezague mostrando a forma e a localização espacial dos orbitais HOMO/LUMO (As cores azul e amarelo representam as diferentes fases da função de onda). Do lado direito, o gráfico mostra a variação de intensidade da densidade eletrônica. As regiões com maior densidade eletrônica são representadas pelas cores avermelhadas.

2.2.3 Comportamento das Energias e Gaps HOMO-LUMO em Função do Tamanho do Nanofloco de Grafeno

A partir dos resultados obtidos através de simulações com funcionais LDA e GGA, construímos gráficos que representam as energias dos orbitais HOMO/LUMO em função do tamanho N do nanofloco, e gráficos que indicam os valores dos *gaps* HOMO/LUMO (diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO) em função de N (Figuras 2.13 e 2.14). Os gráficos abaixo representam os resultados obtidos para os nanoflocos de grafeno.

Olhando para os gráficos das energias dos orbitais, percebemos que a energia dos orbitais LUMO dos nanoflocos com geometria hexagonal e em forma de paralelogramo, tende a diminuir com o aumento do tamanho do nanofloco. Em contrapartida, as energias dos orbitais HOMO tendem a aumentar. As energias dos nanoflocos triangulares oscilam um pouco mais nas regiões próximas à origem do gráfico. À medida que aumentamos o tamanho N dos nanoflocos, notamos que as variações de energia são cada vez menores e as curvas tendem a estabilizar para um determinado valor de energia. Nos resultados obtidos através dos funcionais GGA, a diferença entre as energias dos orbitais LUMO do TZ1 e TZ2 é maior em relação aos resultados LDA. No gráfico GGA, há uma queda mais acentuada da energia dos orbitais LUMO entre o TZ1 e o TZ2. Os gráficos LDA, para nanoflocos hexagonais e paralelogramos, apresentam grande semelhança em comparação com os gráficos GGA.

Em relação ao *gap* de energia HOMO/LUMO, no gráfico GGA, os nanoflocos triangulares apresentam queda mais acentuada no *gap* em comparação com o gráfico construído a partir dos resultados LDA. Porém, em comparação com as outras geometrias, os *gaps* HOMO/LUMO dos nanoflocos triangulares tendem a zero mais rapidamente (a partir do TZ4). As estruturas em forma de paralelogramo apresentam *gap* bem próximo de zero somente a partir do PZ6 e, entre os três tipos de geometria estudados, a curva do *gap* para os nanoflocos hexagonais decai de forma mais suave.

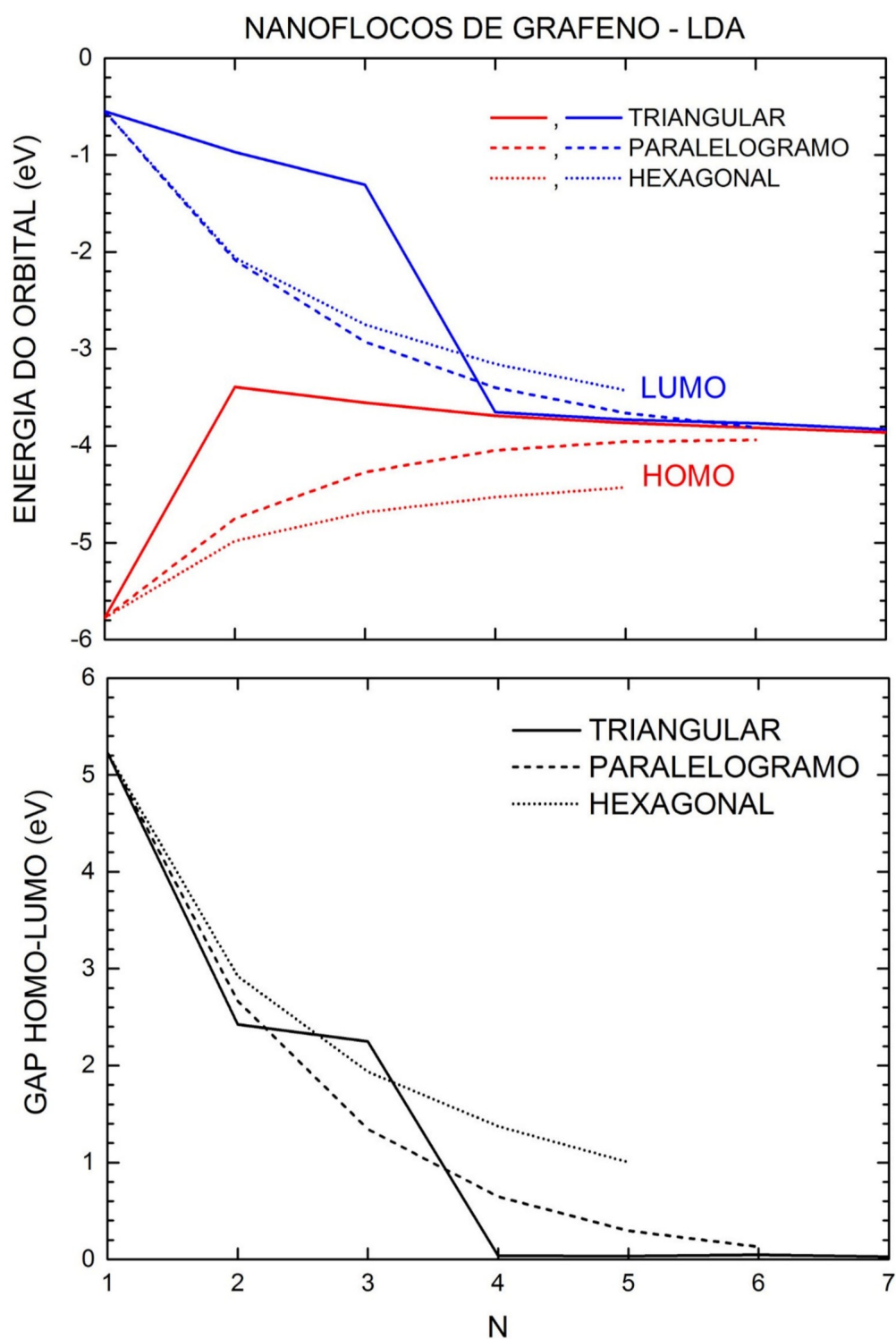


Figura 2.13. Gráficos das energias dos orbitais HOMO/LUMO (acima) e dos **gaps** HOMO/LUMO (abaixo) em função do tamanho do nanofloco (N), para nanoflocos de grafeno. Os resultados foram obtidos em simulações que utilizaram funcionais LDA.

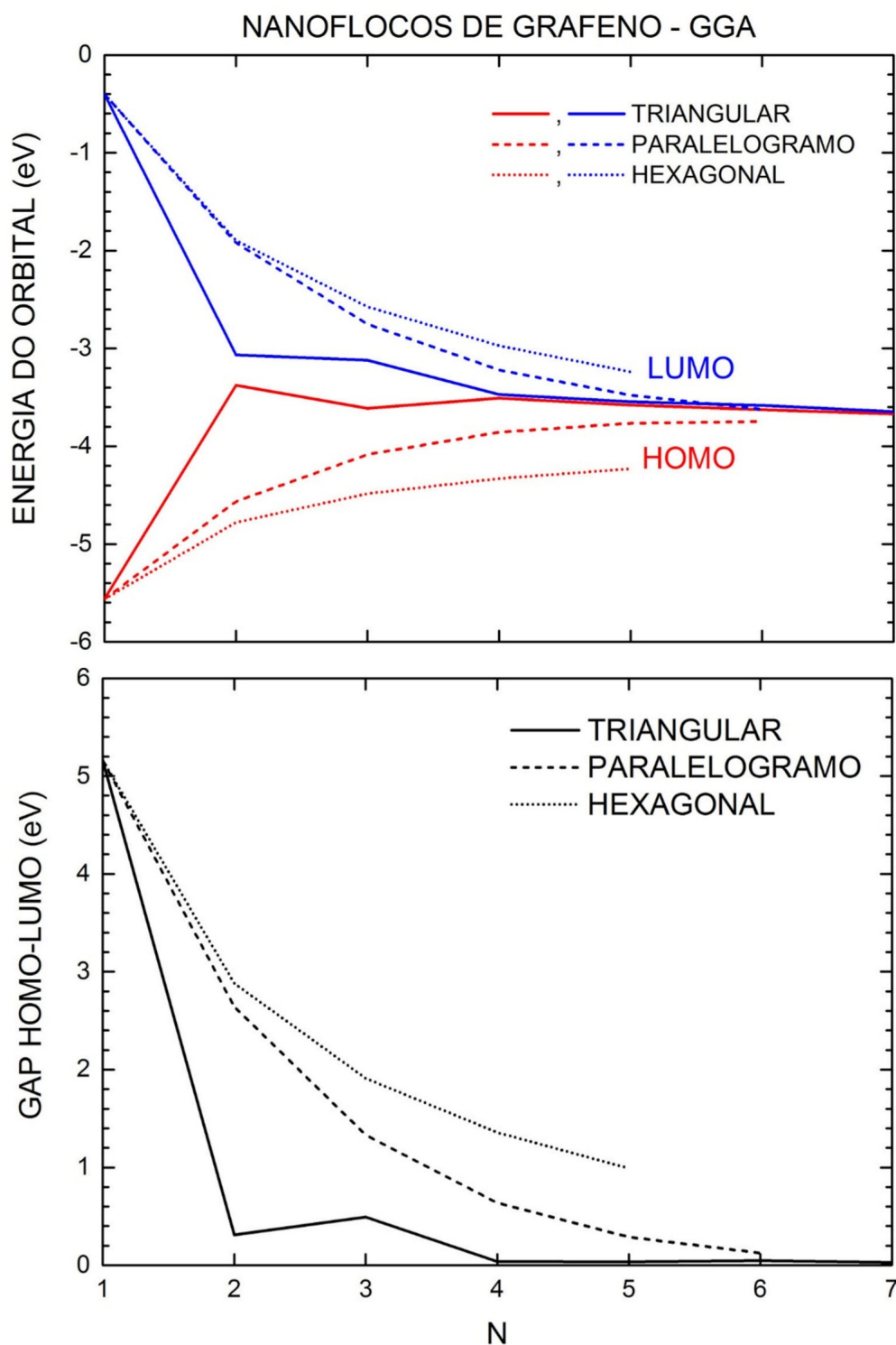


Figura 2.14. Gráficos das energias dos orbitais HOMO/LUMO (acima) e dos **gaps** HOMO/LUMO (abaixo) em função do tamanho do nanofloco (N), para nanoflocos de grafeno. Os resultados foram obtidos em simulações que utilizaram funcionais GGA.

2.3 Nanoflocos de Nitreto de Boro - Metodologia

Novamente, utilizamos o software DMOL3, através da interface do *Materials Studio*, para os cálculos DFT das estruturas dos nanoflocos de nitreto de boro. Dentre os

funcionais LDA, utilizamos a parametrização PWC e dentre os funcionais GGA trabalhamos com o funcional PBE. De forma semelhante ao que fizemos na seção anterior, calculamos as estruturas otimizadas com máxima qualidade (*fine quality*), sendo

–5

que as tolerâncias utilizadas como parâmetros para a convergência foram de 10^{-5} Ha para

a energia, $0,002\text{Ha}/\text{\AA}$ para a força máxima e $0,005\text{\AA}$ para o deslocamento máximo. No

que diz respeito aos parâmetros associados ao hamiltoniano eletrônico, executamos os

–6

cálculos também em qualidade máxima, tolerância de 10^{-6} , para o campo SCF (*Self*

Consistent Field), *smearing* no valor de $0,005\text{Ha}$ e com a utilização de ECPs (*Effective*

Core Potentials) com bases DNP versão 3.5.

2.3.1 Densidade de Estados

Simulamos as estruturas dos nanoflocos de nitreto de boro de forma análoga às estruturas de grafeno. Trabalhamos com os nanoflocos de nitreto de boro triangulares com bordas zigzag TBN1, TBN2, TBN3, TBN4, TBN5, TBN6 e TBN7. Para nanoflocos de nitreto de boro com estruturas em forma de paralelogramo simulamos PBN2, PBN3, PBN4, PBN5 e PBN6. Dentre os nanoflocos hexagonais de BN simulamos HBN2, HBN3, HBN4 e HBN5. A seguir, plotamos os gráficos das densidades de estados eletrônicos para nanoflocos de nitreto de boro. Mais uma vez utilizamos átomos de hidrogênio para completar as ligações químicas nas bordas das estruturas. Os gráficos representam a densidade de estados total de cada nanofloco em função da energia e as contribuições individuais de cada tipo de orbital (s,p,d), bem como, a contribuição dos átomos de boro, nitrogênio e hidrogênio para a densidade de estados total. Os nanoflocos de BN triangulares possuem (a partir do TBN2) duas formas possíveis de simetria, as quais denominamos de simetria borda com B (boro) e

simetria borda com N (nitrogênio) (ver figura 2.15). Os resultados apresentados a seguir foram obtidos com funcionais GGA (os resultados LDA estão no anexo B)

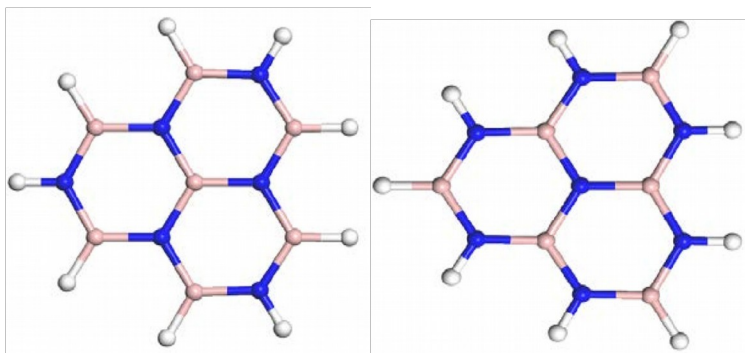


Figura 2.15. Nanofloco de nitreto de boro triangular com borda ziguezague

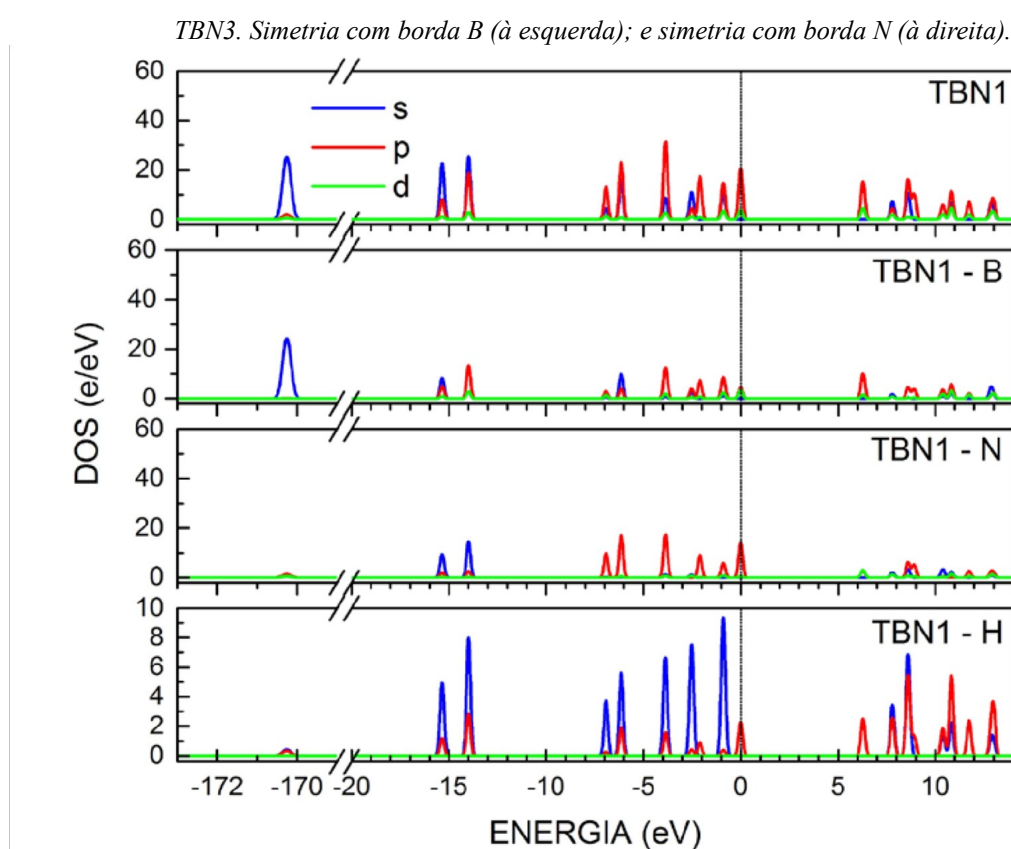


Figura 2.16. Gráfico da densidade de estados eletrônicos em função da energia para o nanofloco de nitreto de boro com bordas ziguezague TBN1. O gráfico inclui as contribuições por tipo de orbital (s,p,d), bem como, as contribuições individuais dos átomos de boro, nitrogênio e hidrogênio para a densidade de estados total.

O nanofloco triangular ziguezague TBN1 (Figura 2.16) apresenta níveis discretos de energia com seus respectivos valores para a densidade de estados eletrônicos. O gráfico mostra um pico de densidade de estados para o nível de energia aproximado de -170eV, com predominância de orbitais s provenientes dos átomos de boro. Em, aproximadamente, -15eV, encontramos dois níveis de energia bem próximos que também

possuem uma densidade de estados eletrônicos significativa. Entre -8eV e zero existem vários picos de densidade de estados próximos uns dos outros com orbitais p provenientes de átomos de boro e nitrogênio predominando nessa região. Os átomos de hidrogênio contribuem com alguns orbitais s, porém em menor escala. A próxima faixa de energia que apresenta picos de densidade de estados está entre 5eV e 14eV, aproximadamente. Os orbitais do tipo d aparecem bem pouco quando comparados aos orbitais tipos s e p, no gráfico do TBN1.

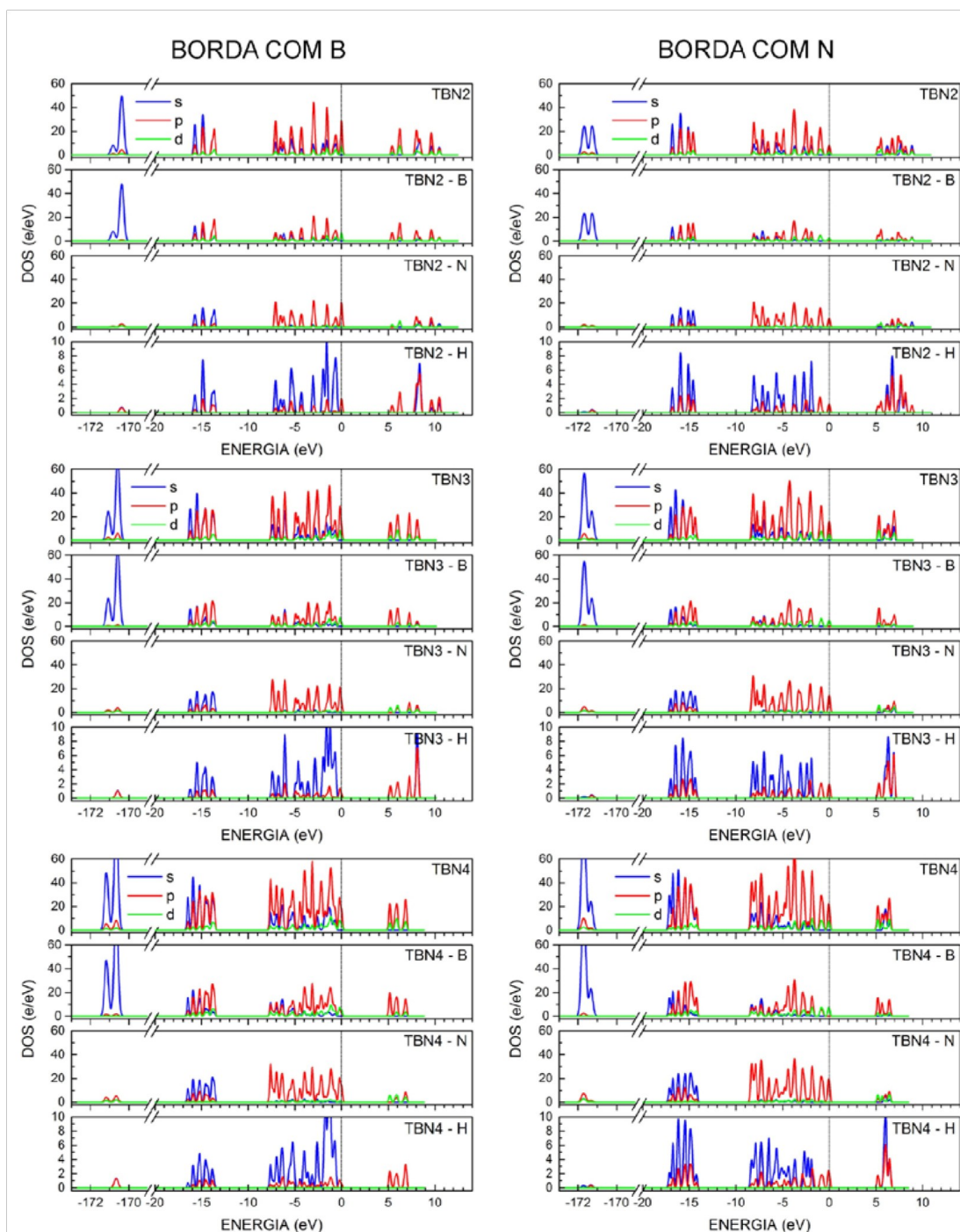


Figura 2.17. Gráfico da densidade de estados eletrônicos em função da energia para nanoflocos de nitreto de boro com bordas zigzag TBN2, TBN3 e TBN4. O gráfico inclui as contribuições por tipo de orbital (s,p,d), por tipo de simetria de borda, bem como, as contribuições individuais dos átomos de boro, nitrogênio e hidrogênio para a densidade de estados total.

Analisando os gráficos do TBN2, TBN3 e TBN4 (Figura 2.17), notamos um comportamento semelhante ao TBN1 em relação às contribuições dos átomos por tipo de orbital sendo que no TBN4 borda B os átomos de hidrogênio não contribuem com orbitais tipo s na região de energia positiva, onde se encontram os orbitais LUMO. O contrário acontece no TBN4 borda N, em que os átomos de hidrogênio contribuem com orbitais s na faixa de energia positiva (em, aproximadamente, 6eV).

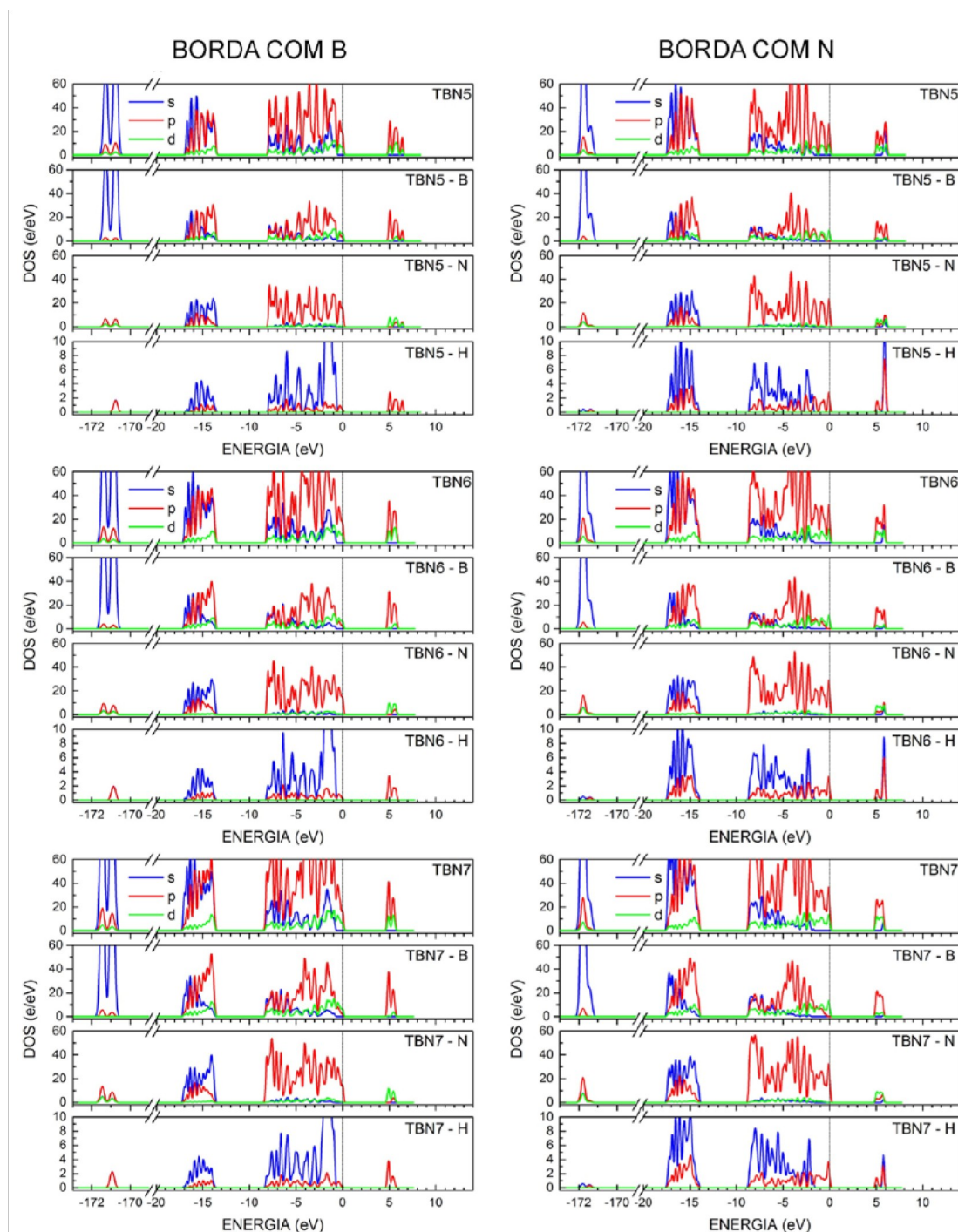


Figura 2.18. Gráfico da densidade de estados eletrônicos em função da energia para nanoflocos de nitreto de boro com bordas zigzag TBN5, TBN6 e TBN7. O gráfico inclui as contribuições por tipo

de orbital (s, p, d), por tipo de simetria de borda, bem como, as contribuições individuais dos átomos de boro, nitrogênio e hidrogênio para a densidade de estados total.

Podemos notar algumas diferenças entre os gráficos separados pelo tipo de simetria de borda. Por exemplo, no nanoflocos borda com B, na faixa de energia que se encontra entre -172eV e -170eV , têm dois níveis de energia distintos, porém bem próximos, com picos de densidade de estados, enquanto os nanoflocos borda com N possuem densidade de estados em uma faixa única de energia na mesma região.

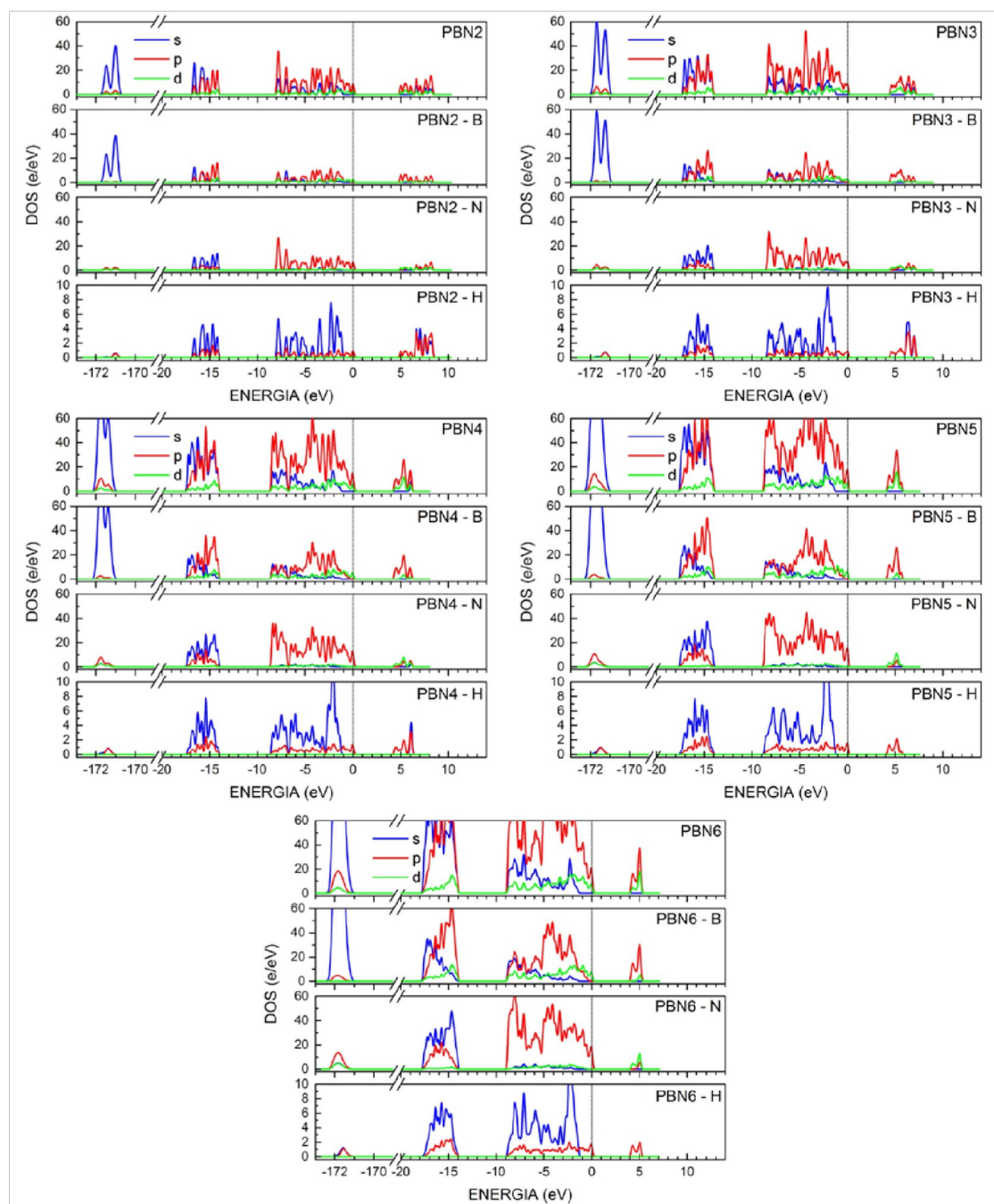


Figura 2.19. Gráfico da densidade de estados eletrônicos em função da energia para nanoflocos de nitreto de boro com bordas zigzag PBN2, PBN3, PBN4 e PBN5. O gráfico inclui as contribuições

por tipo de orbital (*s,p,d*), bem como as contribuições individuais dos átomos de boro, nitrogênio e hidrogênio para a densidade de estados total.

Assim como aconteceu com os nanoflocos de grafeno, notamos que com o aumento do tamanho do nanofloco de nitreto de boro, houve uma transição de níveis de energia discretos para níveis de energia contínuos ou bandas de energia, com picos de densidade de estados bem próximos uns dos outros. Percebemos também uma contribuição de orbitais tipo *d* provenientes, em grande parte, dos átomos de nitrogênio.

Em relação ao *gap* HOMO-LUMO, verificamos que diferentemente do grafeno, para os nanoflocos de nitreto de boro o *gap* não tende a zero, mesmo para os nanoflocos maiores, como é o caso do TBN6 e do TBN7 (Figura 2.18).

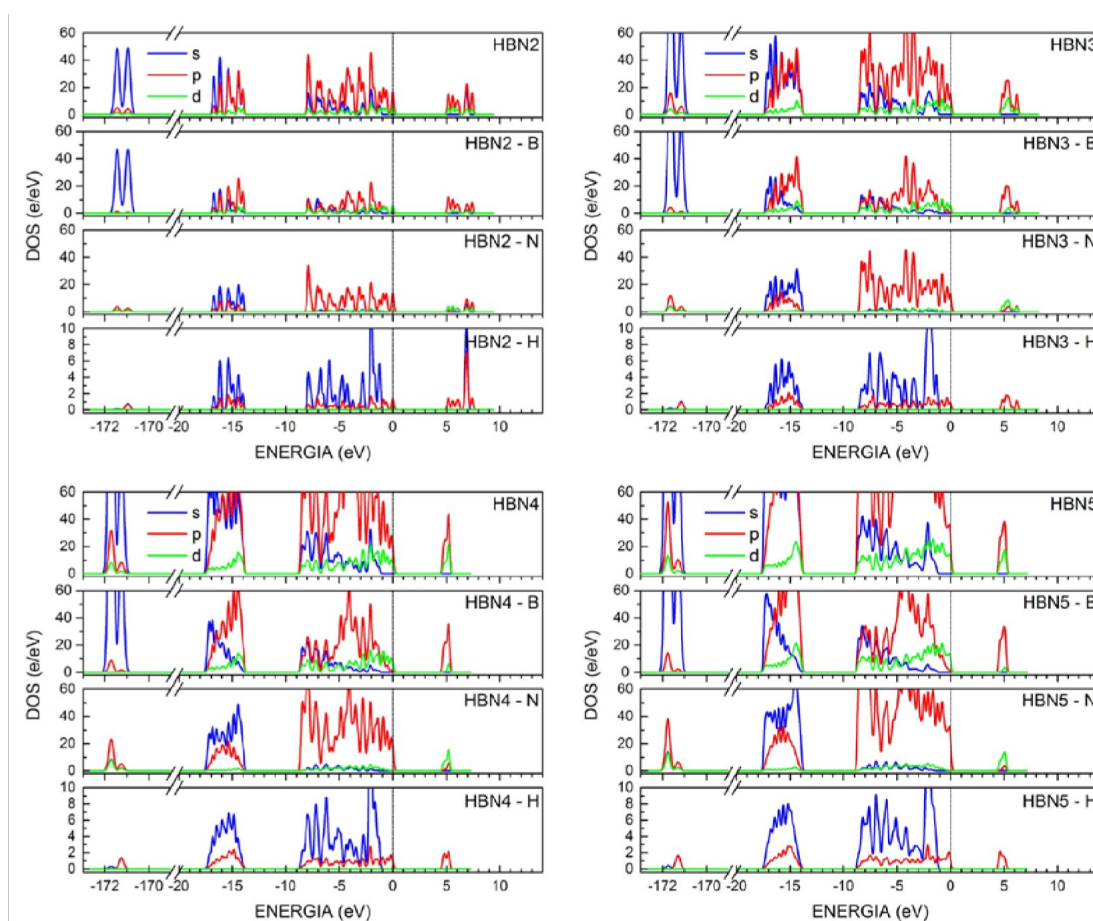


Figura 2.20. Gráficos das densidades de estados eletrônicos em função da energia para nanoflocos de nitreto de boro com bordas zigzag HBN2, HBN3, HBN4 e HBN5. O gráfico inclui as contribuições por tipo de orbital (*s,p,d*), bem como, as contribuições individuais dos átomos de boro, nitrogênio e hidrogênio para a densidade de estados total.

As contribuições de átomos por tipo de orbital continuam semelhantes, quando comparamos os nanoflocos em forma de paralelogramo (Figura 2.19), hexagonais (Figura 2.20) aos triangulares. A diferença entre eles é que nos paralelogramos e hexagonais a transição de níveis discretos para bandas de energia é mais rápida. Visualizamos, facilmente, quatro bandas de energia presentes nos gráficos em regiões distintas do espectro.

2.3.2 Orbitais HOMO, LUMO e Densidade Eletrônica

Nesta seção, discutimos os resultados relacionados aos orbitais HOMO/LUMO e densidade eletrônica para os nanoflocos de nitreto de boro obtidos através de simulações com funcionais GGA (os resultados LDA estão no Anexo B). Os resultados serão apresentados em forma de ilustrações dos orbitais e das densidades eletrônicas para cada estrutura, assim como fizemos na seção 4.2.2. Podemos notar algumas semelhanças que se mantêm tanto nas estruturas de grafeno quanto para o nitreto de boro. Os nanoflocos menores de nitreto de boro, a exemplo do que acontece com o grafeno, possuem orbitais HOMO/LUMO mais delocalizados e à medida que aumentamos o tamanho das estruturas, os orbitais vão se concentrando e ficando mais distribuídos. Observando as ilustrações dos orbitais para os nanoflocos triangulares de nitreto de boro (Figura 2.21 e 2.22), percebemos que os orbitais LUMO dos nanoflocos borda com B tendem a se concentrar nas extremidades, enquanto os orbitais HOMO aparecem um pouco mais no centro do nanofloco. O mesmo não pode ser dito para os nanoflocos borda com N, que possuem distribuições de orbitais bem distintas. Analisando os gráficos dos nanoflocos borda B, percebemos que existe uma alternância, a partir do TBN2B, na qual somente os nanoflocos de número N par, possuem orbitais LUMO em um dos vértices dos triângulos (vértice na parte esquerda na figura). Já para nanoflocos borda N, os orbitais LUMO tendem a se distribuir predominantemente na base do triângulo, enquanto que os orbitais HOMO são distribuídos de maneira mais uniforme.

Os orbitais HOMO/LUMO dos nanoflocos em forma de paralelogramo (Figura 2.23) se distribuem de maneira bem característica e padronizada. Enquanto para estruturas análogas de grafeno, os orbitais HOMO/LUMO se localizam em dois vértices opostos, aqui há um padrão, bem caracterizado a partir do PBN3, no qual somente os orbitais HOMO se encontram em um dos vértices e no vértice oposto estão os orbitais LUMO.

Para as estruturas hexagonais (figura 2.24), os orbitais LUMO se concentram nas extremidades das bordas em alguns lados do hexágono, enquanto os orbitais HOMO estão mais centralizados e distribuídos de maneira um pouco mais uniforme sobre toda a estrutura.

A respeito dos gráficos da densidade eletrônica (Figuras 2.21, 2.22, 2.23 e 2.24 à direita), notamos uma região azulada de baixa densidade eletrônica nas proximidades dos átomos de hidrogênio, somente quando átomos de nitrogênio se ligam aos hidrogênios. Quando hidrogênios se ligam aos átomos de boro (menos eletronegativos que os nitrogênios), a região apresenta cor alaranjada. No interior das estruturas, observamos uma alternância entre regiões amareladas (densidade eletrônica intermediária), ao redor dos átomos de boro, e regiões avermelhadas (maior densidade eletrônica) nas imediações dos átomos de nitrogênio.

