



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CURSO DE FÍSICA

BREHMER BRAGA BERNARDO

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS EM JUNÇÕES P-N EM MONOCAMADA DE
GRAFENO**

FORTALEZA

2021

BREHMER BRAGA BERNARDO

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS EM JUNÇÕES P-N EM MONOCAMADA DE
GRAFENO

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentada à Coordenação da Graduação do Curso de Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa.

Coorientador: Ms. Nathanaell Sousa Bandeira.

FORTALEZA
2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B444p Bernardo, Brehmer.

Propriedades eletrônicas em junções p-n em monocamada de grafeno / Brehmer
Bernardo. – 2021.
67 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro
de Ciências, Curso de Física, Fortaleza, 2021.

Orientação: Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa.

Coorientação: Prof. Me. Nathanaell Sousa Bandeira.

1. Propriedades eletrônicas. 2. Junções p-n. 3. Grafeno. 4. Ponto quântico de grafeno. I.
Título.

CDD 530

BREHMER BRAGA BERNARDO

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS EM JUNÇÕES P-N EM MONOCAMADA DE
GRAFENO

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentada à Coordenação da Graduação do
Curso de Física, da Universidade Federal do
Ceará, como requisito parcial para a obtenção
do Título de Bacharel em Física.

Aprovada em 12/04/2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Ms. Nathanaell Sousa Bandeira (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. João Milton Pereira Junior
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos Meus Familiares

e

Amigos

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, sem o qual eu não estaria vivo. Agradeço à minha mãe por todo o esforço para me dar educação.

Obrigado a todos os professores que me impulsionaram a chegar e concluir o nível superior em especial aos que contribuíram diretamente na minha iniciação científica, muito obrigado Milton Pereira, pela primeira oportunidade, confiança e ensinamentos. Muito obrigado Diego Rabelo, pelo reconhecimento da minha dedicação e todo o esforço feito comigo. Agradeço ainda ao meu coorientador Nathanaell Bandeira, por tudo que ensinou com toda a calma e paciência e pelo ânimo dado nos momentos mais difíceis.

À minha namorada Akácia, por toda a calma, paciência e suporte em momentos de exaustão.

Muito obrigado aos meus amigos Bárbara, pelas conversas e conselhos que me ajudaram a entender muitas coisas, Cássio o maior tira dúvidas do grupo, Germano por evitar procrastinação, Igor, Jessé, Júnior, Matheus, Pedro o humilde, e Thais. Muito obrigado por todos os momentos de estudo em grupo muito produtivos e pelos cafés, reuniões para o almoço, jogos e outros momentos de descontração que são essenciais.

RESUMO

Na constante busca por novas tecnologias e visando contornar as limitações encontradas na nano-eletrônica moderna cujo os dispositivos são baseados nos semicondutores convencionais, em sua boa parte o silício, a comunidade científica tem sido atraída aos estudos em materiais bidimensionais desde do isolamento experimental do grafeno em 2004. O grafeno, uma única folha do grafite, apresenta diversas propriedades físicas atípicas permitindo em muitos casos a observação de fenômenos preditos pelas teorias de campo quântica para partículas relativísticas, tais como o tunelamento Klein, onde elétrons normalmente incidentes através das junções p-n e p-n-p apresentam uma transmissão perfeita, e o efeito Zitterbewegung, onde observáveis quânticos como posição e momento oscilam em função do tempo. As exóticas propriedades do grafeno originam-se pelo fato de que tal material possui uma relação de dispersão linear nas proximidades do nível de Fermi, e conseqüentemente, os elétrons de baixa energia se comportam como partículas de Dirac sem massa obedecendo uma equação análoga à equação de Dirac. Dentro do contexto do grafeno e em adição à dispositivos optoeletrônicos, é natural o estudo de junções formadas pelo excesso ou falta de elétrons, isto é, junções do tipo p-n que podem ser geradas ou por dopagens ou aplicação de potenciais, pois tais junções são a base de dispositivos semicondutores, tal como o diodo. Dessa forma, neste trabalho foi estudado o comportamento de elétrons e buracos em um ponto quântico de grafeno quando submetido a aplicação de potenciais de modo a produzir uma junção *p-n*. Foi investigado a localização espacial dos estados confinados e como portadores de carga interagem com os efeitos de borda e da interface da junção e entre si quando aplica-se um campo magnético perpendicular à superfície do ponto quântico. Foram analisadas três orientações diferentes para a junção em um ponto quântico de grafeno retangular com bordas bem definidas dos tipos *armchair* e *zigzag*.

Palavras-chave: Propriedades eletrônicas. Junções p-n. Grafeno. Ponto quântico de grafeno

ABSTRACT

In the constant search for new technologies to circumvent the limitations found in modern nano-electronics whose devices are based on conventional semiconductors, mostly silicon, the scientific community has been attracted to studies in two-dimensional materials since the experimental isolation of graphene in 2004. Graphene, a single sheet of graphite, exhibits several atypical physical properties allowing in many cases the observation of phenomena predicted by quantum field theories for relativistic particles, such as the Klein tunneling, where electrons with normal incidence through pn and pnp junctions present a perfect transmission, and the Zitterbewegung effect, where quantum observables such as position and momentum oscillate as a function of time. The exotic properties of graphene originate from the fact that such material has a linear dispersion relation in the vicinity of the Fermi level, and consequently, low-energy electrons behave like massless Dirac particles obeying an equation analogous to the equation of Dirac. Within the context of graphene and in addition to optoelectronic devices, it is natural to study junctions formed by excess or lack of electrons, that is, pn junctions that can be generated or by doping or application of potentials, as such junctions are a key part of semiconductor devices, such as the diode. Thus, in this work, the behavior of electrons and holes in a graphene quantum dot was studied when subjected to potential applications in order to produce a p - n junction. It was investigated the spacial distribution of the confined states and how charge carriers interact with the effects of the edge and the interface of the junction and with each other when applying a magnetic field perpendicular to the quantum dot surface. Three different orientations for the junction were analyzed in a rectangular graphene quantum dot with well-defined edges of the types *armchair* and *zigzag*.

Keywords: Eletronic properties. p-n junctions. Graphene. Graphene quantum dots.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Número de transistores em processadores \times tempo. Figura adaptada da referência [1].	14
Figura 2 – (a) Representação esquemática do preenchimento da estrutura de bandas de um material (a) isolante e (b) condutor, em temperatura $T = 0$ K. Em cada caso, o nível de Fermi está representado pela linha tracejada E_F . Figura adaptada da referência [2].	15
Figura 3 – (a) Estrutura de bandas para o silício (Si) com máximo da banda de valência em $k = \Gamma$, e mínimo em $k = X$ (<i>gap</i> indireto). (b) Estrutura de bandas do arseneto de gálio (GaAs) com máximo e mínimo da banda de valência e condução respectivamente em $k = \Gamma$ (<i>gap</i> direto). Figura adaptada da referência [2].	16
Figura 4 – Banda de valência com pontos em preto (branco) representando os estados de elétron (buraco): (a) sistema ausente de campo elétrico, ($\vec{\mathcal{E}} = 0$). (b), (c) sistema com a presença de campo elétrico ($\vec{\mathcal{E}} \neq 0$). Figura adaptada da referência [2].	16
Figura 5 – Artigos e patentes relacionados ao grafeno. Figura adaptada da referência [3].	24
Figura 6 – Formas alotrópicas do carbono: grafeno, grafite nanotubo de carbono e fulereno. Figura adaptada da referência [4].	25
Figura 7 – Ilustração de uma junção p - n , apresentando a direção do campo e as cargas na interface.	26
Figura 8 – (a) Representação energética dos semicondutores do tipo p e n de maneira separada, apresentando o nível de Fermi em cada caso. E_c é da banda de condução, E_v a banda de valência, E_F a energia de Fermi, e E_i é a energia de Fermi no semiconductor intrínseco. (b) Representação energética da formação de uma junção p - n de semicondutores. Figura adaptada da referência [2].	28
Figura 9 – Influência do potencial externo aplicado na junção p - n : (a) potencial em situação de equilíbrio; (b) potencial externo no sentido direto; (c) potencial externo no sentido reverso. Figura adaptada da referência [2].	31
Figura 10 – (a) Concentração de portadores minoritários na junção p - n . (b) Correntes de difusão dos portadores minoritários. (c) Correntes de difusão e de deriva na junção p - n . Figura adaptada da referência [2].	32

Figura 11 –(a) Rede real do grafeno com a célula unitária na região tracejada em vermelho. (b) Rede recíproca do grafeno com a primeira zona de Brillouin em vermelho. Figura adaptada da referência [5].	39
Figura 12 –(a) Posição dos orbitais π e σ por sítio na estrutura cristalina do grafeno. (b) Faixas de energia para os orbitais π e σ . Figura adaptada da referência [5]. . .	40
Figura 13 –Vetores dos primeiros vizinhos de um sítio B.	41
Figura 14 –Representação da primeira zona de Brillouin do grafeno com as coordenadas dos pontos K, K', Γ e M. Os vetores primitivos \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são representados pelas setas verdes. Figura adaptada da referência [6].	44
Figura 15 –Estrutura de bandas para o grafeno com destaque para a dispersão linear que corresponde aos cones de Dirac. Figura adaptada da referência [5].	45
Figura 16 –Dispersão de energia ao longo dos pontos de alta simetria Γ , M e K. Figura adaptada da referência [6].	45
Figura 17 – <i>Hoppings</i> para primeiros vizinhos do sítio B.	47
Figura 18 –Representação dos índices das coordenadas dos sítios na rede de grafeno. Figura adaptada da referência [7].	48
Figura 19 –Amostra de grafeno enfatizando os dois tipos de bordas: <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> . Figura adaptada da referência [8].	49
Figura 20 – <i>Gap</i> calculado por meio do método <i>tight-binding</i> em função do número total N de átomos para um ponto quântico de grafeno triangular (linha tracejada com quadrados), hexagonal com bordas <i>armchair</i> (linha pontilhada e com círculos), e hexagonal com bordas <i>zigzag</i> (linha sólida com losangos azuis). O <i>inset</i> mostra o espectro de energia pelo método <i>tight-binding</i> para um ponto quântico de grafeno hexagonal de bordas <i>armchair</i> . Figura adaptada da referência [9].	51
Figura 21 –(Painel superior) Representação de uma junção p - n formada por aplicação de potenciais $+U$ e $-U$ a esquerda e a direita da amostra de grafeno. (Painel inferior) Esquema energético das bandas do grafeno nos lados n e p da junção, para explicar a transmissão total para elétrons na banda de condução no lado n que tem incidência normal e assim tunelarão para estados na banda de valência devido o tunelamento de Klein no grafeno. Figura adaptada da referência [10].	52
Figura 22 –Estrutura geométrica do ponto quântico de grafeno utilizada em nossas simulações.	53
Figura 23 –Níveis de energia com relação ao potencial da junção p - n com orientação paralela à borda <i>zigzag</i> . Os estados rotulados por (a) à (f) serão apresentados na Figura 24.	54

Figura 24 –Densidade de probabilidade para os estados rotulados na Figura 23 num ponto quântico de grafeno com uma junção $p-n$ paralela a borda <i>zigzag</i> . (a) $U_b = 0$ eV e $E = 0.116$ eV. (b) $U_b = 0$ eV e $E = 0.237$ eV. (c) $U_b = 0.25$ eV e $E = 0.116$ eV. (d) $U_b = 0.250$ eV e $E = 0.150$ eV. (e) $U_b = 0.38$ eV e $E = 0.18$ eV. (f) $U_b = 0.38$ eV e $E = 0.232$ eV.	55
Figura 25 –Níveis de energia com relação ao potencial no ponto quântico de grafeno com junção $p-n$ paralela a borda <i>armchair</i>	56
Figura 26 –Densidade de probabilidade para os estados rotulados na Figura 25 num ponto quântico de grafeno com uma junção $p-n$ paralela a borda <i>armchair</i> . (a) $U_b = 0$ eV e $E = 0$ eV. (b) $U_b = 0$ eV e $E = 0.237$ eV. (c) $U_b = 0$ eV e $E = 0.35$ eV. (d) $U_b = 0.150$ eV e $E = 0.230$ eV. (e) $U_b = 0.18$ eV e $E = 0.064$ eV. (f) $U_b = 0.18$ eV e $E = -0.066$ eV.	57
Figura 27 –Níveis de energia com relação ao potencial no Ponto quântico de grafeno com junção $p-n$ na diagonal à estrutura.	58
Figura 28 –Densidade de probabilidade para o ponto quântico de grafeno com uma junção $p-n$ na diagonal à estrutura. Os estados de (a) à (f) estão identificados na Figura 27. (a) $U_b = 0.18$ eV e $E = 0.118$ eV. (b) $U_b = 0.18$ eV e $E = -0.118$ eV. (c) $U_b = 0.18$ eV e $E = 0.179$ eV. (d) $U_b = 0.18$ eV e $E = -0.179$ eV. (e) $U_b = 0.18$ eV e $E = -0.265$ eV. (f) $U_b = 0.18$ eV e $E = 0.335$ eV.	59
Figura 29 –Níveis de energia de ponto quântico de grafeno retangular com junção $p-n$ paralela à borda <i>zigzag</i> e com fluxo magnético $\Phi_c/\Phi_0 = 0.01$	60
Figura 30 –(À esquerda) Densidade de probabilidade e (À direita) correntes de densidade de probabilidade para os estados rotulados de (a) à (d) na Figura 29 para uma junção $p-n$ paralela a borda <i>zigzag</i> por onde transpassa um fluxo $\Phi_c/\Phi_0 = 0.01$	61
Figura 31 –(Painéis superiores) Níveis de energia para uma junção $p-n$ para $U_b = 0.25$ eV, em função do fluxo magnético Φ_c/Φ_0 . (Painéis inferiores) Corrente ligada para os primeiros estados de elétron e buraco. (a) e (d) Junção paralela a borda <i>zigzag</i> . (b) e (e) Junção paralela a borda <i>armchair</i> . (c) e (f) Junção na diagonal do ponto quântico.	62
Figura 32 –Densidade de probabilidade para os estados indicados nos pontos na região ampliada na Figura 31.	63