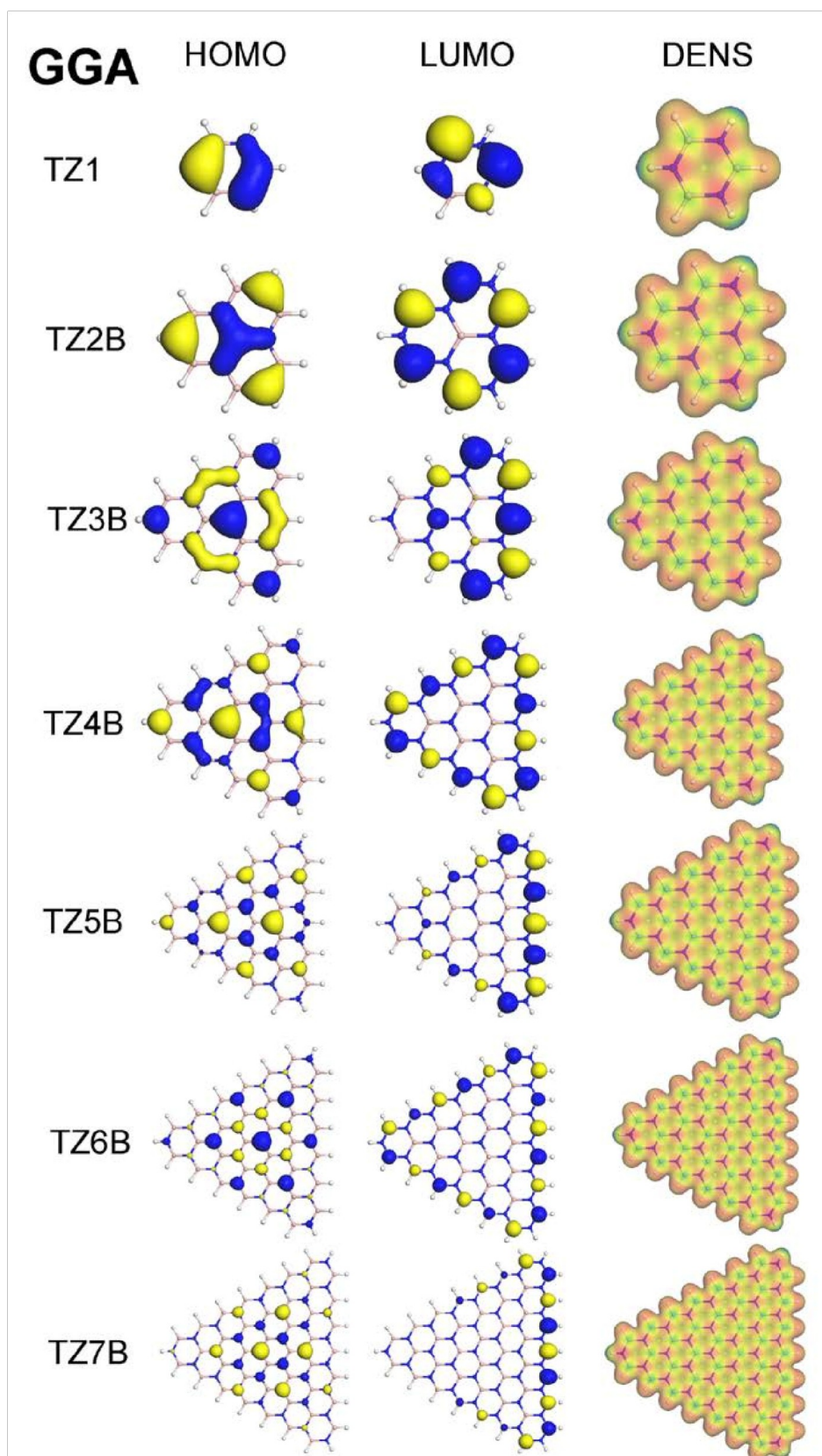


Figura 2.21. Ilustração dos nanoflocos triangulares de nitreto de boro com bordas B, ziguezague, mostrando a forma e a localização espacial dos orbitais HOMO/LUMO (As cores azul e amarelo representam as diferentes fases da função de onda). Do lado direito, o gráfico mostra a variação de intensidade da densidade eletrônica. As regiões com maior densidade eletrônica são representadas pelas cores avermelhadas.

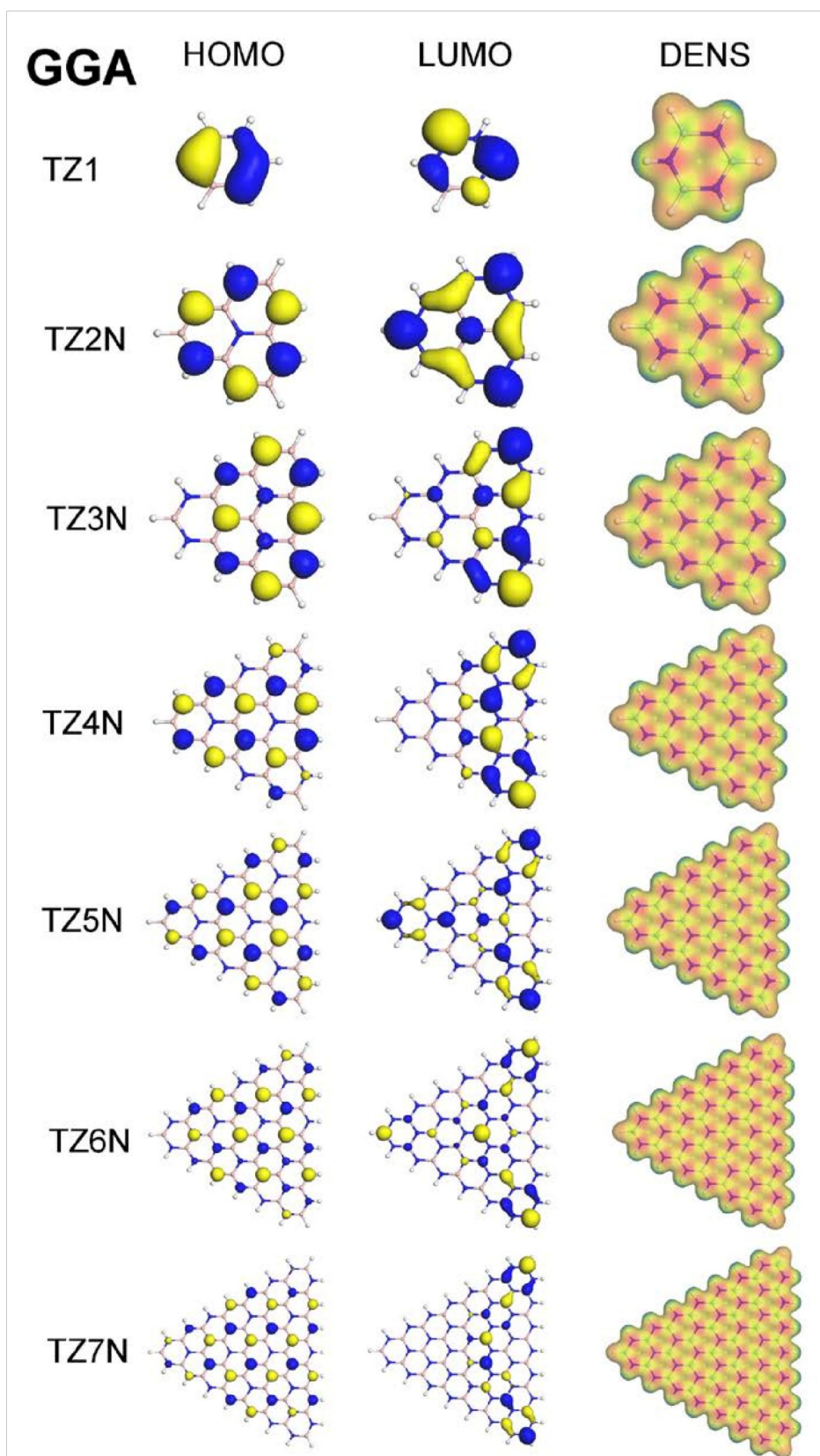


Figura 2.22. Ilustração dos nanoflocos triangulares de nitreto de boro com bordas N, ziguezague, mostrando a forma e a localização espacial dos orbitais HOMO/LUMO (As cores azul e amarelo representam as diferentes fases da função de onda). Do lado direito, o gráfico mostra a variação de intensidade da densidade eletrônica. As regiões com maior densidade eletrônica são representadas pelas cores avermelhadas.

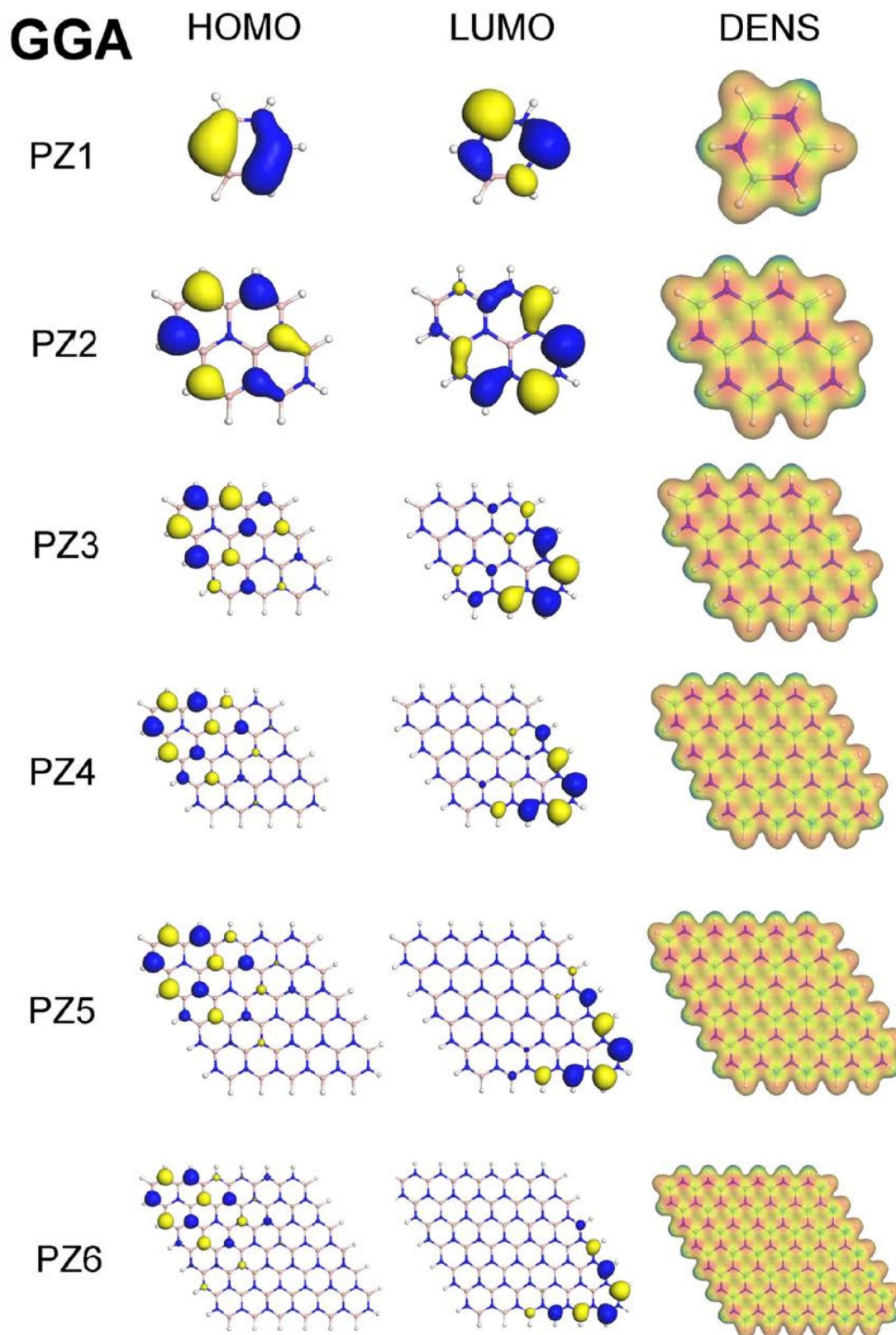


Figura 2.23. Ilustração dos nanoflocos de grafeno em forma de paralelogramo com bordas ziguezague, mostrando a forma e a localização espacial dos orbitais HOMO/LUMO (As cores azul e amarelo representam as diferentes fases da função de onda). Do lado direito, o gráfico mostra a variação de intensidade da densidade eletrônica. As regiões com maior densidade eletrônica são representadas pelas cores avermelhadas.

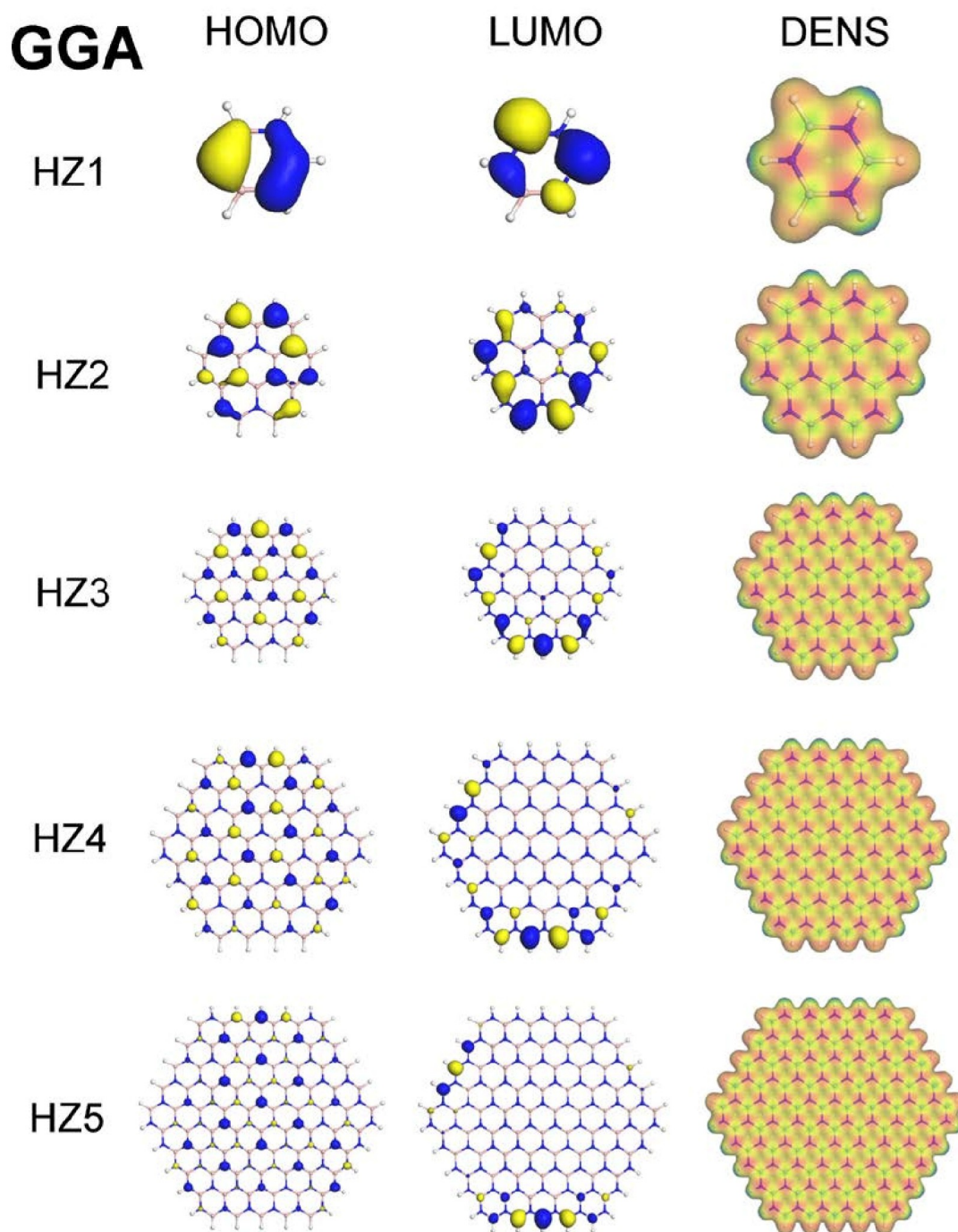


Figura 2.24. Ilustração dos nanoflocos hexagonais de nitreto de boro com bordas ziguezague, mostrando a forma e a localização espacial dos orbitais HOMO/LUMO (As cores azul e amarelo representam as diferentes fases da função de onda). Do lado direito, o gráfico mostra a variação de intensidade da densidade eletrônica. As regiões com maior densidade eletrônica são representadas pelas cores avermelhadas).

2.3.3 Comportamento das Energias e Gaps HOMO-LUMO em Função do Tamanho do Nanofloco de Nitreto de Boro

Os gráficos a seguir (Figuras 2.25 e 2.26) expressam os resultados de energia obtidos por meio de simulações com funcionais LDA e GGA para os nanoflocos de nitreto de boro em função do tamanho. A exemplo do que foi exposto na seção 4.2.3 para o grafeno, plotamos os gráficos com as energias dos orbitais HOMO/LUMO em função do tamanho N do nanofloco, e os gráficos que contêm os valores dos *gaps* HOMO/LUMO de energia.

Os nanoflocos ziguezague triangulares com borda N apresentam energias dos orbitais HOMO/LUMO maiores em comparação com as estruturas borda B. Algumas oscilações e divergências nos valores de energia quando alteramos os funcionais, estão presentes, principalmente, para os nanoflocos menores. A partir de então, as curvas se assemelham e as oscilações de energia são bem menores. Em geral, podemos afirmar que existe uma leve tendência de aumento na energia dos orbitais HOMO e diminuição da energia dos orbitais LUMO, quando observamos as curvas de energia nas proximidades da origem. Porém isso ocorre de maneira bem mais acentuada para os nanoflocos de grafeno.

Quando observamos o comportamento das curvas de energia nas regiões mais afastadas da origem (para nanoflocos maiores), notamos que assim como acontece no grafeno, as curvas tendem a estabilizar para um determinado valor de energia.

Os gráficos que indicam os *gaps* HOMO/LUMO são bem semelhantes para os dois funcionais. Diferentemente do que acontece com o grafeno, as curvas dos nanoflocos de nitreto de boro apresentam uma queda inicial desde a origem até $N=2$, como observamos no gráfico, porém, após isso, tendem para um valor diferente de zero, aparentemente maior que 4,0 eV. Verificamos, pelo gráfico, que os nanoflocos triangulares possuem os maiores *band gaps*, seguidos pelos hexagonais e nanoflocos em forma de paralelogramo.

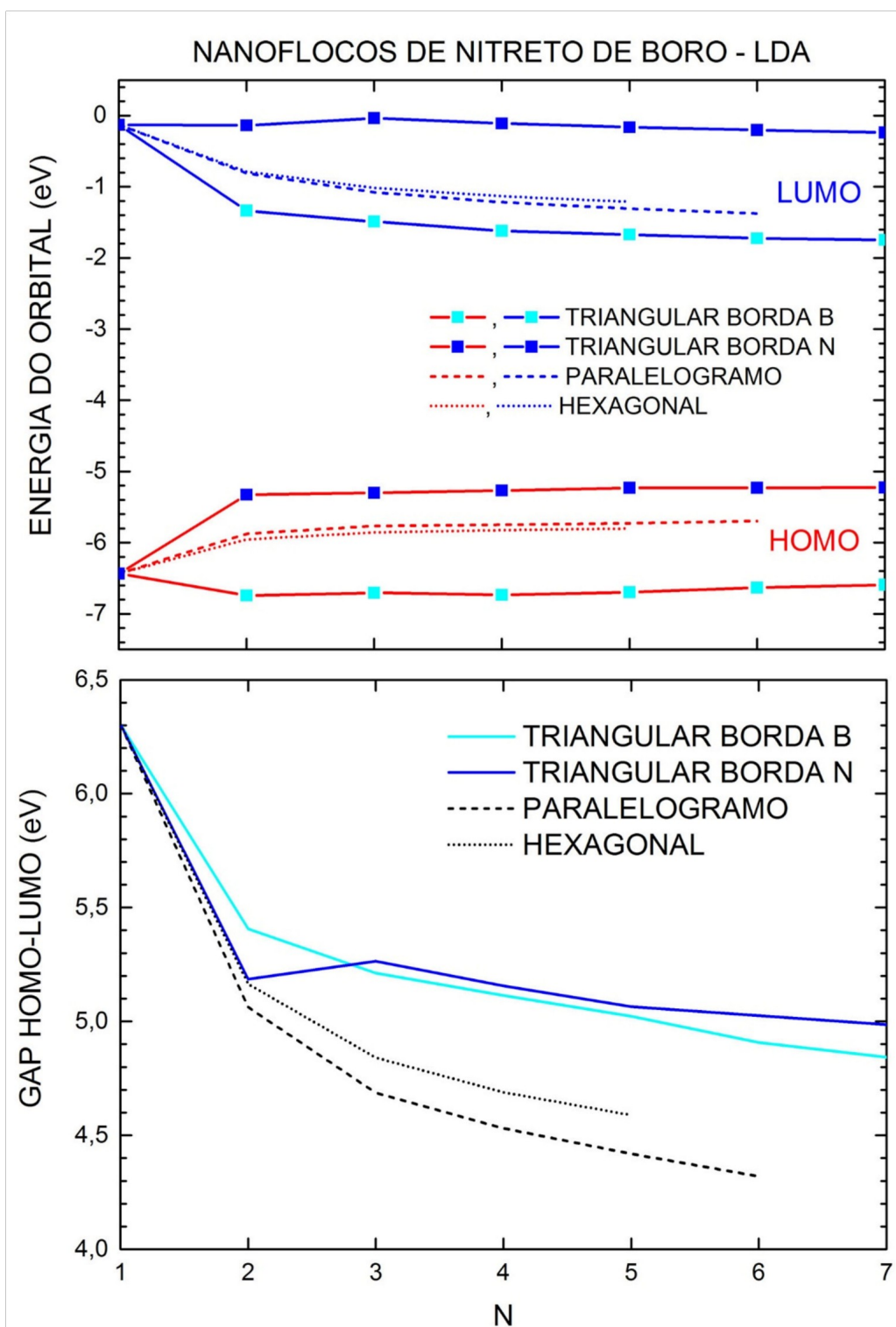


Figura 2.25. Gráficos das energias dos orbitais HOMO/LUMO (acima) e dos **gaps** HOMO/LUMO (abaixo) em função do tamanho do nanofloco (N), para nanoflocos de nitreto de boro. Os resultados foram obtidos em simulações que utilizaram funcionais LDA.

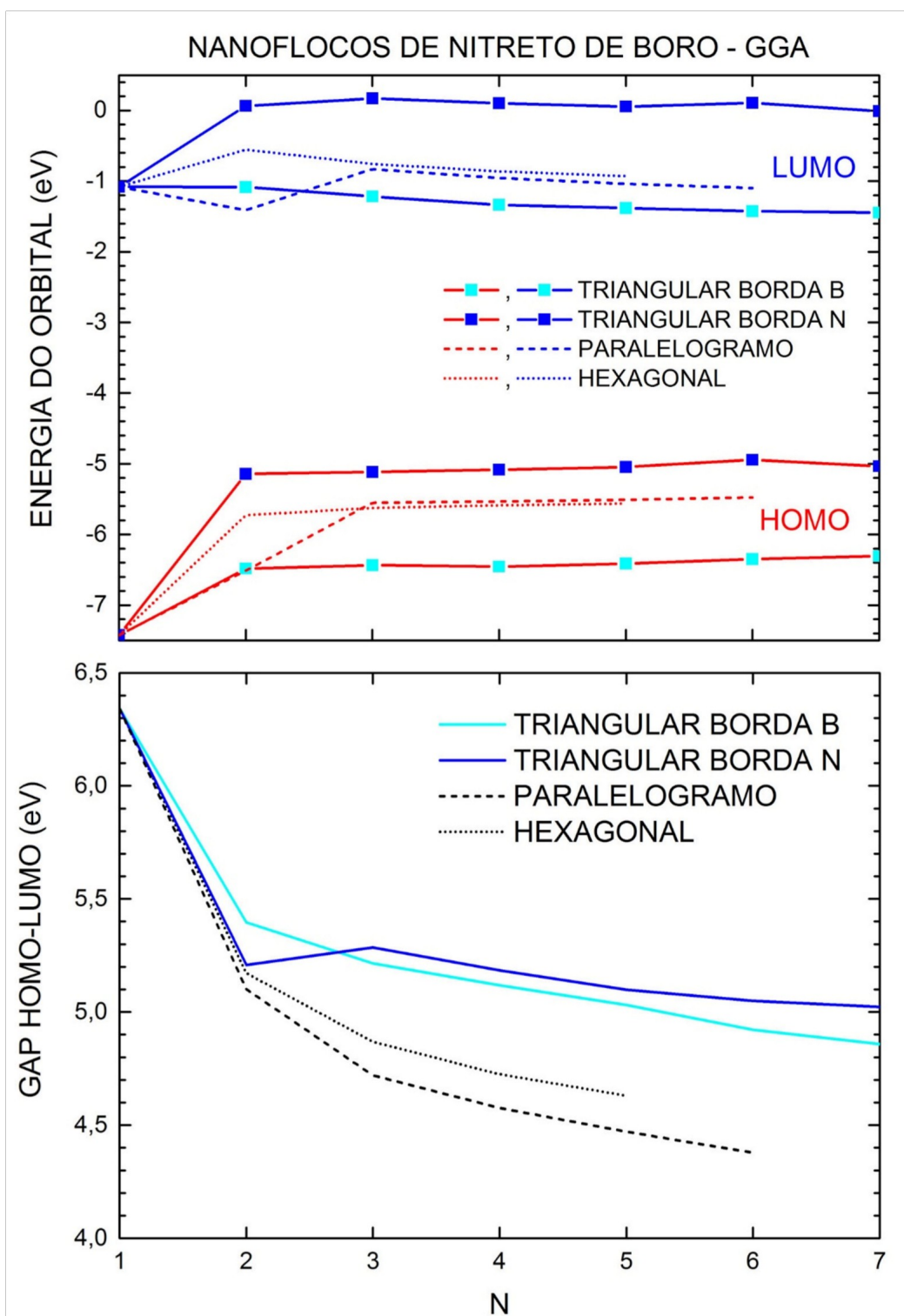


Figura 2.26. Gráficos das energias dos orbitais HOMO/LUMO (acima) e dos **gaps** HOMO/LUMO (abaixo) em função do tamanho do nanofloco (N), para nanoflocos de nitreto de boro. Os resultados foram obtidos em simulações que utilizaram funcionais GGA.

CAPÍTULO 3: PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE NANOFITAS DE GRAFENO E NITRETO DE BORO

3.1 Resumo

Neste capítulo apresentamos os resultados das simulações computacionais de nanofitas de grafeno e nitreto de boro. Nas seções 3.2 e 3.3, descrevemos a metodologia utilizada para a obtenção dos resultados, com alguns parâmetros técnicos do software aplicado para os cálculos, que têm como base o método *Tight Binding* parametrizado por Teoria do Funcional da Densidade, DFTB (*Density Functional Theory Tight Binding*). Nas seções 3.2.1 e 3.3.1 estão os resultados obtidos para as estruturas de bandas e densidade de estados eletrônicos em nanofitas de grafeno e nitreto de boro, respectivamente. As representações gráficas dos *gaps* principais de energia em função da largura da estrutura, para nanofitas de grafeno e nitreto de boro, estão nas seções 3.2.2 e 3.3.3, respectivamente.

3.2 Nanofitas de Grafeno - Metodologia

Os resultados deste capítulo foram obtidos através de simulações computacionais e cálculos que se baseiam na teoria do funcional da densidade, DFT (*Density Functional Theory*) e DFTB (*Density Functional Theory Tight Binding*) (Anexo A). O software utilizado é o *Materials Studio* da empresa BIOVIA. No interior da interface do *Materials Studio*, o software DMOL3 foi utilizado para os cálculos DFT relativos à folha de grafeno (figura 3.1) utilizando o funcional GGA (*Generalized Gradient Approximation*) com parametrização PBE. A teoria DFTB foi empregada nos cálculos relacionados às nanofitas e o software utilizado, através da interface do *Materials Studio* foi O DFTB+. Fizemos os cálculos da otimização de geometria das estruturas com qualidade máxima, sendo que as tolerâncias utilizadas como parâmetros para a convergência foram de 0,01

-4

kcal/mol para a energia, 0,05 kcal/mol/Å para a força máxima e $5,0 \cdot 10^{-4}$ Å para o deslocamento máximo. No que diz respeito aos parâmetros eletrônicos, a biblioteca Slater-Koster *matsci* foi utilizada com *smearing* de 0,01Ha.

3.2.1 Estruturas de Bandas e Densidade de Estados

Determinados cortes em folhas de grafeno/nitreto de boro, com terminações finitas em uma dimensão, resultam em fitas quase unidimensionais que denominamos nanofitas. Suas propriedades eletrônicas em dimensões reduzidas são regidas, principalmente, pela correlação eletrônica, tamanho/largura, geometria das bordas (zigueague ou *armchair*) e suas consequentes condições de contorno. Avanços experimentais recentes tornaram possível a fabricação de tais sistemas com larguras variadas através de técnicas conhecidas como *bottom up* e *top down*. Vários modelos teóricos, por exemplo, o modelo *Tight-Binding* dentro do formalismo de Schrödinger ou Dirac para férmions sem massa, Teoria do Funcional da Densidade, teoria de campo auto consistente etc., têm sido aplicados para explorar as propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas das nanofitas.

Inúmeros estudos apontam as nanofitas como um material que poderá revolucionar a nova era de dispositivos eletrônicos. A dependência das propriedades eletrônicas em relação às bordas tem motivado inúmeros estudos com nanofitas de diversas formas e diferentes tamanhos. Em geral, os resultados experimentais obtidos têm concordado satisfatoriamente com as abordagens teóricas e simulações computacionais, no que se refere aos *band gaps* e sua dependência em relação à largura. Estudos e previsões recentes especulam sobre a utilização de nanofitas de grafeno na fabricação de transistores de efeito de campo. Observou-se que as nanofitas de grafeno zigueague podem ser utilizadas como filtros de spin eficientes em transistores de spin, com possibilidades de regulação das suas propriedades por dopagem. Temos grande esperança na implementação bem-sucedida, em larga escala de dispositivos baseados em nanofitas de grafeno/nitreto de boro em aplicações avançadas de materiais em grande escala [1].

Na figura 3.1 encontram-se os gráficos da estrutura de bandas e densidade de estados eletrônicos por tipo de orbital para uma folha de grafeno obtidos através de cálculos DFT – GGA/PBE e DFTB. A primeira zona de Brillouin para a folha de grafeno está representada na parte de superior da mesma figura.

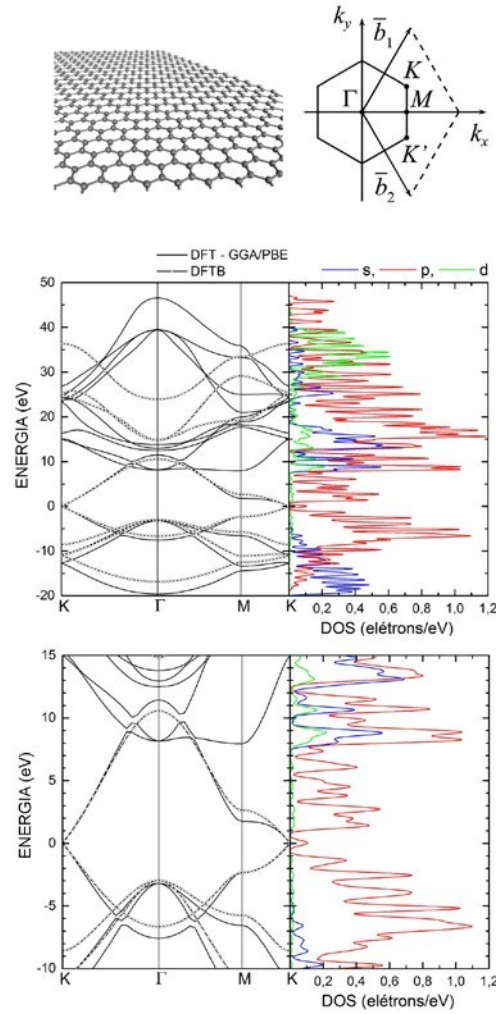


Figura 3.1. Estrutura de bandas e densidade de estados eletrônicos do grafeno (acima, imagem de uma folha de grafeno e sua primeira zona de Brillouin). No meio: estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de -20 a 50 eV. Abaixo: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -10 a 15 eV. Cálculos DFT-GGA/PBE e DFTB são exibidos para efeito de comparação.

Observamos que a folha de grafeno possui *band gap* nulo na região de energia entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução, exatamente no ponto K associado ao vetor de onda. Os orbitais p são predominantes nesta região, porém a densidade de estados é baixa. Sendo assim, o grafeno é denominado como um semicondutor de *gap* nulo e o gráfico acima está de acordo com o que é amplamente relatado na literatura científica. Os portadores de carga perdem completamente sua massa efetiva e podem ser descritos através da equação de Dirac [5].

Abaixo da região do *gap* notamos algumas curvas com diferentes curvaturas que correspondem a portadores com massas efetivas distintas em Γ . Observamos também, que existem leves diferenças entre as dispersões das curvas obtidas através de cálculos DFT – GGA/PBE e DFTB para a banda de valência e diferenças mais significativas para as bandas de condução mais altas.

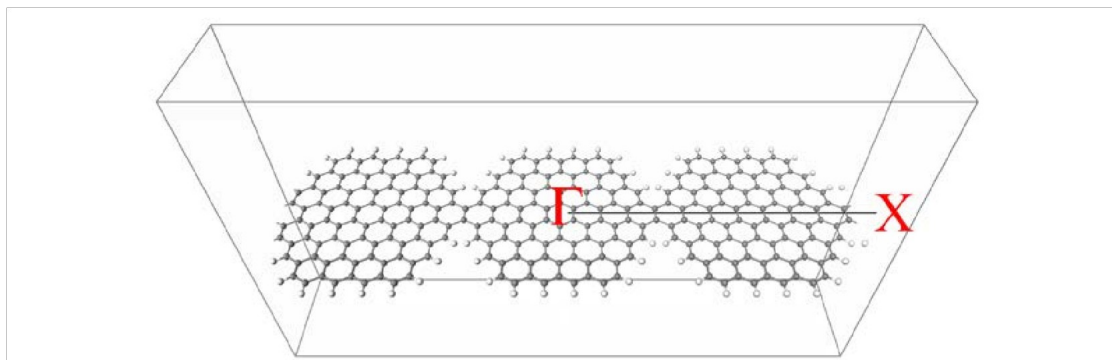


Figura 3.2. Primeira zona de Brillouin para as nanofitas.

Na sequência, apresentamos alguns resultados para nanofitas de grafeno, obtidos através de cálculos DFTB. A primeira zona de Brillouin para as nanofitas pode ser vista na figura 3.2. Plotamos os gráficos das estruturas de bandas e densidade de estados eletrônicos para nanofitas TZ's, PZ's e HZ's, (construídas a partir dos nanoflocos ziguezague apresentados no capítulo 2) triangulares, paralelogramos e hexagonais, respectivamente. O TZ1 (ver figura 3.3) permite dois arranjos que chamamos de TZ1h (corte horizontal) e TZ1v (corte vertical). Também construímos nanofitas a partir de TZ2, TZ3, TZ4, TZ5, TZ e TZ7. A partir dos nanoflocos em forma de paralelogramo, simulamos as nanofitas PZ2, PZ3, PZ4, PZ5 e PZ6. Finalmente, os nanoflocos hexagonais geraram nanofitas que denominamos HZ2h, HZ2v, HZ3h, HZ3v, HZ4h, HZ4v, HZ5h e HZ5v. Mais uma vez utilizamos átomos de hidrogênio para completar as ligações químicas do carbono nas bordas.

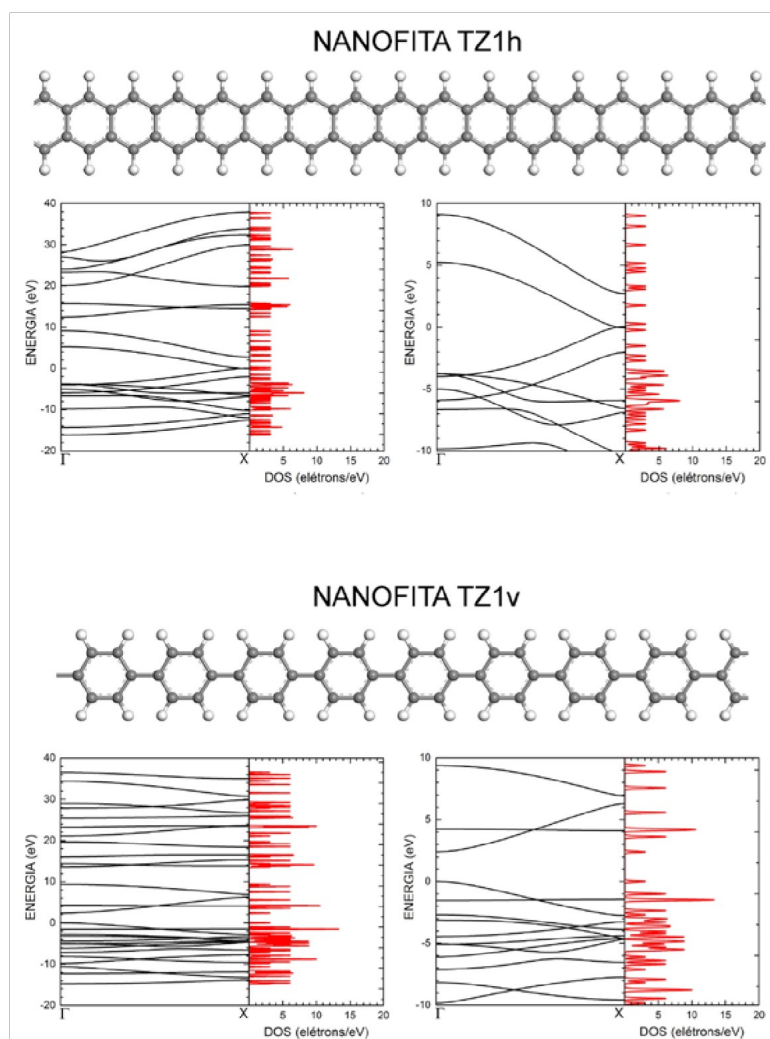


Figura 3.3. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de 20 a 40 eV para nanofitas de grafeno TZ1h (acima) e TZ1v (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -10 a 10 eV. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

Através do gráfico ampliado da estrutura de bandas da nanofita TZ1h (Figura 3.3 à direita), observamos que seu *gap* é nulo no ponto X. Em contrapartida, a nanofita elaborada através de corte vertical TZ1v, apresenta *gap* direto diferente de zero no ponto Γ . Na seção 3.2.2, elaboramos um gráfico com os *band gaps* em função da largura para cada tipo de nanofita. O gráfico da densidade de estados também difere entre TZ1v e TZ1h. No TZ1v observamos dois picos de densidades de estados que ultrapassam 10 elétrons/eV.