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Apresentação	13
1.1.1	<i>Motivação</i>	13
1.2	Materiais semicondutores	13
1.2.1	<i>Semicondutores x Condutores x Isolantes</i>	13
1.2.2	<i>Elétrons e Buracos</i>	15
1.2.2.1	<i>Concentração de Elétrons e Buracos em Equilíbrio Térmico</i>	18
1.2.3	<i>Semicondutores dopados</i>	20
1.2.3.1	<i>Concentração de Elétrons e Buracos em Semicondutores Dopados</i>	21
1.3	Grafeno	24
1.4	Junções P-N em Semicondutores	25
1.4.1	<i>Fabricação da Junção p-n</i>	26
1.4.2	<i>A Barreira de Potencial na junção p-n</i>	27
1.4.3	<i>Carga e Campo na Junção em Equilíbrio</i>	28
1.4.4	<i>Corrente na Junção Polarizada</i>	30
2	MODELO TEÓRICO	34
2.1	Tight-binding no grafeno	38
2.1.1	<i>Estrutura cristalina do grafeno e sua rede recíproca</i>	38
2.1.2	<i>Estrutura eletrônica do grafeno</i>	39
2.1.3	<i>Aplicação do tight-binding de primeiros vizinhos no grafeno</i>	40
2.2	Aplicação de campo magnético e o cálculo da corrente de densidade de probabilidade	46
2.2.1	<i>Campo magnético no método tight-binding</i>	46
2.2.2	<i>Corrente de densidade de probabilidade</i>	47
2.3	Condições de contorno	49
2.3.1	<i>Borda zigzag</i>	50
2.3.2	<i>Borda armchair</i>	51
2.4	Ponto quântico de grafeno	52
2.5	Junções p-n no grafeno	52
2.5.1	<i>Implementação</i>	53
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
3.1	Junção p–n em pontos quânticos de grafeno na ausência de campo magnético	54

3.2	Junção $p-n$ em pontos quânticos de grafeno na presença de campo magnético	59
4	CONCLUSÃO	65
	REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

Na busca de aperfeiçoar tecnologias, surge a necessidade de compreender os fenômenos físicos associados ao uso de novos materiais uma vez que há um limite físico no aproveitamento de qualquer material. No contexto das áreas de eletrônica moderna e optoeletrônica, o material que pode estar próximo a estagnação do aproveitamento é o silício, e mesmo que ele não esteja, se existem materiais capazes de serem empregados nas mesmas tecnologias e com maior eficiência é natural que haja substituição. Um dos possíveis candidatos para substituir o silício é o grafeno, objeto de estudo deste trabalho, no qual há uma grande expectativa devido as suas fantásticas propriedades físicas.

1.1.1 Motivação

Em 1965, Gordon Moore analisando o desenvolvimento da tecnologia da sua época propôs que o número de transistores em *chips* dobraria a cada dois anos, o que acabou por se confirmar com leves desvios, algo que ficou conhecido como Lei de Moore, ver Figura 1

A continuidade da lei de Moore é limitada pelo empacotamento de transistores nos processadores. Processadores atuais, já possuem uma litografia (esculpimento) de 10 nm e se a lei permanecer logo ela alcançará as unidades atômicas, levando a vários problemas devido o surgimento de flutuações quânticas e aquecimento. Bem antes de chegar a tal ponto, existe o limite da tecnologia de litografia em tamanho tão reduzido. Baseado nisso, é mais interessante usar a tecnologia já existente em um novo material com maior mobilidade, o que consequentemente reduziria o tempo de processamento e a produção de calor por efeito joule, entre outros benefícios. Diante do problema apresentado, uma possível solução pode ser o desenvolvimento de transistores à base de grafeno ou outros materiais bidimensionais, ao invés de silício.

Dentro desse contexto, o estudo do comportamento de portadores de carga em nanoestruturas de grafeno vem sendo um crescente tópico de investigação, tal como nanoestruturas de confinamento como pontos quânticos e junções do tipo *p-n*, que é a estrutura base dos transistores.

1.2 Materiais semicondutores

1.2.1 Semicondutores x Condutores x Isolantes

Um átomo isolado possui estados com níveis de energia discretos, no entanto em um sólido a distância entre os átomos é tal que existe interação entre elétrons perturbando assim

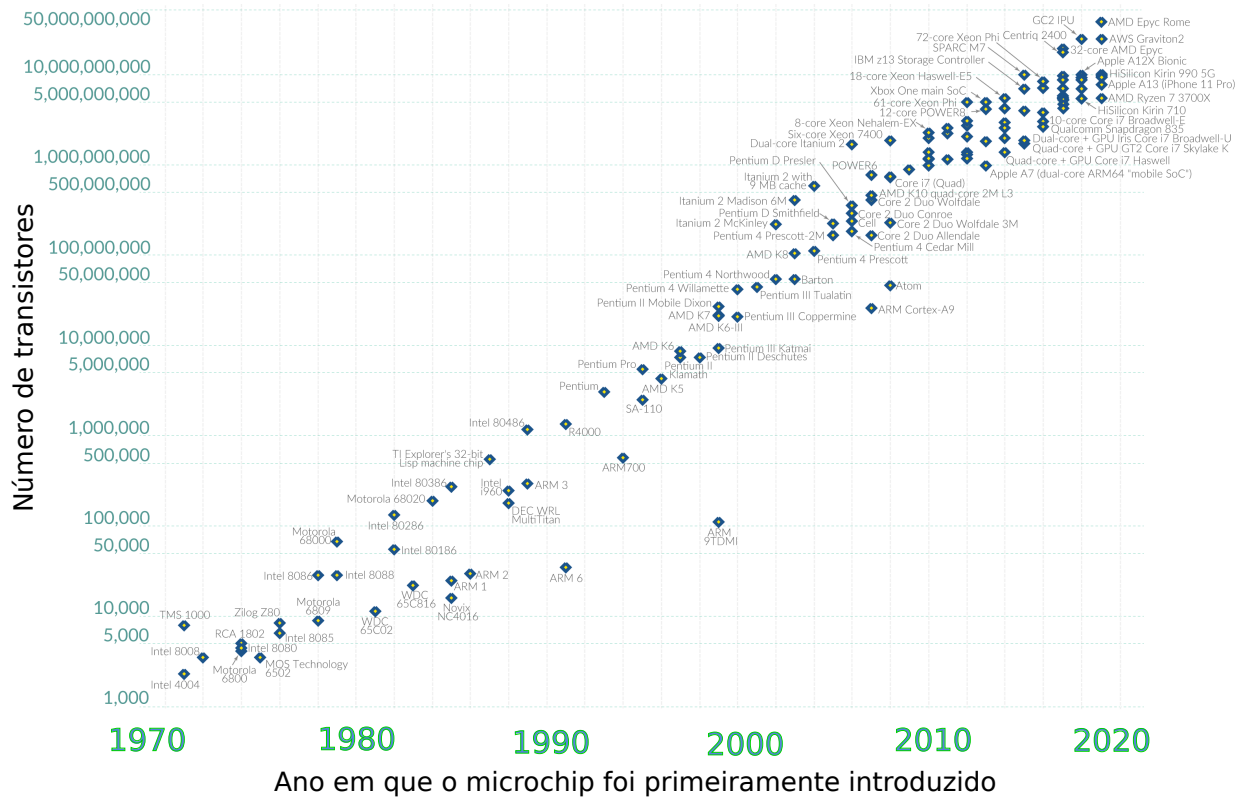


Figura 1 – Número de transistores em processadores × tempo. Figura adaptada da referência [1].

os níveis de energia permitidos. Por conta disso, os níveis deixam de ser discretos e passam a ser uma faixa contínua, o que se chama por banda de energia. A forma como essas bandas são ocupadas e o intervalo entre as mesmas é o que define se um material é capaz de conduzir corrente elétrica à certa temperatura e consequentemente se é classificado como um material condutor, isolante ou semiconductor.

Em uma temperatura $T = 0$ K, um isolante possui todos os estados da última banda ocupados, Figura 2(a), uma característica necessária para isso é um número par de elétrons por célula unitária. Já os condutores possuem a última banda semi-preenchida (ver Figura 2(b)), e isso ocorre devido eles possuírem um número ímpar de elétrons por célula unitária, assim são o lítio, empregado nas baterias de celulares, e os metais nobres, cobre, prata, ouro, com reconhecida condutividade elétrica. Há outros condutores que possuem número par de elétrons por célula unitária, mas sua estrutura de bandas é um pouco diferente, mas que não são condutores tão eficientes como os anteriores, exemplo deles são os metais alcalino-terrosos.

Em uma temperatura $T > 0$ K, os elétrons de um isolante possuem energia o suficiente para saltarem da banda de valência até a banda de condução, a probabilidade disso acontecer é tão maior quanto menor for a diferença de energia entre o topo da banda de valência e o

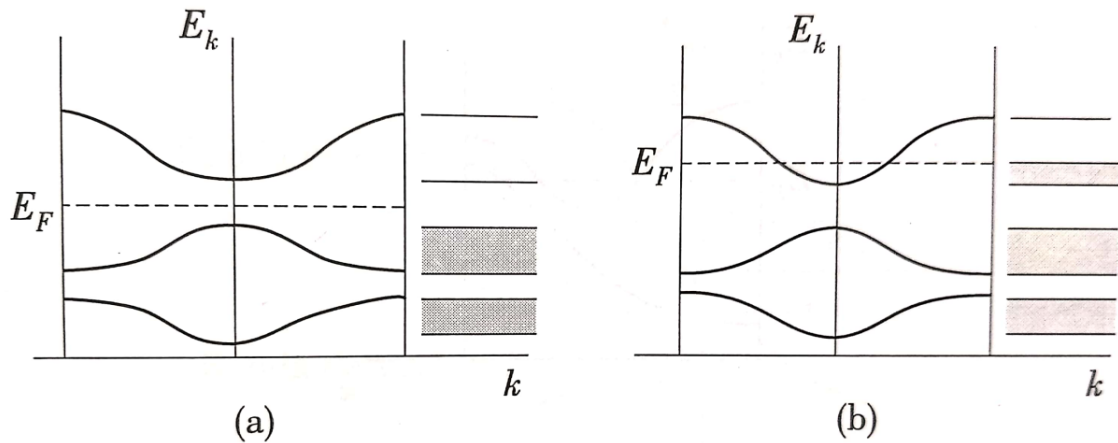


Figura 2 – (a) Representação esquemática do preenchimento da estrutura de bandas de um material (a) isolante e (b) condutor, em temperatura $T = 0$ K. Em cada caso, o nível de Fermi está representado pela linha tracejada E_F . Figura adaptada da referência [2].

fundo da banda de condução, essa diferença chamamos de *gap* (do inglês, que significa lacuna, compreende a região de energia proibida). Um semiconductor é um material que a temperatura $T = 0$ K possui a última banda cheia e um *gap* da ordem de 1 eV ou menos.

Existem outros meios pelos quais o elétron salta da banda de valência para a banda de condução além do mencionado ganho de energia térmica. Como exemplo, o elétron pode também ganhar energia por meio da absorção de fóton. Os semicondutores em que o elétron faz a transição da banda de valência para a banda de condução por meio da absorção de fóton, são classificados como de *gap* direto. Se para a transição ocorrer também é necessário à absorção de fônon, então o semiconductor é classificado como de *gap* indireto. A absorção do fônon é necessária para obedecer a conservação do momento. A Figura 3 ilustra a forma das bandas de *gap* direto e de *gap* indireto, o que se vê é que no *gap* direto o mínimo da banda de condução possui o mesmo ponto k no espaço de fase que o máximo da banda de valência, ou seja $k_{cmin} = k_{vmáx}$. No *gap* indireto isso não ocorre.

1.2.2 Elétrons e Buracos

Como mencionado na seção anterior, a temperatura acima do zero absoluto faz com que elétrons deixem a banda de valência e vão para a banda de condução. O estado que ele deixou não passa a ser ocupado por outro elétron, esse vazio que ele deixa é como se uma carga positiva tivesse surgido na banda. Essa ausência de carga negativa chamamos de buraco e na prática ela se comporta como um portador de carga positiva, tendo efetiva participação na condução de corrente elétrica em um semiconductor, diferentemente de um condutor onde a corrente elétrica é formada somente por elétrons. Portadores de carga podem ser inseridos em um semiconductor através da inserção de um heteroátomo, semicondutores dessa forma são chamados de dopados, ou extrínsecos, quando não há a dopagem é dito que o semiconductor é

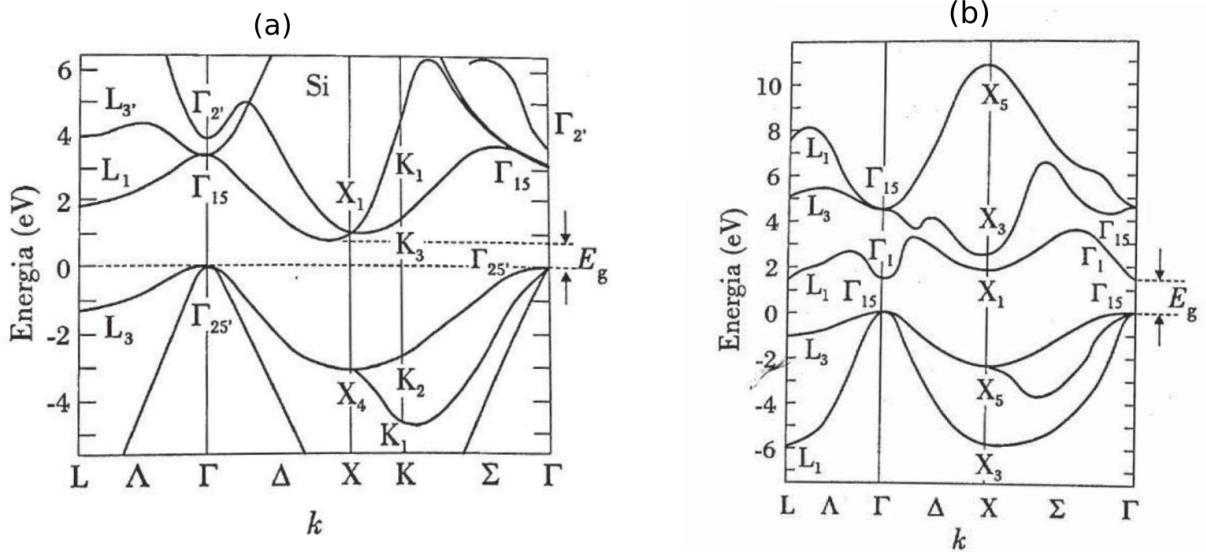


Figura 3 – (a) Estrutura de bandas para o silício (Si) com máximo da banda de valência em $k = \Gamma$, e mínimo em $k = X$ (*gap* indireto). (b) Estrutura de bandas do arseneto de gálio (GaAs) com máximo e mínimo da banda de valência e condução respectivamente em $k = \Gamma$ (*gap* direto). Figura adaptada da referência [2].

puro ou intrínseco.

O comportamento do buraco pode ser entendido analisando a equação de movimento dos elétrons na banda de condução e de valência quando submetidos a um campo elétrico, digamos $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E} \hat{x}$, tal que

$$F = \frac{dp}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt}, \quad (1.1)$$

e os elétrons terão aceleração,

$$a = \frac{dv_g}{dt},$$

onde $v_g = \frac{d\omega}{dk}$ é a velocidade de grupo com a qual o elétron se move. Lembrando que $E = \hbar\omega$,

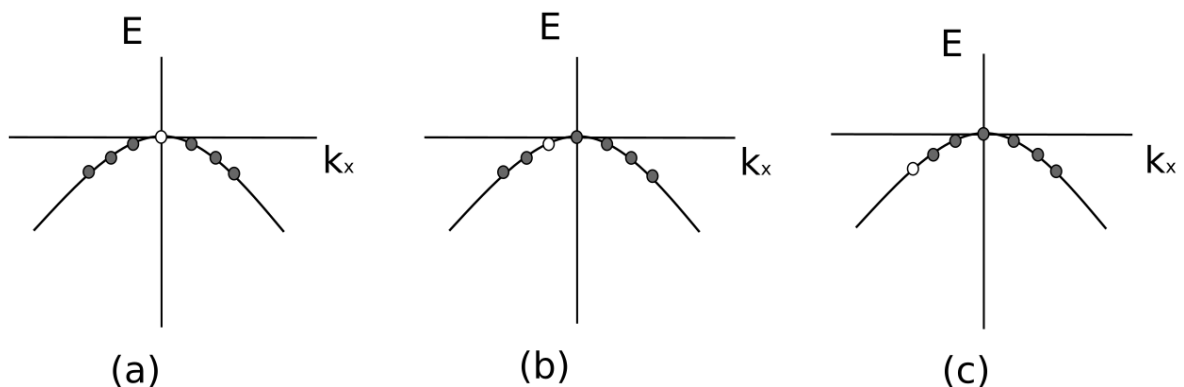


Figura 4 – Banda de valência com pontos em preto (branco) representando os estados de elétron (buraco): (a) sistema ausente de campo elétrico, ($\vec{\mathcal{E}} = 0$). (b), (c) sistema com a presença de campo elétrico ($\vec{\mathcal{E}} \neq 0$). Figura adaptada da referência [2].

temos que

$$a = \frac{d}{dt} \left(\frac{d\omega}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial t \partial k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{dk}{dt}. \quad (1.2)$$

Substituindo dk/dt conforme a segunda lei de Newton Eq. (1.1),

$$F = \frac{\hbar}{\partial^2 E / \partial k^2} a. \quad (1.3)$$

Assim vemos que o elétron sob a ação de um campo elétrico move-se de forma semelhante a um elétron livre, mas com uma massa efetiva, dada por

$$m^* = \frac{\hbar}{\partial^2 E / \partial k^2}. \quad (1.4)$$

Como a banda de condução tem curvatura para cima, a massa efetiva do elétron próximo ao fundo da banda é positiva e ele move-se em sentido oposto ao do campo elétrico, já na banda de valência a massa efetiva é negativa implicando no movimento no sentido do campo. Para entender isso, suponhamos um único buraco no topo da banda de valência ver Figura 4, com a aplicação do campo dado pela Eq. (1.1) temos que:

$$\hbar \frac{dk_x}{dt} = -e\mathcal{E}_x,$$

ou seja, o movimento no espaço $E(k)$ é na direção $-k_x$ como ilustrado na Figura 4(b) e 4(c), com o buraco possuindo momento $\vec{k}_1 = -\hbar\vec{k}_1$. Portanto, acompanhando o movimento dos elétrons, sem o campo elétrico temos que

$$\vec{k}_1 + \sum_{i=2}^N \vec{k}_i = 0.$$

Após a aplicação do campo, observando-se que o momento é conservado encontramos,

$$\sum_{i=2}^N \vec{k}_i = -\vec{k}_1 = +\hbar k_1.$$

Dessa forma temos que o momento do sistema é o mesmo de um único elétron com vetor de onda $+\hbar k$, e assim a relação dos vetores de onda do buraco e do elétron é dada por

$$\vec{k}_b = -\vec{k}_e. \quad (1.5)$$

Usando essa igualdade na segunda lei de Newton afim de mostrar o sentido do movimento dos

portadores

$$\begin{aligned}\vec{F} &= \hbar \frac{d\vec{k}_e}{dt}, \\ -e\vec{\mathcal{E}} &= -\hbar \frac{d\vec{k}_b}{dt}, \\ e\vec{\mathcal{E}} &= \hbar \frac{d\vec{k}_b}{dt},\end{aligned}\tag{1.6}$$

vê-se que o buraco age como uma partícula de carga positiva.

1.2.2.1 Concentração de Elétrons e Buracos em Equilíbrio Térmico

Para determinarmos a condutividade elétrica em um semicondutor é essencial conhecermos o *gap* e a concentração de portadores de carga nas bandas, no qual o último depende do número de estados disponíveis na banda e da probabilidade de estarem ocupados. Segundo a distribuição de Fermi-Dirac, a probabilidade de encontrar um estado com energia entre E e $E + dE$ em uma dada temperatura T é obtida por,

$$f(E)dE = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/K_B T}} dE,\tag{1.7}$$

onde E_F é o nível de Fermi que é determinado ainda no cálculo da concentração de portadores. Sabemos que em $T = 0$ K a banda de condução está vazia e a de valência cheia, logo a energia de Fermi encontra-se entre as energias permitidas para bandas de condução e valência, $E_v < E_F < E_c$, onde E_v e E_c são os mínimo e máximo das bandas de valência e condução, respectivamente.

O valor da concentração de portadores de carga dependente do número de estados possíveis para ocupação nas bandas de energia, e para conhece-lo é preciso saber a forma das bandas. Supondo que elas sejam simétricas e parabólicas, a energia na banda de condução pode ser escrita como,

$$E - E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*},\tag{1.8}$$

e na banda de valência,

$$E - E_v = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*},\tag{1.9}$$

em que m_c^* e m_v^* são as respectivas massas nas bandas de condução e de valência. Para obtermos a concentração de portadores precisamos do número de estados com energia entre $(E, E + dE)$, que é dado por $VD(E)dE$, onde V é o volume do cristal e $D(E)$ é densidade de estados. No espaço de fase dos momentos k , as superfícies de energia constante são esferas de raio k , assim o volume entre as energias E e $E + dE$ é a superfície entre as esferas de raio k_E e k_{E+dE} , e o número de estados nesse intervalo é obtido através do produto dessa superfície pelo número de estados por unidade de volume no espaço k , que é $2/((2\pi)^3/V)$. Como o elétron possui spin

meio, cada unidade de volume no espaço k pode abrigar 2 estados, logo

$$VD(E)dE = 2\left(\frac{V}{(2\pi)^3}\right)4\pi k_E^2 dk, \quad (1.10)$$

onde k_E é o módulo do vetor de onda relativo a energia E . Portanto da Eq. (1.8) temos que

$$k_E^2 dk = \frac{1}{2}\left(\frac{2m}{\hbar}\right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} dE, \quad (1.11)$$

que substituindo na Eq. (1.10) encontramos,

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}. \quad (1.12)$$

Semelhantemente, a densidade de estados de buracos na banda de valência é

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_v^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2}. \quad (1.13)$$

Enfim, integra-se o produto da densidade de estados $D(E)$ com a probabilidade de ocupação $f(E)$, Eq. (1.7), para se obter a concentração de elétrons na banda de condução,

$$n = \int_{E_c}^{\infty} D(E)f(E)dE. \quad (1.14)$$

Nesta equação não há problema em integrar-se até o infinito, pois $f(E)$ decresce exponencialmente com E . Afim de facilitar a integração, podemos fazer a seguinte aproximação para a distribuição de Fermi-Dirac

$$f(E) \simeq e^{-(E-E_F)/K_B T}. \quad (1.15)$$

A aproximação é justificável uma vez que em temperatura ambiente $T \simeq 290$ K, o termo implica em $k_B T \simeq 0,025$ eV, lembrando também que o *gap* de um semiconductor é por volta de 1 eV, e E_F é próximo a metade, então $E - E_F \gg k_B T$. Usando essa aproximação e a Eq. (1.12) na Eq. (1.14), temos que

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_{E_c}^{\infty} (E - E_c)^{1/2} e^{-(E-E_F)/K_B T} dE, \quad (1.16)$$

e fazendo a substituição de variável $E - E_c = x$ e $\alpha = k_B T$, encontramos que

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-(E-E_F)/K_B T} \int_{E_c}^{\infty} x^{1/2} e^{x/\alpha} dE, \\ &= \frac{\alpha^{3/2} \pi^{1/2}}{2} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-(E-E_F)/K_B T}, \\ &= N_c e^{-(E_c-E_F)/k_B T}, \end{aligned} \quad (1.17)$$

onde

$$N_c = 2 \left(\frac{m_c^* K_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (1.18)$$

Observa-se que o resultado da Eq. (1.17) seria obtido se a densidade de estados fosse

$$D(E) = N_c \delta(E - E_c). \quad (1.19)$$

Assim N_c pode ser interpretado como uma concentração de estados totalmente localizados na energia $E = E_c$.