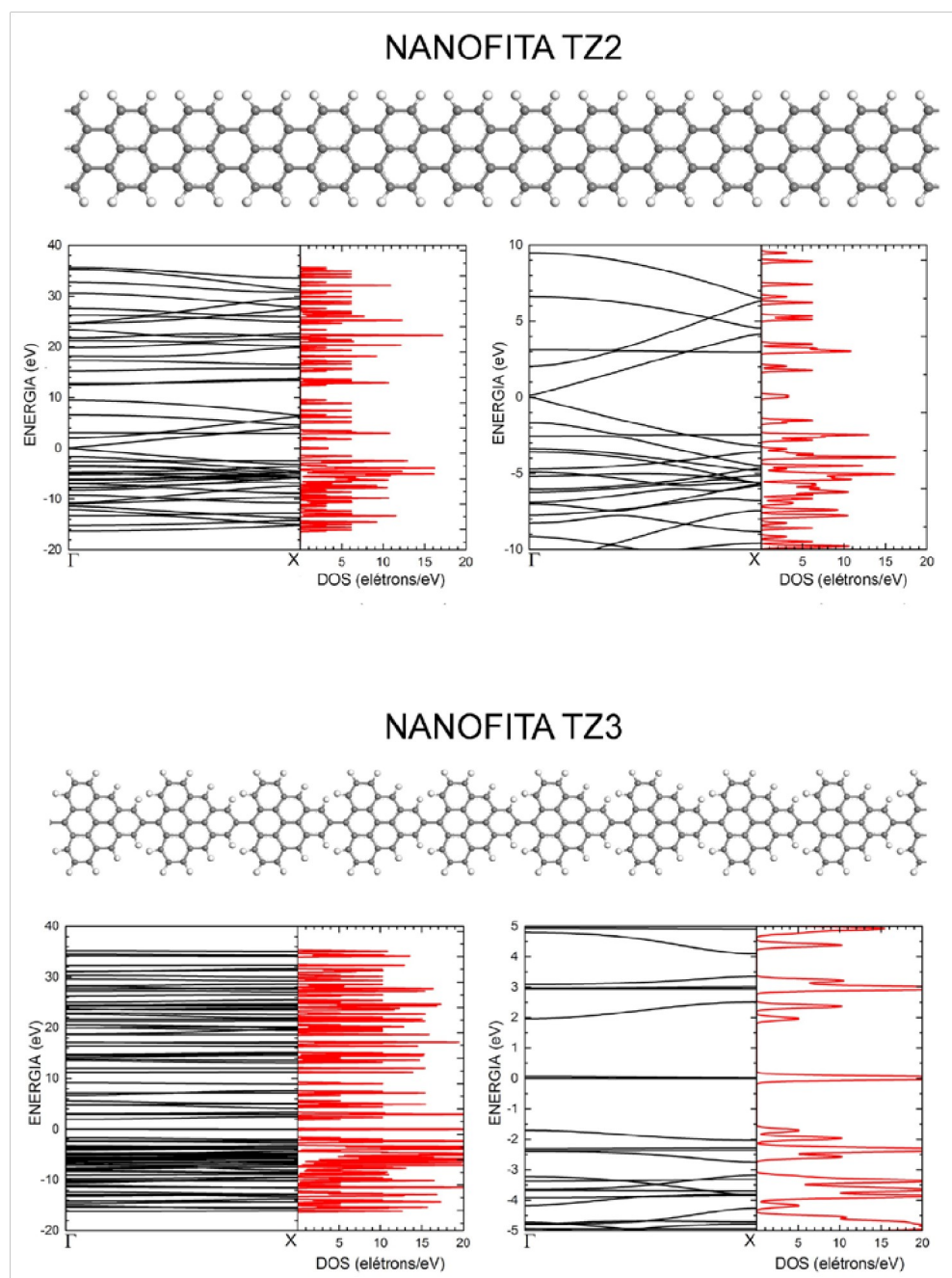


Figura 3.4. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de 20 a 40 eV para nanofitas de grafeno TZ2 (acima) e TZ3 (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -10 a 10 eV para TZ2 e -5 a 5 eV para TZ3. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

A nanofita elaborada a partir de nanoflocos triangulares TZ2 (figura 3.4) apresenta *gap* direto muito pequeno no ponto Γ com baixa densidade de estados eletrônicos e quase nenhuma dispersão, lembrando o comportamento da estrutura de bandas do grafeno perto do ponto K, o que contrasta com a pequena dispersão observada para as bandas das nanofitas TZ1h e TZ1v.

A nanofita TZ3 possui *gap* não nulo, porém bem pequeno ($<0,25\text{eV}$ de acordo com o gráfico da seção 3.2.2) e com alta densidade de estados eletrônicos na região do *gap*.

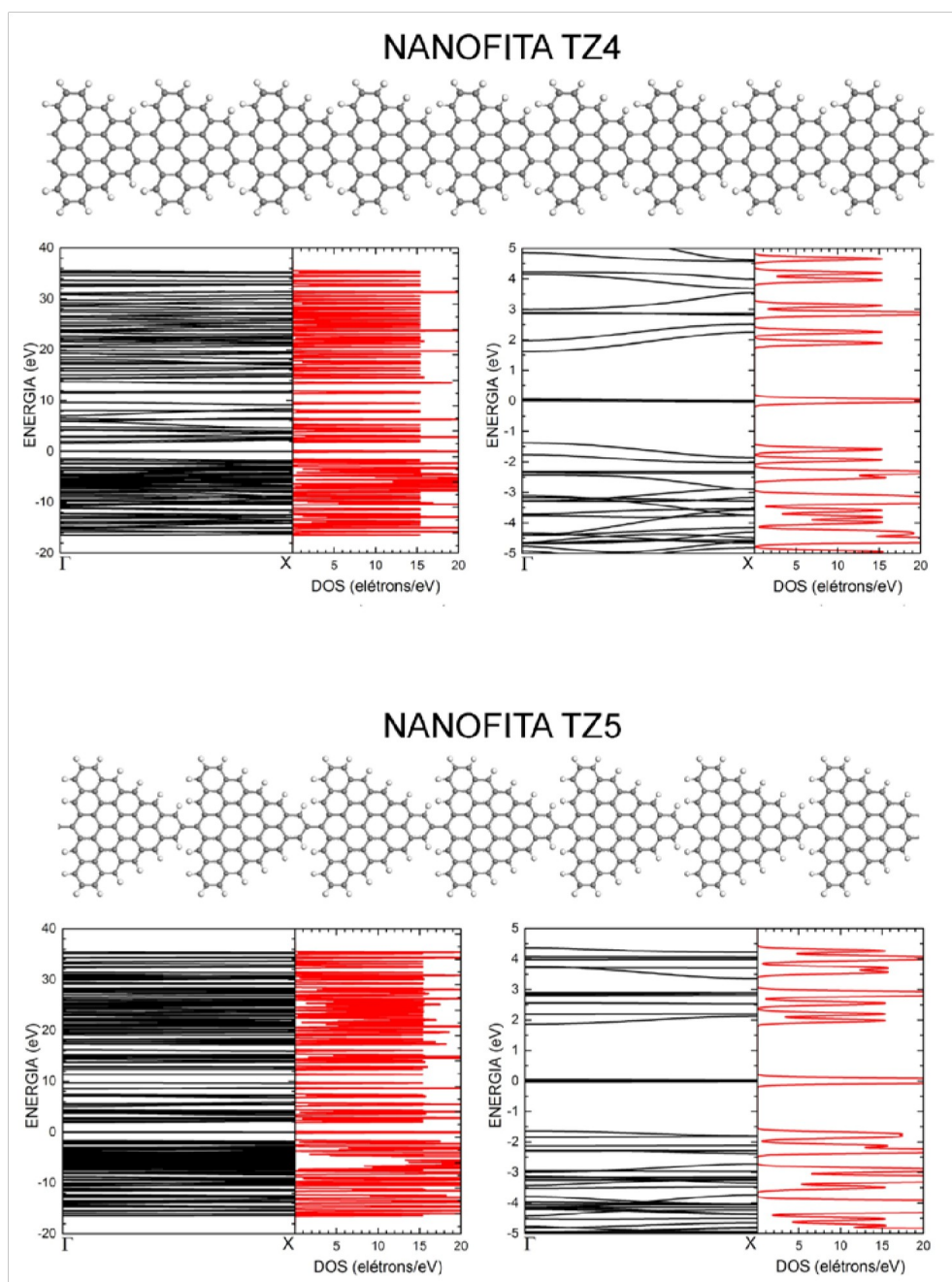


Figura 3.5. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de 20 a 40 eV para nanofitas de grafeno TZ4 (acima) e TZ5 (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -5 a 5 eV. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

TZ4, TZ5, TZ6 e TZ7 (figuras 3.5 e 3.6) possuem estruturas de bandas e densidades de estados eletrônicos bem semelhantes. Os gráficos das estruturas de bandas mostram bandas bem planas com *gaps* muito pequenos. Os *gaps* HOMO-LUMO tendem a zero, de fato, quando aumentamos a largura da nanofita. Isso já era de se esperar, levando em consideração que a folha de grafeno bidimensional possui *band gap* nulo. Porém, diferente do que verificamos na folha de grafeno, a massa efetiva dos portadores é bastante grande e há uma considerável densidade de estados eletrônicos na região do gap, provavelmente por conta do estreitamento que ocorre quando a ponta de um nanofloco triangular é emendada com a base do seu nanofloco vizinho.

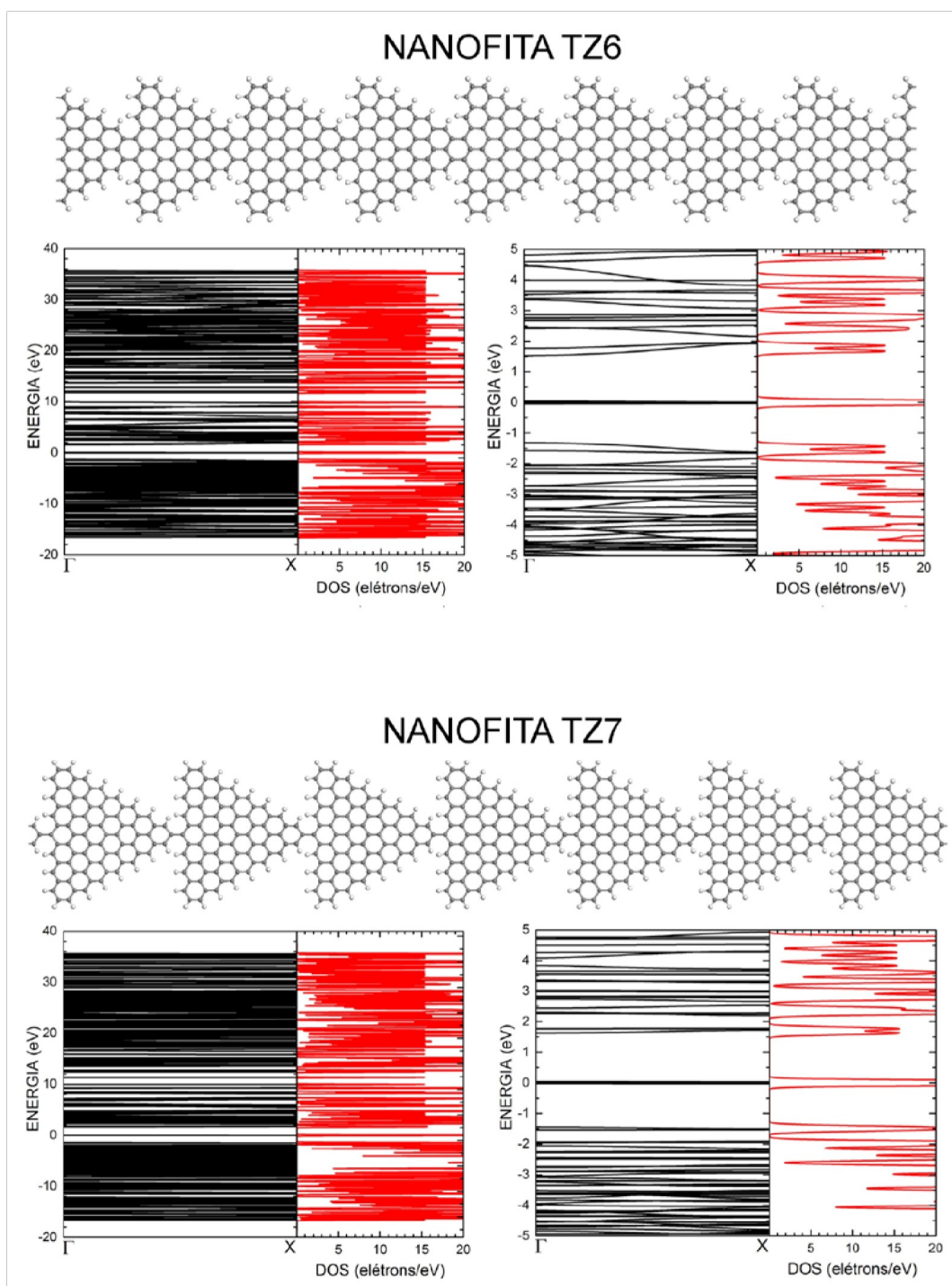


Figura 3.6. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de 20 a 40 eV para nanofitas de grafeno TZ4 (acima) e TZ5 (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -5 a 5 eV. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

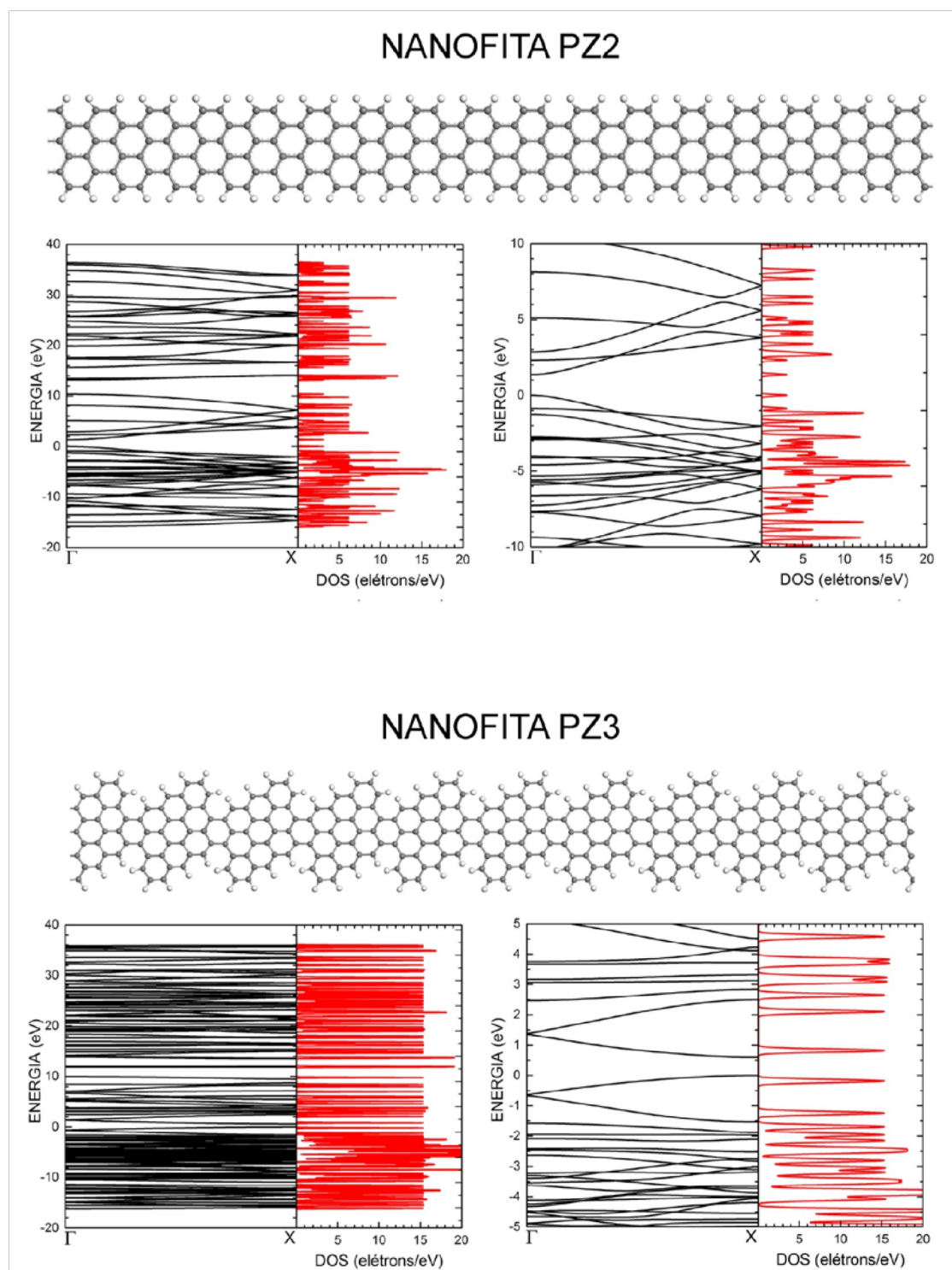


Figura 3.7. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de 20 a 40 eV para nanofitas de grafeno PZ2 (acima) e PZ3 (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -10 a 10 eV para PZ2 e -5 a 5 eV para PZ3. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

Na figura 3.7 estão os gráficos relativos à nanofita PZ2 e PZ3 (criadas a partir dos nanoflocos ziguezague em forma de paralelogramo). Observamos que em PZ2 o *band gap* principal é diferente de zero e encontra-se no ponto Γ . Em contrapartida, o *gap* de TZ3 encontram-se no ponto X.

Ambos são diferentes de zero, porém o *gap* em TZ3 é mais estreito e a densidade de estados em TZ3 é maior nessa região.

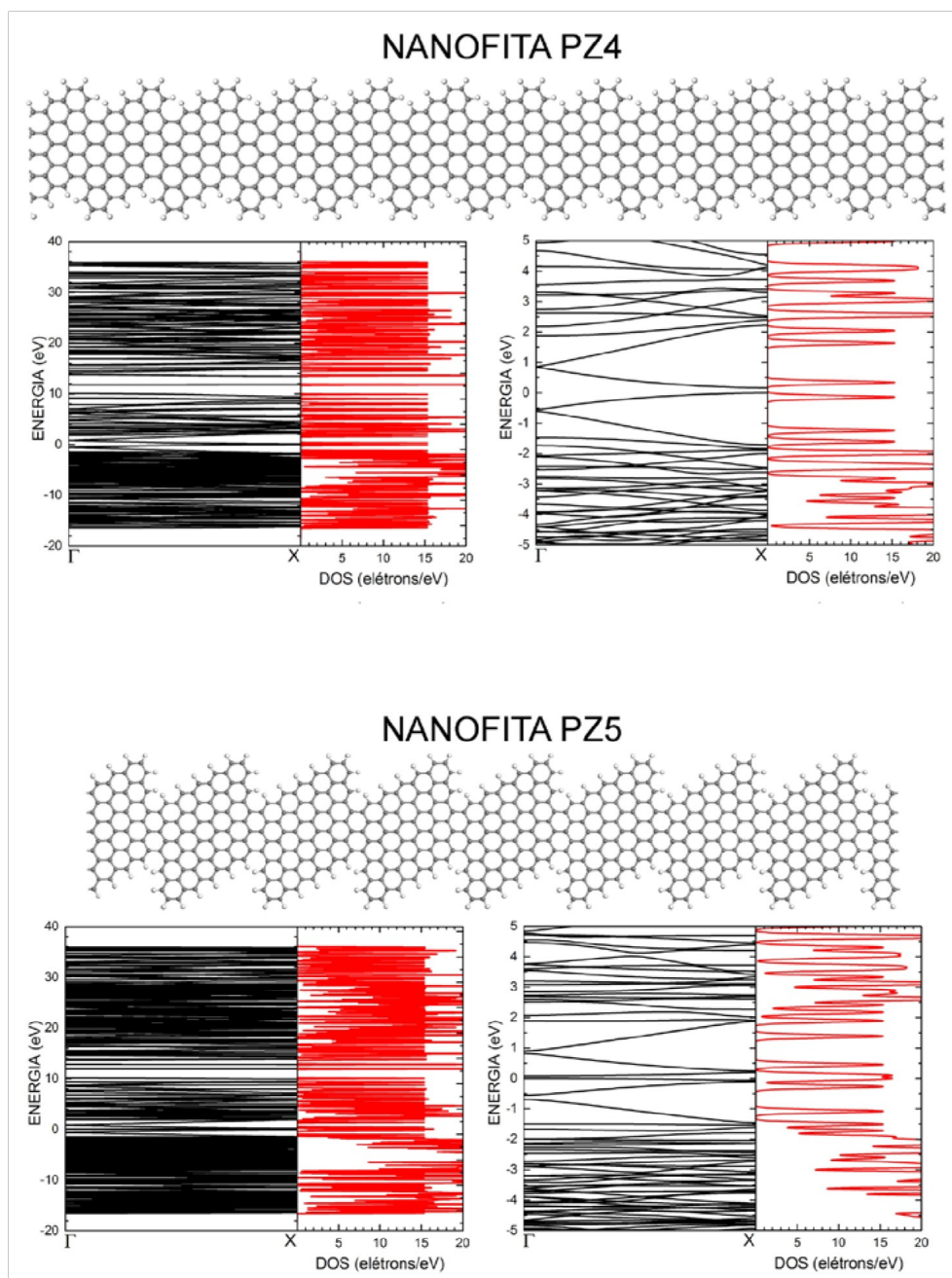


Figura 3.8. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de 20 a 40 eV para nanofitas de grafeno PZ4 (acima) e PZ5 (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -5 a 5 eV. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

A partir da nanofita PZ3 observamos que um padrão se repete nos gráficos. PZ4 e PZ5 (figura 3.8) seguem este padrão com grande número de bandas *flat* nas regiões mais afastadas do *gap* principal. Nas regiões centrais do gráfico, próximas ao nível zero de energia, visualizamos algumas bandas com alguma dispersão, que compõem as bandas de valência e condução. As curvas de banda se aproximam e tornam o *gap* mais estreito à

medida que largura da nanofita cresce. Sendo assim os *gaps* são cada vez menores e PZ6 (figura 3.9) possui *gap* que se aproxima de zero. As densidades de estados são consideráveis e, a partir da nanofita PZ2, ultrapassam 15 elétrons/eV na região dos *gaps* principais. Em particular, a densidade de estados em torno de $E = 0$ parece tornar-se intensa a partir de PZ5 e PZ6.

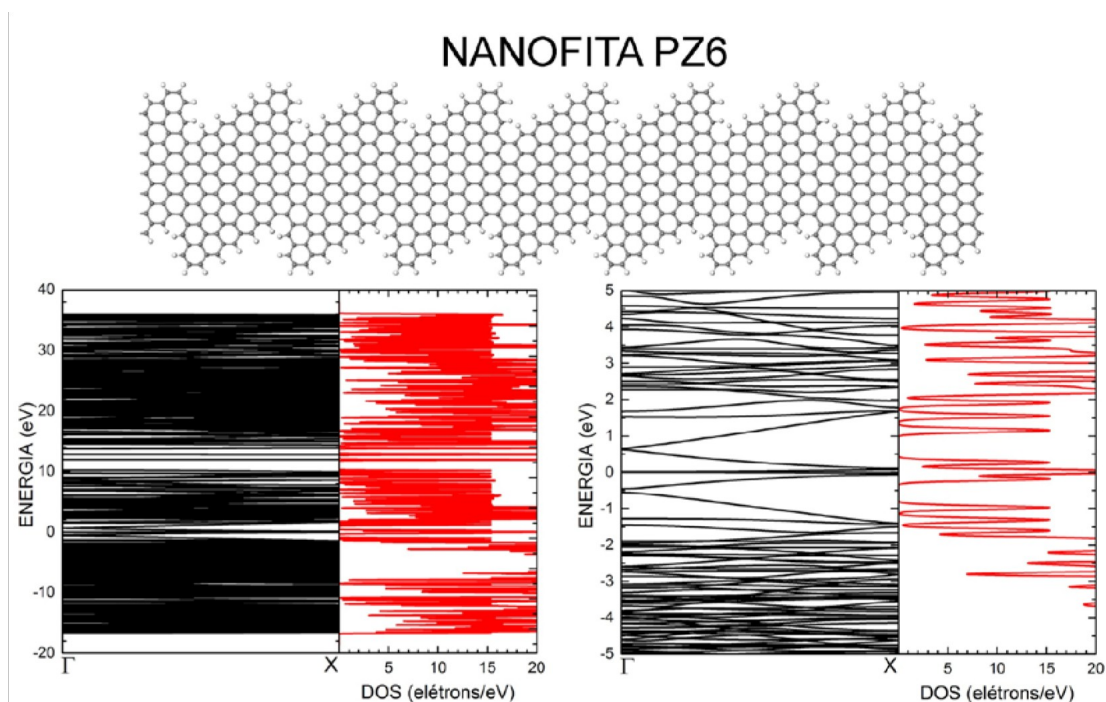


Figura 3.9. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de 20 a 40 eV para nanofitas de grafeno PZ6. A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -5 a 5 eV. Acima do gráfico há uma ilustração da estrutura atômica da nanofita.

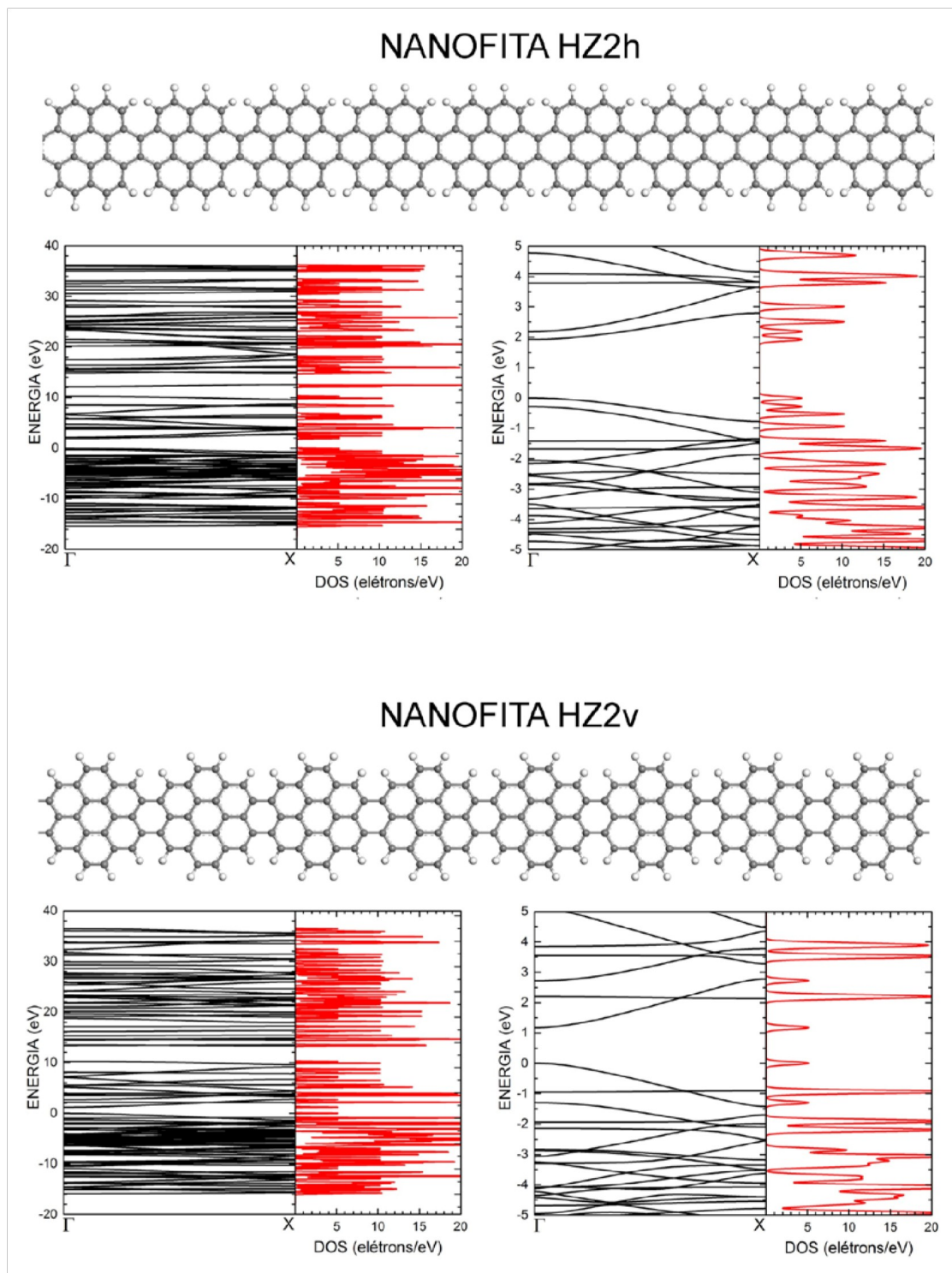
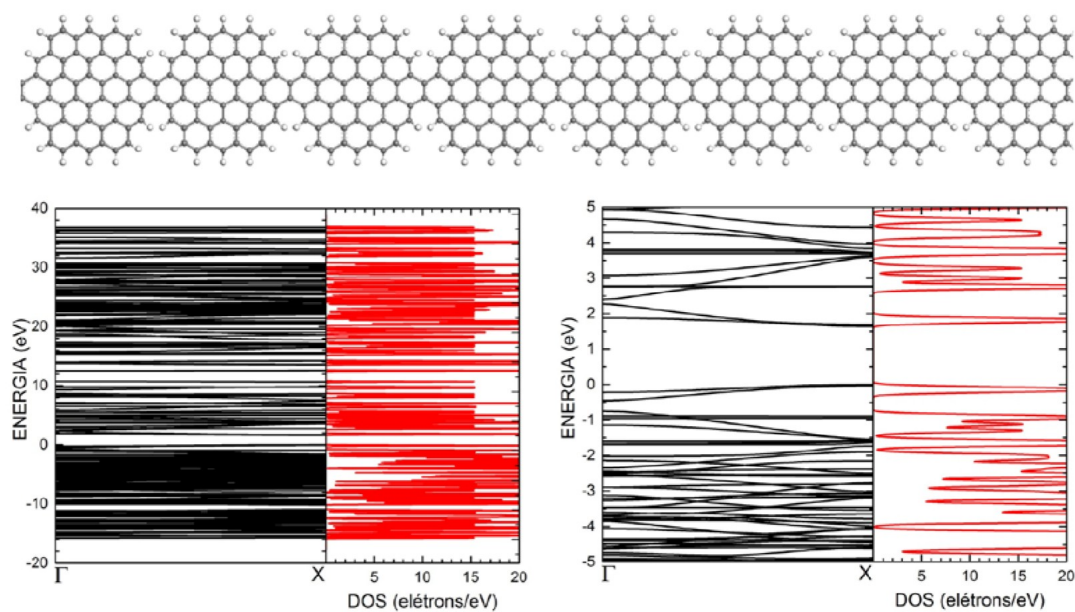


Figura 3.10. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de -20 a 40 eV para nanofitas de grafeno HZ2h (acima) e HZ2v (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -5 a 5 eV. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

As nanofitas originadas por nanoflocos hexagonais HZ2h e HZ2v (figura 3.10), possuem *gap* não nulo na região de energia entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. A posição dos extremos se mantém de uma nanofita para a outra, com o máximo (mínimo) da banda de valência (condução) em Γ . No caso de HZ2h, as duas bandas de valência (condução) mais altas (baixas) seguem curvas paralelas, enquanto que para HZ2v ocorre um cruzamento a aproximadamente 2/3 do

segmento ΓX . A banda de valência (condução) logo abaixo (acima) da banda de valência (condução) mais alta (baixa) em HZ2v é bastante plana, com alta densidade de estados, enquanto que, para HZ2h, a dispersão é bem suave, com densidade de estados menor.

NANOFITA HZ3h



NANOFITA HZ3v

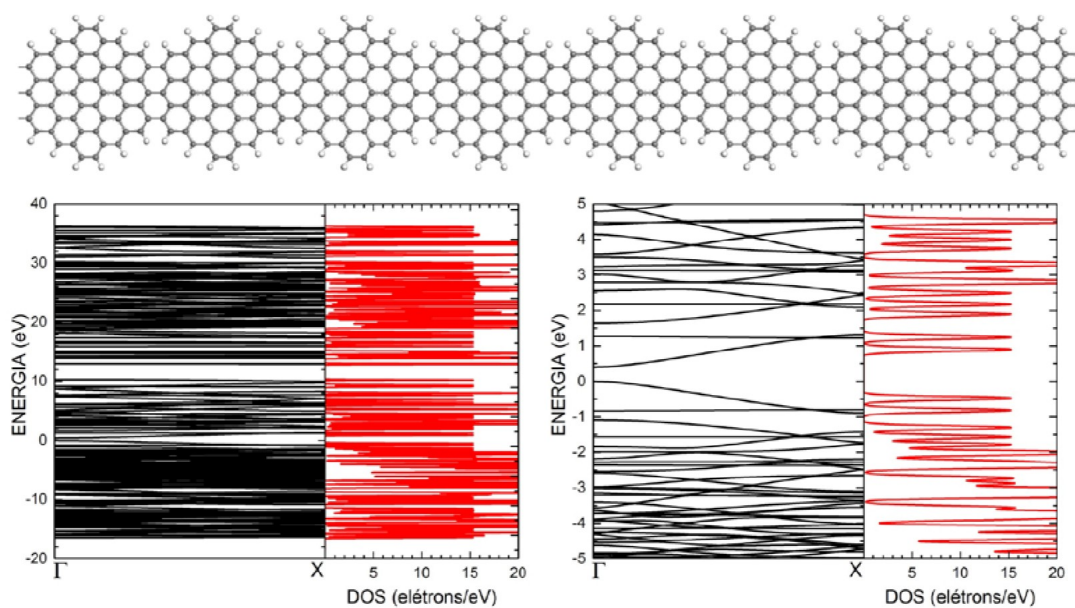


Figura 3.11. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de -20 a 40 eV para nanofitas de grafeno HZ3h (acima) e HZ3v (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -5 a 5 eV. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

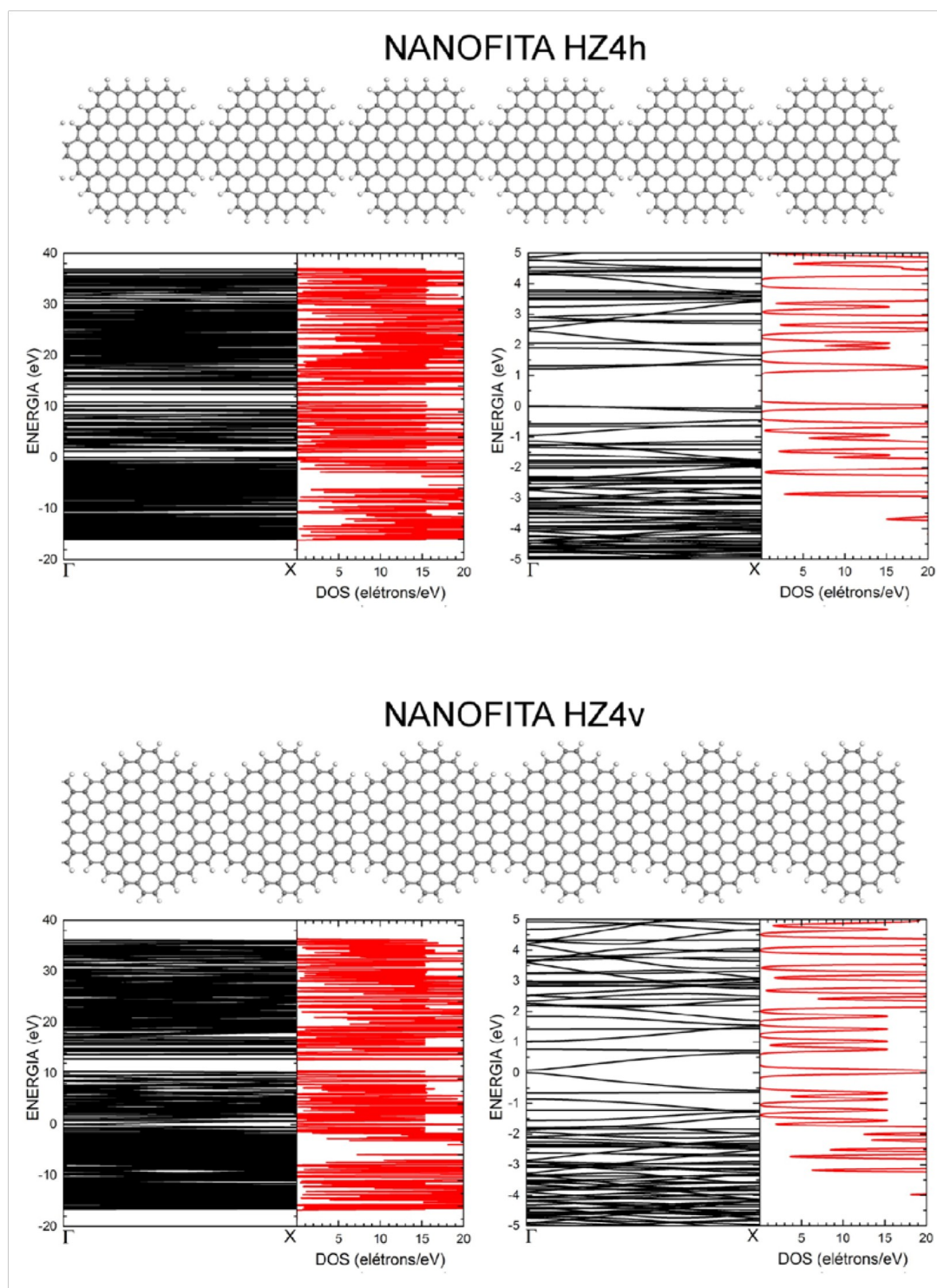


Figura 3.12. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de -20 a 40 eV para nanofitas de grafeno HZ4h (acima) e HZ4v (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -5 a 5 eV. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

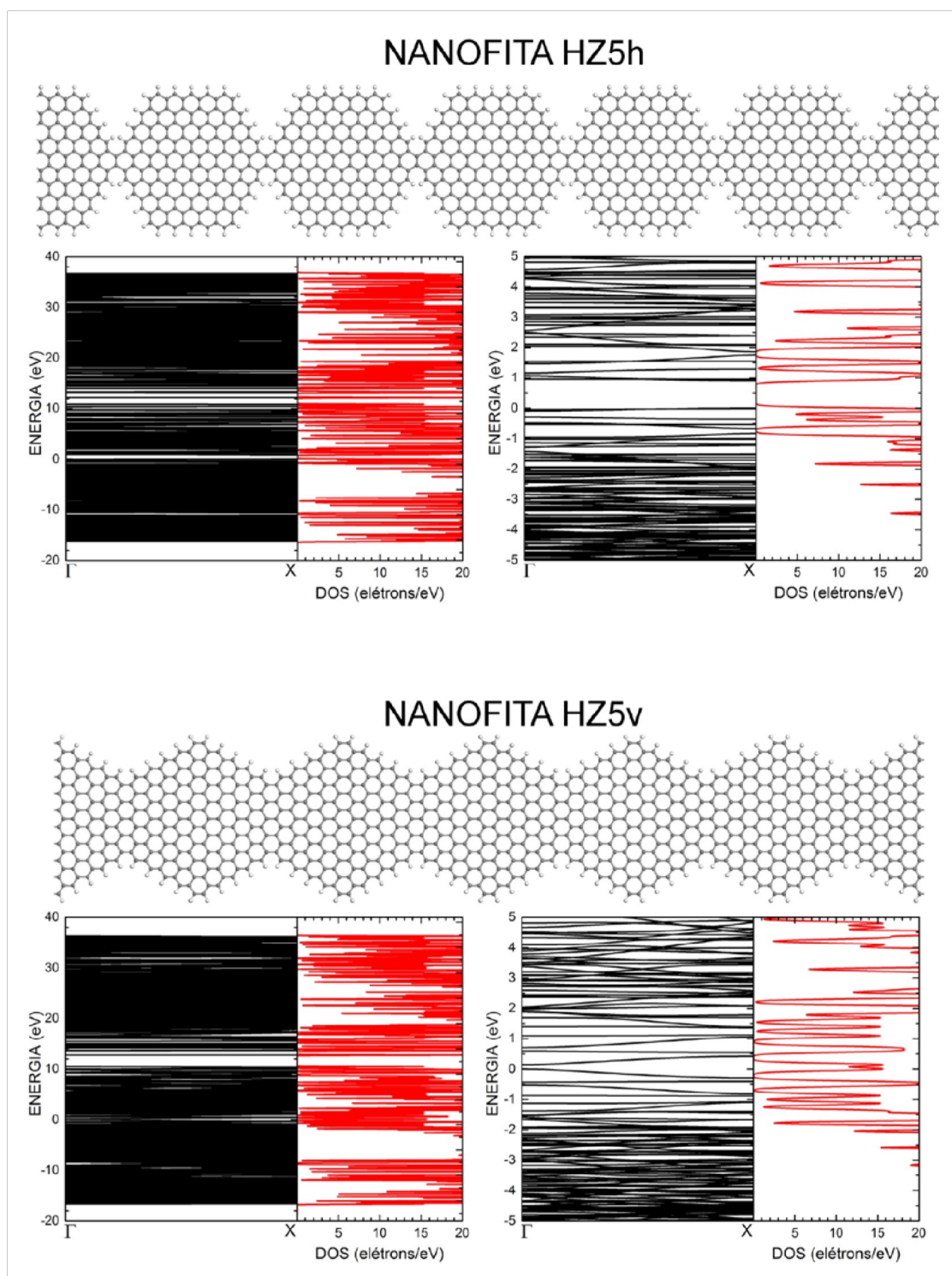


Figura 3.13. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de -20 a 40 eV para nanofitas de grafeno HZ5h (acima) e HZ5v (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -5 a 5 eV. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

Todas as nanofitas elaboradas com nanoflocos hexagonais apresentaram *gap* HOMO-LUMO diferente de zero que decresce com o aumento do tamanho da estrutura. A nanofita HZ5v constitui uma exceção e possui *gap* ligeiramente maior em relação à HZ4v (ver figura 3.14 na seção 3.2.2).