Como buracos surgem quando elétrons passam para a banda de condução, temos que o número de buracos na banda de valência é

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} [1 - f(E)] D(E) dE. \quad (1.20)$$

Observando mais uma vez que $E_F - E \gg K_B T$, podemos fazer a aproximação

$$1 - f(E) \simeq e^{(E - E_F)/k_B T}, \quad (1.21)$$

e seguindo de forma semelhante na obtenção de n encontramos que

$$p = N_v e^{-(E_F - E_v)/k_B T}, \quad (1.22)$$

onde N_v , análogo à N_c , é a concentração efetiva de estados com valor constante N_v no intervalo $(E_v, E_v - K_B T)$, dada por

$$N_v = 2 \left(\frac{m_v^* K_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (1.23)$$

1.2.3 Semicondutores dopados

A dopagem é realizada em um semicondutor entre outros motivos para tornar suas propriedades eletrônicas menos suscetíveis à variação de temperatura. Ao realizar a dopagem com impurezas doadoras, têm-se um semicondutor do tipo n, quando é com impurezas aceitadoras têm-se um semicondutor do tipo p.

Quando um cristal de silício ou germânio, por exemplo, são dopados com átomos do grupo 15, alguns átomos do cristal dão lugar a átomos da impureza, em pequenas quantidades a substituição pouco afeta a estrutura da rede [2]. Observando que a impureza possui 5 elétrons na camada de valência, quatro deles fazem as ligações covalentes que os átomos de silício fazem entre si, e o elétron restante é ionizado, passando para a banda de condução do semicondutor à temperaturas a partir de 50 K [2], ou seja a impureza doa elétrons para o semicondutor. Semelhantemente, quando a dopagem é de átomos do grupo 13 e como estes possuem 3 elétrons na camada de valência, para fazerem as quatro ligações covalentes, eles roubam um

elétron da banda de valência do cristal conseqüentemente criando buracos na mesma.

Dopando o cristal quebra-se a invariância de translação do potencial periódico e surgem funções de onda localizadas nas proximidades da impureza. Pode-se obter as energias associadas solucionando a equação de Schrödinger para o elétron dentro do potencial do heteroátomo. Os níveis de energia encontrados são discretos e podem estar nas bandas proibidas para o elétron no cristal puro. Observando que a transferência de elétrons ocorre a temperaturas consideravelmente baixas, a energia encontrada na impureza doadora é próxima a da banda de condução, enquanto que para a impureza aceitadora é próximo a banda de valência. Os níveis dentro do *gap* de energia, podem ser calculados tendo como base o modelo de energia de ionização do átomo de hidrogênio no estado fundamental. No caso de dopagem com As (grupo 15) num cristal de germânio, é necessário adaptar a teoria do átomo de Bohr para levar em consideração a permissividade elétrica do meio e a massa efetiva m_e^* com que o elétron se desloca na banda. A energia do nível da impureza é dada por 2

$$E = \frac{m_e^* e^4}{2(4\pi\epsilon)^2 \hbar^2} = \frac{m_e^*}{m_o} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^2 E_H, \quad (1.24)$$

em que ϵ é a permissividade elétrica do semiconductor e E_H é a energia de ionização do átomo de hidrogênio (13,6 eV). Substituindo os valores dos parâmetros referentes ao cristal, temos

$$E = \frac{0,12m_o}{m_o} \left(\frac{\epsilon_0}{16\epsilon_0} \right)^2 \times 13,6 \simeq 0,006eV. \quad (1.25)$$

A energia de ionização encontrada é a diferença entre o nível de energia da impureza e o mínimo da banda de condução.

1.2.3.1 Concentração de Elétrons e Buracos em Semicondutores Dopados

A determinação da concentração de portadores em semicondutores extrínsecos usa as mesmas equações que as de semicondutores intrínsecos. No entanto, existe uma diferença no nível de Fermi, que segundo sua definição é maior se compararmos um cristal puro com um dopado de impurezas doadoras, obedecendo a relação $E_d < E_F < E_c$, onde E_d é a energia da impureza doadora. As equações de concentração de portadores de carga em equilíbrio térmico para semicondutores dopados são

$$n_0 = N_c e^{-(E_c - E_F)/K_B T}, \quad (1.26a)$$

$$p_0 = N_v e^{-(E_F - E_v)/K_B T}. \quad (1.26b)$$

Observa-se que como à temperatura ambiente E_F está próximo a E_c isso implica $n_0 > p_0$. O significado físico associado a esse evento é que muitos elétrons são doados ao cristal, no qual parte deles se recombinam com buracos, reduzindo sua concentração. Do produto das concentrações

obtêm-se uma relação importante,

$$n_0 p_0 = N_c N_v e^{-E_g/k_B T},$$

onde E_g é a energia de *gap*, ou seja, como não depende do nível de Fermi, temos

$$n_0 p_0 = n_i^2, \quad (1.27)$$

onde n_i é a concentração de portadores num semiconductor intrínseco, que pela conservação de elétrons impõe $n = p \equiv n_i$. A Eq. (1.27) é conhecida como lei de ação das massas e nos mostra que o produto $n_0 p_0$ não depende do tipo nem da concentração da impureza. De posse da lei das massas as Eqs. (1.26a) e (1.26b) podem ser reescritas como

$$n_0 = n_i e^{(E_F - E_i)/K_B T}, \quad (1.28a)$$

$$p_0 = n_i e^{(E_i - E_F)/K_B T}, \quad (1.28b)$$

em que E_i é a energia de Fermi em um semiconductor intrínseco. A partir das concentrações de portadores é obtêm-se mais resultados úteis, mas primeiro definindo N_d^+ como a concentração de impurezas doadoras ionizadas que doaram um elétron e ficaram com carga líquida positiva, e N_a^- como concentração de impurezas aceitadora ionizadas, temos para um semiconductor eletricamente neutro que

$$n_0 + N_a^- = p_0 + N_d^+. \quad (1.29)$$

Este resultado é conhecido como equação de neutralidade das cargas. Agora de posse das Eqs. (1.26a) até (1.29), podemos obter o nível de Fermi no semiconductor dopado. Supondo um semiconductor do tipo *n* onde todas as impurezas doadoras estão ionizadas, ou seja $N_d^+ \simeq N_d$, então

$$n_0 \simeq p_0 + N_d. \quad (1.30)$$

Usando a lei de ação das massas Eq. (1.27) na Eq. (1.30) temos

$$\begin{aligned} n_0 &\simeq \frac{n_i^2}{n_0} + N_d, \\ n_0^2 - n_0 N_d &\simeq n_i^2, \\ \left(n_0 - \frac{N_d}{2}\right)^2 - \left(\frac{N_d}{2}\right)^2 &\simeq n_i^2, \\ n_0 &= \frac{N_d}{2} + \left[\left(\frac{N_d}{2}\right)^2 + n_i^2\right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Aplicando a lei de ação das massas Eq. (1.27) novamente em Eq. (1.30) e resolvendo para p_0 encontramos

$$p_0 = -\frac{N_d}{2} + \left[\left(\frac{N_d}{2} \right)^2 + n_i^2 \right]^{1/2}. \quad (1.32)$$

Considerando $N_d \gg n_i$, podemos desprezar a contribuição de n_i na Eq. (1.31) e assim temos

$$n_0 \simeq N_d. \quad (1.33)$$

No caso da Eq. (1.32) expandindo o termo dentro da raiz em série de Taylor até o termo de segunda ordem obtemos,

$$p_0 \simeq \frac{n_i^2}{N_d}. \quad (1.34)$$

Finalmente substituindo a Eq. (1.33) na Eq. (1.26a), obtemos a energia de Fermi

$$E_F = E_c - k_B T \ln \left(\frac{N_c}{N_d} \right). \quad (1.35)$$

Em função de E_i , basta substituímos a Eq. (1.33) na Eq. (1.28a), obtendo

$$E_F = E_i + k_B T \ln \left(\frac{N_c}{N_d} \right). \quad (1.36)$$

Em um semiconductor do tipo p , onde todas as impurezas aceitadoras estão ionizadas, ou seja, $N_a^- \simeq N_a$ a equação da neutralidade de cargas, Eq. (1.29), diz que

$$p_0 \simeq n_0 + N_a. \quad (1.37)$$

Usando a lei de ação das massas Eq. (1.27) na Eq. (1.37) vem que

$$\begin{aligned} p_0 &\simeq \frac{n_i^2}{p_0} + N_a, \\ p_0 - p_0 N_a &\simeq n_i^2, \\ \left(p_0 - \frac{N_a}{2} \right)^2 - \left(\frac{N_a}{2} \right)^2 &\simeq n_i^2, \\ p_0 &\simeq \left(\frac{N_a}{2} \right) + \left[\left(\frac{N_a}{2} \right)^2 + n_i^2 \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (1.38)$$

Aplicando a lei de ação das massas Eq. (1.27) novamente na Eq. (1.37) e resolvendo para n_0 , encontramos

$$n_0 = -\frac{N_a}{2} + \left[\left(\frac{N_a}{2} \right)^2 + n_i^2 \right]^{1/2}. \quad (1.39)$$

Considerando $N_a \gg n_i$ podemos desprezar a contribuição de n_i em (1.38) e temos assim que

$$p_0 \simeq N_a. \quad (1.40)$$

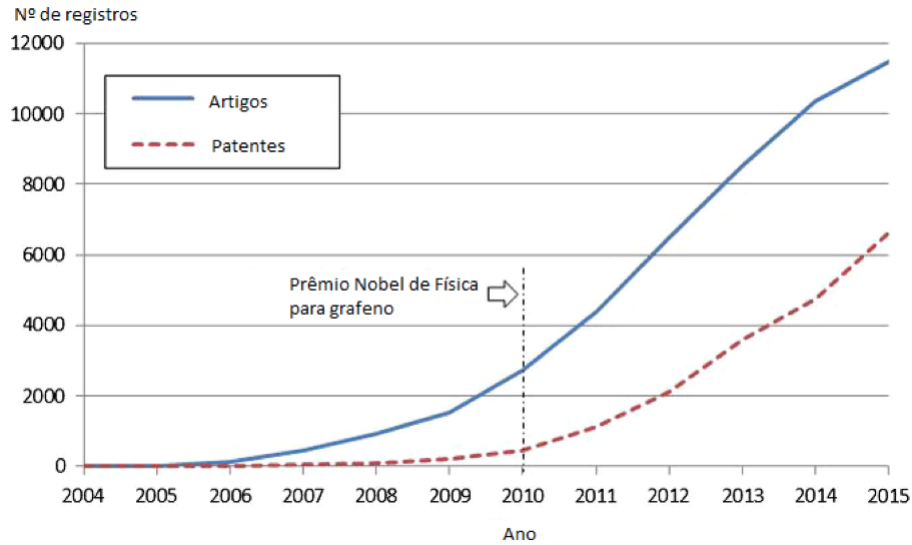


Figura 5 – Artigos e patentes relacionados ao grafeno. Figura adaptada da referência [3].

No caso da Eq. (1.39), expandindo o termo dentro da raiz em série de Taylor até o termo de segunda ordem obtemos

$$n_0 \approx \frac{n_i^2}{N_a}. \quad (1.41)$$

Finalmente substituindo, a Eq. (1.40) na Eq. (1.26b) obtemos a energia de Fermi

$$E_F = E_c - k_B T \ln \left(\frac{N_c}{N_a} \right). \quad (1.42)$$

Em função de E_i utilizando a Eq. (1.33) na Eq. (1.28b), encontramos que

$$E_F = E_i + k_B T \ln \left(\frac{N_c}{N_a} \right). \quad (1.43)$$

1.3 Grafeno

Grafeno é um dos alótropos do carbono, de estrutura bidimensional composta por uma folha de grafite com uma rede *honeycomb*. A Figura 6 mostra o grafeno e algumas formas alotrópicas do carbono, sendo compreendidas a partir do grafeno para diferentes dimensionalidades geométricas. O cálculo da sua estrutura de bandas foi realizado em 1947, no trabalho investigativo de P. R. Wallace [11], com o intuito na época de usa-la como base para o cálculo da estrutura de bandas do grafite, que é estruturalmente definida pelo empilhamento de folhas de grafeno. Apesar do comportamento dos portadores de carga no grafeno serem como o de férmions de Dirac sem massa, como demonstrado em 1984 no trabalho de G.W Semenoff [12], o material não tinha muita visibilidade científica, pois trabalhos de Peierls [13] e Landau [14] demonstraram a impossibilidade estrutural de redes bidimensionais. Nestes é dito que os efeitos de flutuações térmicas provocam oscilações atômicas transversais ao plano da estrutura com

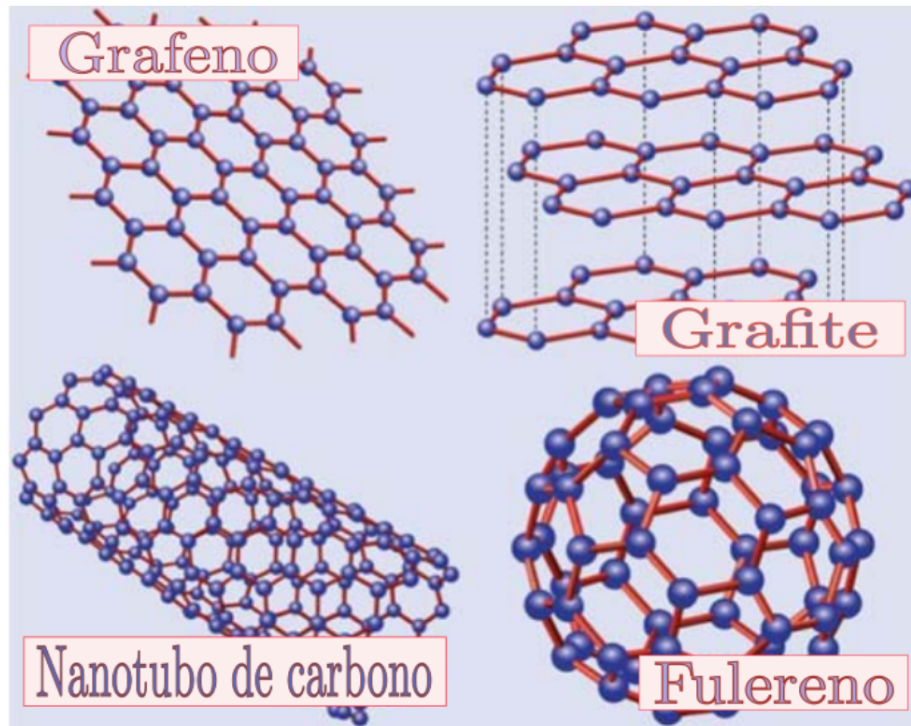


Figura 6 – Formas alotrópicas do carbono: grafeno, grafite nanotubo de carbono e fulereño. Figura adaptada da referência [4].

amplitudes na ordem da constante de rede. Entretanto O crescimento substancial no número de artigos sobre o grafeno ocorreu a partir de 2003, ano em que os físicos A Geim e K. Novoselov isolaram uma monocamada de carbono com a técnica de exfoliação mecânica das folhas do grafite [15] [16]. Tal feito lhes renderam o prêmio Nobel de física em 2010. O mencionado estudo foi um novo marco para o crescente número de estudos sobre o grafeno, como mostrado na Figura 5, assim como impulsionaram cientistas de todo o mundo na busca de novos materiais bidimensionais, como por exemplo os dicalcogenetos de metais de transição, nitreto de boro hexagonal, siliceno, germaneno, fósforo negro, entre vários outros.

Destacaremos aqui algumas notáveis propriedades do grafeno, sua alta mobilidade eletrônica da ordem de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [17], transparência ótica de 95%, e alta condutividade térmica à temperatura ambiente de $2800 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, [18]. Tais características geram alta expectativa na utilização do grafeno em diversas possíveis aplicações tecnológicas que vão desde seu uso em células solares a telas de dispositivo eletrônicos e transistores de alta frequência.

1.4 Junções P-N em Semicondutores

Dar-se o nome de junção *p-n* um semicondutor com uma fina camada de transição separando uma região do tipo *p* de uma do tipo *n*. Esse tipo de configuração é a estrutura base para o funcionamento de diversos dispositivos eletrônicos, como por exemplo o diodo. A Figura 7 apresenta uma ilustração de uma junção *p-n*, assim como o campo na região da

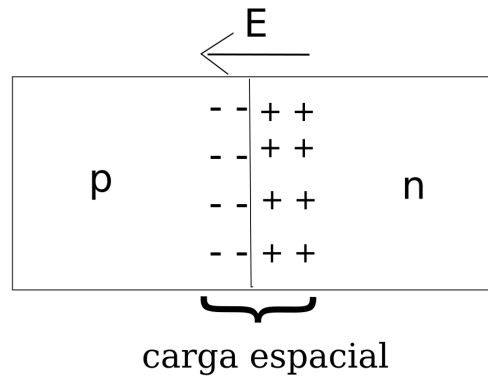


Figura 7 – Ilustração de uma junção $p-n$, apresentando a direção do campo e as cargas na interface.

interface, como será discutido a seguir nessa seção.

1.4.1 *Fabricação da Junção p-n*

Discutiremos brevemente nesta seção algumas das técnicas de fabricação de junções $p-n$ de semicondutores. A dopagem de semicondutores é realizada principalmente por meio da difusão em alta temperatura. Neste processo, o cristal é aquecido dentro de um forno junto com um gás contendo a impureza em temperaturas que vão de 400 a 700 °C. A temperatura e o tempo de exposição determinam a camada superficial dopada e a concentração de impurezas.

O fato do processo ocorrer à altas temperaturas produz uma fronteira não bem definida, ou seja a concentração de impureza varia gradualmente. Há um outro método chamado implantação iônica o qual é usado para ter mais controle quanto a fronteira. O processo consiste na injeção de um feixe de íons acelerados com energia na faixa 10 à 100 keV penetrando a superfície. Neste caso, é possível com essa técnica obter camadas com fronteiras bem definidas da ordem de 1 μm .

Para explicar o método da difusão iônica, tomo como exemplo a fabricação de um diodo de junção $p-n$ com a tecnologia planar. Primeiro obtêm-se o substrato (pastilha do cristal semiconductor), a partir do corte de um bastão do semiconductor o qual é crescido em alta concentração de impurezas do tipo n , e por isso sinalizado por n^+ . A alta concentração é requerida para a formação de contato ôhmico com a camada metálica depositada posteriormente. No próximo passo é crescida sobre o substrato uma camada do semiconductor do tipo n , com uma concentração menor que a do substrato, usando a técnica de crescimento epitaxial. Supondo o cristal ser de Si, a etapa seguinte consiste em levar o material até um forno com a uma atmosfera de oxigênio tendo a intenção de obter uma camada fina de SiO_2 . Passada essas fases, é realizada a fotolitografia, usada para remover o óxido das regiões onde pretende-se fazer a difusão.

1.4.2 A Barreira de Potencial na junção p-n

A junção em equilíbrio possui um campo elétrico cruzando a camada de transição. O campo tem sentido da região n para p , sendo definido pelo acúmulo de cargas opostas que outrora atravessaram a barreira como corrente de difusão, geradas pelo gradiente de concentração de portadores do tipo n e p em cada lado da junção. A corrente é cessada pelo campo que produziu, uma vez que este se opõe ao movimento dos portadores de carga, Figura 7. O entorno da camada de transição, onde há as cargas responsáveis pelo campo, possui o nome região de carga espacial. Nela existe uma diferença de potencial V_0 que é chamada de barreira de potencial, sendo o nome referente ao degrau de energia que ela produz entre portadores de carga em lados opostos da barreira, como ilustra a Figura 8(b). Para entender tal influência nos níveis de energia, basta lembrar que a energia de um elétron num potencial eletrostático é $E = -eV$, sendo assim a diferença entre as energias das bandas de condução das regiões p e n é,

$$E_{cp} - E_{cn} = -e(\phi_p + \phi_n) = eV_0, \quad (1.44)$$

que em unidades de eVolt é exatamente o valor da diferença de potencial, o que condiz também com a teoria de perturbação independente do tempo - a correção de primeira ordem para a energia é o valor esperado no estado não perturbado. Nesse caso considera-se o fundo da banda de condução no semiconductor intrínseco como estado não perturbado e as perturbações são causadas devido as dopagens que abaixa o nível de Fermi no lado p e aumenta no lado n , como ilustra a Figura 8(a).

Pode-se obter o valor V_0 da barreira de potencial, partindo do fato de que o nível de Fermi é constante na junção e o semiconductor intrínseco é o mesmo nas duas regiões. Assim usando a Eq. (1.28b) para fora da região de carga espacial, podemos relacionar as concentrações e as energias por

$$p_{p0} = n_i e^{(E_{ip} - E_F)/k_B T},$$

$$p_{n0} = n_i e^{(E_{in} - E_F)/k_B T}.$$

Sendo p_{p0} e p_{pn} as concentrações de equilíbrio de buraco no lado p e n respectivamente. Isto implica que

$$\frac{p_{p0}}{p_{n0}} = e^{(E_{ip} - E_{in})/k_B T}. \quad (1.45)$$

A diferença entre os níveis de Fermi nas duas regiões é como a diferença entre os níveis do fundo da banda de condução em cada lado da junção, Eq. (1.44), pois o nível de Fermi mantém uma diferença constante da banda, $E_{ip} - E_{in} = eV_0$. Substituindo isto na Eq. (1.45) e resolvendo para V_0 , temos

$$V_0 = \frac{k_B T}{e} \ln \frac{p_{p0}}{p_{n0}}. \quad (1.46)$$

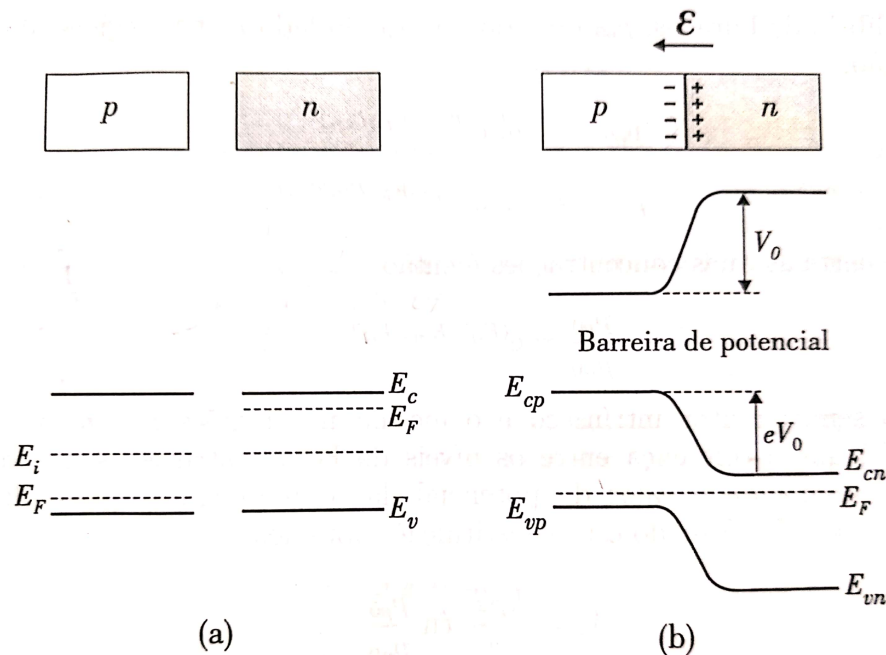


Figura 8 – (a) Representação energética dos semicondutores do tipo p e n de maneira separada, apresentando o nível de Fermi em cada caso. E_c é da banda de condução, E_v a banda de valência, E_F a energia de Fermi, e E_i é a energia de Fermi no semiconductor intrínseco. (b) Representação energética da formação de uma junção p - n de semicondutores. Figura adaptada da referência [2].

Usando a lei de ação das massas, Eq. (1.27) na Eq. (1.46), é possível encontrar o potencial em função das concentrações de elétrons, dado por

$$V_0 = \frac{k_B T}{e} \ln \frac{n_{n0}}{n_{p0}}. \quad (1.47)$$

Com isso em mãos, conseguimos obter o potencial em função da concentração de impurezas usando as Eqs. (1.34) e (1.40) na Eq. (1.46) o que resulta em

$$V_0 = \frac{k_B T}{e} \ln \frac{N_a N_d}{n_i^2}, \quad (1.48)$$

sendo tal relação válida quando a concentração de impurezas aceitadoras é muito maior que a concentração de portadores no semiconductor intrínseco, ou seja, $N_a \gg n_i$.

1.4.3 Carga e Campo na Junção em Equilíbrio

Encontraremos nessa seção o campo elétrico na região de carga espacial e bem como a barreira de potencial em função das concentrações de impureza e do comprimento da região de carga espacial.

O campo elétrico nas proximidades da camada de transição da junção impede que elétrons passem de p para n e buracos de n para p , empurrando-os de volta para o lugar de origem, assim o campo elétrico é essencialmente devido aos íons de impurezas doadoras e

aceitadoras. Esse esgotamento de cargas móveis na região de carga espacial é o motivo pelo qual a mesma também seja chamada de região de depleção.