As nanofitas HZ3h e HZ3v (figura 3.11) possuem estruturas de bandas com muitas características em comum com suas antecessoras.

Percebemos uma alternância na qual as nanofitas ímpares, originadas através do corte h (horizontal), possuem *gap* principal no ponto X e as pares no ponto Γ . As nanofitas corte v (vertical), por sua vez, mantêm sempre o *gap* principal decrescente no ponto Γ .

Em geral, as nanofitas hexagonais mantêm um padrão bem caracterizado e distinto entre as nanofitas com corte horizontal e corte vertical. A partir de HZ3 observamos alta densidade de estados eletrônicos na região do *gap* principal. As nanofitas corte h apresentam padrão com linhas mais próximas e horizontalizadas na região do *gap* principal de energia. A partir de HZ4h (figura 3.12) este padrão é observado de forma mais nítida.

3.2.2 Variação do Gap com o Tipo de Nanofita

Nesta seção, apresentamos o gráfico da variação do *gap* de energia (em eV) para as nanofitas mostradas na seção anterior (figura 3.14). Notamos uma tendência de

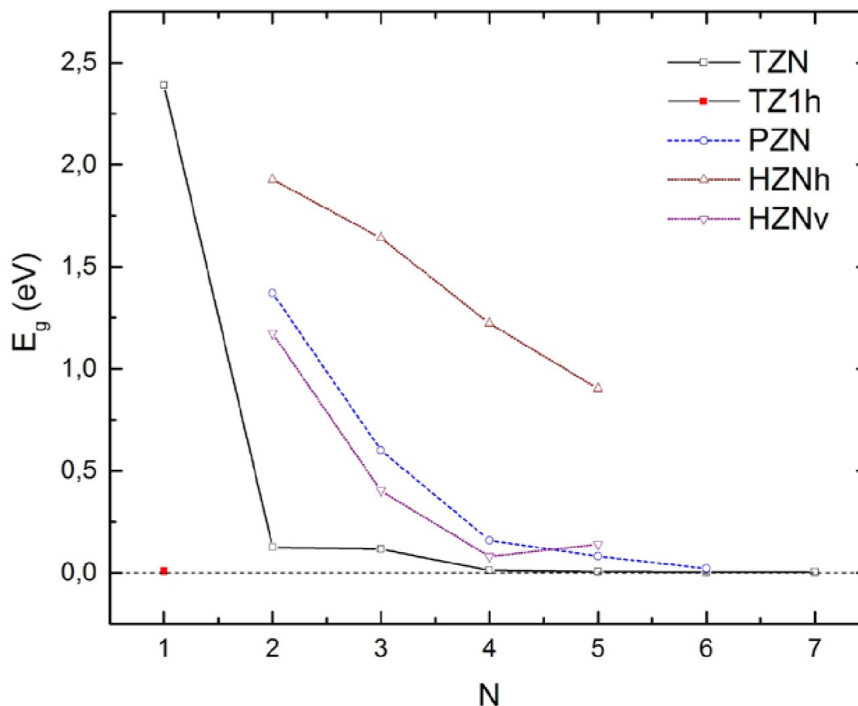


Figura 3.14. Gráfico da variação dos **gaps** HOMO/LUMO em função do tamanho (N) para os diferentes tipos de nanofitas de grafeno.

diminuição no valor do *gap* quando aumentamos a largura da nanofita. Isso era de se esperar, tendo em vista que o *gap* da folha de grafeno é igual a zero. As nanofitas TZ's apresentam os menores *gaps*, a partir de TZ2. TZ1h possui *gap* nulo, porém, em contrapartida, TZ1v apresenta o maior *gap* no gráfico (cerca de 2,4eV). Os *gaps* das nanofitas PZ's aparecem na cor azul no gráfico e são maiores em relação aos *gaps* das nanofitas hexagonais com corte vertical, com exceção de PZ5 que possui *gap* menor do que HZ5v. As nanofitas HZ's corte horizontal apresentam *gaps* mais elevados em relação as outras, assim como indica a sua curva no gráfico, com decréscimo mais suave (quase linear) a partir de 1,9eV (HZ2h).

3.3 Nanoflocos de Nitreto de Boro - Metodologia

Para as nanofitas de nitreto de boro as simulações computacionais também foram realizadas usando o método DFTB (*Density Functional Theory Tight Binding*) (Anexo A). O software DMOL3 foi utilizado para os cálculos DFT relativos à folha de infinita de

nitreto de boro (figura 3.15) utilizando o funcional GGA (*Generalized Gradient Approximation*) com parametrização PBE. O software DFTB utilizado, através da interface do *Materials Studio*, foi O DFTB+, como no caso das nanofitas de grafeno. Fizemos os cálculos da otimização de geometria das estruturas com qualidade máxima, sendo que as tolerâncias utilizadas como parâmetros para a convergência foram de

0,01kcal/mol para a energia, 0,05kcal/mol/Å para a força máxima e $5,0 \cdot 10^{-4}$ Å para o

deslocamento máximo. No que diz respeito aos parâmetros eletrônicos do boro, nitrogênio e hidrogênio, a biblioteca Slater-Koster *matsci* foi utilizada com smearing de 0,01Ha.

3.3.1 Estruturas de Bandas e Densidade de Estados

Na figura 3.15 encontram-se os gráficos da estrutura de bandas e densidade de estados eletrônicos por tipo de orbital para uma folha de nitreto de boro obtidos através de cálculos DFT – GGA/PBE e DFTB em um estudo comparativo. Plotamos os gráficos das estruturas de bandas e densidade de estados eletrônicos para nanofitas TBN's, PBN's e HBN's, construídas a partir dos nanoflocos zigzag triangular, paralelogramo e hexagonais, respectivamente. O TBN1 (ver figura 3.16) permite dois arranjos que denominamos de TBN1h (corte horizontal) e TBN1v (corte vertical). A partir de TBN3 existem duas simetrias possíveis para a estrutura, que distinguimos com as letras B e N no final dos nomes. Desta forma, as nanofitas triangulares são TBN1h, TBN1v, TBN2, TBN3-B, TBN3-N, TBN4-B, TBN4-N, TBN5-B, TBN5-N, TBN6-B, TBN6-N, TBN7-B e TBN7-N. Através dos nanoflocos em forma de paralelogramo, construímos as nanofitas PBN2, PBN3, PBN4, PBN5 e PBN6. Finalmente, os nanoflocos hexagonais geraram as nanofitas HBN2h, HBN2v, HBN3h, HBN3v, HBN4h, HBN4v, HBN5h e HBN5v. Mais uma vez utilizamos átomos de hidrogênio para completar as ligações químicas dos átomos nas bordas.

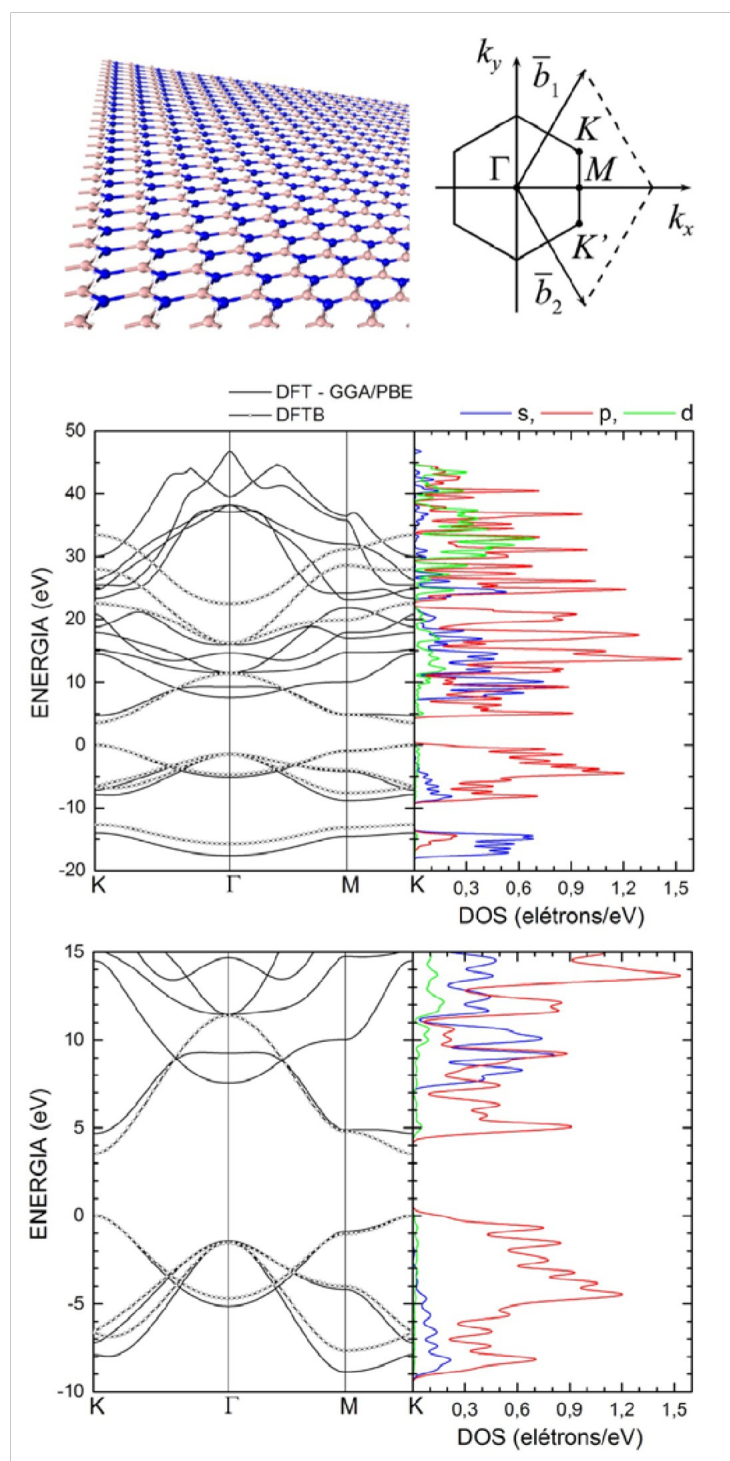


Figura 3.15. Estrutura de bandas e densidade de estados eletrônicos do nitreto de boro (acima, imagem de uma folha de nitreto de boro e sua primeira zona de Brillouin). No meio: estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de -20 a 50 eV. Abaixo: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -10 a 15 eV. Cálculos DFT-GGA/PBE e DFTB são exibidos para efeito de comparação.

A folha de nitreto de boro possui *band gap* principal diferente de zero (aproximadamente 5,0eV no cálculo DFT e 4,0eV no cálculo DFTB), como podemos notar através do gráfico da sua estrutura de bandas (figura 3.15). Assim como

observamos no grafeno, existem leves discordâncias quando comparamos a dispersão das curvas das bandas de valência DFT-GGA/PBE e DFTB, enquanto as bandas de condução a partir de 9,0eV exibem comportamentos bem diferentes nos dois métodos (é preciso lembrar, contudo, que os estados excitados não são bem descritos, de qualquer maneira, usando DFT). A predominância na região do *gap* principal é de contribuições de orbitais p e a densidade de estados eletrônicos é mais elevada em relação ao grafeno. A dispersão das curvas nas bandas de fronteira no nitreto de boro é bem perceptível, indicando que os portadores (elétrons e buracos) possuem massas efetivas diferentes de zero, mas não muito grandes, em contraste com o grafeno, onde os portadores em K possuem massa efetiva nula. Sua primeira zona de Brillouin e a ilustração da folha de nitreto de boro podem ser vistas na parte superior da figura 3.15.

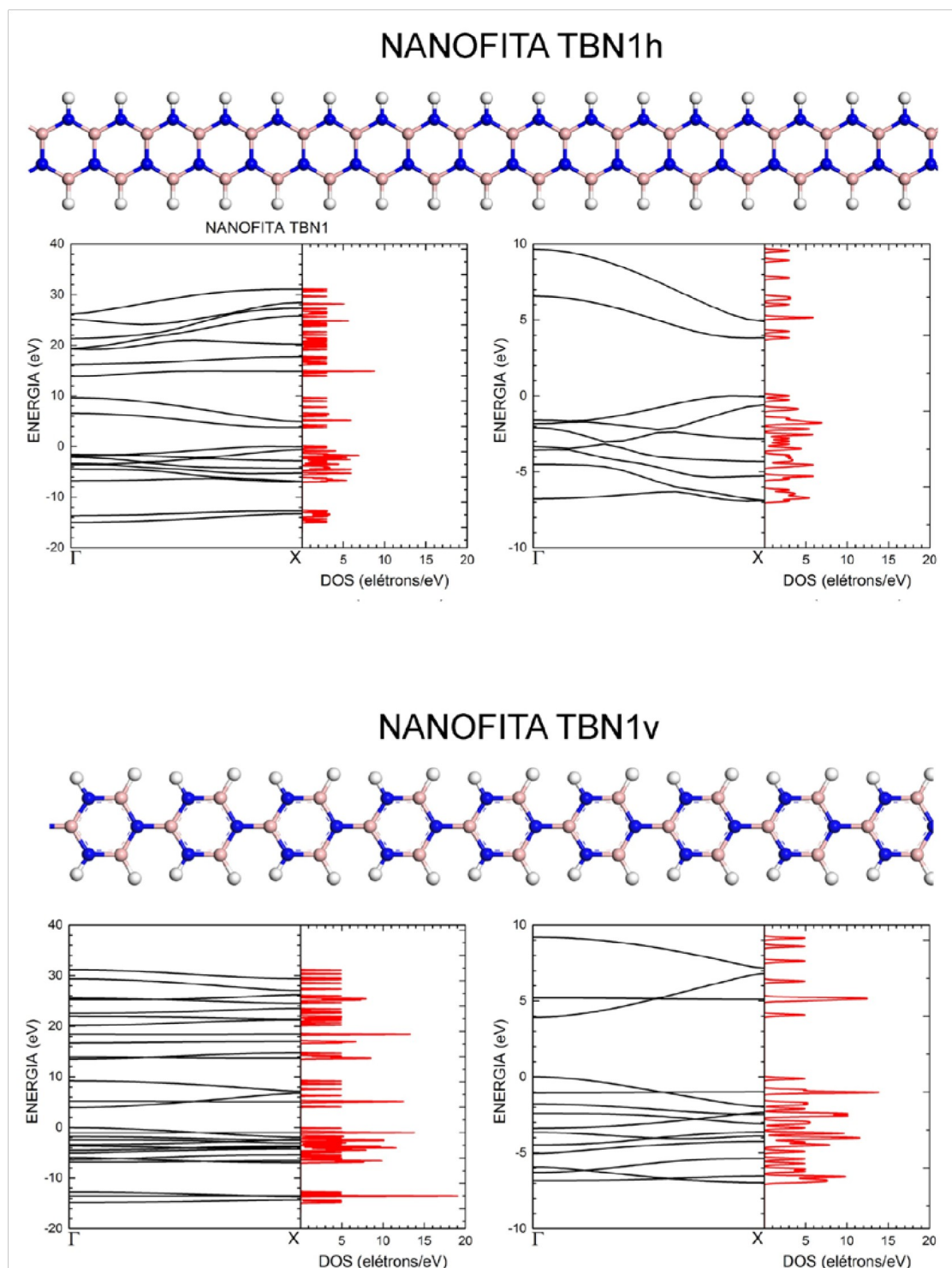


Figura 3.16. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de -20 a 40 eV para nanofitas de nitreto de boro TBN1h (acima) e TBN1v (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -10 a 10 eV. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

Observando a figura 3.16, notamos que as nanofitas TBN1h e TBNv possuem *band gaps* diferentes de zero, porém em TBN1h o *gap* é observado no ponto X, enquanto que em TBN1v o *gap* principal se encontra no ponto Γ .

A densidade de estados na região do *gap* é um pouco maior em TBN1v, ultrapassando 5 elétrons/eV. As curvas que estabelecem o *band gap* possuem

determinada curvatura, porém, em TBN1v, duas bandas bem planas com expressiva densidade de estados eletrônicos interceptam as mesmas.

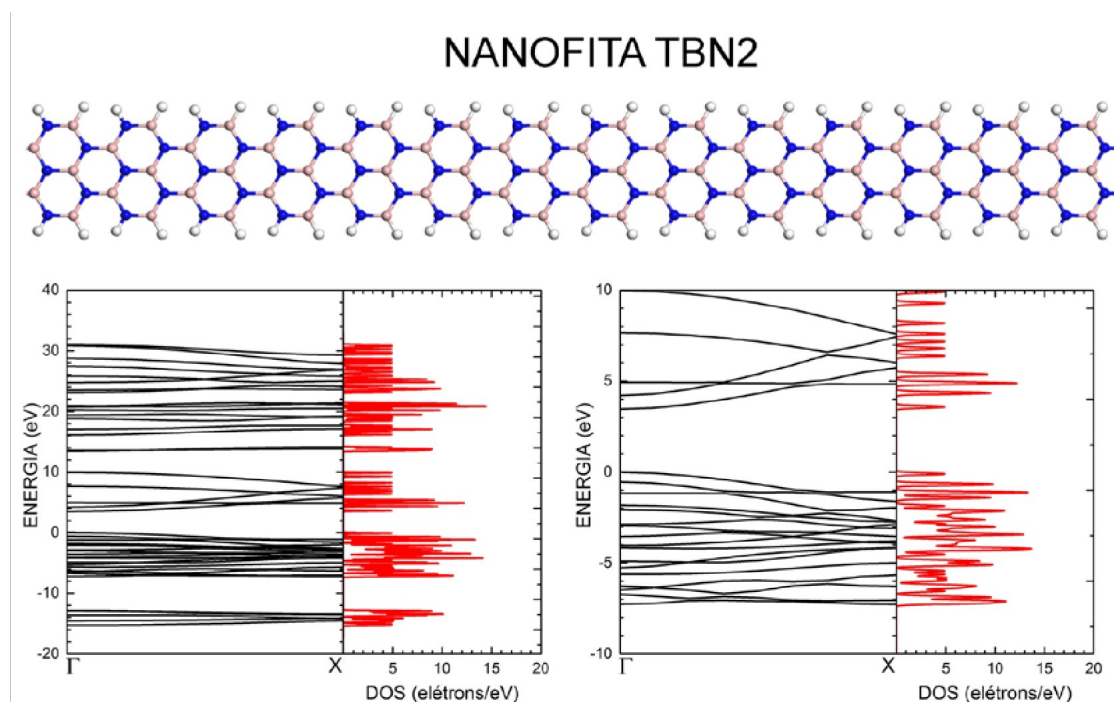


Figura 3.17. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de -20 a 40 eV para nanofita de nitreto de boro TBN2. A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -10 a 10 eV. Acima do gráfico há uma ilustração da estrutura atômica das nanofita.

Os gráficos de TBN2 (figura 3.17) possuem algumas semelhanças com as nanofitas com $N = 1$, porém não contém as segundas bandas planas que aparecem em TBN1v, próximas à região do *gap* principal (há, no entanto, uma terceira banda bem plana, subindo a partir da base da banda de condução ou descendo a partir do topo da banda de valência). O *gap* ainda é bastante largo e as curvas que o delimitam apresentam curvaturas mais suaves que indicam maior massa efetiva bem determinada para os portadores em comparação com TBN1h, por exemplo.

Em TBN3-B e TBN3-N (figura 3.18) o *gap* principal é bastante largo com uma considerável densidade de estados eletrônicos. Em TBN3-B, a curva que delimita o *gap* na região de energia que se encontra na zona de condução possui leve curvatura enquanto que em TBN3-N percebemos quase uma reta horizontal no gráfico, o que indica a massa efetiva muito alta dos portadores e, portanto, um caráter isolante.

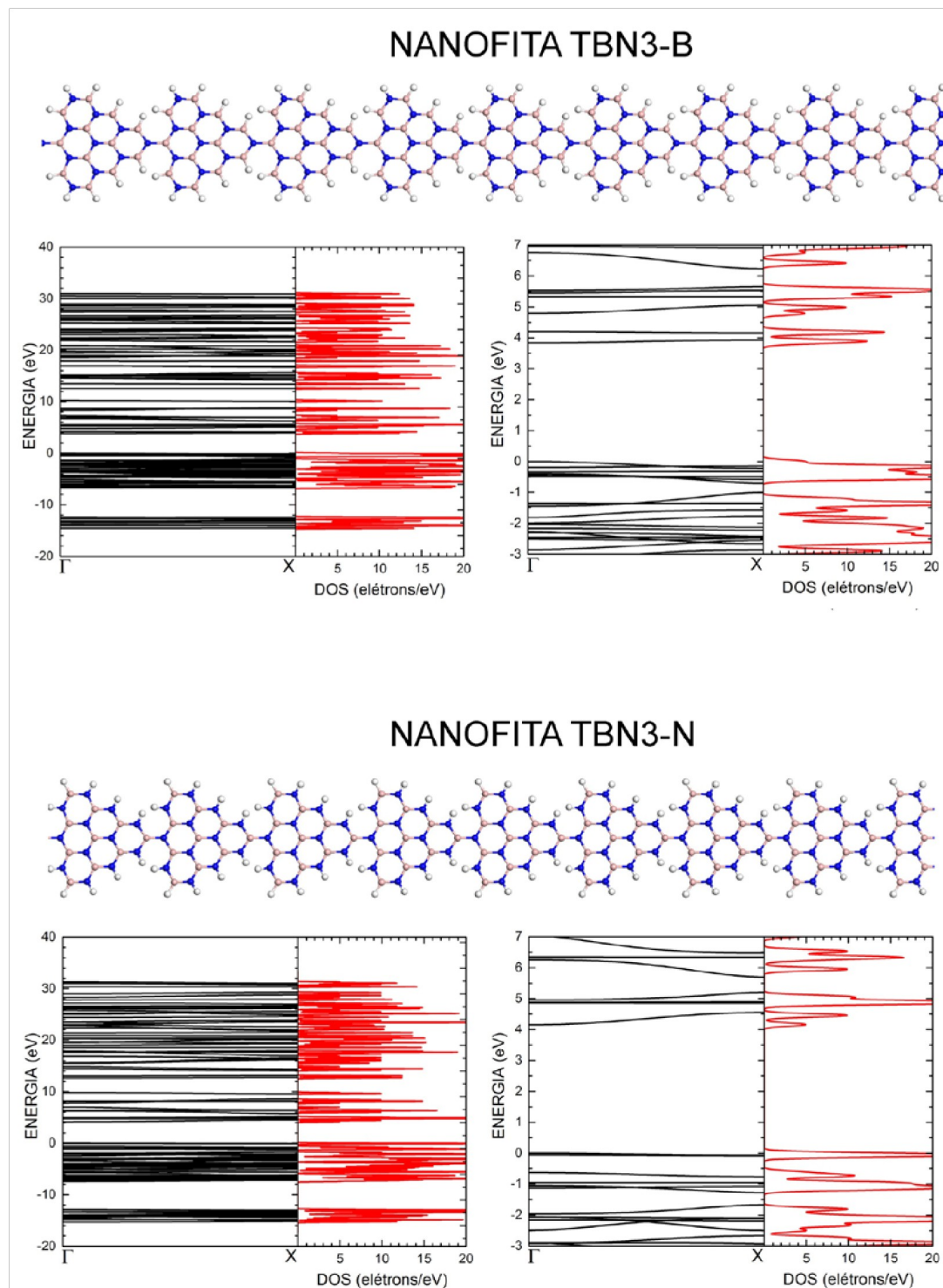


Figura 3.18. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de -20 a 40 eV para nanofitas de nitreto de boro TBN3-B (acima) e TBN3-N (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -3 a 7 eV. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

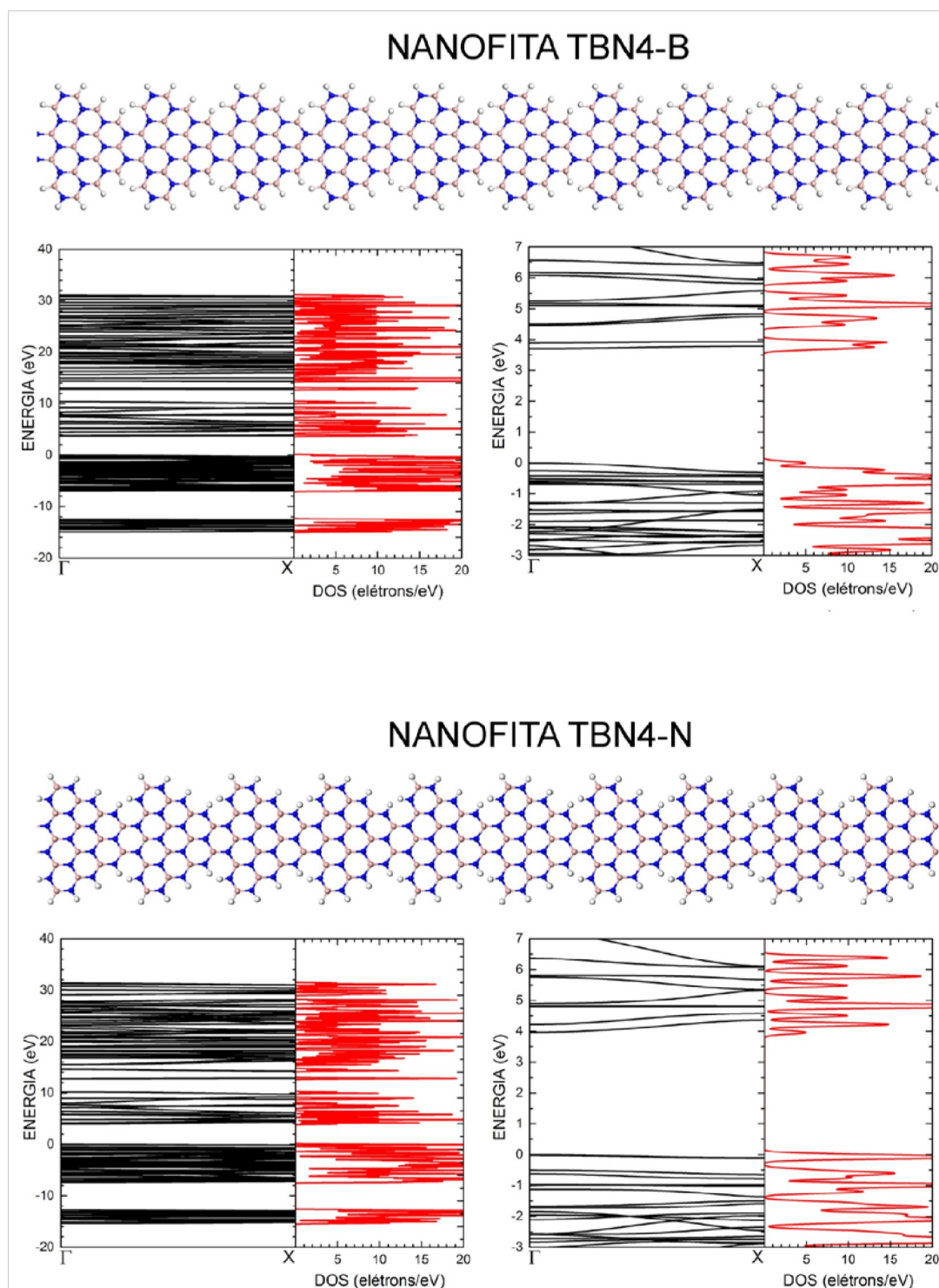


Figura 3.19. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de -20 a 40 eV para nanofitas de nitreto de boro TBN4-B (acima) e TBN4-N (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -3 a 7 eV. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

Os gráficos de TBN4-B e TBN4-N (figura 3.19) são bem parecidos com os gráficos de TBN3-B e TBN3-N (figura 3.18). TBN4-B possui curvas mais planas na região da banda de condução em comparação com TBN4-N, o que implica numa menor sobreposição entre as bandas.

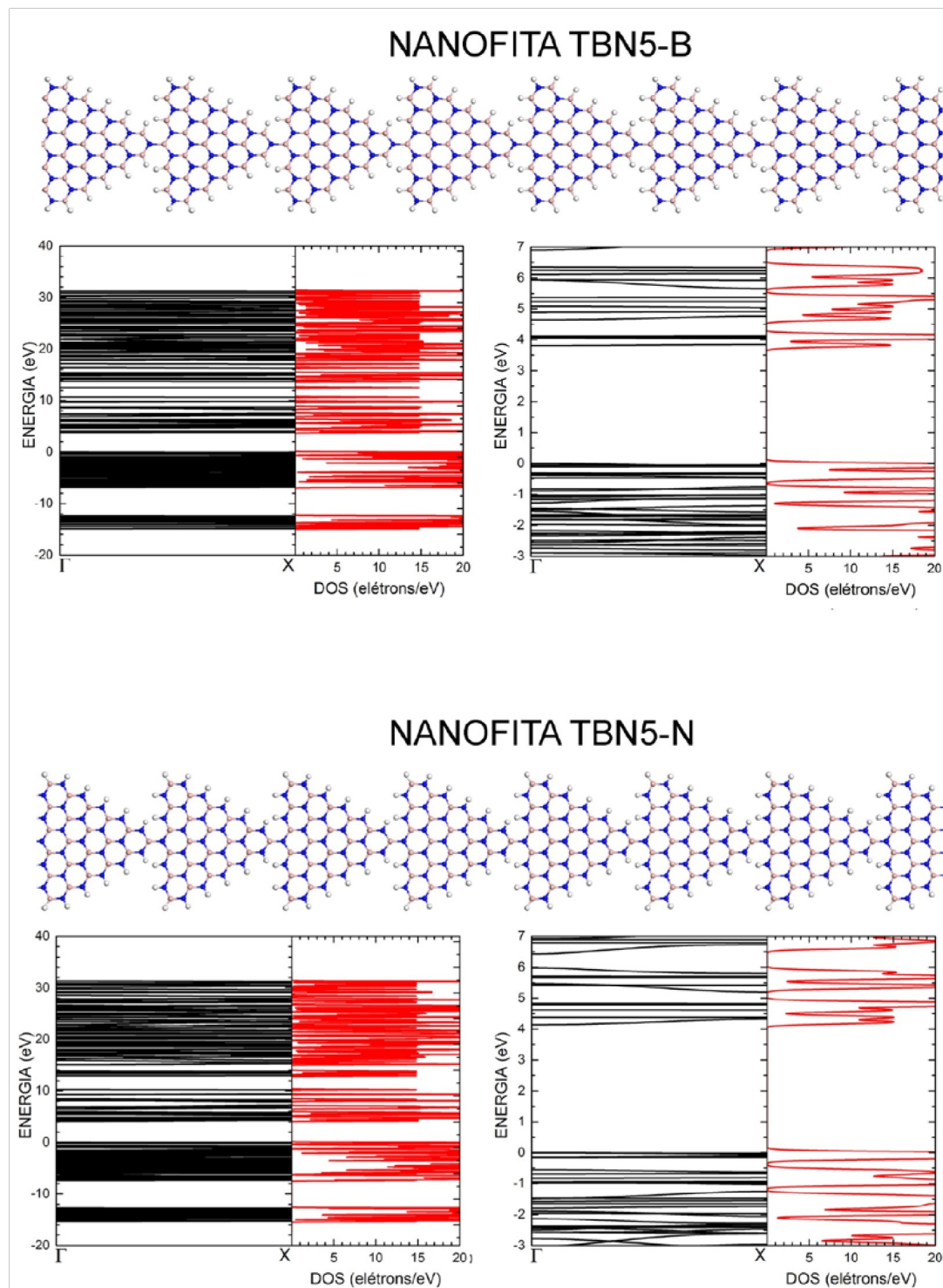


Figura 3.20. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de -20 a 40 eV para nanofitas de nitreto de boro TBN5-B (acima) e TBN5-N (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -3 a 7 eV. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

A partir de TBN5-B e TBN5-N (figura 3.20 e figuras 3.21 e 3.22 para as nanofitas TBN6 e TBN7), a dispersão das nanofitas triangulares praticamente desaparece. O *gap* principal continua largo e a densidade de estados é alta na região do *gap*. Uma descrição de massa efetiva aqui é imprópria, sendo necessário usar algum tipo de modelo *Tight Binding* para descrever o transporte dos portadores. O sistema possui características fortemente moleculares que contribuem decisivamente para o transporte

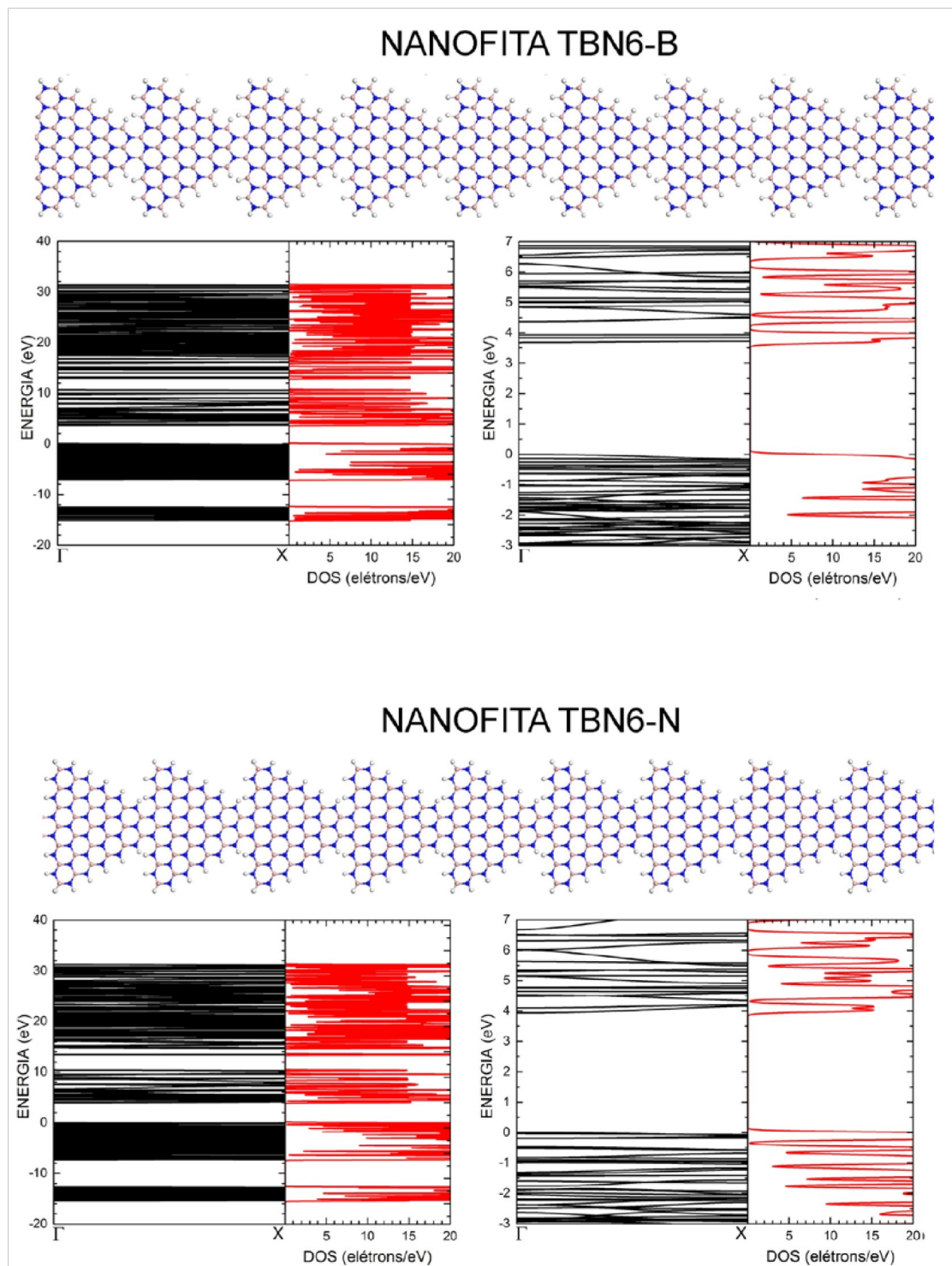


Figura 3.21. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de -20 a 40 eV para nanofitas de nitreto de boro TBN6-B (acima) e TBN6-N (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -3 a 7 eV. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

eletrônico.