Sendo N_d a concentração de impurezas doadoras que cederam elétrons para o semicondutor, tornando-se positivas e N_a a concentração de impurezas que tomaram elétrons do mesmo, tornando-se negativa, então a densidade de carga no lado n é $\rho = eN_d$ constante até uma distância l_n da interface, e zero fora dela. Do mesmo modo, na região p a densidade de carga será $\rho = -eN_a$ em uma camada de espessura l_p . Partindo do fato de que a junção é eletricamente neutra, temos que o módulo das cargas nas duas regiões são iguais. Sendo A a área de seção reta da junção e a carga total dada pelo produto da densidade volumétrica de carga pelo volume, temos

$$eN_dAl_n = eN_aAl_p,$$

o que resulta em

$$N_d l_n = N_a l_p. \quad (1.49)$$

Chamando de $l = l_p + l_n$ a largura total, podemos relacionar a espessura de cada camada as concentrações de impurezas, com sendo

$$l_p = \frac{N_d}{N_a + N_d} l, \quad \text{e} \quad l_n = \frac{N_a}{N_a + N_d} l. \quad (1.50)$$

Observa-se que a espessura em um lado é tanto maior quanto menor for a sua dopagem.

Podemos obter o campo elétrico aplicando a lei de Gaus na forma diferencial, isto é

$$\frac{d\mathcal{E}}{dx} = \frac{\rho}{\epsilon}, \quad (1.51)$$

e integrando a equação no intervalo $(-l_p, 0)$, temos

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{eN_a}{\epsilon}x - \mathcal{E}_0, \quad (1.52)$$

em que \mathcal{E}_0 é uma constante de integração referente ao valor de $\mathcal{E}(0)$, na qual encontramos o seu valor explorando a condição de contorno $\mathcal{E}(x = -l_p) = 0$ devido ao campo ser nulo fora da região de depleção, o que nos dá $\mathcal{E}_0 = eN_a l_p / \epsilon$. Logo, integrando a Eq. (1.51) dessa vez no intervalo $(0, l_n)$, encontramos

$$\mathcal{E}(x) = \frac{eN_d}{\epsilon}x - \mathcal{E}_0, \quad (1.53)$$

Usando a condição de contorno $\mathcal{E}(x) = l_n = 0$, obtemos $\mathcal{E}_0 = eN_d l_n / \epsilon$. Assim

$$\mathcal{E}_0 = eN_a l_p / \epsilon = eN_d l_n / \epsilon. \quad (1.54)$$

De posse do campo elétrico encontraremos o potencial em p e n usando a relação $\mathcal{E}(x) =$

$-d\phi(x)/dx$ e integrando em cada região. Assim para a região p vem

$$\phi_p(x) = \frac{1}{2} \frac{eN_a}{\epsilon} x^2 + \frac{eN_a l_p}{\epsilon} x + C, \quad (1.55)$$

onde C é uma constante arbitrária de referência para o potencial. Escolhendo $\phi(-l_p) = 0$ e substituindo na Eq. (1.55) temos

$$\begin{aligned} C &= -\frac{eN_a}{\epsilon} l_p^2, \\ \Rightarrow \phi_p(x) &= \frac{eN_a}{2\epsilon} (x + l_p)^2, \end{aligned} \quad (1.56)$$

Agora integrando o $\mathcal{E}(x)$ na região n , temos

$$\phi_n(x) = -\frac{1}{2} \frac{eN_d}{\epsilon} x^2 - \frac{eN_d l_n}{\epsilon} x + C_1. \quad (1.57)$$

O potencial é contínuo, o que implica $\phi_p(0) = \phi_n(0)$, e conseqüentemente

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{eN_a}{2\epsilon} l_p^2 = \frac{eN_d}{2\epsilon} l_p l_n, \\ \phi_n(x) &= -\frac{eN_d}{\epsilon} \left(\frac{x^2}{2} - l_n x - \frac{l_p l_n}{2} \right). \end{aligned} \quad (1.58)$$

Finalmente a barreira de potencial $V_0 = \phi(l_n) - \phi(l_p)$ é dada por

$$\begin{aligned} V_0 &= \phi_n(l_n) = \frac{eN_d}{\epsilon} \left(\frac{l_n^2}{2} - l_n^2 - \frac{l_p l_n}{2} \right), \\ \Rightarrow V_0 &= \frac{eN_d}{2\epsilon} l_n l = \frac{1}{2} \mathcal{E}_0 l. \end{aligned} \quad (1.59)$$

1.4.4 Corrente na Junção Polarizada

Aplicando-se uma tensão V em uma junção $p-n$ ocorrerá uma passagem de corrente, cuja intensidade depende do sentido da tensão, que é direto se for de p para n , o que diminui o valor da barreira de potencial de $V_0 \rightarrow V_0 - V$, e sentido reverso se for de n para p , o que aumenta o valor da barreira de potencial de $V_0 \rightarrow V_0 + V$ como mostrado na Figura 9. A consequência é que a corrente no sentido direto é maior, porque os portadores terão uma barreira de potencial menor para atravessar. Essa assimetria é essencial para o funcionamento de dispositivos como diodos e transistores de junção.

Será adotada a convenção de que V é positivo se for no sentido direto e negativo caso contrário. Para entender a corrente I gerada por V é necessário uma análise do que acontece em cada parte do semiconductor. Primeiramente, fora da região de depleção, a região neutra, a corrente existente é a de deriva, que é devida ao movimento dos portadores majoritários de cada região, sendo estes buracos na região p e elétrons na n . Quando a tensão V é aplicada,

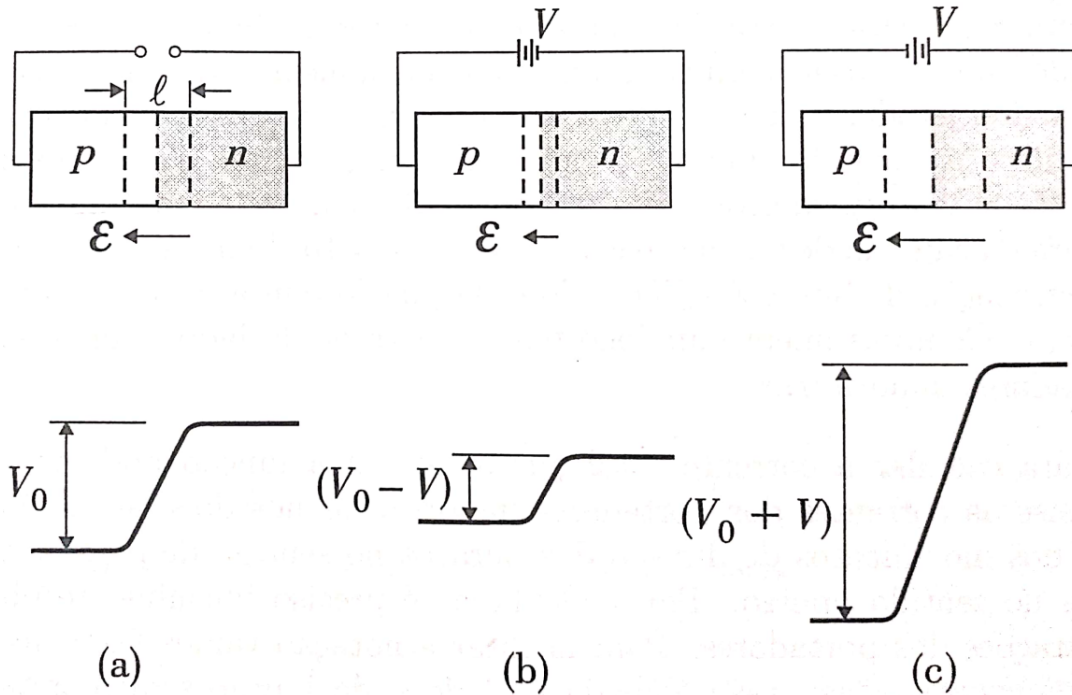


Figura 9 – Influência do potencial externo aplicado na junção p - n : (a) potencial em situação de equilíbrio; (b) potencial externo no sentido direto; (c) potencial externo no sentido reverso. Figura adaptada da referência [2].

buracos da região p movem-se em direção a região de depleção, ao chegarem próximo a junção eles recombinam com elétrons vindos da região n , os que sobram entram na área de depleção conseguem atravessá-la já que há uma menor densidade de portadores. Ao chegarem na segunda fronteira da região de depleção, $x = l_n$, os buracos são injetados na região n onde são portadores minoritários. A diferença na concentração de buracos $\delta p = p_n - p_{n0}$ encontrada em $x > l_n$ provoca difusão dos mesmos, a qual decai exponencialmente a medida que se distancia de $x = l_n$:

$$\delta p(x) = \Delta p e^{-x/L_p}, \quad (1.60)$$

onde L_p é o comprimento de difusão sendo da ordem de 10^{-3} cm a 10^{-1} cm, muito maior que a espessura da camada de carga espacial, $l = 1 \mu\text{m}$. Fazemos uma mudança nas coordenadas afim de facilitar os cálculos para corrente total que atravessa a interface da junção. No lado n representaremos a coordenada por x , com origem em $x = 0$ na fronteira da região de depleção, e no lado p usaremos a coordenada x' onde $x' = 0$ é o ponto $x = -l_p$, como mostra a Figura 10(a). Partiremos da corrente de portadores minoritários devido a difusão de buracos na região n e elétrons na região p , em que para conhecê-las é necessário as concentrações de portadores. Igualando as Eqs. (1.46) e (1.47), temos

$$\frac{p_{p0}}{p_{n0}} = \frac{n_{pn0}}{n_{p0}} = e^{eV_0/k_B T}. \quad (1.61)$$

Com a aplicação do potencial externo V no sentido direto, o potencial da barreira passa a ser

$V_0 - V$, e a diferença nos níveis de Fermi intrínsecos nos dois lados é $E_{ip} - E_{in} = e(V_0 - V)$. Por tanto, usando a mesma linha de raciocínio na obtenção da Eq. (1.45), a razão das concentrações de buracos nas fronteiras da região de depleção é dada por

$$\frac{p_p(x' = 0)}{p_n(x = 0)} = e^{e(V_0 - V)/k_B T}. \quad (1.62)$$

Para pequenos valores da corrente na junção, as concentrações dos portadores majoritários tem variação desprezível em relação aos valores de equilíbrio quando a junção é submetida a uma tensão externa. então $p_p(x' = 0) \simeq p_{p0}$. Substituindo esse resultado na Eq. (1.62) e dividindo-a pela Eq. (1.61) obtém-se que

$$\frac{p_n(x = 0)}{p_{n0}} = e^{eV/k_B T}. \quad (1.63)$$

Observa-se nessa equação que a concentração de portadores minoritários nas fronteiras da região de depleção cresce exponencialmente se a tensão V é no sentido direto e cai exponencialmente no caso contrário. Com a Eq. (1.63) analisamos como o excesso de concentração se comporta ao longo de x , para tal basta substituí-la na Eq. (1.60), assim obtemos

$$\delta p_n(x) = p_{n0}(e^{eV/k_B T} - 1)e^{-x/L_p}. \quad (1.64)$$

Com isso podemos encontrar a densidade de corrente de difusão dos buracos em $+x$, dada por

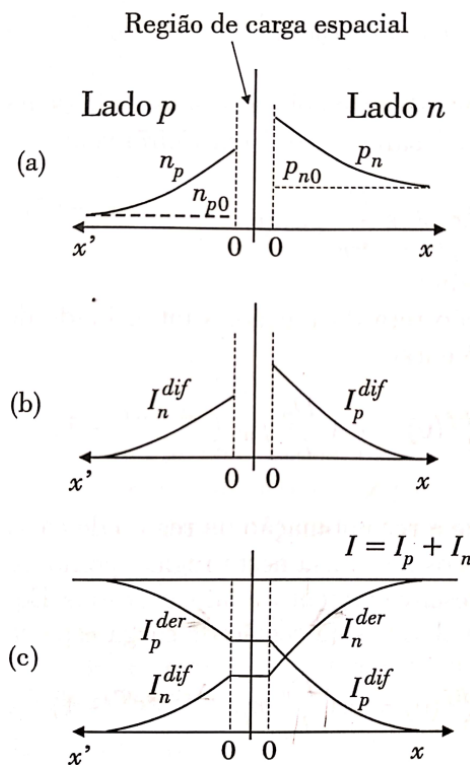


Figura 10 – (a) Concentração de portadores minoritários na junção p-n. (b) Correntes de difusão dos portadores minoritários. (c) Correntes de difusão e de deriva na junção p-n. Figura adaptada da referência [2].

$$J_p^{dif}(x) = e \frac{D_p}{L_p} p_{n0} (e^{eV/k_B T} - 1) e^{-x/L_p}, \quad (1.65)$$

onde $D = \bar{l}^2 / 2\tau$ é o coeficiente de difusão dos buracos, e \bar{l} é a distância média percorrida por um buraco entre duas colisões, e τ o tempo médio entre duas colisões. Sendo A a área da seção reta da junção, a intensidade da corrente de difusão de buracos em $x = 0$ é

$$I_p^{dif}(0) = eA \frac{D_p}{L_p} p_{n0} (e^{eV/k_B T} - 1). \quad (1.66)$$

A recombinação na região de depleção é desprezível, por tanto podemos aproximar a corrente de buracos nessa região para valor constante, ou seja, tem o mesmo valor $I_p^{dif}(0)$ encontrado na fronteira, como mostra Figura 10(c). Usando a mesma linha de raciocínio das Eqs. (1.61) à (1.66), obtêm-se a corrente de difusão de elétrons na fronteira da região de carga espacial como

$$I_n^{dif}(0) = eA \frac{D_n}{L_n} n_{p0} (e^{eV/k_B T} - 1). \quad (1.67)$$

Sendo a corrente constante, ela é igual em qualquer parte do circuito, fios e junção, portanto a corrente total é dada somando (1.66) e (1.67), resultando em

$$I = I_s (e^{eV/k_B T} - 1), \quad (1.68)$$

onde

$$I_s = eA \left(\frac{D_p}{L_p} p_{n0} + \frac{D_n}{L_n} n_{p0} \right). \quad (1.69)$$

O resultado da Eq. (1.68) é a chamada equação do diodo. Ela foi deduzida a primeira vez por W. Shockley, um dos 3 laureados pelo Prêmio Nobel em 1956 pela descoberta do transistor.