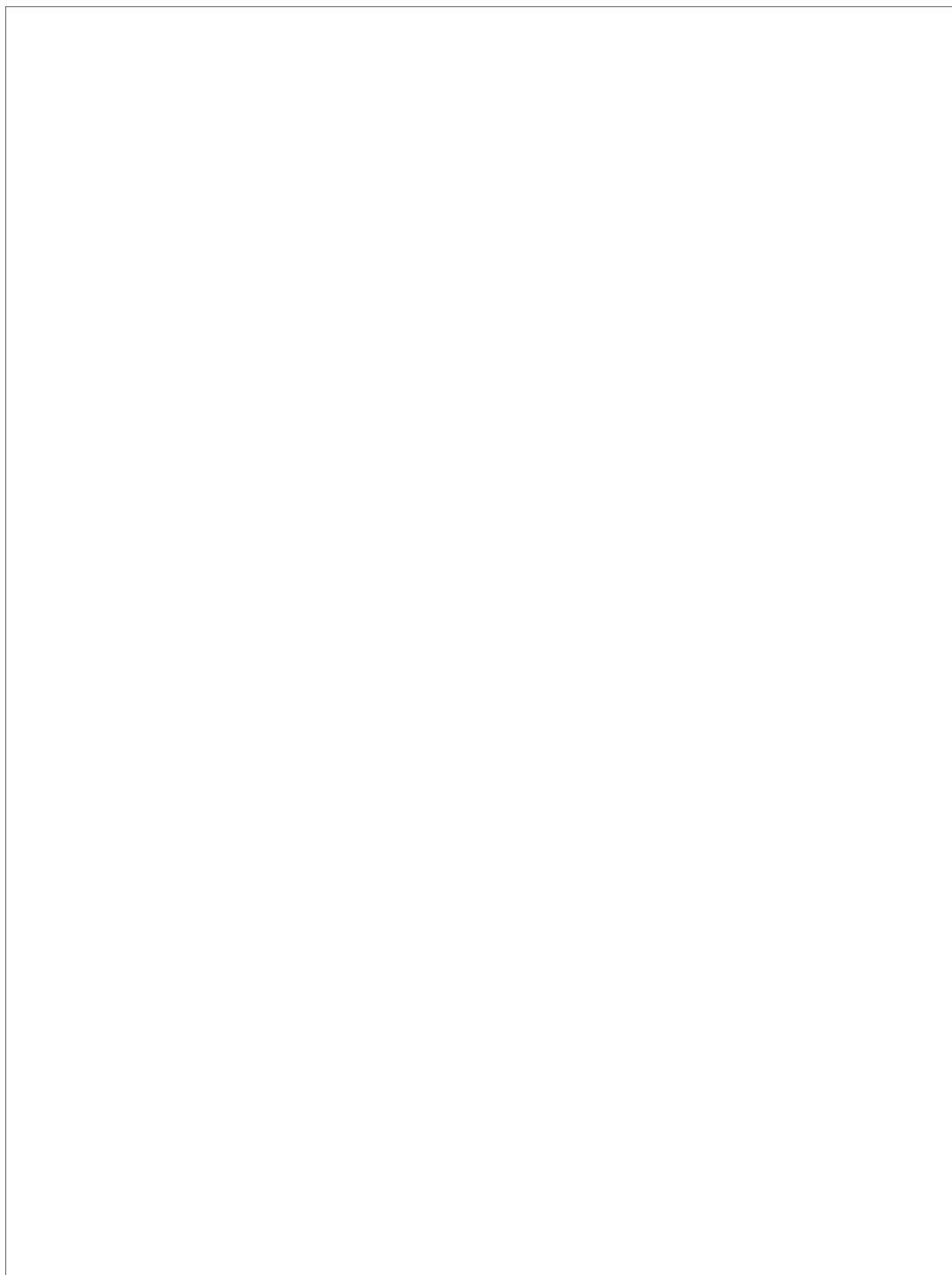


Figura 3.22. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de -20 a 40 eV para nanofitas de nitreto de boro TBN7-B (acima) e TBN7-N (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -3 a 7 eV. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

Figura 3.23. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de -20 a 40 eV para nanofitas de nitreto de boro PBN2 (acima) e PBN3 (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -3 a 7 eV. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

Passando para as nanofitas construídas a partir de nanoflocos de BN com forma de paralelogramo, consideremos PBN2 (figura 3.23). Observamos neste caso um *band gap* direto no ponto Γ e curvas com dispersão perceptível que se interceptam. A densidade de estados eletrônicos está em torno de 5 elétrons/eV na região do *gap*. Em PBN3 (figura 3.23) o *gap* é mais largo e as curvas da banda de valência mais alta e da banda de condução mais baixa são muito planas, indicando forte caráter molecular para o transporte eletrônico, com alta densidade de estados no *gap*, chegando a 15 elétrons/eV.



Figura 3.24. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de -20 a 40 eV para nanofitas de nitreto de boro PBN4 (acima) e PBN5 (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -3 a 7 eV. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

PBN4 e PBN5 (figura 3.24) e PBN6 (Figura 3.25) repetem o padrão de PBN3, com bandas extremamente planas, impossibilitando a aplicação de um modelo de massa efetiva.

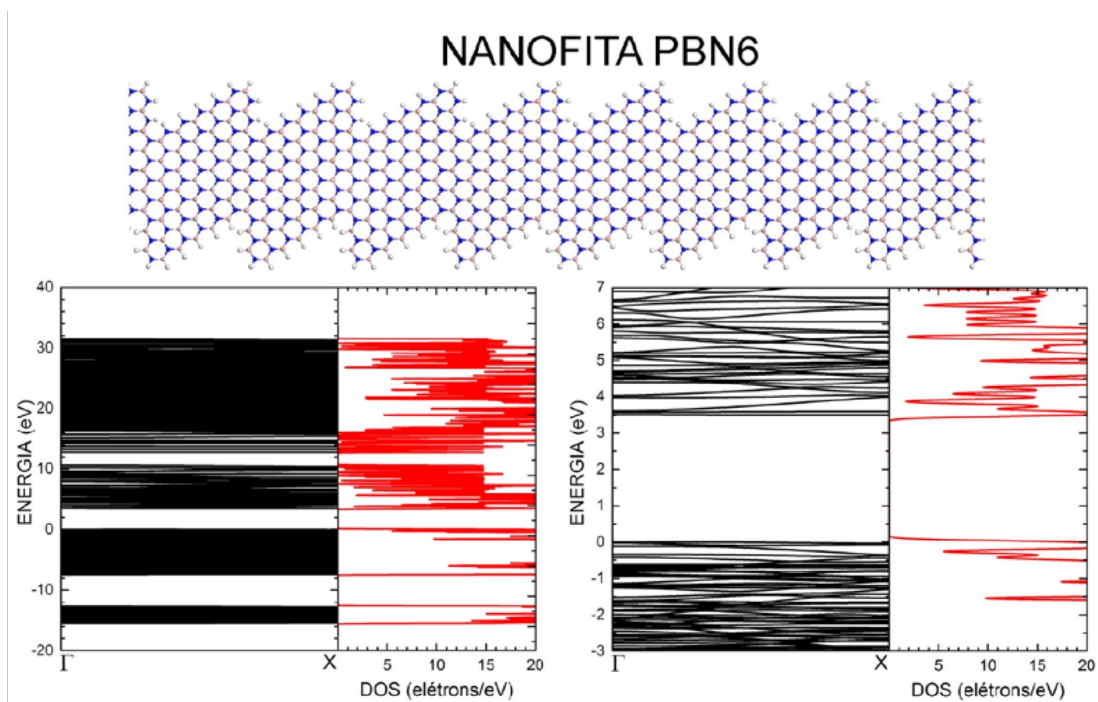


Figura 3.25. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de -20 a 40 eV para nanofita de nitreto de boro PBN6. A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -3 a 7 eV. Acima do gráfico há uma ilustração da estrutura atômica da nanofita.

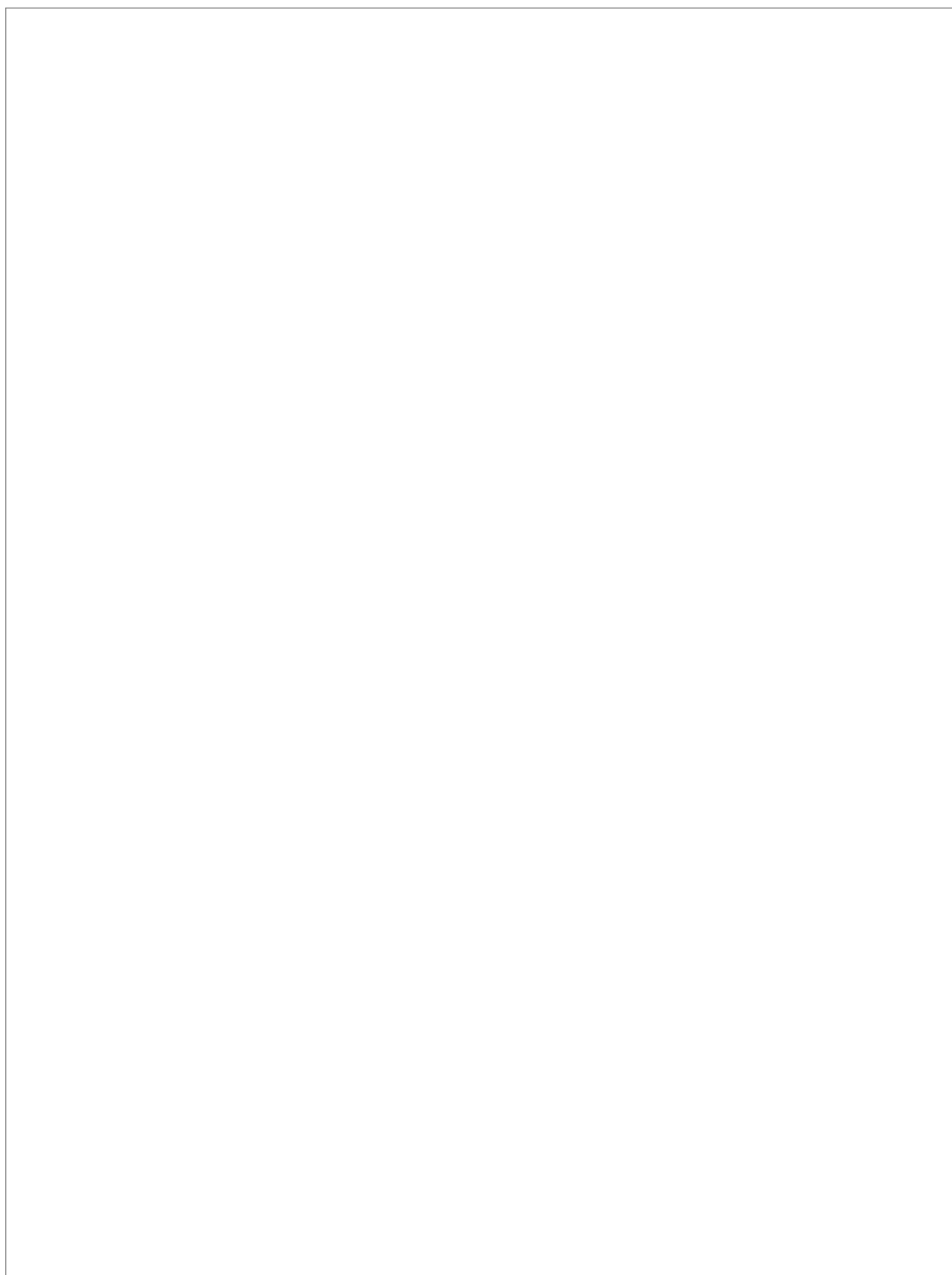


Figura 3.26. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de -20 a 40 eV para nanofitas de nitreto de boro HBN2h (acima) e HBN2v (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -3 a 7 eV. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

Nos gráficos de HBN2h e HBN2v (figura 3.26), observamos *gap* direto no ponto Γ , com suave curvatura para as curvas de banda que determinam o *gap* principal. Em ambas, a densidade de estados eletrônicos não ultrapassa 5 elétrons/eV e, em HBN2h, existem duas curvas bem próximas, com curvaturas praticamente paralelas. Já as curvas que delimitam o *gap* e em HBN2v exibem duas bandas próximas horizontais que as

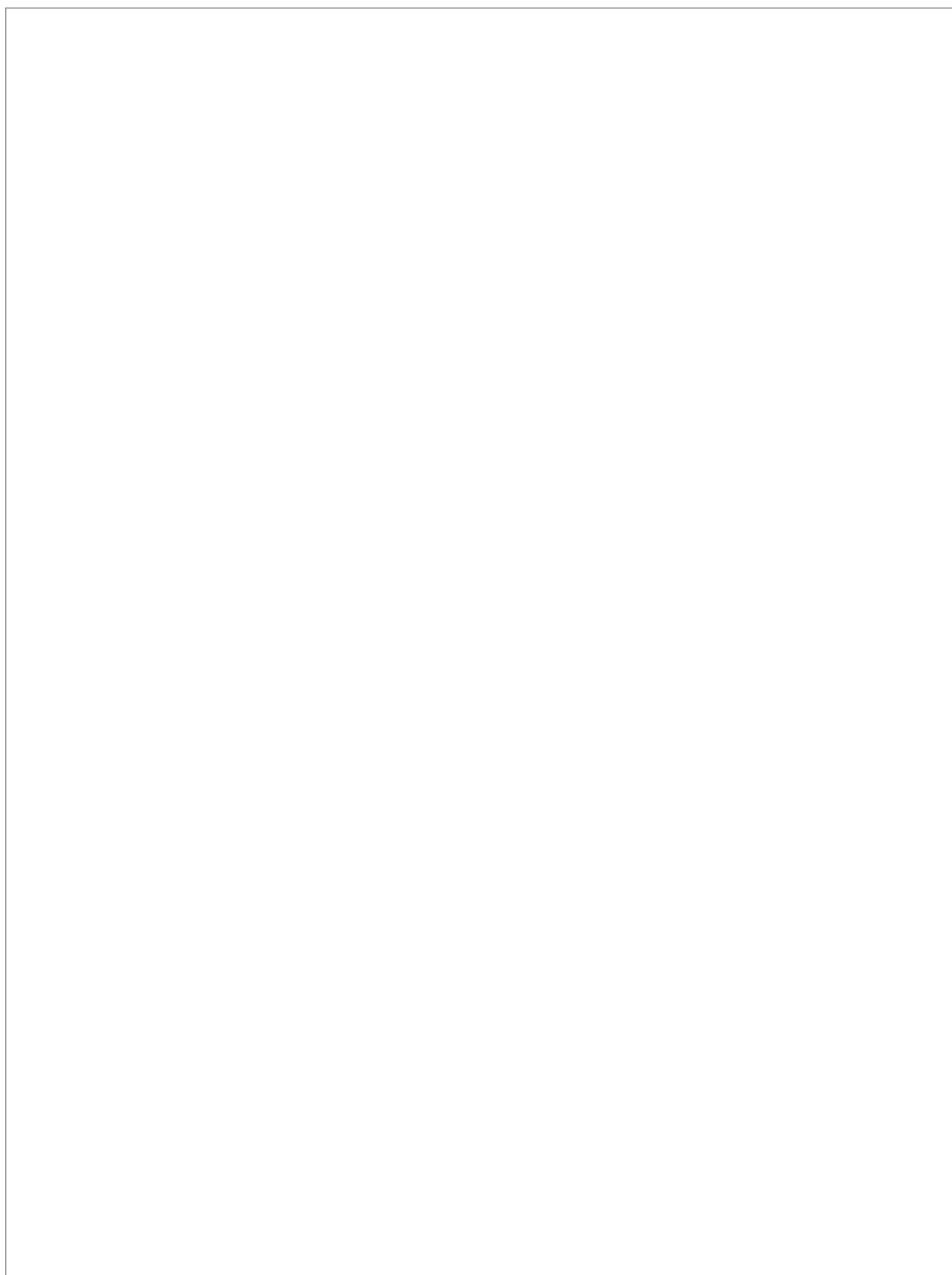


Figura 3.27. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de -20 a 40 eV para nanofitas de nitreto de boro HBN2h (acima) e HBN2v (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -3 a 7 eV. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

interceptam.

Em HBN3h e HBN3v (figura 3.27), a densidade de estados eletrônicos na região do *gap* principal aumenta, porém, as curvas estão cada vez mais horizontais no gráfico.

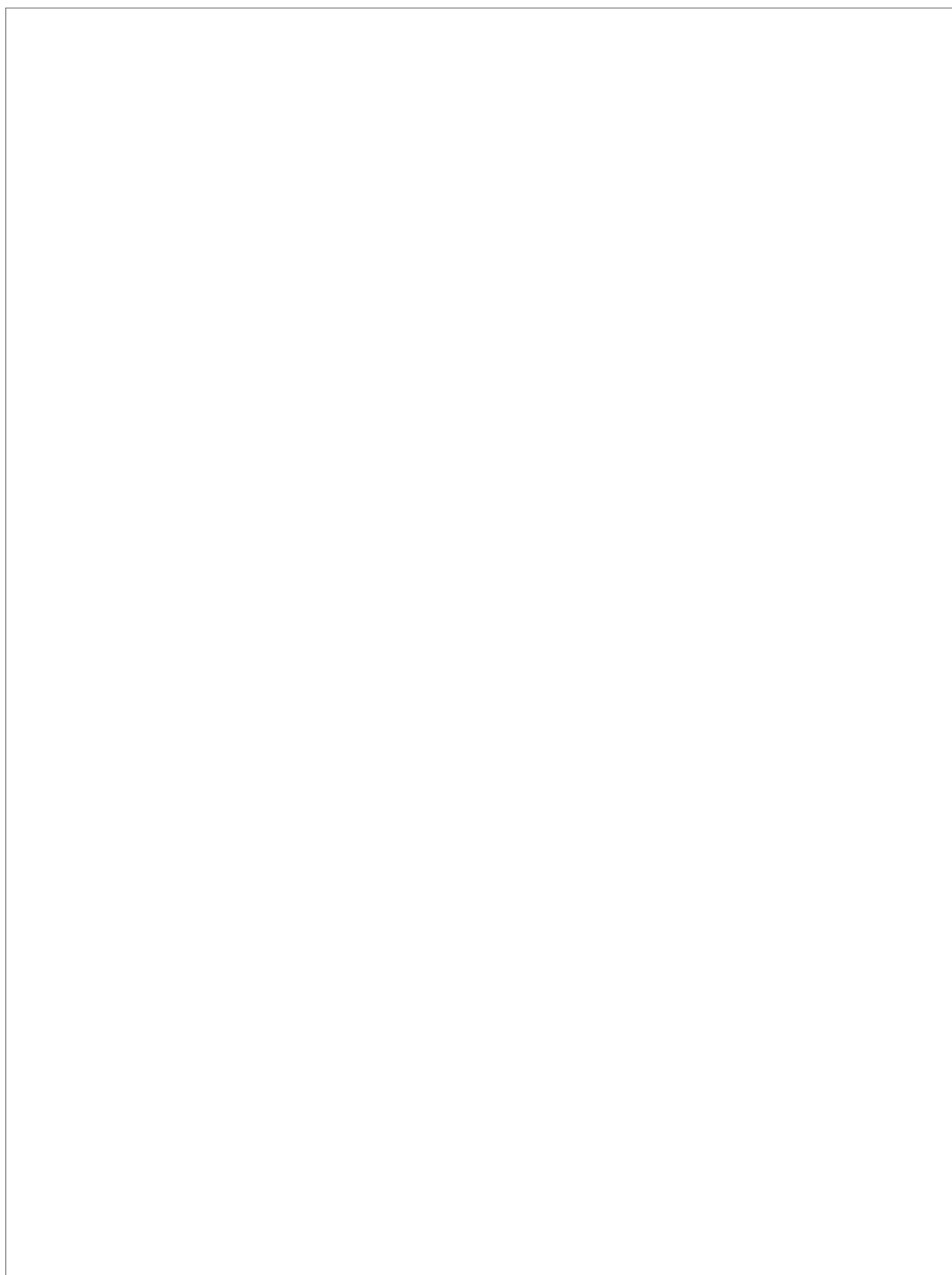


Figura 3.28. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de -20 a 40 eV para nanofitas de nitreto de boro HBN4h (acima) e HBN4v (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -3 a 7 eV. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

HBN4h e HBN4v (figura 3.28) seguem o mesmo padrão com curvas horizontais e um *gap* bastante largo. O mesmo acontece com HBN5h e HBN5v (figura 3.29). Esse padrão horizontal indica um comportamento basicamente molecular para o transporte eletrônico ao longo de ΓX , especialmente para as nanofitas h, que só possuem dois átomos conectando-se na interface entre flocos hexagonais adjacentes. Para as nanofitas

v, é oportuno considerar que a direção do comprimento da nanofita coincide, aproximadamente, com a direção KM na folha de BN, que possui bandas com pouca dispersão (Figura 3.15)

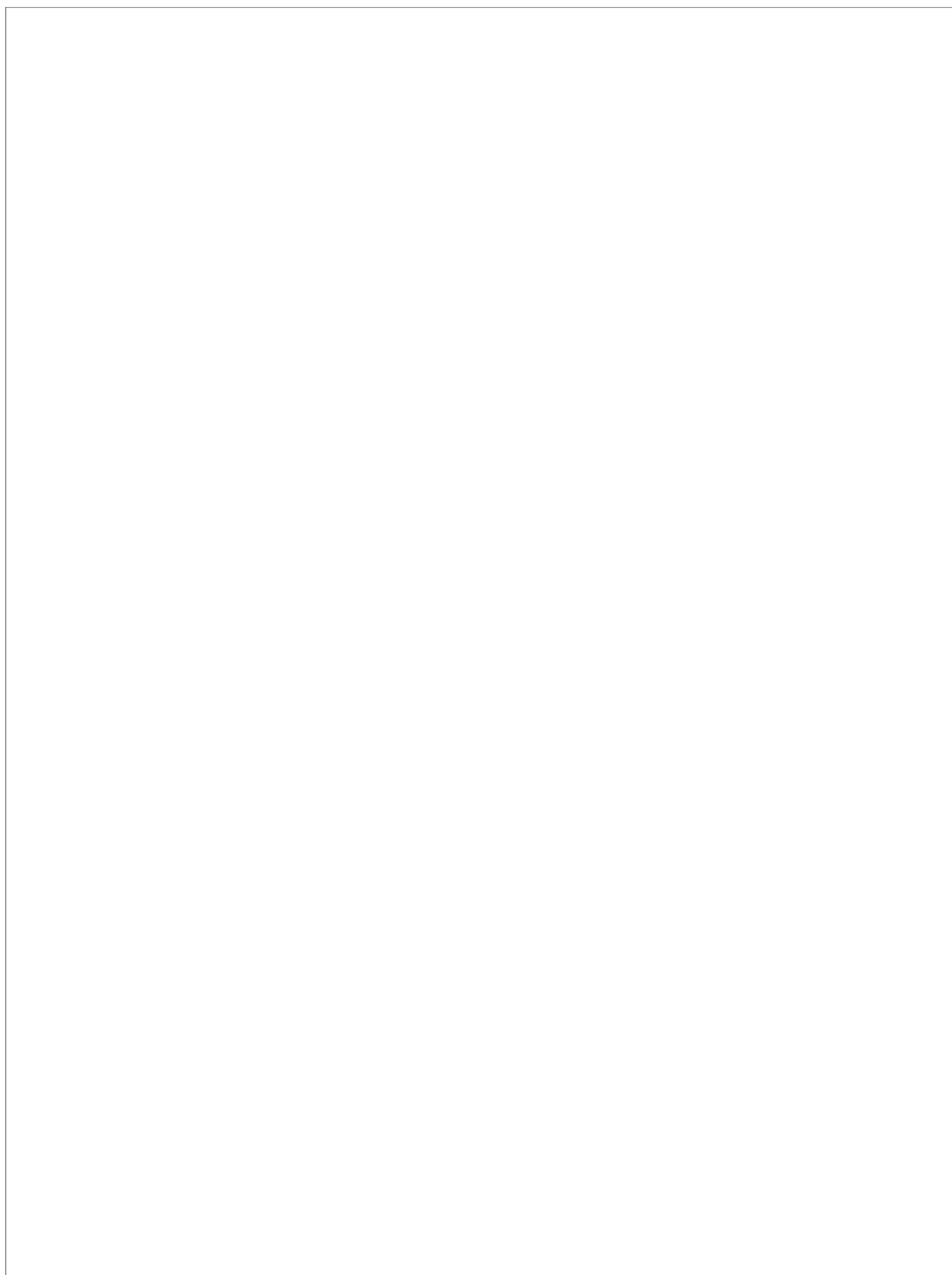


Figura 3.29. A esquerda: Estrutura de bandas e densidade de estados parcial calculada no intervalo de -20 a 40 eV para nanofitas de nitreto de boro HBN5h (acima) e HBN5v (abaixo). A direita: ampliação da estrutura de bandas e densidade de estados no intervalo de -3 a 7 eV. Acima dos gráficos há uma ilustração da estrutura atômica das nanofitas.

3.3.2 Variação do Gap com o Tipo de Nanofita de BN

A variação do *gap* de energia (em eV) para as nanofitas de nitreto de boro é mostrada na Figura 3.30. As nanofitas TBNN-N apresentam os *gaps* mais elevados (entre 3,9eV e 4,2eV), com exceção de TBN2-N, oscilando para cima e para baixo com valores mais altos para os valores ímpares de N e mais baixo para os valores pares com amplitude decrescente à medida que N aumenta. O mesmo comportamento ocorre com as nanofitas TBNN-B, mas com valores de energia mais baixos em cerca de 0,3eV.

Entre as nanofitas em forma de paralelogramo PBN2 e PBN3 há um aumento no valor do *gap* (de cerca de 3,6eV para perto de 3,8eV), seguido por um decréscimo mais ou menos linear para $N = 4,5,6$ (nesse último valor, o *gap* é de 3,5eV). O mesmo acontece entre HBN2h e HBN3h. Nos demais casos há tendência de diminuição nos valores dos *gaps* das nanofitas geradas a partir de nanoflocos hexagonais, com decréscimo mais lento para as nanofitas hexagonais com corte v. Os resultados indicam que efeitos de borda e o modo como se conectam os nanoflocos de nitreto de boro afetam sensivelmente as propriedades eletrônicas das suas nanofitas derivadas,

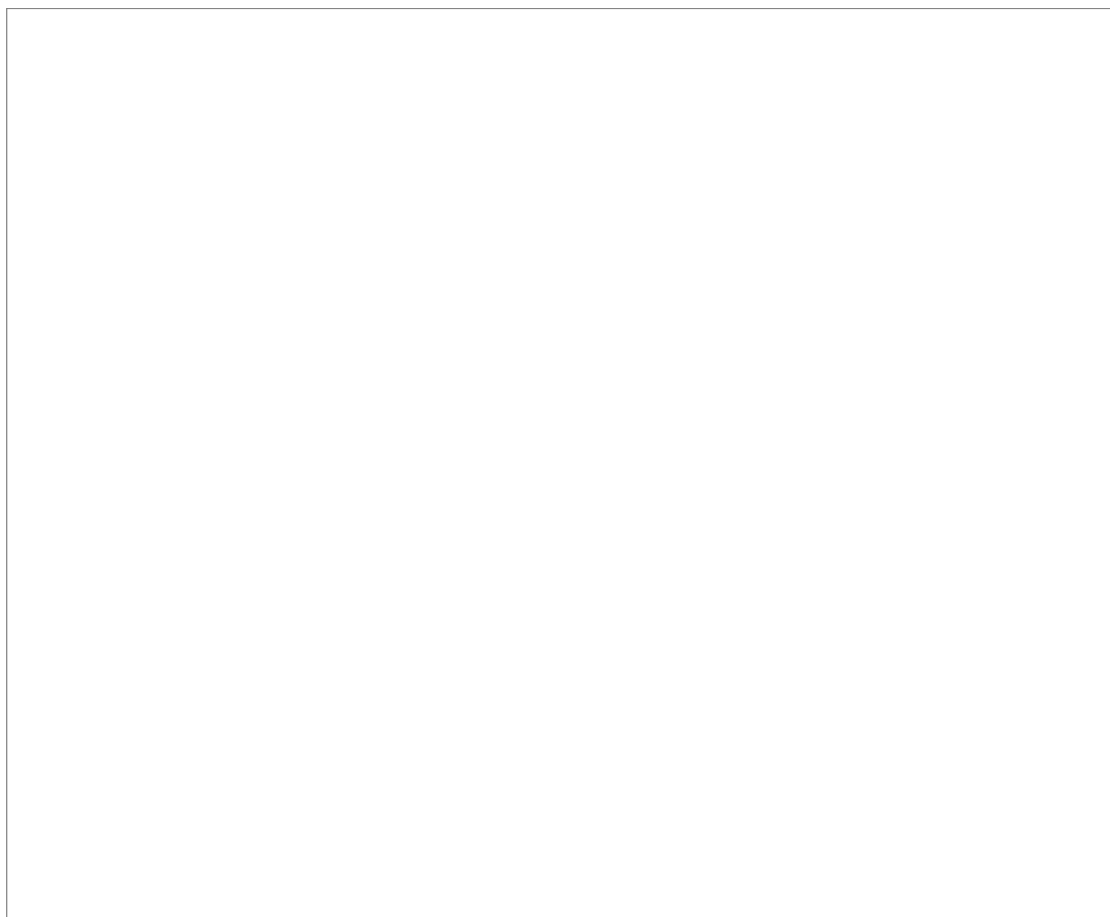


Figura 3.30. Gráfico da variação dos *gaps* HOMO/LUMO em função do tamanho (N) para os diferentes tipos de nanofitas de nitreto de boro.

CAPÍTULO 4: REFINAMENTO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO CRISTAL DE α -Al₂O₃ USANDO DIFERENTES FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO

4.1 Resumo

O *band gap* medido do isolante de alta constante dielétrica $\alpha\alpha - AAAAAO$ é

direto (8.80 eV), mas estimativas teóricas não foram conclusivas quanto ao seu

caráter. Por conta disso, foram realizados aqui cálculos no formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT) para calcular as propriedades estruturais e eletrônicas do

$\alpha\alpha - AAAAAO$ empregando vários funcionais de troca e correlação e o método $\Delta -$

ssssAA. Entre os funcionais testados, os melhores resultados foram obtidos usando o

funcional ssXX - LLLLAA, que prevê um *gap* indireto de 8.826 eV para esse

material. O tipo de *gap* do $\alpha\alpha - AAAAAO$, em verdade, parece ser bastante sensível

aos valores dos parâmetros de rede, o que, por sua vez, sugere que existe uma transição sutil de *gap* direto para indireto devida à expansão térmica quando a temperatura ultrapassa 400K.

4.2 Metodologia

No presente trabalho, foram realizadas diversas simulações no formalismo da teoria do funcional da densidade para melhorar a compreensão da natureza do *band gap*

principal da estrutura de bandas de energia do $\alpha\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$. À temperatura

ambiente, todos os dados experimentais disponíveis indicam que este material tem um gap direto largo, e todos os estudos teóricos concordam que o topo da banda de valência

do $\alpha\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ é muito plano. Essa característica da banda de valência parece

implicar que o tipo exato do gap da alumina é fortemente sensível às variações dos seus parâmetros de rede. De fato, alguns trabalhos teóricos reportaram um gap indireto para o

$\alpha\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Para as simulações aqui desenvolvidas, os parâmetros de rede da célula unitária

da alumina a 4.5KK disponíveis na referência [26] foram utilizados. As medidas

estruturais ali obtidas empregaram o comprimento de onda de Mössbauer padrão para maximizar a precisão experimental. Otimizações de geometria foram realizadas tendo em conta quatro parametrizações para o funcional de troca e correlação: a aproximação de densidade local (LDA) com a parametrização de Ceperley e Alder [42]; a aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation – GGA*) no modelo de Perdew-Burke-Ernzerhof [43] (PBE); o modelo GGA-PBE revisado (RPBE [44]), e o modelo GGA-PBESOL [45] (otimização do funcional PBE para o estado sólido). Como é sabido os *band gaps* de Kohn-Sham obtidos através de cálculos DFT puros normalmente são menores em relação aos valores experimentais [46]. A fim de resolver este problema, cálculos de energia *single point* foram efetuados para as estruturas otimizadas usando funcionais híbridos PBE0 [47] (geometria otimizada PBE), HSE06 [48] (célula unitária otimizada PBESOL), e B3LYP [49] (célula unitária otimizada PBESOL) com o intuito de melhorar a estimativa do *band gap* teórico (simulações de funcionais híbridos, embora computacionalmente muito mais dispendiosas do que as implementações DFT puras, apresentam previsões muito melhores acerca dos *band gaps*, comparáveis às obtidas utilizando métodos mais sofisticados como as abordagens QMC e GW [40]). Também foi empregado o funcional LDA com *self-screening* (sX-LDA [46]) para estimar com mais precisão o *band gap* a partir da geometria otimizada com o funcional LDA. No método sX-LDA, a contribuição de troca para a energia total é dividida em duas partes: uma componente de densidade não-local blindada e uma componente local. Finalmente, aplicou-se a técnica

Δ – ssssAA [50] para obter estimativas diretas do gap a partir dos funcionais de troca e correlação DFT puros. No total, foram feitas 12 estimativas para o *band gap* para serem discutidas e comparadas com o valor experimental.

Na execução de todos os cálculos, o código CASTEP baseado em ondas planas [51] foi usado em conjunto com pseudopotenciais ultramacios gerados automaticamente (no caso das otimizações de geometria e cálculos de estrutura de banda eletrônica com

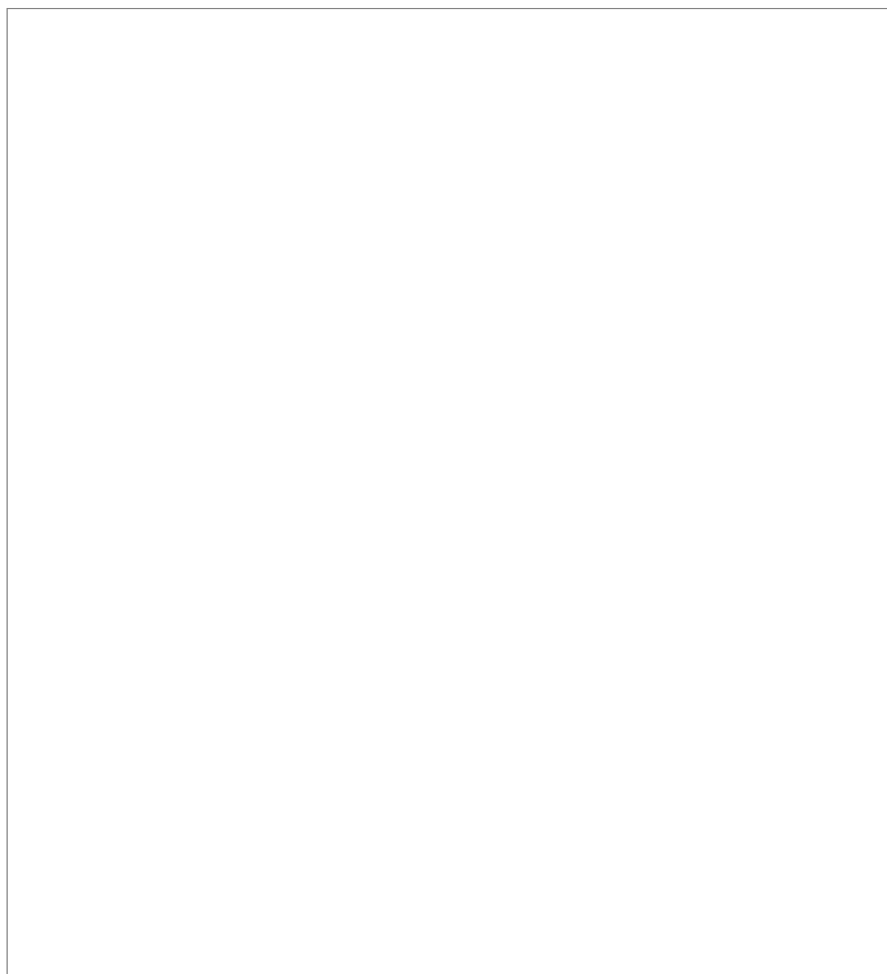


Figura 4.1. Do lado esquerdo, representações hexagonal (acima) e romboédrica (abaixo) da célula unitária da alumina. Do lado direito, as zonas de Brillouin correspondentes. Os pontos de alta simetria e os eixos no espaço recíproco também são mostrados.

modelos LDA e GGA puros) e pseudopotenciais de norma conservada (para os funcionais híbridos e o funcional sX-LDA) na descrição dos elétrons de caroço, com

2 2

distribuições eletrônicas de valência para átomos de oxigênio e de alumínio 2ss 2ss e

$3s_{1/2}$ e $3s_{3/2}$, respectivamente. A amostragem de pontos no espaço recíproco para integração

seguiu o esquema de Monkhorst-Pack $3 \times 3 \times 2$ ($4 \times 4 \times 4$) considerando a célula

unitária do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hexagonal (romboédrico), enquanto a energia de corte para

a base de ondas planas foi definida em 610 eV (750 eV) usando pseudopotenciais

ultramacios (norma conservada), garantindo uma ótima qualidade para a estrutura eletrônica – é um valor cerca de duas vezes maior que os utilizados em trabalhos

anteriores usando DFT para calcular propriedades estruturais e eletrônicas do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Os limites de convergência da otimização de geometria foram: variação de

energia menor do que 5×10^{-6} eV/átomo, força máxima por átomo menor que 0.01 eV/Å, stress

máximo menor que 0.02 GPa e deslocamento atômico máximo menor que 5×10^{-4} Å. Tanto as coordenadas atômicas como os parâmetros de rede da célula unitária

foram relaxados mantendo a qualidade da base de ondas planas fixa. A tolerância para a convergência do campo autoconsistente foi definida em 5.0×10^{-7} eV/átomo

com uma janela de convergência de três iterações. Os cálculos DFT puros foram realizados usando a maior célula unitária hexagonal da alumina, enquanto os cálculos com funcionais híbridos e o funcional sX-LDA foram feitos para a célula unitária romboédrica, que é menor, com o objetivo de diminuir o custo computacional (ambas as células e as correspondentes primeiras zonas de Brillouin são mostradas na Figura 4.1).

4.3 Propriedades Estruturais

Para a estrutura hexagonal, o parâmetro de rede LDA a_h (c_h) obtido dos

cálculos foi 0.98% (1.0%) menor do que o valor experimental, enquanto o volume foi

3.0% menor. Isto não é surpreendente, já que o funcional LDA tende a superestimar a

intensidade das forças de atração interatômicas. Os resultados GGA, por outro lado, exibem parâmetros de rede maiores do que os medidos (funcionais GGA, em geral, subestimam as forças atrativas entre os átomos num sólido), com os piores valores sendo

obtidos para a célula unitária RPBE: 1.3% maior para a_h e 1.4% maior para c_h . No

caso do funcional PBE, a_h e c_h são, respectivamente, 0.59% e 0.66% maiores em

relação aos dados obtidos com raio-x. Com efeito, a melhor concordância com os parâmetros experimentais é encontrada através da convergência da célula unitária

PBESOL, com os valores teóricos a_h e c_h sendo apenas 0.11% e 0.15% menores que

o experimento, respectivamente (no caso, o funcional PBESOL parece superestimar

ligeiramente a atração entre os átomos, o que é contrário ao comportamento típico GGA). Em contraponto, o ângulo α da célula unitária romboédrica é superestimado por ambos, LDA (0.05%) e PBSOL (0.03%) aproximadamente, e subestimado quando usamos as energias de troca e correlação PBE (−0.06%) e RPBE (−0.1%).

4.4 Propriedades Eletrônicas

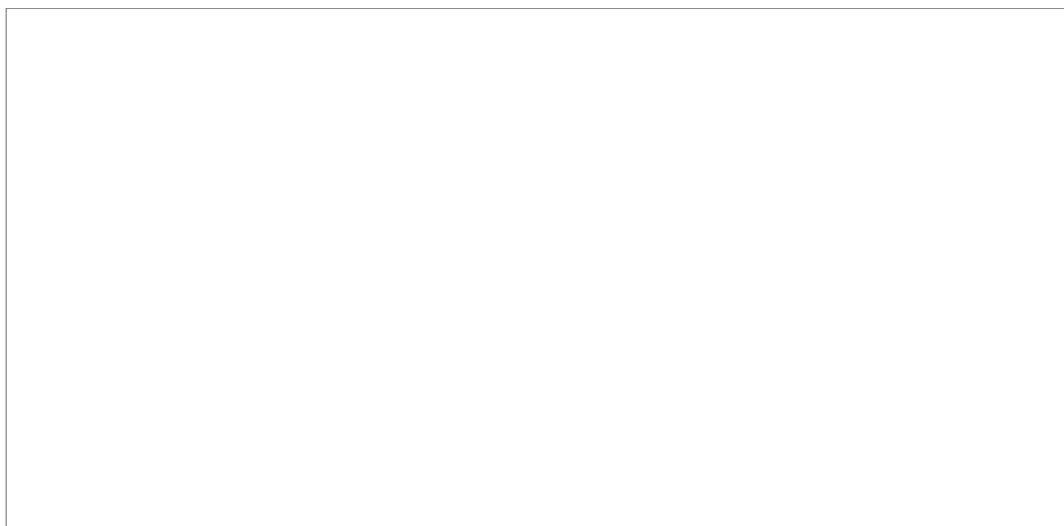


Figura 4.2. Close-up da estrutura de bandas de Kohn-Sham (lado esquerdo) e curvas de densidade de estados eletrônicos por orbital e por tipo de átomo (lado direito) perto do gap principal do α -Al₂O₃ (célula unitária hexagonal).

Na Figura 4.2, temos um gráfico mostrando um *close-up* da estrutura de bandas de Kohn-Sham perto do *band gap* principal do cristal $\alpha\alpha - \text{AAAA } \text{OO}$. Pode-se ver que

o topo da banda de valência tem seu máximo no ponto Γ com uma dispersão muito pequena, exceto ao longo da linha $\Gamma - A$, o que significa que as massas efetivas dos buracos nesse material são grandes e anisotrópicas. Os estados eletrônicos da banda de

Tabela 4.1. Band gaps calculados para o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ usando diferentes funcionais de troca e correlação em comparação com dados experimentais. As transições da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) correspondentes também são mostradas.

Funcional	Eg (eV)	Δ -Sol Eg (eV)	Transição (BV→ BC)
LDA	6.594	8.530	$\Gamma \rightarrow \Gamma$
PBE	6.045	7.885	$\Gamma \rightarrow \Gamma$
RPBE	5.881	7.703	$\Gamma \rightarrow \Gamma$
PBESOL	5.881	8.065	$\Gamma \rightarrow \Gamma$
sX-LDA	8.826 8.835		$\Gamma \rightarrow \Gamma$ $\Gamma F \rightarrow \Gamma$
PBE0	8.554		$\Gamma \rightarrow \Gamma$
HSE06	8.088		$\Gamma \rightarrow \Gamma$
B3LYP	8.674		$\Gamma \rightarrow \Gamma$
EXP[15,19]	8.8		$\Gamma \rightarrow \Gamma$

valência são provenientes, principalmente, dos orbitais $2s$ do OO , com contribuições muito pequenas dos estados $3s$ e $3s$ do AAAA . A parte inferior da banda de condução, por outro lado, tem uma curvatura muito maior, com um mínimo quase parabólico no ponto Γ , indicando uma massa efetiva de elétrons praticamente isotrópica. Estes

resultados estão em bom acordo com o artigo publicado por Perevalov *et al.* [19], os quais obtiveram um buraco na massa efetiva de 6.3 (em unidades de massa do elétron livre) e uma massa efetiva isotrópica do elétron de aproximadamente 0.4 usando o funcional GGA-PBE. O *band gap* GGA-PBE calculado aqui foi de 6.045 *eeVV*, um valor um pouco menor do que o valor encontrado no estudo de Perevalov (6.26 *eeVV*), provavelmente devido às diferenças nos pseudopotenciais utilizados. O mínimo da banda de condução tem uma pequena densidade de estados (cerca de 1 *eeAAéttttssnn/eeVV*) com uma contribuição dominante dos estados 3ss do AAAA, seguida pelos estados 2s do OO e uma quantidade muito pequena do 3ss do AAAA. A banda de condução secundária no ponto A, com energia 6.7 *eeVV*, tem uma densidade de estados muito maior (cerca de 6 *eeAAéttttssnnss/eeVV*), com forte contribuição dos orbitais 3ss do AAAA. Acima de

8.5 eV, a densidade de estados parcial provém, principalmente, dos orbitais 3s do AAAA e 2s do OO.

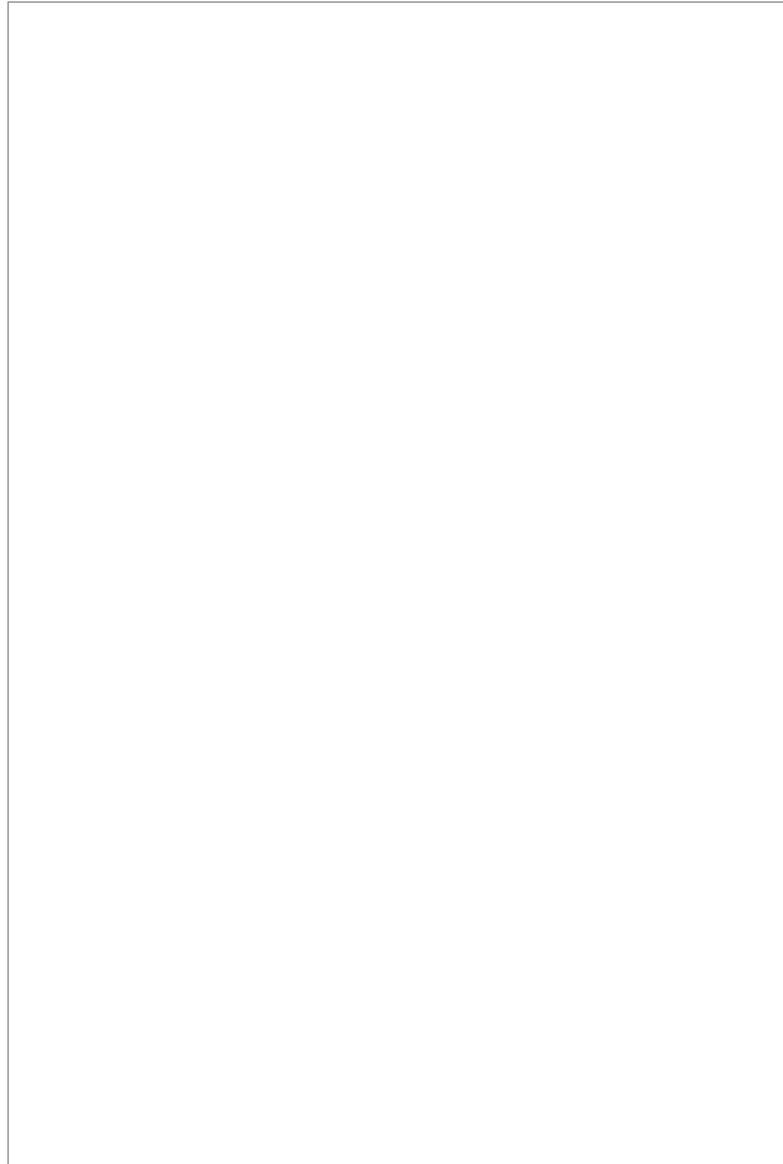


Figura 4.3. Acima: estruturas de bandas PBE e PBE0 perto do band gap principal do α -Al₂O₃ (célula unitária romboédrica). Abaixo: estruturas de bandas LDA e sX-LDA.

As mudanças no *band gap* à medida que mudamos de um funcional de correlação de troca para o outro são mostradas na Tabela 4.1. Em todos os casos, exceto para os

cálculos sX-LDA, o cristal $\alpha\alpha - \text{AAAA } \text{OO}$ tem *gap* direto no ponto Γ . Os cálculos

computacionais RPBE e PBESOL preveem um mesmo valor para o *gap*, 5.881 *eeVV*,

enquanto o resultado dos cálculos LDA é 6.594 *eeVV*. Para os funcionais híbridos, a

melhor concordância em relação aos dados experimentais foi obtida pelo funcional

B3LYP, com um *gap* previsto de 8.674 *eeVV* (melhor do que o cálculo anterior obtido

por Muscat *et al.* [40], que estimou o *gap* em 8.5 *eeVV*), seguido pelo funcional PBE0

(8.554 *eeVV*), e pelo funcional HSE06 (8.088 eV, cerca de 1*eeVV* menor que a

estimativa de Choi *et al.* [39] com o funcional HSE). A aproximação LDA com *screened exchange*, em contrapartida, prevê um *gap* indireto cujo valor é muito próximo ao valor

obtido experimentalmente, 8.826 *eeVV*, com o máximo da banda de valência ao longo

da linha

$\Gamma - \text{F}$. A propósito, o *gap* $\Gamma - \Gamma$ é, apenas, 9 *cceeVV* maior.

O método Δ – ssssAA é uma generalização para o estado sólido da aproximação de campo autoconsistente Δ , usada em sistemas moleculares, sendo baseada na variação

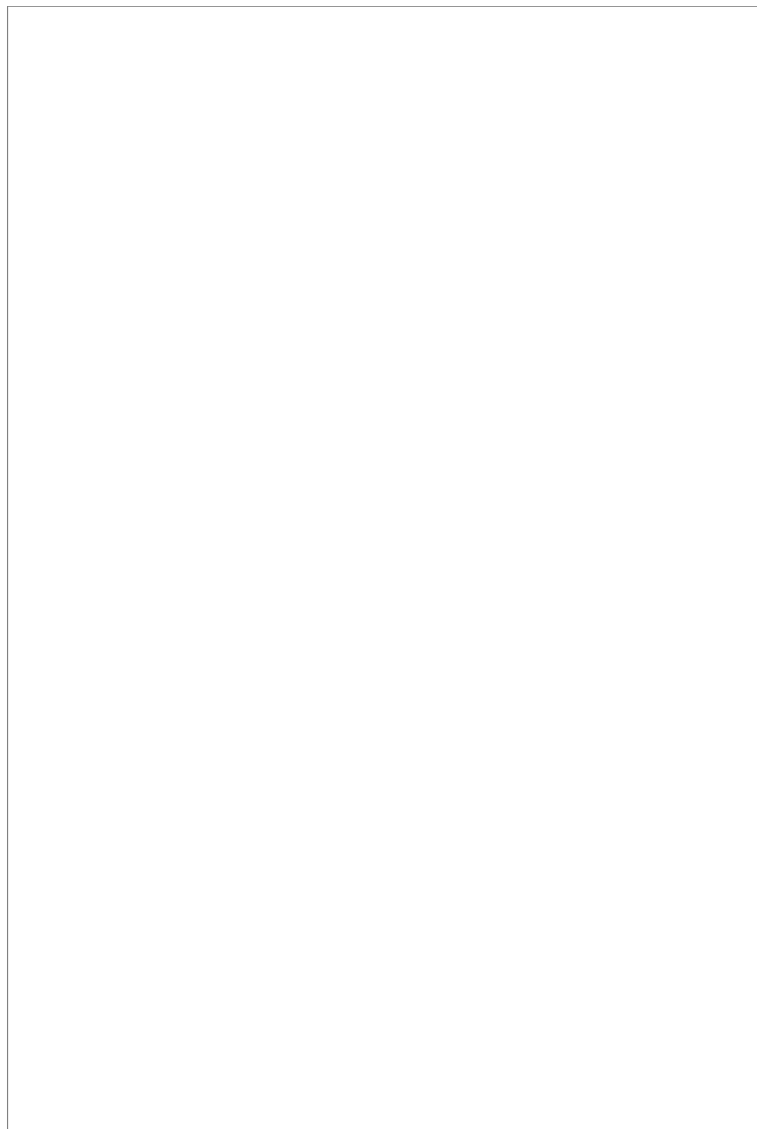


Figura 4.4. Energia total da célula unitária (acima) e band gap principal (abaixo) do α -Al₂O₃ em função da razão de parâmetros de rede $\eta = a/a_0 = c/c_0$. Quadrados e círculos pretos (vermelhos) indicam que o gap principal para o valor correspondente de η é direto (indireto).

das energias totais da célula unitária com a sua carga. [51]. Sua principal vantagem é o custo computacional muito menor em comparação com os cálculos funcionais híbridos e outras técnicas mais avançadas para correção do *band gap*. Os valores de *gaps*

corrigidos por $\Delta - ssssAA$, obtidos usando a família de funcionais de troca e

correlação PBE, em ordem crescente, são 7.703 *eeVV* (RPBE), 7.885 *eeVV* (PBE), e

8.065 *eeVV*

(PBESOL) (ver Tabela 4.1). O funcional LDA tem o *gap* melhorado para o valor de

8.530 *eeVV*, apenas cerca de 0.3 *eeVV* inferior em relação ao *gap* medido. A partir do

topo (parte inferior) da Figura 4.3, é possível realizar uma comparação entre as estruturas eletrônicas de bandas PBE e PBE0 (LDA e sX-LDA) na primeira zona de Brillouin para a célula unitária romboédrica da alumina. Para a banda de valência, pode-se ver que o funcional híbrido PBE0 desloca para baixo as curvas de das bandas de mais baixa energia, em comparação com os dados do PBE, enquanto as bandas de condução são energeticamente deslocadas para cima. No entanto, as formas dessas curvas não se alteram significativamente. O mesmo pode ser dito a respeito da comparação entre os resultados LDA e sX-LDA, com a diferença de que as curvas da banda de valência no caso sX-LDA tendem a ser deslocadas para valores mais elevados de energia em relação às bandas LDA correspondentes. Com o objetivo de investigar a dependência da natureza do *band gap* em relação aos parâmetros de rede celular da unidade, temos realizado uma série de cálculos que utilizam os funcionais LDA e GGA-PBE a partir das estruturas otimizadas. Começamos definindo uma relação entre parâmetros de rede da

célula unitária $\eta = \frac{aa}{\sqrt{aa^0}} = \frac{cc}{\sqrt{cc^0}}$, onde aa e cc são os valores otimizados. O

parâmetro η variou de 0.9 a 1.1 (encolhendo ou aumentando o tamanho da célula

unitária do cristal, com $\eta >$ ou < 1 , respectivamente) e as coordenadas atômicas internas

foram relaxadas para cada volume da célula unitária obtido. A energia total da célula unitária e o *band gap* principal de energia em função de η são mostrados, nesta ordem, nas partes superior e inferior da Figura 4.4. A partir dela, pode-se ver que a energia total obtida através do LDA, para um determinado η , é maior em relação ao GGA-PBE, com ambos exibindo uma forma quase parabólica. O *band gap* principal EE_{gg} , por outro lado, diminui quase linearmente com η à medida que aumenta de 0.9 para 1.1. Para a curva do *gap* LDA, EE_{gg} diminui de 10.435 *eeVV* ($\eta = 0.9$) para 3.285 *eeVV* ($\eta = 1.1$), com uma taxa média de redução de -3.575 *eeVV* por 0.1η , enquanto que para o caso GGA-PBE temos um *gap* máximo de 10.325 *eeVV* ($\eta = 0.9$) e um mínimo de 2.857 *eeVV* ($\eta = 1.1$), com uma taxa média de redução de -3.734 *eeVV* por 0.1η . Pode-se notar para a curva LDA de $EE_{gg}(\eta)$ que o primeiro ponto, correspondente a $\eta = 0.9$, tem um *gap* de energia um pouco menor do que o esperado a partir de extrapolação

linear. Esta diferença se dá, também, devido ao fato de que o seu *band gap* mínimo é indireto, com o máximo da banda de valência no ponto Γ e o mínimo da banda de condução no ponto MM . Na verdade, para ambas as curvas de *band gap*, LDA e GGA-PBE, pode-se ver que um aumento de apenas 2% nos parâmetros de rede é suficiente para transformar a alumina em um isolante de *gap* indireto (ver os círculos e quadrados vermelhos no lado direito de cada parcela da figura 4.4).

A figura 4.5 detalha a transição de *gap* direto-indireto da célula unitária otimizada empregando o funcional GGA-PBE. Para $\eta = 1.000$, pode-se observar o máximo da banda de valência no ponto Γ e um pequeno ressalto a, aproximadamente, um terço da linha $\Gamma - K$. Para $\eta = 1.010$ (um aumento de 1% nos parâmetros de rede), o ressalto se transforma em um máximo secundário apenas 1 *cceeVV* abaixo do máximo principal em Γ e para $\eta = 1.015$, o *gap* indireto é maior do que o valor direto em cerca de 6 *cceeVV*. Finalmente, para $\eta = 1.020$, o *gap* indireto é 12 *cceeVV* superior ao *gap*

direto no ponto Γ . As curvas da banda de valência, abaixo da banda de valência mais alta, estão energeticamente deslocadas para cima pelo aumento de η . Se considerarmos os

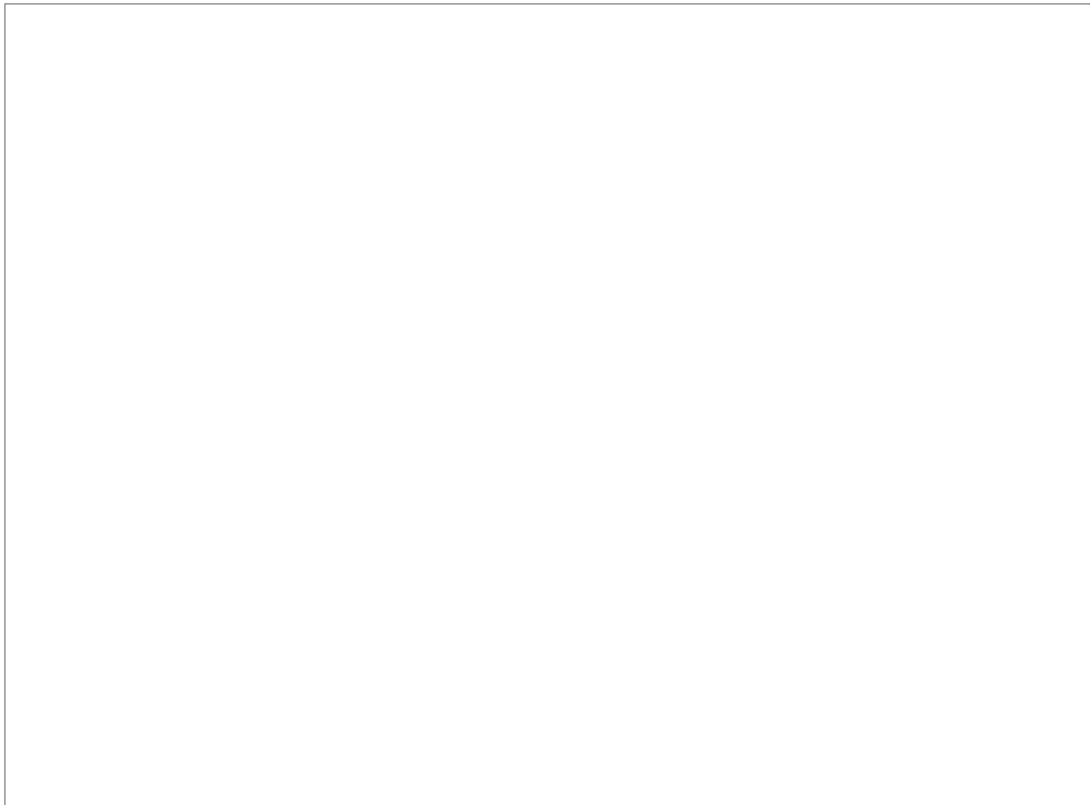


Figura 4.5. Topo da banda de valência GGA-PBE da alumina para diferentes valores da razão de parâmetros de rede $\eta = a/a_0 = c/c_0$. A transição de gap do tipo direto para indireto é evidente.

resultados das medições feitos por Lucht *et al.* [26] dos parâmetros de rede do $\alpha\alpha$ –

AAAA OO em função da temperatura, espera-se um aumento de mais de 1.5% de aa e

2 3

cc (utilizando os dados da referência em que $TT = 4.5KK$) quando a temperatura se

aproxima de 400K, então é possível prever uma transição de tipo direto-indireto do

band gap principal da alumina quando a temperatura aumenta aproximadamente para esse valor.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 Nanoflocos de Grafeno e Nitreto de Boro

A aplicação bem-sucedida e o desenvolvimento de nanodispositivos baseados em nanoflocos de grafeno não pode ser realizado sem esforços multidisciplinares em diversas áreas como matemática, física, química, biologia, ciência médica, engenharia de materiais, engenharia de telecomunicações etc. Esperamos que em um futuro breve hajam formas de síntese mais versáteis e funcionais para as nanoestruturas de grafeno [52].

O ajuste do nível de Fermi é um fator importante para fazer com que os nanoflocos se tornem um material único no desenvolvimento de dispositivos nanotecnológicos [53]. Métodos de deposição química têm sido concebidos para a síntese de nanocompósitos de grafeno. Devido aos efeitos resultantes da união entre grafeno e componentes inorgânicos, estes apresentam excelentes propriedades e funcionalidades melhoradas, para aplicações na área militar, em dispositivos inteligentes e de proteção ambiental [52]. Com o rápido desenvolvimento de nanocompósitos, estão surgindo inúmeras aplicações em vários campos [52]. Em particular, merecem destaque as potenciais aplicações de nanoflocos (nanodiscos) de grafeno no campo da plasmônica (ramo da nanofotônica que estuda a excitação, propagação e utilização de oscilações coletivas de portadores), que quando empacotados em alta densidade podem suportar plasmôns de grafeno controláveis, aumentando significativamente a absorção da luz em um certo comprimento de onda [54,55]. Isso pode ser bastante útil em aplicações tais como nanoantenas ópticas [56,57], sensores químicos e biológicos [58-60] e óptica em escala de sub-comprimento de onda [61,62]

As simulações computacionais para os nanoflocos de grafeno usando DFT mostram, como esperado, que o seu *gap* principal tende a zero conforme aumentamos o seu tamanho. Os resultados obtidos para o spin dos nanoflocos zigzague triangulares (seção 2.2.1), indicam potenciais aplicações em dispositivos spintrônicos [10]. Por outro lado, a forma do nanofloco, segundo os cálculos efetuados, não afeta significativamente o comportamento do *gap* entre os orbitais fronteira em função do parâmetro de tamanho N , já que as curvas dessa energia em função de N se aproximam rapidamente de zero para nanoflocos maiores, independentemente do seu formato. Isto sugere que eventuais propriedades de aglomerados compactos de nanoflocos em nanofotônica não deve ser sensível à forma dos nanoflocos, mas depender apenas do seu tamanho ou número de átomos.

Nanoflocos de nitreto de boro podem ser aplicados em nanomedicina, devido a sua biocompatibilidade, podem ser utilizados em microscopia de varredura por sonda como pontas rígidas ultrafinas. Há possibilidade de uma nova geração de materiais semicondutores com *band gap* ajustável através de dopagem em estrutura em nanoestruturas de BN [9].

De forma análoga aos de grafeno, investigamos também os nanoflocos de nitreto de boro, com o intuito de apresentar uma visão geral e algumas propriedades relevantes e que podem ser levadas em consideração em projetos que envolvam a sua utilização nos mais diversos dispositivos nanotecnológicos.

Apesar das propriedades interessantes e perspectivas promissoras que envolvem os nanoflocos de BN, o progresso das pesquisas teóricas e potenciais aplicações de nanoflocos de nitreto de boro em dispositivos, tem sido bastante limitado quando se compara com nanomateriais provenientes do grafeno [9]. Isto pode ser atribuído às dificuldades envolvidas na produção em larga escala de nanoflocos de BN com elevado grau de pureza e boa cristalinidade.

Os nanoflocos de nitreto de boro apresentaram, nas simulações realizadas, *band gaps* maiores que 4,0 eV, indicando um caráter isolante, enquanto o comportamento do *gap* HOMO-LUMO em função do tamanho indica uma sensibilidade mais perceptível ao tipo de geometria (triangular, paralelogramo ou hexagonal) em comparação com o grafeno. Como um possível desdobramento do presente estudo, seria interessante estudar o comportamento da estrutura eletrônica de nanoflocos híbridos de grafeno e nitreto de boro considerando diferentes geometrias do nanofloco e de sua borda, ainda mais tendo em vista a descoberta de que a integração vertical de nitreto de boro com grafeno pode permitir controlar a energia do plasmon no grafeno [63].

5.2 Nanofitas de Grafeno e Nitreto de Boro

Muitas tentativas foram realizadas, com o intuito de produzir nanofitas experimentalmente e manipular a geometria de suas bordas. Inúmeras pesquisas teóricas apontam este material como uma grande promessa para ser utilizado fortemente na nova era de dispositivos eletrônicos [1]. As nanofitas de grafeno semicondutoras apresentam características de semi-metal sob a influência de um campo elétrico externo. Assim sendo, as nanofitas têm proporcionado um novo modo para regular a corrente de spin polarizado em materiais de carbono [1].

Recentemente, houve muitas especulações e estudos no sentido de prever possíveis aplicações de nanofitas de grafeno na fabricação de transistores de efeito de campo. Observou-se que as nanofitas podem ser utilizadas como eficientes filtros e transistores de spin, com possibilidades de regulação das suas propriedades por dopagem [1]. Alguns estudos experimentais demonstram a fabricação bem-sucedida de dispositivos baseados em nanofitas de grafeno e nota-se que os resultados obtidos teoricamente através de simulações computacionais apresentam boa concordância com os valores de *gap* medidos experimentalmente [1]. Por outro lado, pesquisas recentes apontam também para a possibilidade da utilização de nanofitas de nitreto de boro no desenvolvimento de dispositivos spintrônicos, bem como, dispositivos optoeletrônicos para emissão de luz e aplicações em fotocatalise [13].

As simulações que realizamos no nível DFTB+ para nanofitas de grafeno construídas a partir de nanoflocos revelaram que o seu *gap* principal é sempre direto, mas oscila entre o ponto Γ e o ponto X à medida que o tamanho e o tipo do nanofloco utilizado mudam. As dispersões das bandas de valência e condução tentem a decrescer rapidamente com o tamanho dos nanoflocos e o *gap* tende a zero rapidamente, com densidade de estados elevada nas bandas que os definem. Estados eletrônicos com características moleculares persistem nos nanoflocos triangulares em que um vértice é conectado à base do nanofloco vizinho. Para nanoflocos hexagonais com esse mesmo tipo de característica, a diminuição do valor do *gap* principal com o tamanho é mais lenta do que para qualquer outro tipo de geometria e modo de aglutinar nanoflocos.

Já as nanofitas construídas a partir dos nanoflocos de nitreto de boro revelaram uma estrutura eletrônica particularmente sensível ao tipo de motivo BN na borda no caso da geometria triangular, com *gaps* oscilando em função do tamanho N , mas sempre maiores que os das outras geometrias (paralelogramo e hexagonal), exceto para $N = 2$. Os menores valores de *gap*, por outro lado, foram observados para as nanofitas construídas a partir de nanoflocos hexagonais conectados através de seus lados (e não para a combinação vértice-vértice de hexágonos). As bandas ficam rapidamente *flat* com o aumento do tamanho dos nanoflocos utilizados, sinalizando para um comportamento isolante dessas nanofitas já a partir de larguras bem pequenas.

Superfícies eletromagnéticas capazes de controlar dinamicamente o ângulo de reflexão de um feixe de luz incidente são alvo de interesse entre pesquisadores na área de micro-ondas, com aplicações em comunicações de satélites e links de rádio terrestres e com o espaço profundo. Superfícies refletivas não convencionais para frequências ópticas também estão sendo investigadas usando metais que, no entanto, possuem limitações quanto ao controle dos feixes refletidos. Um estudo recente, no entanto, reportou a possibilidade de utilização de um arranjo não periódico de nanofitas de grafeno capaz de controlar o ângulo de reflexão de um feixe de luz infravermelha incidente [64]. Um possível desdobramento da nossa pesquisa, portanto, seria a simulação das propriedades ópticas de nanoestruturas parecidas construídas a partir das nanofitas que investigamos.

5.3 Safira $\alpha\alpha$ – AAAA OO

Foram realizados vários cálculos DFT para estimar com maior precisão o *band gap* principal do Al_2O_3 e elucidar o seu tipo (direto ou indireto) em função do parâmetro de rede da célula unitária. Depois de um procedimento de otimização de geometria, o funcional de correlação de troca PBESOL previu os melhores parâmetros de rede para a alumina em comparação com os dados experimentais de difração de raios-X a $T = 4.5\text{ K}$. Acerca do *band gap*, os resultados mais precisos, em comparação com *gap* experimental $E_g = 8.8\text{ eV}$, foram obtidos usando a aproximação de troca e correlação LDA com *screening exchange*, que previu um *gap* indireto de 8.826 eV e um *gap* direto muito próximo de 8.835 eV , seguida pelo funcional híbrido B3LYP, com $E_g = 8.674\text{ eV}$ (direto). O *gap* obtido com o funcional híbrido PBE0 foi de 8.554 eV , enquanto o funcional HSE06 exibiu o pior resultado dentre os funcionais híbridos, 8.088 eV . *Gaps* corrigidos utilizando o esquema $\Delta - \text{ssssAA}$ também foram calculados. No caso do funcional $\text{LDA}-\Delta - \text{ssssAA}$, o *gap* calculado foi de 8.53 eV , tão bom quanto o valor obtido adotando o funcional PBE0, apesar do menor custo

computacional dessa abordagem. Transições de *gap* direto para indireto foram observadas para células unitárias otimizadas usando ambos os funcionais LDA e GGA-PBE quando os parâmetros de rede da célula unitária são aumentados, com uma transição direto-indireto sendo encontrada no caso GGA-PBE com um aumento de

apenas 1.5% nos parâmetros de rede (aa , cc). Isto sugere a possibilidade de uma sutil

transição no tipo de *gap* em função da temperatura para $TT \approx 400KK$, já que os

parâmetros de rede do cristal aumentam devido à expansão térmica.

Uma maneira de aprimorar esses resultados no futuro seria otimizar a geometria da célula unitária usando funcionais híbridos, o que só não foi feito no presente trabalho devido aos limites de tempo e ao elevado custo computacional.

ANEXO A: TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A.1 Introdução

A teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory* - DFT) é o método mais utilizado para o estudo da estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. A aplicação do método DFT permite o estudo de sistemas físicos de centenas de átomos com um custo computacional bem menor, quando comparamos com métodos tradicionais como a teoria da perturbação, por exemplo. A crescente utilização do método DFT pode ser explicada pelo avanço tecnológico e desenvolvimento de algoritmos de integração numérica cada vez mais eficientes.

A.2 Formalismo

Utilizando abordagens estatísticas, Thomas e Fermi aproximam a distribuição de um gás de elétrons e desenvolvem um funcional da energia do sistema utilizando a densidade eletrônica. O funcional foi, posteriormente, aprimorado por Dirac para incluir a energia de troca para um gás de elétrons. O funcional de Thomas-Fermi-Dirac da

energia (E) é dado pela seguinte equação:

$$E[\rho] = C \int_{\Omega} \rho^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint_{\Omega \times \Omega} \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (\text{A. 1})$$

$$\int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\
& + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\
& + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}
\end{aligned}$$

Onde:

$$CC_{TT} = 10^{-3} (3\pi\pi_2)_{23} e \quad CC_{xx} = 34 (\pi\pi_3)_{13}$$

Após a igualdade na equação A.1 temos, respectivamente, a energia cinética, o potencial externo, o potencial de Coulomb e a energia de troca. ρ é a densidade eletrônica e tt representa as coordenadas no espaço.

Em 1964, Hohenberg e Kohn [65] publicaram um artigo com os fundamentos da teoria do funcional da densidade (DFT), e consolidaram o uso da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ como variável básica. Kohn e Sham [66], em 1965, encontraram uma maneira para aproximar o funcional da energia eletrônica (método KS), o que possibilitou a implementação dos cálculos DFT.

A.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Um sistema eletrônico molecular com M núcleos e N elétrons de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, em unidades atômicas, é dado por (desprezamos os efeitos relativísticos):

$$\epsilon = \epsilon_{MM} \epsilon_{NN} - \left| \begin{matrix} RR & ZZ \\ AA & AA \end{matrix} - \begin{matrix} tt \\ ii \end{matrix} \right| = \epsilon_{NN} v v(tt)_{ii}$$

(A. 3)

 UU $AA \quad ii \quad ii$

A densidade eletrônica é dada por:

$$\rho\rho(tt) = \epsilon \dots \epsilon \Psi\Psi(tt_1, tt_2, \dots, tt_{NN}) \Psi\Psi(tt_1, tt_2, \dots, tt_{NN}) ddt t ddt t \dots$$

$$ddt t_{NN} \quad (A.4)$$

Onde $\Psi\Psi(tt_1, tt_2, \dots, tt_{NN})$ é o estado fundamental do sistema. É possível encontrar a

energia total do sistema através de:

$$EE = \epsilon \Psi\Psi(tt_1, tt_2, \dots, tt_{NN}) M M \epsilon \Psi\Psi(tt_1, tt_2, \dots, tt_{NN}) ddt t ddt t \dots$$

$$ddt t_{NN} \quad (A.5)$$

0

$$= \int \Psi^* \Psi \int \Psi^* \Psi \int \Psi^* \Psi \int \Psi^* \Psi$$

Podemos reescrever a equação da energia total do estado fundamental, se separarmos o potencial externo em um funcional trivial da densidade eletrônica:

$$E = \int \Psi^* \Psi \int \Psi^* \Psi + \int V \Psi^* \Psi + \int \rho \rho(t) v v(t) d t t \quad (\text{A.6})$$

Para um sistema de muitos elétrons, o hamiltoniano do sistema é definido pelo número de elétrons, N , e pelo seu potencial externo.

A.3.1 Primeiro teorema

De acordo com o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn (HK) o potencial externo é um funcional é um funcional único de $\rho \rho(t)$ a menos de uma constante aditiva. A consequência é que o hamiltoniano do sistema pode ser obtido quando a densidade eletrônica determina o potencial externo e o número de elétrons, N . A equação

de schrödinger, $\int \Psi^* \Psi = E \int \Psi^* \Psi$, determina a energia de um sistema de elétrons

que pode ser obtida pela densidade eletrônica $\rho \rho(t)$, ou seja:

$$E = E[\rho] \quad (A.7)$$

O índice v representa a dependência no potencial externo $v(t)$.