2 MODELO TEÓRICO

Tight-binding (do inglês, ligação forte) é um método usado no cálculo de estrutura de bandas de energia, que consiste em considerar, como o nome indica, os elétrons fortemente ligados aos átomos do cristal de tal forma que eles possuem fraca interação com potenciais de átomos vizinhos. Com essa consideração pode-se descrever a função de onda dos elétrons no cristal como uma combinação linear dos orbitais atômicos do átomo isolado ao qual ele pertence. Formulando a Hamiltoniana do cristal como

$$H = H_{at} + \Delta U, \quad (2.1)$$

onde H_{at} é a Hamiltoniana de um átomo isolado e ΔU possui todas as correções necessárias a Hamiltoniana para se produzir o potencial periódico completo do cristal. Logo, as autofunções atômicas ψ_n que são autofunções de H_{at} com autovalor E_n também serão autofunções de H desde que ΔU seja zero onde quer que a ψ_n não seja. Levando isso em conta, temos que cada orbital ψ_n dos N sítios da rede localizados por \vec{R} produz N níveis no potencial periódico com funções de onda $\psi_n(\vec{r} - \vec{R})$, no qual tais funções, segundo o teorema de Bloch, podem assumir a forma de uma onda plana vezes uma função com a periodicidade da rede de Bravais, dada por

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}, \vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_n(\vec{r}), \quad (2.2)$$

onde $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ é um vetor qualquer da rede de Bravais, n_1, n_2, n_3 são números inteiros, e \vec{a}_1, \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são vetores da rede primitiva. As N combinações lineares de que precisamos são

$$\Psi_n(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}, \vec{k}), \quad (2.3)$$

onde o somatório em \vec{R} varre todos os sítios da rede, $1/\sqrt{N}$ é um fator de normalização e \vec{k} varia pelos N valores na primeira zona de Brillouin em acordo com a condição de contorno periódica de Born-von Karman, que tem como consequência

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \vec{b}_i, \quad (2.4)$$

onde m_i é um número inteiro, N_i são números inteiros da ordem de $N^{1/3}$ que satisfazem $N = N_1 N_2 N_3$ (N_1 é o número de átomos na direção x , N_2 y e N_3) e \vec{b}_i são os vetores primitivos da rede recíproca. Iremos verificar que a Eq. (2.3) é uma função de Bloch, fazendo a seguinte transformação $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{R}$:

$$\begin{aligned}
\Psi_n(\vec{r} + \vec{R}, \vec{k}) &= \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \psi_n(\vec{r} + \vec{R} - \vec{R}', \vec{k}), \\
&= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R})} \psi_n(\vec{r} - (\vec{R}' - \vec{R}), \vec{k}), \\
&= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}'', \vec{k}), \\
\Rightarrow \Psi_n(\vec{r} + \vec{R}, \vec{k}) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_n(\vec{r}, \vec{k}), \tag{2.5}
\end{aligned}$$

onde \vec{R} , \vec{R}' e \vec{R}'' são os vetores da rede de Bravais.

Há uma falha aqui até então, usar ψ_n como autofunção da Hamiltoniana cristalina nos dar autovalores E_n independentes de \vec{k} , então ao invés de usar as autofunções atômicas como solução da Hamiltoniana cristalina usemos uma combinação linear de tais funções, onde os coeficientes variem conforme \vec{k} , isto é

$$\Psi_n(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Phi_n(\vec{r} - \vec{R}), \tag{2.6}$$

onde

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_m^M C_m \psi(r). \tag{2.7}$$

Substituindo a Eq. (2.7) na Eq. (2.6), obtém-se

$$\Psi_n(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_m^M C_{nm}(\vec{k}) \psi_m(\vec{r}). \tag{2.8}$$

Conhecendo a Hamiltoniana cristalina e suas autofunções, obtêm-se os devidos autovalores por meio da seguinte equação

$$E_n(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle}{\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle}. \tag{2.9}$$

Substituindo a Eq. (2.6) na Eq. (2.9), temos que

$$\begin{aligned}
E_n(\vec{k}) &= \frac{\left\langle \sum_m^M C_{nm}(\vec{k}) \Phi_m(\vec{k}, \vec{r}) \middle| H \middle| \sum_{m'}^M C_{nm'}(\vec{k}) \Phi_{m'}(\vec{k}, \vec{r}) \right\rangle}{\left\langle \sum_m^M C_{nm}(\vec{k}) \Phi_m(\vec{k}, \vec{r}) \middle| \sum_{m'}^M C_{nm'}(\vec{k}) \Phi_{m'}(\vec{k}, \vec{r}) \right\rangle}, \\
&= \frac{\int \sum_m^M C_{nm}^*(\vec{k}) \Phi_m^*(\vec{k}, \vec{r}) H \sum_{m'}^M C_{nm'}(\vec{k}) \Phi_{m'}(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{r}}{\int \sum_m^M C_{nm}^*(\vec{k}) \Phi_m^*(\vec{k}, \vec{r}) \sum_{m'}^M C_{nm'}(\vec{k}) \Phi_{m'}(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{r}},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\sum_{m=1, m'=1}^M C_{nm}^*(\vec{k}) C_{nm'}(\vec{k}) \int \Phi_m^*(\vec{k}, \vec{r}) H \Phi_{m'}(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{r}}{\sum_{m=1, m'=1}^M C_{nm}^*(\vec{k}) C_{nm'}(\vec{k}) \int \Phi_m^*(\vec{k}, \vec{r}) \Phi_{m'}(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{r}}, \\
&= \frac{\sum_{m=1, m'=1}^M C_{nm}^*(\vec{k}) C_{nm'}(\vec{k}) \langle \Phi_m^*(\vec{k}, \vec{r}) | H | \Phi_{m'}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle}{\sum_{m=1, m'=1}^M C_{nm}^*(\vec{k}) C_{nm'}(\vec{k}) \langle \Phi_m^*(\vec{k}, \vec{r}) | \Phi_{m'}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle}. \tag{2.10}
\end{aligned}$$

Observemos que as matrizes $\langle \Phi_m^*(\vec{k}, \vec{r}) | H | \Phi_{m'}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle$ e $\langle \Phi_m^*(\vec{k}, \vec{r}) | \Phi_{m'}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle$ são hermitianas. Usualmente nomeiam-as como matriz de transferência e matriz de *overlap* respectivamente, e seus elementos são definidos por

$$H_{mm'} \equiv \langle \Phi_m | H | \Phi_{m'} \rangle \quad (m, m' = 1, 2, \dots, M), \tag{2.11a}$$

$$S_{mm'} \equiv \langle \Phi_m | \Phi_{m'} \rangle \quad (m, m' = 1, 2, \dots, M). \tag{2.11b}$$

Substituindo a Eq. (2.7) na Eq. (2.11a) e na Eq. (2.11b) temos

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_m | H | \Phi_{m'} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_m(\vec{r} - \vec{R}) \middle| H \middle| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \psi_{m'}(\vec{r} - \vec{R}') \right\rangle, \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \langle \psi_m(\vec{r} - \vec{R}) | H | \psi_{m'}(\vec{r} - \vec{R}') \rangle, \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} t_{RR'},
\end{aligned}$$

em que define-se

$$t_{RR'} \equiv \langle \psi_m(\vec{r} - \vec{R}) | H | \psi_{m'}(\vec{r} - \vec{R}') \rangle, \tag{2.12}$$

como integral de transferência ou parâmetro de *hopping*, com valores normalmente calculados e tabelados através de cálculos de primeiros princípios para cada cristal. Fazendo a mesma substituição da Eq. (2.7) na Eq. (2.11b) temos

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_m | \Phi_{m'} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_m(\vec{r} - \vec{R}) \middle| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \psi_{m'}(\vec{r} - \vec{R}') \right\rangle, \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \langle \psi_m(\vec{r} - \vec{R}) | \psi_{m'}(\vec{r} - \vec{R}') \rangle, \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} s_{RR'},
\end{aligned}$$

em que define-se

$$s_{RR'} \equiv \langle \psi_m(\vec{r}-\vec{R}) | \psi_{m'}(\vec{r}-\vec{R}') \rangle, \quad (2.13)$$

como integral de *overlap*, em que os elementos correspondem justamente a sobreposição de orbitais.

É notável que tanto o parâmetro de *hopping* quanto o de sobreposição de orbitais tem valor numérico menor para átomos mais distantes, o que reflete-se em geralmente usar uma aproximação de primeiros vizinhos. Neste caso, sempre se pode considerar segundos, terceiros até mais vizinhos, no entanto o cálculo numérico torna-se dispendioso. Entretanto, caso já se obtenha uma aproximação satisfatória com somente primeiros vizinhos, adota-se tal aproximação por questão de eficiência.

Substituindo as matrizes de *hopping* e de *overlap* Eq. (2.9), obtemos

$$E_n(\vec{k}) = \frac{\sum_{m,m'=1}^M H_{mm'} C_{nm}^*(\vec{k}) C_{nm'}(\vec{k})}{\sum_{m,m'=1}^M S_{mm'} C_{nm}^*(\vec{k}) C_{nm'}(\vec{k})}. \quad (2.14)$$

Buscando os coeficientes C_{nm} , uma vez que o sistema possui funções de ondas que minimizam, podemos derivar a Eq. (2.14) com relação a C_{nm}^* e igualarmos a zero, mantendo os demais parâmetros constantes:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial E}{\partial C_{nm}^*} = 0, \\ \Rightarrow & \frac{\sum_{m'=1}^M H_{mm'} C_{nm'}(\vec{k})}{\sum_{m,m'=1}^M S_{mm'} C_{nm}^*(\vec{k}) C_{nm'}(\vec{k})} - \frac{\sum_{m,m'=1}^M H_{mm'} C_{nm}^*(\vec{k}) C_{nm'}(\vec{k})}{\left(\sum_{m,m'=1}^M S_{mm'} C_{nm}^*(\vec{k}) C_{nm'}(\vec{k}) \right)^2} \cdot \sum_{m'=1}^M S_{mm'} C_{nm'}(\vec{k}) = 0, \\ \Rightarrow & \sum_{m'=1}^M H_{mm'} C_{nm'}(\vec{k}) - \frac{\sum_{m,m'=1}^M H_{mm'} C_{nm}^*(\vec{k}) C_{nm'}(\vec{k})}{\sum_{m,m'=1}^M S_{mm'} C_{nm}^*(\vec{k}) C_{nm'}(\vec{k})} \cdot \sum_{m'=1}^M S_{mm'} C_{nm'}(\vec{k}) = 0, \\ \Rightarrow & \sum_{m'=1}^M H_{mm'} C_{nm'}(\vec{k}) = E_n(\vec{k}) \sum_{m'=1}^M S_{mm'} C_{nm'}(\vec{k}). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Observando que a soma ocorre sobre o índice m' e que $H_{mm'}$ e $S_{mm'}$ são os elementos das

matrizes de *hopping* e de *overlap*, respectivamente. A Eq. (2.15) pode ser reescrita na forma

$$HC_n = E_n(\vec{k})S C_n. \quad (2.16)$$

Dessa maneira encontramos a equação secular para as autoenergias $E(k)$, dada por

$$[H - E(\vec{k})S]C_n = 0. \quad (2.17)$$

Se $[H - E(\vec{k})S]$ possui matriz inversa, então temos que o coeficiente C_n é zero, o que nos dá a solução trivial para Hamiltoniana cristalina. No caso contrário temos que

$$\det[H - E_n(\vec{k})S] = 0. \quad (2.18)$$

Então, sendo conhecidas as matrizes de *hopping* e de *overlap* esta equação característica nos dá os autovalores $E_n(k)$ da Hamiltoniana do cristal.