A.3.2 Segundo teorema

Se houver qualquer aproximação da densidade eletrônica $\rho(t)$ de modo que

$$\rho(t) \geq 0 \quad \int \rho(t) dt = N$$

energia total no estado fundamental será sempre

$$E[\rho] \geq E[\rho_0] = E_0$$

maior ou igual a energia do sistema, ou seja,

Desta forma, podemos definir um funcional universal:

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \int v(t) \rho(t) dt \quad (A.8)$$

pois T e V são comuns a todos os sistemas eletrônicos. Observe que $\rho \in L^2(\mathbb{R}^3)$ define

seu próprio $v \in L^2(\mathbb{R}^3)$, por conseguinte, o hamiltoniano M e $\Psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$

Ψ). Podemos usar a função $\Psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$ para fazer uma aproximação do

estado fundamental para o sistema submetido ao potencial externo $v(t)$. Obtemos, de

acordo com o princípio variacional:

$$E_0 = \inf_{\rho \in L^2(\mathbb{R}^3)} E[\rho] + \int_{\mathbb{R}^3} \rho(t) v(t) dt \leq E[\rho] = F[\rho] +$$

$$\int_{\mathbb{R}^3} \rho(t) v(t) dt \quad (\text{A.9})$$

A.4 A Representatividade da Densidade Eletrônica

Em vez de utilizarmos a função de onda, que é muito mais complexa, de acordo com os teoremas de HK, podemos achar o estado fundamental de um sistema eletrônico submetido a um potencial externo usando a densidade eletrônica tridimensional como variável básica.

Nem sempre o potencial externo pode ser determinado, nesse caso uma aproximação razoável deve ser proposta. Podemos atacar o problema usando o princípio

variacional. Como é possível assegurar que uma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$

representa o verdadeiro potencial externo? Uma questão semelhante surge para a sua N -representatividade. A densidade eletrônica é N -representável se ela pode ser obtida a

partir de uma função de onda anti-simétrica de muitos corpos $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$.

Uma densidade eletrônica deve satisfazer estas condições:

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad (\text{A.10})$$

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

$$\int |\nabla \rho(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} < \infty$$

1

$$\int |\nabla \rho(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} < \infty$$

Este problema pode ser resolvido por meio da busca restrita de Levy (*Levy Constrained Search*). De acordo com Parr e Yang [67],

$$FF[\rho\rho] = \int_0^{\infty} \Psi\Psi \int_0^{\infty} TT + \int_{ee}^{\infty} W \int_0^{\infty} \Psi\Psi = ccSSnn \int_0^{\infty} \Psi\Psi \int_0^{\infty} TT + \int_{ee}^{\infty} W \int_0^{\infty} \Psi\Psi \quad (A.11)$$

$$\psi\psi \rightarrow \rho\rho$$

A procura restrita consiste em testar todas as densidades tentativas e encontrar as funções de onda que minimizem $FF[\rho\rho]$ e que gerem aquela densidade eletrônica.

Substituindo a eq. A.11 na eq. A.9. Obtemos:

$$EE = ccSSnn \int_0^{\infty} ccSSnn \int_0^{\infty} \Psi\Psi \int_0^{\infty} TT + \int_{ee}^{\infty} W \int_0^{\infty} \Psi\Psi + \int_0^{\infty} \rho\rho(tt) \int_0^{\infty} \nu\nu(tt) ddt = ccSSnn \int_{\nu\nu}^{\infty} EE[\rho\rho] \quad (A.12)$$

$$\rho\rho \quad \psi\psi \rightarrow \rho\rho \quad \rho\rho$$

A.5 Equações de Kohn-Sham

O princípio variacional (eq. A.9) requer que a densidade eletrônica do estado fundamental satisfaça o princípio estacionário:

$$\delta \delta_{vv} E[\rho\rho] - \mu \int \rho\rho(tt) ddt - N \int \rho\rho(tt) ddt = 0 \quad (\text{A.13})$$

O potencial químico μ é o multiplicador de Lagrange.

A equação da energia total foi reescrita por Kohn e Sham para explicitar a função elétron-elétron e definir uma nova função universal $GG[\rho\rho]$:

$$E[\rho\rho] = GG[\rho\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho\rho(t_1) \rho\rho(t_2)}{|t_1 - t_2|} dtdt + \int \rho\rho(tt) v(t) ddt \quad (\text{A.14})$$

Em que:

$$GG[\rho\rho] = T[\rho\rho] + E_{xx}[\rho\rho] \quad (\text{A.15})$$

$T[\rho\rho]$ é o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons que na interação, mas que tem a mesma densidade eletrônica do sistema de elétrons

interagentes. $E_{xxxx}[\rho\rho]$ inclui não só o termo da interação não-clássica elétron-elétron

(troca e correlação) mas também a parte residual da energia cinética $T[\rho\rho] - T_{ss}[\rho\rho]$

em que $T[\rho\rho]$ é a energia exata para o sistema de elétrons que interagem.

O sistema de referência de elétrons não-interagentes possui, de acordo com Kohn e Sham, um hamiltoniano com potencial local efetivo $v_{eeff}(tt)$:

$$H_{KKKK} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eeff}(tt) \quad (A.16)$$

2

Devemos utilizar uma aproximação semelhante à do método Hartree-Fock para achar a função de onda Ψ_{KKKK} do estado fundamental do sistema de referência dos

elétrons não-interagentes, descrito pelo hamiltoniano acima. Dessa forma podemos escrever, de acordo com o determinante de Slater:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eeee}\psi_{iiKKKK} = \varepsilon_{ii}\psi_{iiKKKK} \quad (\text{A.18})$$

Se escolhermos o potencial efetivo, de forma que a densidade eletrônica resultante seja igual a densidade eletrônica do estado fundamental, podemos conectar esse sistema hipotético ao sistema real.

$$NN \quad (\text{A.19})$$

$$\rho_{ss}(tt) = \frac{1}{2} |\psi_{ii}^{KKKK}(tt)|^2 = \rho_0(tt)$$

ii

Através de um procedimento autoconsistente, calculamos a energia cinética:

$$T T_{ss}[\rho\rho]=\langle\psi\psi|_{ii}^{KKKK}\langle\psi\psi|_{ii}^{KKKK}-\frac{1}{2}\langle\psi\psi|_{ii}^{KKKK}\langle\psi\psi|_{ii}^{KKKK}\rangle\tag{A.20}$$

$$\nabla\nabla^{ii}$$

$$ii$$

Se restringirmos as funções de um elétron para que sejam ortonormais,

$$\langle\psi\psi|_{ii}^{KKKK}\langle\psi\psi|_{jj}^{KKKK}\rangle=\delta_{ij},\text{obtemos o potencial efetivo.}$$

$$\rho\rho(tt)_1$$

$$vv_{eff}(tt)=vv(tt)+\langle\psi\psi|_{xxxx}^{KKKK}|tt-tt|ddtt+vv_{xxxx}(tt)\tag{A.21}$$

em que:

$$\delta\delta E E_{xxxx}[\rho\rho]\tag{A.22}$$

$$v_{xxx} = \text{_____}$$

$$\delta\delta\rho(t)$$

Este é o potencial de troca e correlação. O esquema de Kohn-Sham autoconsistente

KSSCF, *Kohn-Sham Self Consistent Field*. Devido ao potencial efetivo $v_{eff}(t)$

depende da densidade eletrônica $\rho(t)$, um procedimento autoconsistente resolve as

equações de Kohn-Sham.

A.6 Funcionais de Troca e Correlação

Os elétrons em um sólido podem ser considerados como um gás aproximadamente homogêneo. No limite de um gás homogêneo os efeitos de troca e correlação são locais. A aproximação de densidade local (*Local Density Approximation* LDA) foi proposta por Kohn e Sham, tal que a forma da energia de troca e correlação em um sólido é obtida pela integração em todo o espaço da densidade de

energia de troca e correlação ϵ_{xxxx}^{hooo} de um gás de elétrons homogêneo usando-se o

valor da densidade local:

$$\epsilon\epsilon_{XXXX}^{LLTAA}[\rho\rho] = \epsilon\epsilon_{XXXX}^{hoooo} \left(\rho\rho(tt) \right) \quad (A.23)$$

O cálculo da densidade $\epsilon\epsilon_{XXXX}^{hoooo}$ pode ser realizado de forma exata para a parte de troca e numericamente para a parte de correlação. Nos códigos DFT é feita a incorporação de diversas parametrizações para a $\epsilon\epsilon_{XXXX}^{hoooo}$.

A aproximação de gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation-GGA*), inclui a variação da densidade eletrônica e melhora os resultados da LDA em muitos problemas com moléculas. As formas mais usadas para energia de troca em funcionais GGA são as de Becke (B88), Perdew e Wang (PW91) e Perdew-Burke-Enzerhof (PBE). Os funcionais híbridos são muito utilizados pelos químicos e são mais precisos para cálculos de gap de energia, estes combinam energias de Hartree-Fock explícitas com um funcional de troca e correlação DFT. Uma mistura da energia de troca de Hartree-Fock com energias de troca e correlação LDA e GGA, foi sugerida por Becke que apresentou posteriormente duas parametrizações: B3PW91 e B3LYP. Em um funcional híbrido B3C, a energia de troca e correlação assume a seguinte forma:

$$\epsilon\epsilon_{XXXX} = \epsilon\epsilon_{XXXX}^{LLTAA} + aa_0 \epsilon\epsilon_{XX}^{HHTT} - \frac{TTFFFFxxiiooFFFFFFLLTTAAooFFFFFFAA}{XX} \epsilon\epsilon_{XX} + aa_{XX} \epsilon\epsilon_{XX}^{BBexxBBee} + aa_{XX} \epsilon\epsilon_{XX} \quad (A.24)$$

A resolução numérica das equações de Kohn-Sham usa bases para representar os elétrons mais internos dos átomos, assim como nos métodos de Hartree e Hartree-Fock. Potenciais efetivos e pseudo-potenciais são comumente utilizados e permitem a reprodução das propriedades de espalhamento do caroço atômico o que leva a uma redução dos custos computacionais para os cálculos.

A.7 Método Tight Binding Baseado na Teoria do Funcional da Densidade

[DDDDDDDD⁺]

O código DFT+ implementa o método *Tight Binding* baseado na teoria DFT [68]. O código DTB+ é uma ferramenta potente para realizar simulações, podendo ser usada para o cálculo de estruturas de bandas e densidade de estados para sistemas periódicos.

Cada autofunção do elétron $\psi\psi(tt^{\rightarrow})$ é expressa por uma combinação linear de orbitais

atômicos $\phi\phi_{ii}(tt)$, no código DTB:

$\psi\psi(tt^{\rightarrow}) = \sum_{\mu} c_{\mu} \phi\phi_{\mu}(tt^{\rightarrow})$ (A.25)

μ

A principal tarefa é resolver os autovalores em:

$\sum_{\mu} M_{\sigma\sigma}^{\mu} C_{\sigma\sigma} = \epsilon_{\sigma\sigma} \sum_{\mu} S_{\sigma\sigma}^{\mu} C_{\sigma\sigma}$ (A.26)

$\nu\nu\nu\nu$

Onde $MM_{\mu\nu}^{\sigma\sigma} = \langle \phi_\mu | M | \phi_\nu \rangle$ e $SS_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | S | \phi_\nu \rangle$ são o hamiltoniano e as

matrizes de superposição (*overlap*), respectivamente. $\sigma\sigma$ indica o estado do *spin* ($\uparrow$ ou $\downarrow$).

Se os orbitais ϕ_μ e ϕ_ν estão localizados nos átomos A e B, respectivamente, então o

elemento de matriz do Hamiltoniano $MM_{\mu\nu}^{\sigma\sigma}$ para o caso auto consistente de carga com

spin polarizado (scc) pode ser escrito como:

$$MM_{\mu\nu}^{\sigma\sigma} = \langle \phi_\mu | M | \phi_\nu \rangle_{\sigma\sigma} = \langle \phi_\mu | H | \phi_\nu \rangle_{\sigma\sigma} + 12 \langle \phi_\mu | S | \phi_\nu \rangle_{\sigma\sigma} (\langle \phi_\mu | A | \phi_\nu \rangle_{\sigma\sigma} + \langle \phi_\mu | B | \phi_\nu \rangle_{\sigma\sigma})$$

$$MM_{\mu\nu}$$

$$\langle \phi_\mu | H | \phi_\nu \rangle_{\sigma\sigma} = \langle \phi_\mu | H | \phi_\nu \rangle_{\sigma\sigma} \quad (A.27)$$

$$\pm \frac{1}{2} S_{\mu\nu\nu} \left(\frac{1}{2} \frac{W_{AAFFCCAAFF}}{W_{BBFFCCBBFF}} + \frac{1}{2} \right)$$

2

$$FF'' \in AA \quad FF'' \in BB$$

O primeiro termo do segundo membro é o elemento da matriz do hamiltoniano DFTB não-scc. O segundo termo é a contribuição scc, onde a soma cobre todas as células (AA'') de todos os átomos (C) no sistema. Um “vetor deslocamento”,

$$\gamma_{AAFF,XXFF''} = \frac{\Delta_{AAFF,XXFF''}}{\Delta_{XXFF''}}, \text{ contendo o potencial scc no local } AAAA \text{ pode ser construído. O}$$

sinal de $\pm$ corresponde aos elétrons do Hamiltoniano de *spin up* e *spin down*, respectivamente. O $\gamma\gamma$ consiste de um termo Coulombiano puro de longo alcance e o termo S de curto alcance.

$$\gamma_{AAFF,XXFF''} = \frac{1}{2} [1 - S(U_{AA,FF}, U_{XX,FF}, R_{AAXX})] \quad (\text{A.28})$$

$$R_{AAXX}$$

Onde $RR_{AA,XX}$ é a distância entre os átomos A e C; $UU_{AA,FF}$ e $UU_{XX,FF''}$ são

parâmetros dos átomos apropriados. A diferença de carga $\Delta\Delta\Delta\Delta_{XXFF''}$ é a diferente entre a

soma das cargas de Mulliken nas células AA do átomo C e a carga total naquela célula no

átomo isolado. O termo seguinte na equação contém a contribuição de *spin*. A interação

entre os *spins* é determinada pelas constantes de acoplamento de *spin* $WW_{AAFFFF'}$, onde

AA e AA' são células distintas. A polarização de *spin* cc_{AAFF} da célula AA do átomo A é a

diferença entre a soma das cargas de Mulliken nos orbitais de *spin up* e *spin down* na célula.

$$CC_{AAFF} = \Delta\Delta_{AAFF\uparrow} - \Delta\Delta_{AAFF\downarrow} \quad (A.29)$$

Os elementos da matriz do Hamiltoniano não-scc e as matrizes de sobreposição desaparecem com uma distância crescente entre os átomos de modo que em grandes sistemas, ambas as matrizes sejam compostas na maior parte por zeros.

O método *Tight Binding*, dentro do formalismo DFT, apresenta bons resultados em cálculos de estruturas de bandas [69,70], simulações de propriedades ópticas [60], simulações de sólidos amorfos [71], etc. O método empírico *Tight Binding* fornece descrições úteis das bandas eletrônicas e da energia total e é usado como um método rápido de avaliar a estrutura eletrônica. Entre todos os métodos, o *Tight Binding* fornece uma compreensão simples das características fundamentais das bandas eletrônicas. Ele se baseia no teorema de Bloch [72,73], em que a função de onda num cristal perfeito é um autoestado do “momentum do cristal”. Entretanto a aproximação TB é uma aproximação com base no formalismo da teoria do funcional da densidade-DFT [74-78].

**ANEXO B: PROPRIEDADES ELETRÔNICAS
DE NANOFLOCOS DE GRAFENO E NITRETO DE
BORO NA APROXIMAÇÃO DE DENSIDADE
LOCAL**



Figura B.1. Gráfico da densidade de estados eletrônicos em função da energia para o nanofloco de grafeno TZ1. O gráfico inclui as contribuições por tipo de orbital (s,p,d), bem como, as contribuições individuais dos átomos de carbono e hidrogênio para a densidade de estados total.



Figura B.2. Gráfico da densidade de estados eletrônicos em função da energia para nanoflocos de grafeno TZ2 e TZ3. O gráfico inclui as contribuições por tipo de orbital (s,p,d), bem como, as contribuições individuais dos átomos de carbono e hidrogênio para a densidade de estados total.

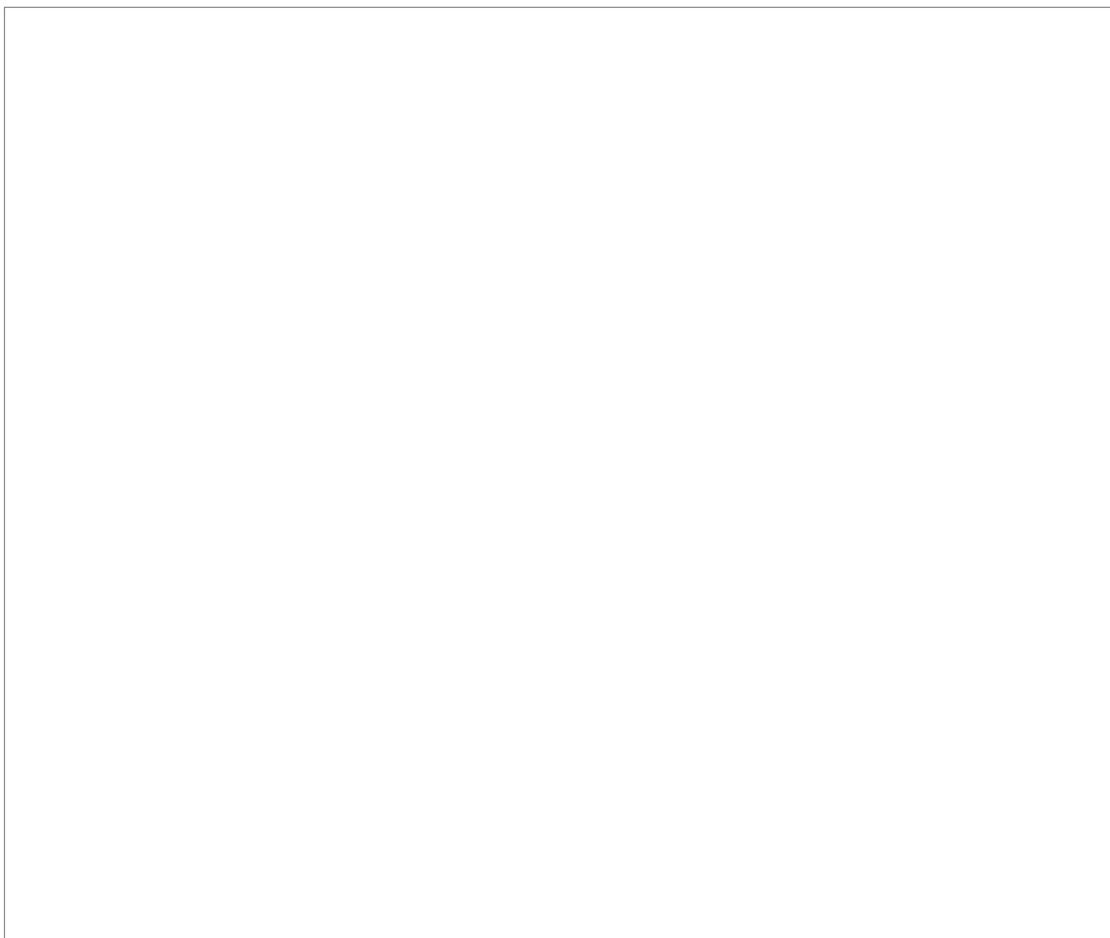


Figura B.3. Gráfico da densidade de estados eletrônicos em função da energia para nanoflocos de grafeno TZ4 e TZ5. O gráfico inclui as contribuições por tipo de orbital (s,p,d), bem como, as contribuições individuais dos átomos de carbono e hidrogênio para a densidade de estados total.



Figura B.4. Gráfico da densidade de estados eletrônicos em função da energia para nanoflocos de grafeno TZ6 e TZ7. O gráfico inclui as contribuições por tipo de orbital (s,p,d), bem como, as contribuições individuais dos átomos de carbono e hidrogênio para a densidade de estados total.

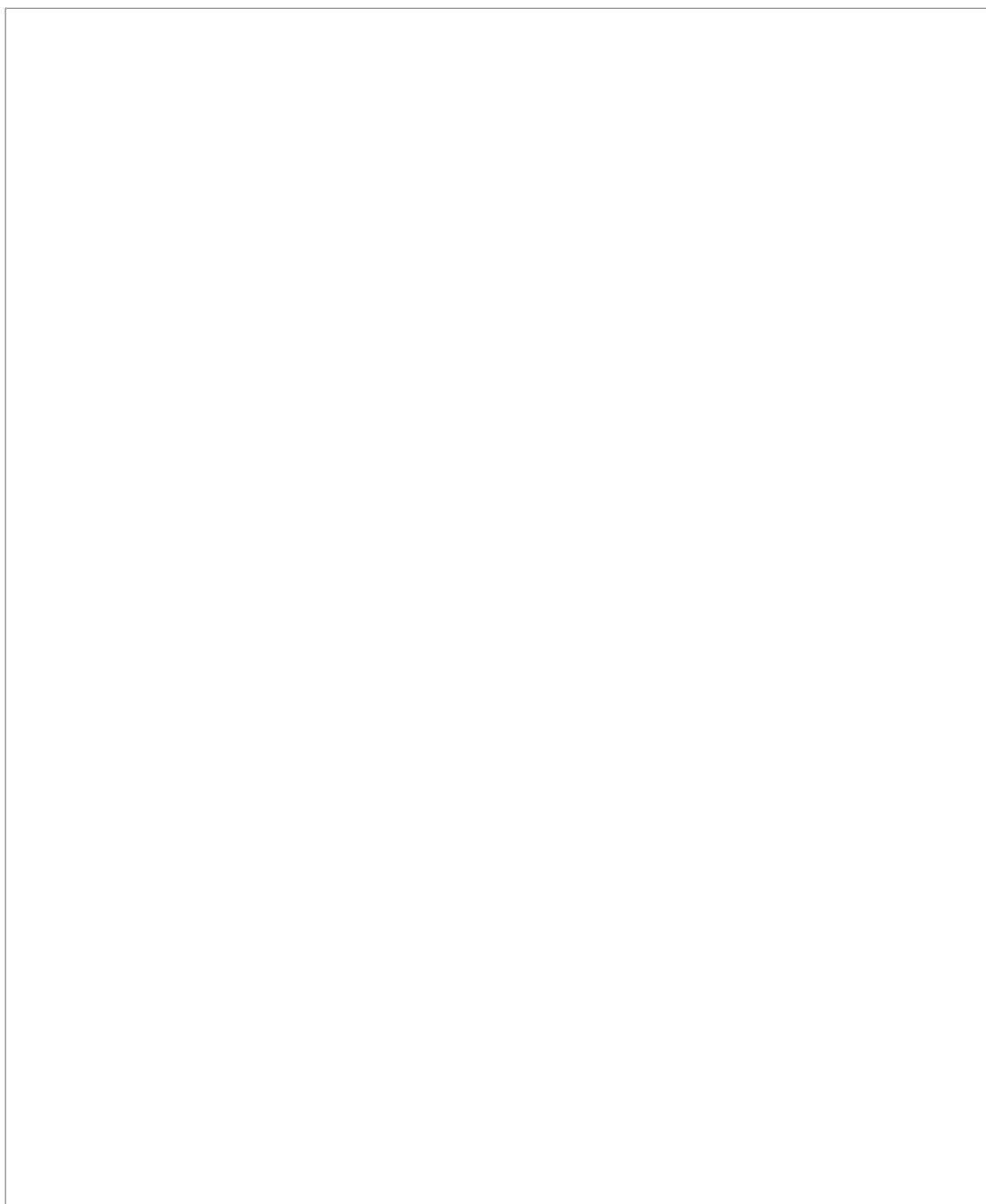


Figura B.5. Gráfico da densidade de estados eletrônicos em função da energia para nanoflocos de grafeno PZ2, PZ3, PZ4, PZ5 e PZ6. O gráfico inclui as contribuições por tipo de orbital (s,p,d), bem como, as contribuições individuais dos átomos de carbono e hidrogênio para a densidade de estados total.

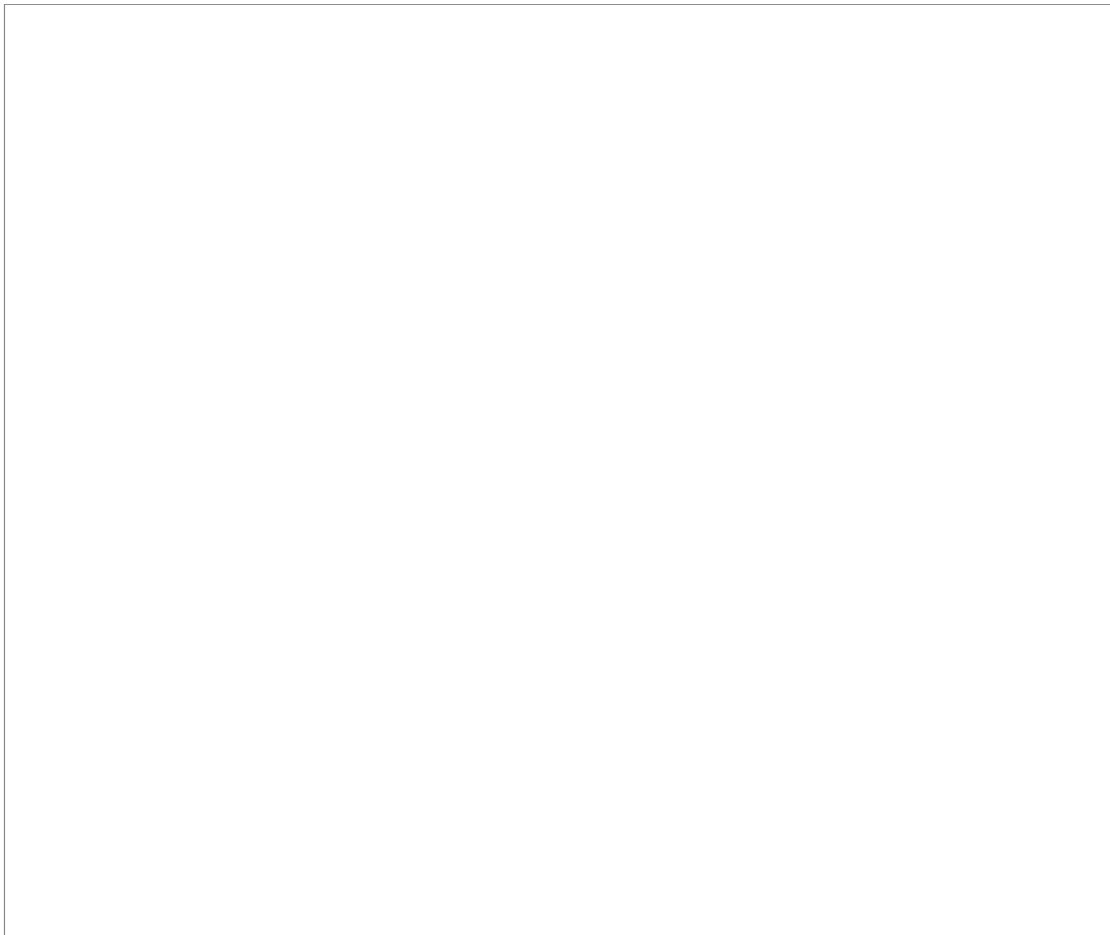


Figura B.6. Gráfico da densidade de estados eletrônicos em função da energia para nanoflocos de grafeno HZ2, HZ3, HZ4 e HZ5. O gráfico inclui as contribuições por tipo de orbital (s,p,d), bem como, as contribuições individuais dos átomos de carbono e hidrogênio para a densidade de estados total.



Figura B.7. Gráfico da densidade de estados eletrônicos em função da energia para o nanofloco de nitreto de boro com bordas ziguezague TBN1. O gráfico inclui as contribuições por tipo de orbital (s,p,d), bem como, as contribuições individuais dos átomos de boro, nitrogênio e hidrogênio para a densidade de estados total.



Figura B.8. Gráfico da densidade de estados eletrônicos em função da energia para nanoflocos de nitreto de boro com bordas zigzag TBN2, TBN3 e TBN4. O gráfico inclui as contribuições por tipo de orbital (s,p,d), por tipo de simetria de borda, bem como, as contribuições individuais dos átomos de boro, nitrogênio e hidrogênio para a densidade de estados total.

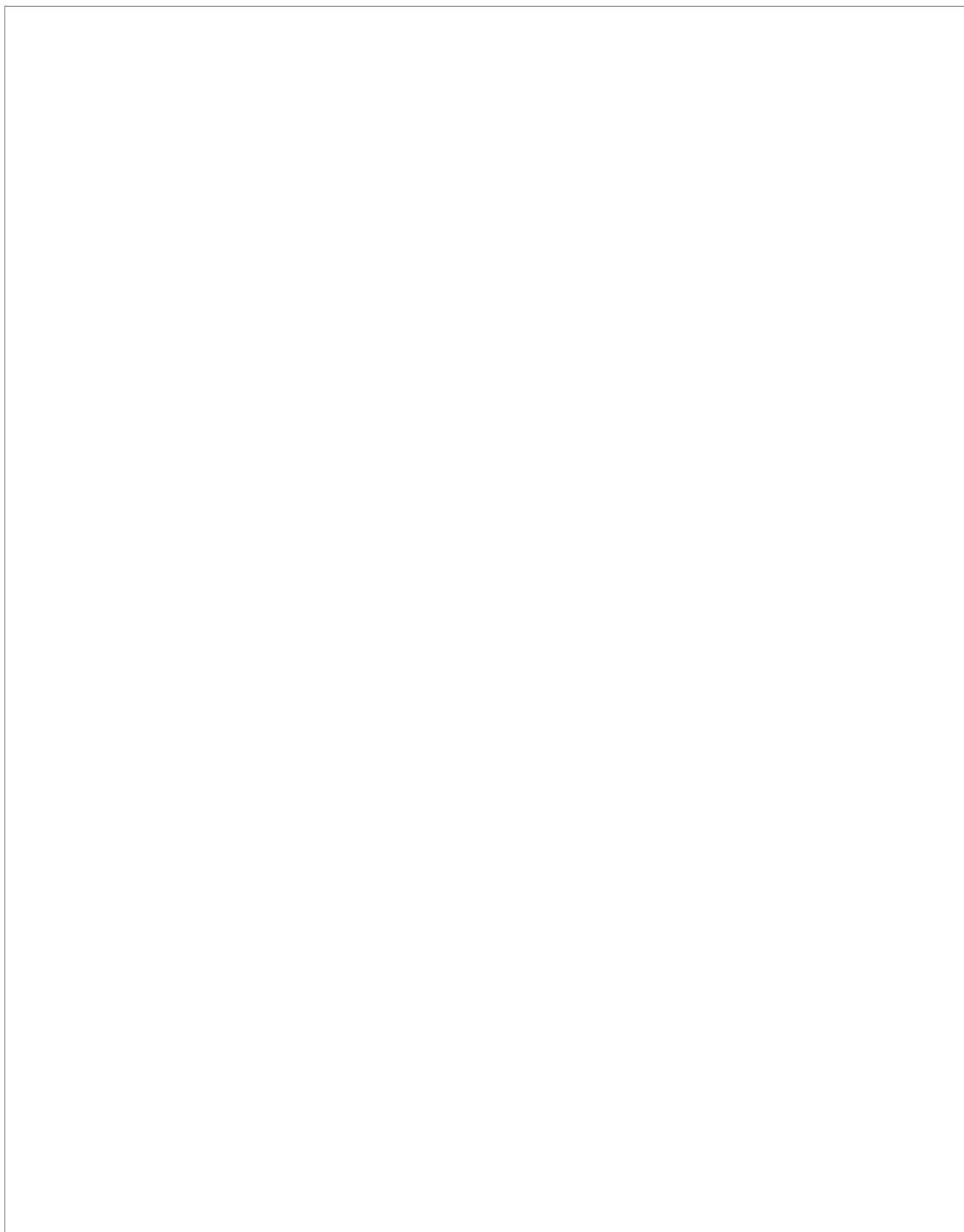


Figura B.9. Gráfico da densidade de estados eletrônicos em função da energia para nanoflocos de nitreto de boro com bordas zigzag TBN5, TBN6 e TBN7. O gráfico inclui as contribuições por tipo de orbital (s,p,d), por tipo de simetria de borda, bem como, as contribuições individuais dos átomos de boro, nitrogênio e hidrogênio para a densidade de estados total.

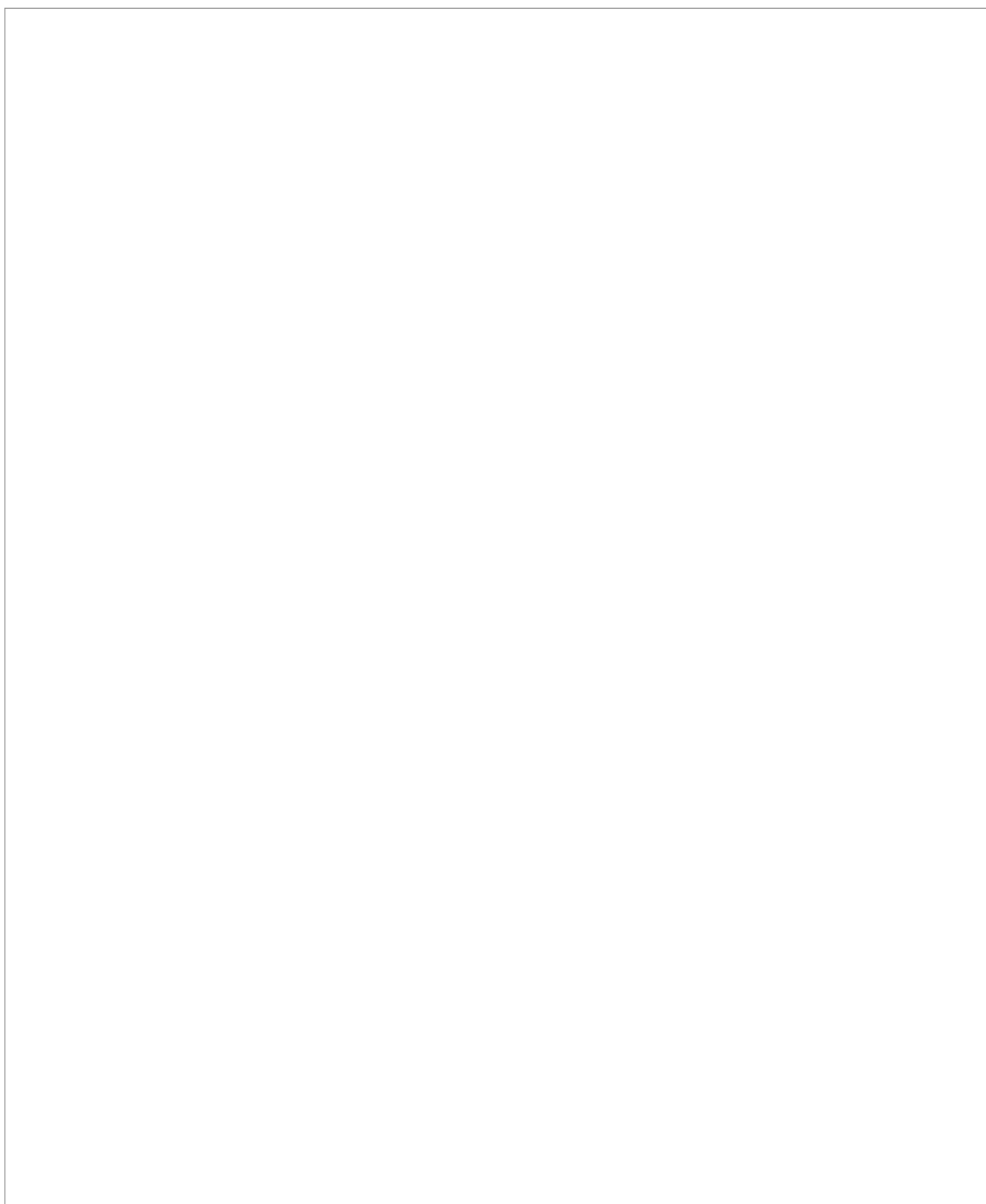


Figura B.10. Gráfico da densidade de estados eletrônicos em função da energia para nanoflocos de nitreto de boro com bordas zigzag PBN2, PBN3, PBN4 e PBN5. O gráfico inclui as contribuições por tipo de orbital (s, p, d), bem como, as contribuições individuais dos átomos de boro, nitrogênio e hidrogênio para a densidade de estados total.



Figura B.11. Gráficos das densidades de estados eletrônicos em função da energia para nanoflocos de nitreto de boro com bordas ziguezague HBN2, HBN3, HBN4 e HBN5. O gráfico inclui as contribuições por tipo de orbital (s,p,d), bem como, as contribuições individuais dos átomos de boro, nitrogênio e hidrogênio para a densidade de estados total.

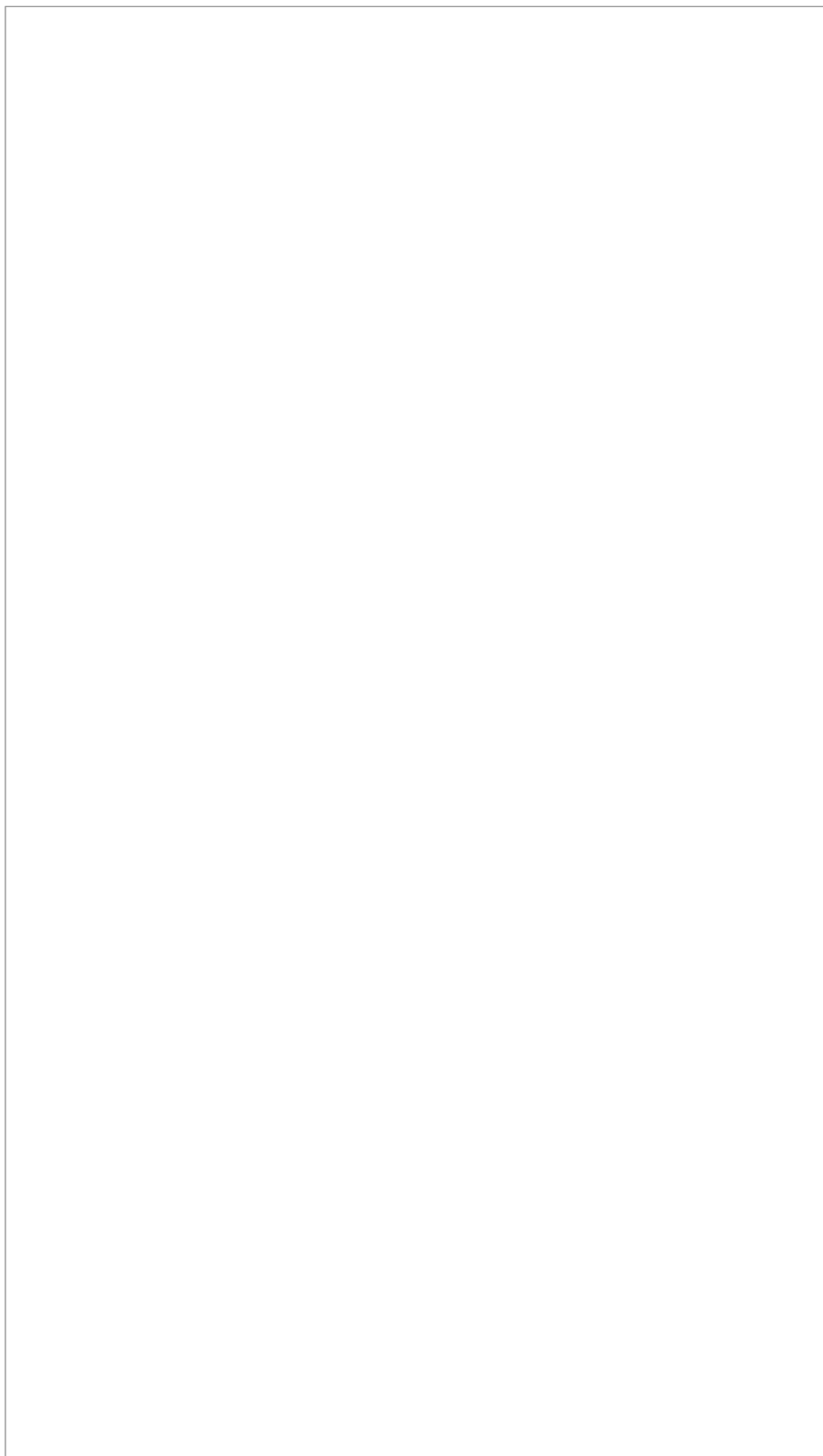


Figura B.12. Ilustração dos nanoflocos triangulares de grafeno com bordas zigzag, mostrando a forma e a localização espacial dos orbitais HOMO/LUMO (As cores azul e amarelo representam as diferentes fases da função de onda). Do lado direito, o gráfico mostra a variação de intensidade da densidade eletrônica. As regiões com maior densidade eletrônica são representadas pelas cores de maior frequência no espectro visível (cores avermelhadas).

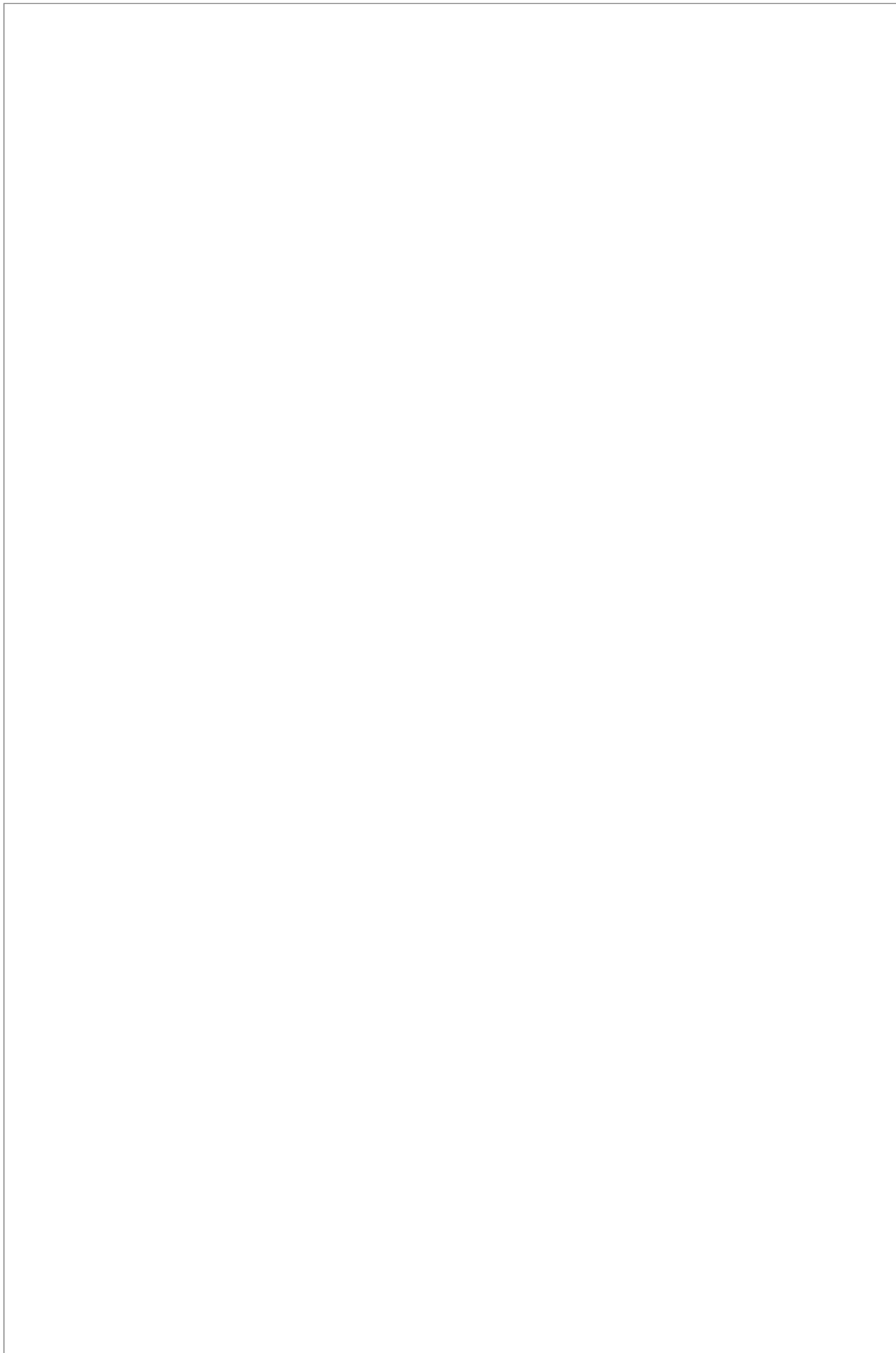


Figura B.13. Ilustração dos nanoflocos de grafeno em forma de paralelogramo com bordas ziguezague, mostrando a forma e a localização espacial dos orbitais HOMO/LUMO (As cores azul e amarelo representam as diferentes fases da função de onda). Do lado direito, o gráfico mostra a variação de intensidade da densidade eletrônica. As regiões com maior densidade eletrônica são representadas pelas cores de maior frequência no espectro visível (cores avermelhadas).



Figura B.14. Ilustração dos nanoflocos hexagonais de grafeno com bordas ziguezague mostrando a forma e a localização espacial dos orbitais HOMO/LUMO (As cores azul e amarelo representam as diferentes fases da função de onda). Do lado direito, o gráfico mostra a variação de intensidade da densidade eletrônica. As regiões com maior densidade eletrônica são representadas pelas cores de maior frequência no espectro visível (cores avermelhadas).

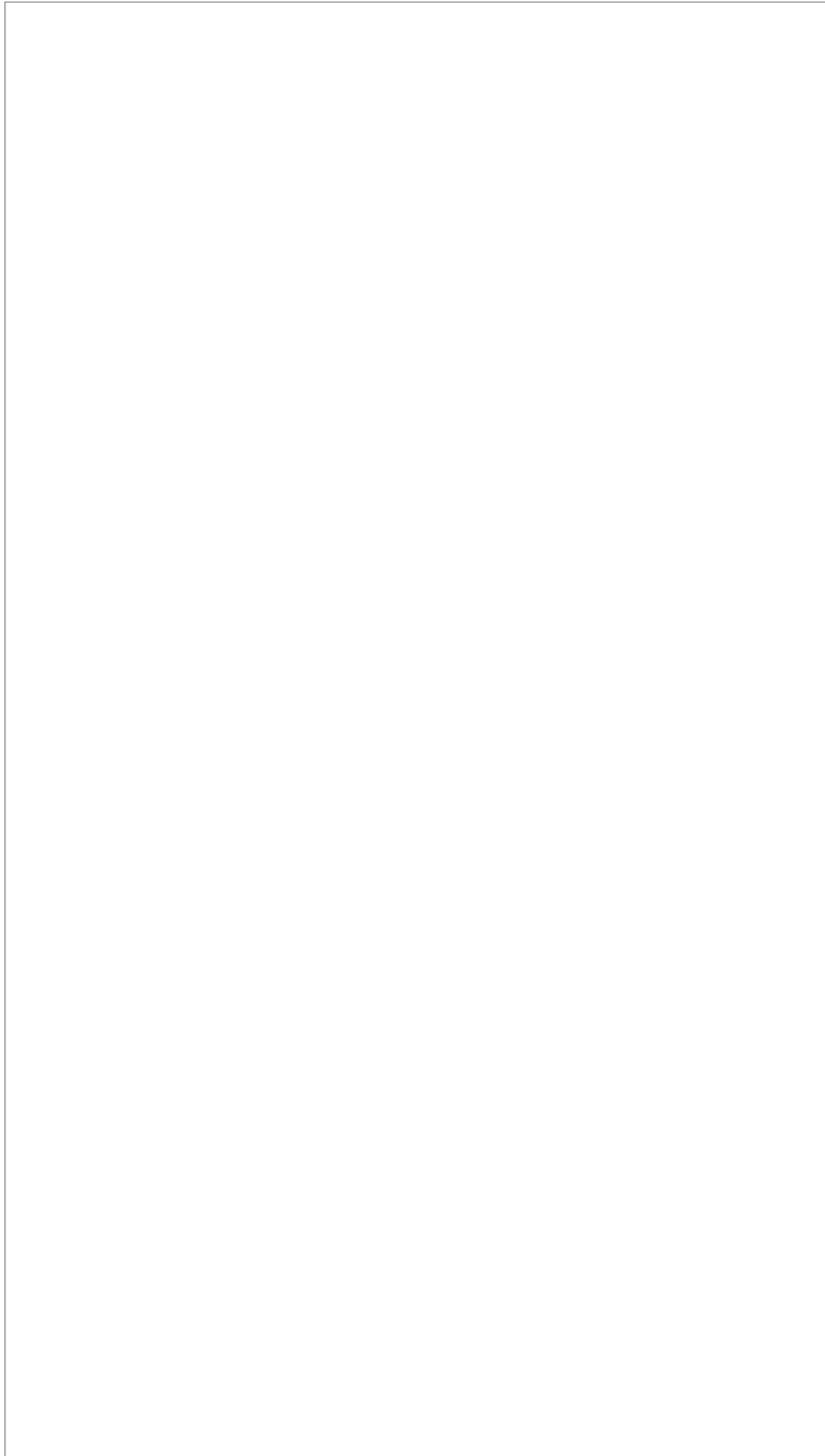


Figura B.15. Ilustração dos nanoflocos triangulares de nitreto de boro com bordas B, ziguezague, mostrando a forma e a localização espacial dos orbitais HOMO/LUMO (As cores azul e amarelo representam as diferentes fases da função de onda). Do lado direito, o gráfico mostra a variação de intensidade da densidade eletrônica. As regiões com maior densidade eletrônica são representadas pelas cores de maior frequência no espectro visível (cores avermelhadas).

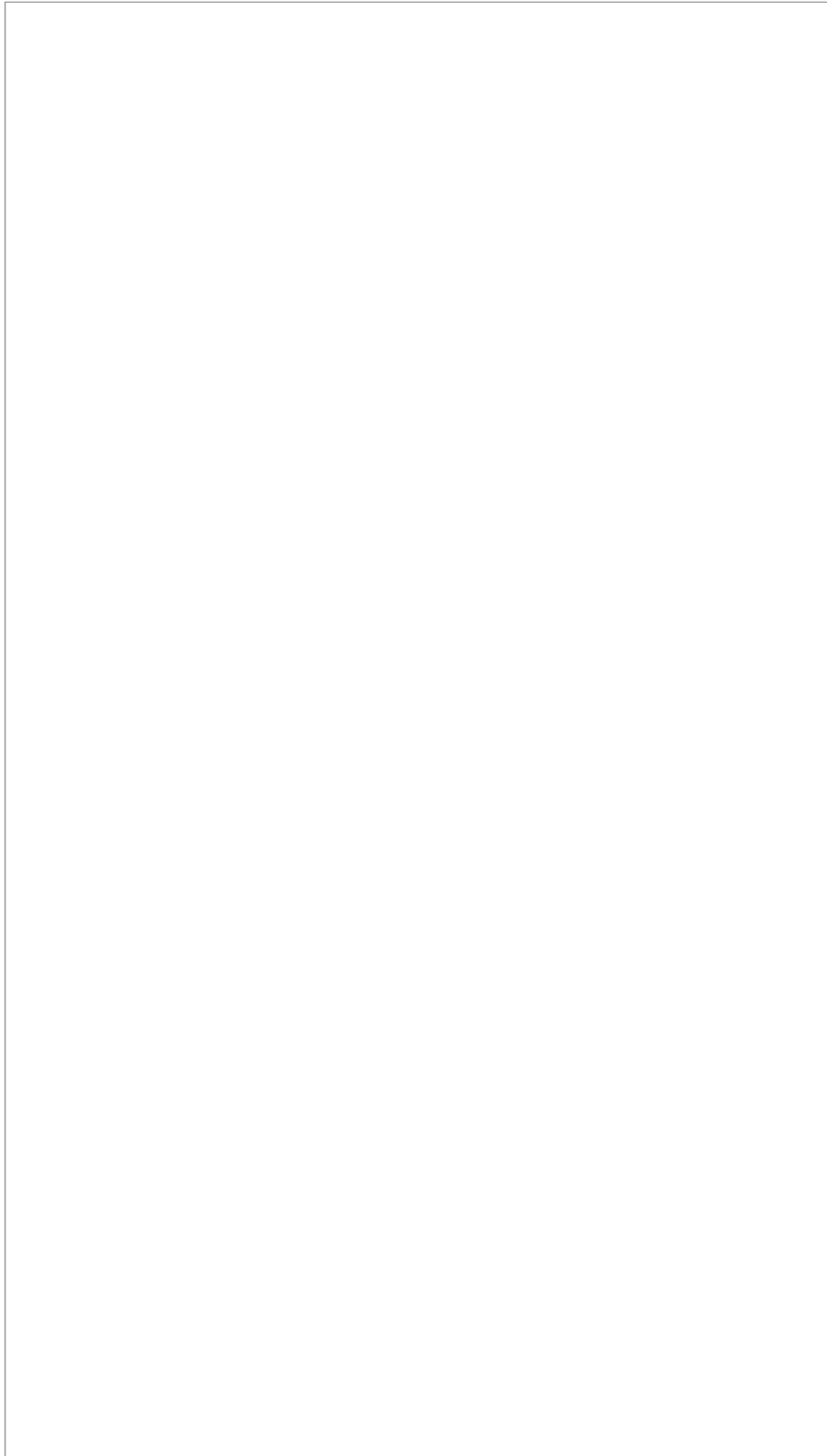


Figura B.16. Ilustração dos nanoflocos triangulares de nitreto de boro com bordas N, ziguezague, mostrando a forma e a localização espacial dos orbitais HOMO/LUMO (As cores azul e amarelo representam as diferentes fases da função de onda). Do lado direito, o gráfico mostra a variação de intensidade da densidade eletrônica. As regiões com maior densidade eletrônica são representadas pelas cores de maior frequência no espectro visível (cores avermelhadas).

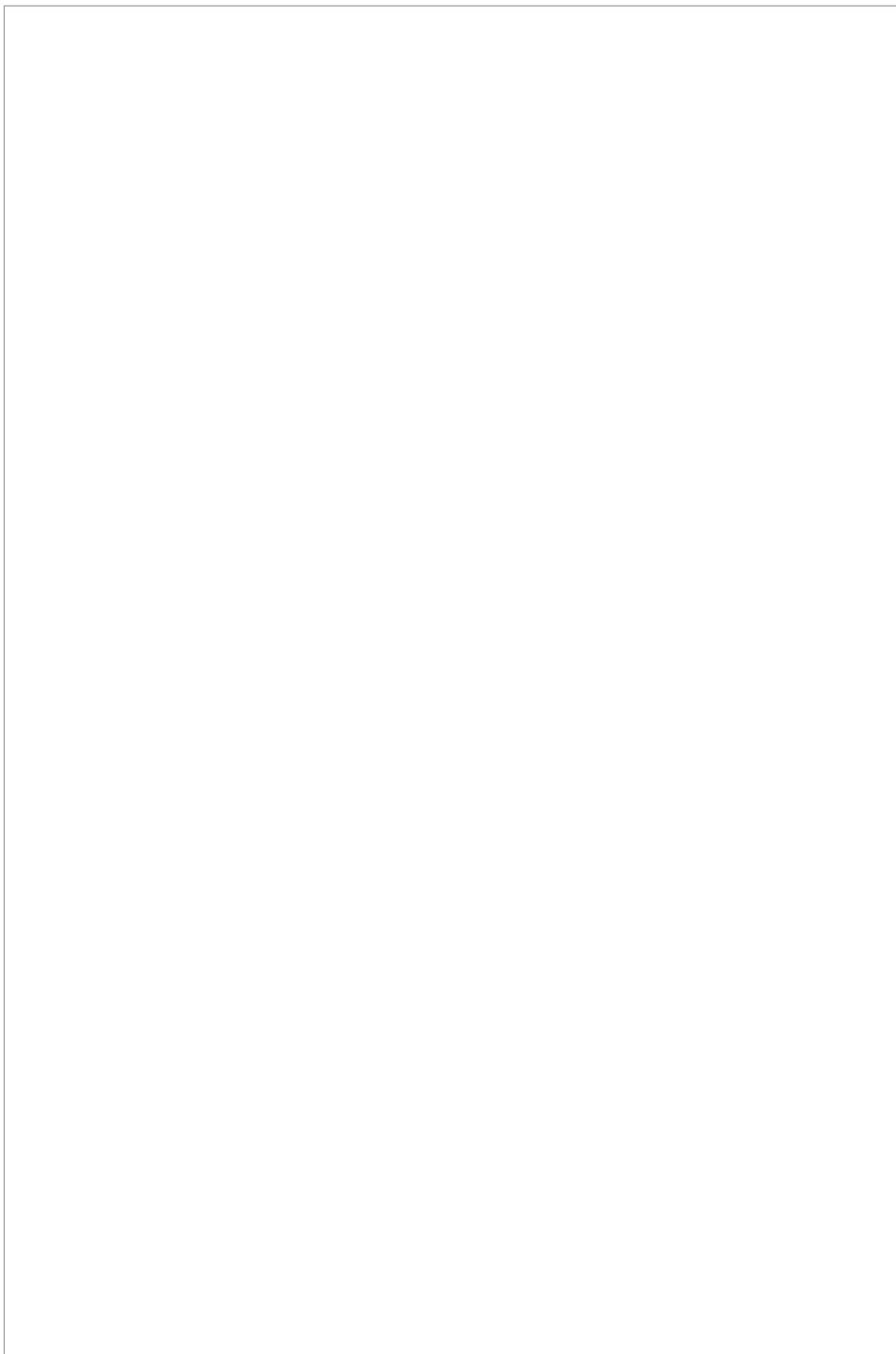


Figura B.17. Ilustração dos nanoflocos de grafeno em forma de paralelogramo com bordas ziguezague, mostrando a forma e a localização espacial dos orbitais HOMO/LUMO (As cores azul e amarelo representam as diferentes fases da função de onda). Do lado direito, o gráfico mostra a variação de intensidade da densidade eletrônica. As regiões com maior densidade eletrônica são representadas pelas cores de maior frequência no espectro visível (cores avermelhadas).

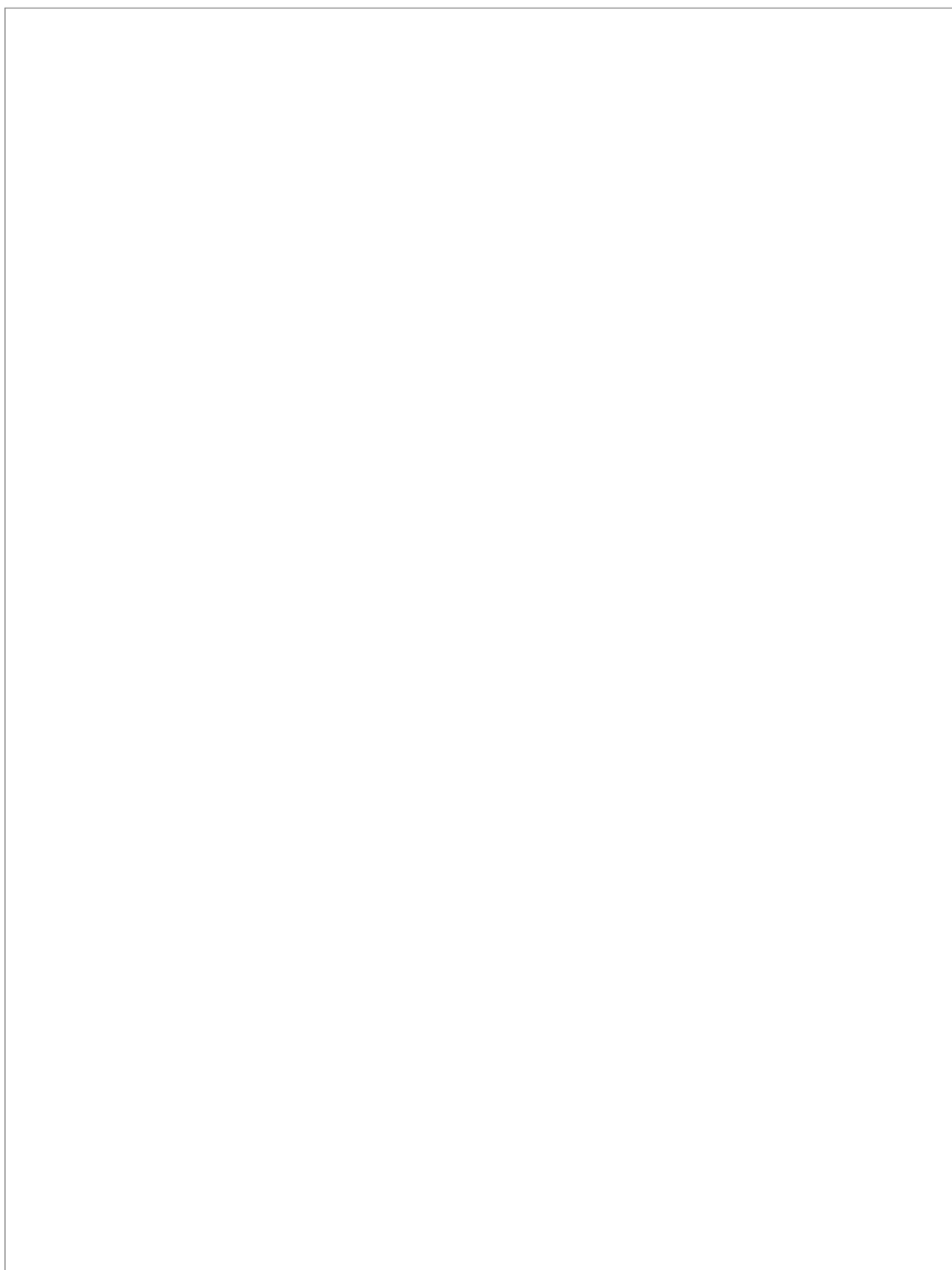


Figura B.18. Ilustração dos nanoflocos hexagonais de nitreto de boro com bordas ziguezague, mostrando a forma e a localização espacial dos orbitais HOMO/LUMO (As cores azul e amarelo representam as diferentes fases da função de onda). Do lado direito, o gráfico mostra a variação de intensidade da densidade eletrônica. As regiões com maior densidade eletrônica são representadas pelas cores de maior frequência no espectro visível (cores avermelhadas).

ANEXO C: ARTIGO PUBLICADO



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Dutta, S. K. Pati, "Novel properties of graphene nanoribbons: a review", *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp 8207–8223, 2010.
- [2] A. K. Geim, K. S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nature*, vol. 6, pp 183-191, 2007.
- [3] M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, "Honeycomb Carbon: A Review of Graphene", *Chem. Rev.*, vol. 110, pp 132–145, 2010.
- [4] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, "The electronic properties of graphene", *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, pp 109, 2009. [5] A. K. Geim, "Graphene: Status and Prospects", *Science*, vol. 324, pp 1530, 2009.
- [6] A. Kuc, T. Heine, G. Seifert, "Structural and electronic properties of graphene nanoflakes", *Physical Review B*, vol. 81, pp 085430, 2010.
- [7] A. Pakdel, Y. Bando, D. Golberg, "Nano boron nitride flatland", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp 934, 2014.
- [8] G. Gao, W. Gao, E. Cannuccia, J. Taha-Tijerina, L. Balicas, A. Mathkar, T. N. Narayanan, Z. Liu, B. K. Gupta, J. Peng, Y. Yin, A. Rubio, P. M. Ajayan, "Artificially Stacked Atomic Layers: Toward New van der Waals Solids", *Nano Lett.*, vol. 12, pp 3518-3525, 2012.
- [9] A. Pakdela, C. Zhia, Y. Bandoa, D. Golberga, "Low-dimensional boron nitride nanomaterials", *Materials Today*, vol. 15, pp 6, 2012.
- [10] A. M. Silva, M. S. Pires, V. N. Freire, E. L. Albuquerque, D. L. Azevedo, E. W. S. Caetano, "Graphene Nanoflakes: Thermal Stability, Infrared Signatures, and Potential Applications in the Field of Spintronics and Optical Nanodevices", *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp 17472–17485, 2010.
- [11] G. Lian, X. Zhang, M. Tan, S. Zhang, D. Cui, Q. Wang, "Facile synthesis of 3D boron nitride nanoflowers composed of vertically aligned nanoflakes and fabrication of graphene-like BN by exfoliation", *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp 9201, 2011.
- [12] S. S. Yamijala, A. Bandyopadhyay, S. K. Pati, "Structural Stability, Magnetic, and Optical Properties of Rectangular Graphene and Boron Nitride Quantum Dots: Effects of Size, Substitution, and Electric Field", *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp 23295-23304.
- [13] A. Du, Y. Chen, Z. Zhu, R. Amal, G. Q. (Max) Lu, S. C. Smith, "Dots versus Antidots: Computational Exploration of Structure, Magnetism, and Half-Metallicity in Boron-Nitride Nanostructures", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp 17354–17359, 2009.
- [14] *International Technology Roadmap for Semiconductors: 2012 update review* (Semiconductor Industry Association, San Jose, CA). See <http://public.itrs.net/>.
- [15] M. L. Bortz, R. H. French, "Optical reflectivity measurements using a laser plasma light source", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, pp 1955, 1989.
- [16] M. E. Innocenzi, R. T. Swimm, M. Bass, R. H. French, A. B. Villaverde, M. R. Kokta, "Room-temperature optical absorption in undoped α -Al₂O₃", *J. Appl. Phys.*, vol. 67, pp 7542, 1990.

- [17] C. B. Samantaray, H. Sim, H. Hwang, "First-principles study of electronic structure and electron energy-loss-spectroscopy (EELS) of transition-metal aluminates as high-k gate dielectrics", *App. Surf. Sci.*, vol. 242, pp 121, 2005.
- [18] S. M. Hosseini, H. A. R. Aliabad, A. Kompany, "First-principles study of the optical properties of pure α -Al₂O₃ and La aluminates", *Eur. Phys. J. B*, vol 43, pp 439, 2005.
- [19] T. V. Perevalov, A. V. Shaposhnikov, V. A. Gritsenko, H. Wong, J. H. Han, C. W. Kim, "Electronic structure of α -Al₂O₃: Ab initio simulations and comparison with experiment", *JETP Lett*, vol 85, pp 165, 2007.
- [20] R. Ludeke, M. T. Cuberes, E. Cartier, "Local transport and trapping issues in Al₂O₃ gate oxide structures", *Appl. Phys. Lett*, vol. 76, vol 2886, 2000.
- [21] J. Robertson, "High dielectric constant oxides" *Eur. Phys. J. Appl. Phys*, vol. 28, pp 265, 2004.
- [22] A. F. Lima, J. M. Dantas, M. V. Valic, "An ab-initio study of electronic and optical properties of corundum Al₂O₃ doped with Sc, Y, Zr, and Nb", *J. Appl. Phys*, vol. 112, pp 093709, 2012.
- [23] I. P. Batra, "Electronic structure of α -Al₂O₃" *J. Phys*, vol. C18, pp 5399, 1982.
- [24] F. S. Galasso, *Structure and Properties of Inorganic Solids*. New York, USA: Pergamon Press, 1970.
- [25] ICSD 2003 Database Collection, <http://icsd.ill.fr/icsd/index.html>, Entry #88029.
- [26] M. Lucht, M. Lerche, H.-C. Wille, Y. V. Shvyd'ko, H. D. Rüter, E. Gerdau, P. Becker, "Precise measurement of the lattice parameters of $[\alpha]$ -Al₂O₃ in the temperature range 4.5-250 K using the Mössbauer wavelength standard", *J. Appl. Cryst*, vol. 36, pp 1075, 2003.
- [27] Y.-N. Xu and W. Y. Ching, "Selfconsistent Band Structures, Charge Distributions and Optical Properties of MgO, α -Al₂O₃ and MgAl₂O₄" *Phys. Rev*, vol. B43, pp 4461, 1991.
- [28] W. Y. Ching, Y.-N. Xu, "First-principles calculation of electronic, optical and structural properties of α -Al₂O₃" *J. Am. Cer. Soc*, vol. 77, pp 404, 1994.
- [29] R. H. French, "Electronic Band Structure of Al₂O₃ with Comparison to AlON and AlN" *J. Am. Ceram. Soc*, vol. 73, pp 477, 1990.
- [30] P. W. Peacock and J. Robertson, "Band offsets and Schottky barrier heights of high dielectric constant oxides" *J. Appl. Phys*, vol. 92, pp 4712, 2002.
- [31] W. Y. Ching, L. Ouyang, P. Rulis, H. Yao, "Ab initio study of the physical properties of γ -Al₂O₃: Lattice dynamics, bulk properties, electronic structure, bonding, optical properties, and ELNES/XANES spectra" *Phys. Rev*, vol. B78, pp 014106, 2008.

- [32] H. A. R. Aliabad, M. R. Benam, H. Arabshahi, "Theoretical studies of the effect of Ti, Zr and Hf substitutions on the electronic properties of Alpha-Alumina" *Int. J. Phys. Sci.*, vol. 4, pp 437, 2009.
- [33] T. V. Perevalov, V. A. Gritsenko, "Application and electronic structure of highpermittivity dielectrics" *Physics - Uspekhi*, vol. 53, pp 561, 2010.
- [34] T. V. Perevalov, V. A. Gritsenko, V. V. Kaichev, "Electronic structure of aluminum oxide: ab initio simulations of α and γ phases and comparison with experiment for amorphous films" *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 52, pp 30501, 2010.
- [35] S. J. Mousavi, M. R. Abolhassani, S. M. Hosseini, S. A. Sebt, "Comparison of Electronic and Optical Properties of the α and κ Phases of Alumina Using Density Functional Theory" *Chin. J. Phys.*, vol. 47, pp 862, 2009.
- [36] K. Shiiki, M. Igarashi, H. Kaijyu, "Electronic Structure of Al₂O₃ Thin Film Studied Using First-Principle Band Calculation" *Jpn. J. App. Phys.*, vol. 42, pp 5185, 2003.
- [37] H. Chang, Y. Choi, K. Kong, B.-H. Ryu, "Atomic and electronic structures of amorphous Al₂O₃" *Chem. Phys. Lett.*, vol. 391, pp 293, 2004.
- [38] A. G. Marinopoulos, M. Grüning, "Local-field and excitonic effects in the optical response of α -alumina" *Phys. Rev.*, vol. B 83, pp 195129, 2011.
- [39] M. Choi, A. Janotti, C. G. Van de Walle, "Native point defects and dangling bonds in -Al₂O₃" *J. Appl. Phys.*, vol. 113, pp 044501, 2013.
- [40] J. Muscat, A. Wander, N. M. Harrison, "On the prediction of band gaps from hybrid functional theory" *Chem. Phys. Lett.*, vol. 342, pp 397, 2001.
- [41] Ian Snook and Amanda Barnard (2011). *Graphene Nano-Flakes and Nano-Dots: Theory, Experiment and Applications*, Physics and Applications of Graphene - Theory, Dr. Sergey Mikhailov (Ed.), ISBN: 978-953-307-152-7, InTech, DOI: 10.5772/15541.
- [42] D. M. Ceperley, B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method" *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp 566, 1980.
- [43] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple" *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp 3865, 1996.
- [44] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals" *Phys. Rev.*, vol. B 59, pp 7413, 1999.
- [45] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, "Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces" *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, pp 136406, 2008.

- [46] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J. A. Majewski, M. Levy, "Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem" *Phys. Rev.*, vol. B 53, pp 3764, 1996.
- [47] C. Adamo, V. Barony, "Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model" *J. Chem. Phys.*, vol. 110, pp 6158, 1998.
- [48] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, "Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals." *J. Chem. Phys.*, vol. 125, pp 224106, 2006.
- [49] A. D. Becke, "Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange" *J. Chem. Phys.*, vol. 98, pp 5648, 1993.
- [50] M. K. Y. Chan, G. Ceder, "Efficient Band Gap Prediction for Solids" *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, pp 196403, 2010.
- [51] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, "First principles methods using CASTEP" *Z. Kristall*, vol. 220, pp 567, 2005.
- [52] N. Li, M. Cao, C. Hu, "Review on the latest design of graphene-based inorganic materials", *Nanoscale*, vol. 4, pp 6205, 2012.
- [53] H. Shi, A. S Barnard, I. K Snook, "Modelling the role of size, edge structure and terminations on the electronic properties of trigonal graphene nanoflakes", *Nanotechnology*, vol. 23, pp 065707, 2012.
- [54] Z. Fang, Y. Wang, A. Schlather, Z. Liu, P. M. Ajayan, F. J. García de Abajo, P. Nordlander, X. Zhu, N. J. Halas, "Active tunable absorption enhancement with graphene nanodisk arrays ", *Nano Lett.* vol. 14, pp 299-304, 2014.
- [55] Z. Fang, S. Thongrattanasiri, A. Schlather, Z. Liu, L. Ma, Y. Wang, P. Ajayan, P. Nordlander, N.J. Halas, "Gated tunability and hybridization of localized plasmons in nanostructured graphene", *ACS Nano*, vol. 7, pp 2388, 2013.
- [56] E. Cubukcu, E. A. Kort, K. B. Crozier, F. Capasso, "Plasmonic laser antenna" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, pp 93120, 2006.
- [57] M. L. Brongersma, "Plasmonics: engineering optical nanoantennas", *Nat Photon*, vol. 2, pp 270–272, 2008.
- [58] A. V. Kabashin, P. Evans, S. Pastkovsky, W. Hendren, G. A. Wurtz, R. Atkinson, R. Pollard, V.A Podolskiy, A. V. Zayats, "Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing", *Nat Mater.*, vol. 8, pp 867-871, 2009.
- [59] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, R. P. Van Duyne, "Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nat Mater*", vol. 7, pp 442-453, 2008.

- [60] A. A. Yanik, A. E. Cetin, M. Huang, A. Artar, S. H. Mousavi, A. Khanikaev, J. H. Connor, G. Shvets, H. Altug, "Seeing protein monolayers with naked eye through plasmonic Fano resonances", *Proc Natl Acad Sci*, vol. 108, pp 11784, 2011.
- [61] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics", *Nature*, vol.424, pp 824–830, 2003.
- [62] R. F. Oulton, V. J. Sorger, T. Zentgraf, R. M. Ma, C. Gladden, L. Dai, G. Bartal, X. Zhang, "Plasmon lasers at deep subwavelength scale", *Nature*, vol. 461, pp 629–632, 2009.
- [63] K. Zhang, F. L. Yap, K. Li, C. T. Ng, L. J. Li, K. P. Loh, "Large Scale Graphene/Hexagonal Boron Nitride Heterostructure for Tunable Plasmonics", *Advanced Functional Materials*, vol. 24, pp 731-738, 2014.
- [64] E. Carrasco, M. Tamagnone, J. R. Mosig, T. Low, J. Perruisseau-Carrier, "Gatecontrolled mid-infrared light bending with aperiodic graphene nanoribbons array", *Nanotechnology* vol. 26, pp 134002, 2015.
- [65] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", *Physical Review B*, vol. 136, pp B864, 1964.
- [66] W. Kohn, L. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Physical Review B*, vol. 140, pp 1133, 1965.
- [67] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York, USA: Oxford University Press, 1970.
- [68] T. Frauenheim et al. "Atomistic simulations of complex materials: ground-state and excited-state properties", *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 14, pp 3015, 2002.
- [69] Elstner M. et al. "Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties", *Physical Review B*, vol. 58, pp 7260, 1998.
- [70] D. Porezag et al "Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon", *Physical Review B*, vol. 51, pp 12947, 1995.
- [71] A. Di Carlo, A. Reale, L. Tocca, P. Lugli, "Polarization-independent d-strained semiconductor optical amplifiers: a tight-binding study", *Ieee Journal of Quantum Electronics*, vol. 34, pp1730, 1998.
- [72] C. Z. Wang, K. M. Ho, C. T. Chan, "Tight-binding molecular-dynamics study of amorphous carbon", *Physical Review Letters*, vol. 70, pp 611, 1993.
- [73] F. Bloch, "Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern", *Z. Phys.* vol. 52, pp 555, 1928.
- [74] R. M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*, Cambridge,UK: University Press, 2004.

- [75] J. Harris, "Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments", *Physical Review B*, vol. 31, pp 1770, 1985.
- [76] G. Seifert, H. Eschrig, W. Bieger, "An approximation variant of lcao-x-alpha methods", *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Leipzig*, vol. 267, pp 529, 1986.
- [77] A. P. Sutton, M. W. Finnis, D. G. Pettifor, Y. Ohta, "The tight-binding bond model" *Journal of Physics C-Solid State Physics*, vol. 21, pp 35, 1988.
- [78] W. Matthew, C. Foulkes, and R. Haydock, "Tight-binding models and densityfunctional theory" *Physical Review B*, vol. 39, pp 12520, 1989.