2.1 Tight-inding no grafeno

2.1.1 Estrutura cristalina do grafeno e sua rede recíproca

Com relação a estrutura eletrônica do grafeno, a hibridização dos seus orbitais e formato da rede cristalina vemos que as 3 ligações σ determinam o plano do cristal formando ângulo de 120° entre si, sendo assim a estrutura cristalina do grafeno é a mesma de um favo de mel com constante de rede $a_{cc} = 1,42 \text{ \AA}$. Esta não é uma rede de Bravais, mas ela pode ser descrita pela composição de duas redes de Bravais monoatômicas triangulares. Assim a rede do grafeno fica determinada por dois pontos na base sendo um pertencente a uma sub-rede A e outro a uma sub-rede B rotacionada de 180° em relação a primeira, os vetores de base são dados por

$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad (2.19)$$

com $a = \sqrt{3}a_{cc}$. Com isso e a relação $a_i b_j = 2\pi\delta_{ij}$, onde b_i são as componentes dos vetores da rede recíproca, obtemos que

$$\vec{b}_1 = b \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \vec{b}_2 = b \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (2.20)$$

onde $b = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$. Com isso, temos a rede recíproca e através da célula de Wigner-Seitz da mesma, obtemos a primeira zona de Brillouin, área sombreada na Figura 11(b), lembrando que a célula de Wigner-Seitz é constituída pela menor entidade geométrica formada por planos que seccionam ao meio retas que ligam um ponto da rede aos demais. Há dois vértices da primeira zona de Brillouin que não são equivalentes, K e K' , os outros são obtidos como uma combinação deles

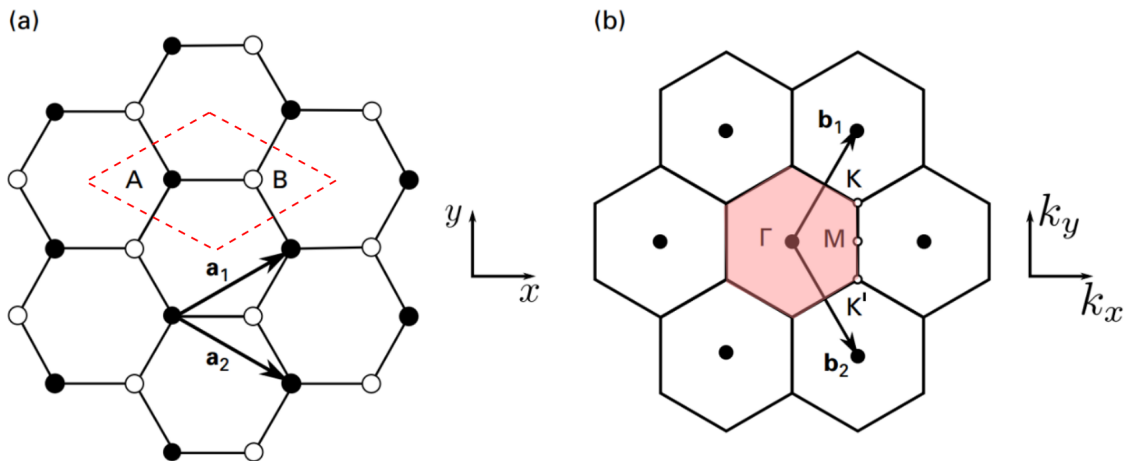


Figura 11 – (a) Rede real do grafeno com a célula unitária na região tracejada em vermelho. (b) Rede recíproca do grafeno com a primeira zona de Brillouin em vermelho. Figura adaptada da referência [5].

com um vetor da rede recíproca. Tais vértices são conhecidos como pontos de Dirac e serão melhor abordados adiante. Há também outros pontos notáveis, como Γ e o M , de alta simetria. As coordenadas de tais pontos são:

$$K = \frac{4\pi}{3a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad K' = \frac{4\pi}{3a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad \Gamma = (0,0), \quad M = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} (1,0). \quad (2.21)$$

2.1.2 Estrutura eletrônica do grafeno

Para entender o método *tight-binding* no grafeno é necessário compreender como estão organizados os átomos que o constitui e o próprio átomo em si, o carbono. O átomo de carbono possui 4 elétrons na camada de valência ($2s^2$ e $2p^2$), no qual o orbital $2s$ hibridiza com o orbital $2p$ gerando um orbital híbrido sp^2 . Os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ formam os orbitais σ (ligante) e σ^* (antiligante). As ligações σ são fortes ligações covalentes que ficam no plano da folha de grafeno e são responsáveis pela estabilidade energética e propriedades elásticas do cristal. O orbital p_z restante é normal ao plano da folha como ilustra a Figura 12(a), definindo os orbitais π (ligante) e π^* (antiligante), os quais são responsáveis pelas propriedades eletrônicas no grafeno. As bandas ligantes σ e antiligante σ^* estão separadas por um alto *gap* de energia (> 12 eV) como apresentado na Figura 1(b), o que leva a desconsideração das mesmas em relação as propriedades eletrônicas do grafeno. Já os orbitais ligantes π e antiligantes π^* geram as bandas de condução e de valência, as quais se tocam no nível de Fermi nos vértices da zona de Brillouin. Por conta disso, escreveremos as funções de Bloch utilizando, exclusivamente, a

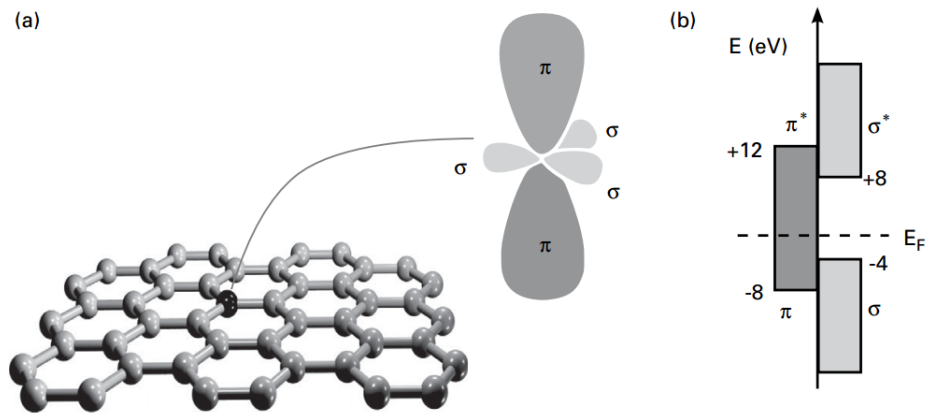


Figura 12 – (a) Posição dos orbitais π e σ por sítio na estrutura cristalina do grafeno. (b) Faixas de energia para os orbitais π e σ . Figura adaptada da referência [5].

combinação linear de orbitais atômicos Pz:

$$\Phi_\alpha(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{j}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} p_{z\alpha}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha - \vec{R}_j), \quad (\alpha = A, B), \quad (2.22)$$

onde \vec{r}_A (\vec{r}_B) é um vetor que vai da origem a um átomo da sub-rede A (B) e $\vec{R}_j = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2$ varre toda a rede. Escrevemos assim as autofunções do cristal como uma combinação das funções de Bloch para cada átomo da base, dada por

$$\Psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = C_{nA}(\vec{k}) \Phi_A(\vec{k}, \vec{r}) + C_{nB}(\vec{k}) \Phi_B(\vec{k}, \vec{r}). \quad (2.23)$$

2.1.3 Aplicação do tight-binding de primeiros vizinhos no grafeno

Tendo em vista que o grafeno possui 2 átomos por célula unitária, podemos escrever sua matriz Hamiltoniana da seguinte forma:

$$H = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix}, \quad (2.24)$$

com dimensão 2×2 com elementos dados pela Eq. (2.11a). Encontrando o elemento H_{AA} , temos que

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle, \\ &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} p_{zA}(\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{R}_i) \middle| H \middle| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{i'}} p_{zA}(\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{R}_{i'}) \right\rangle, \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i, i'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{i'} - \vec{R}_i)} \langle p_{zA}(\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{R}_i) | H | p_{zA}(\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{R}_{i'}) \rangle, \end{aligned} \quad (2.25)$$

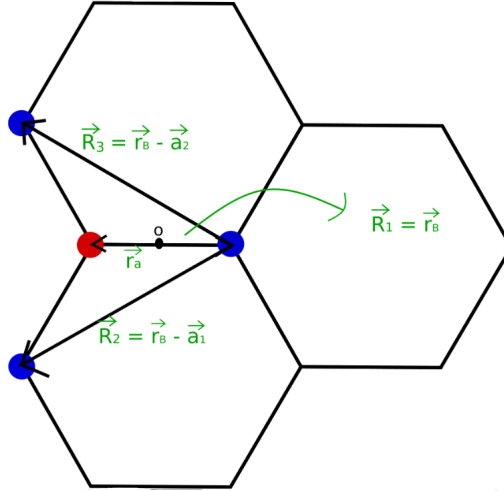


Figura 13 – Vetores dos primeiros vizinhos de um sítio B.

com $\vec{R}_i = \vec{r}_A + \vec{R}$ varrendo todos os sítios da sub-rede A, lembrando que $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$ é um vetor qualquer da rede de Bravais. Considerando apenas os primeiros vizinhos, levamos em conta o caso $\vec{R}_i = \vec{R}_j$ já que não há primeiros vizinhos da mesma sub-rede. Logo

$$H_{AA} = \frac{1}{N} \langle p_{zA}(\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{R}) | H | p_{zA}(\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{R}) \rangle = \epsilon_{pz}, \quad (2.26)$$

que é a energia que um elétron tem no orbital p_z de um átomo isolado. Da mesma maneira, temos a contribuição para o sítio B, como sendo

$$H_{BB} = \epsilon_{pz}. \quad (2.27)$$

Para os elementos da diagonal secundária da matriz Hamiltoniana, Eq. (2.24), temos que os termos $H_{AB} = H_{BA}^*$ são

$$H_{AB} = H_{BA}^* = \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \langle p_{zA}(\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{R}_i) | H | p_{zB}(\vec{r} - \vec{r}_B - \vec{R}_j) \rangle, \quad (2.28)$$

onde $(\vec{R}_j = \vec{r}_B + \vec{R})$ cobre todos os átomos da sub-rede B. Fixando em um átomo da sub-rede A, em \vec{r}_a por exemplo, e considerando a aproximação de primeiros vizinhos, a soma em j alcançará apenas os vetores \vec{R}_1, \vec{R}_2 e \vec{R}_3 mostrados na Figura 13. Assim temos que

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \frac{1}{N} \left[e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_B - \vec{r}_A)} \langle p_{zA}(\vec{r}_A) | H | p_{zB}(\vec{r}_B) \rangle + e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_B - \vec{a}_1 - \vec{r}_A)} \langle p_{zA}(\vec{r}_A) | H | p_{zB}(\vec{r}_B - \vec{a}_1) \rangle \right. \\ &\quad \left. + e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_B - \vec{a}_2 - \vec{r}_A)} \langle p_{zA}(\vec{r}_A) | H | p_{zB}(\vec{r}_B - \vec{a}_2) \rangle \right], \\ &= t(1 + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2}), \\ &= tf(\vec{k}), \end{aligned} \quad (2.29)$$

onde t é a integral de *hopping*, a qual possui valores tabelados, dada por

$$t \equiv \left\langle p_{zA}(\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{R}) \middle| H \middle| p_{zB}(\vec{r} - \vec{r}_B - \vec{R}) \right\rangle, \quad (2.30)$$

e

$$f(\vec{k}) = (1 + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2}), \quad (2.31)$$

é o fator de estrutura geométrica [19]. Assim, como $H_{AB} = H_{BA}^*$, a matriz de transferência fica

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_{pz} & tf(\vec{k}) \\ tf^*(\vec{k}) & \epsilon_{pz} \end{pmatrix}. \quad (2.32)$$

A matriz de *overlap* é dada também por uma matriz 2×2 seguinte forma:

$$S = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \Phi_A | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle \\ \langle \Phi_B | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_B | \Phi_B \rangle \end{pmatrix}.$$

Usando a Eq. (2.22), temos que o termo da integral de *overlap* S_{AA} é dado por

$$\begin{aligned} S_{AA} &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} p_{zA}(\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{R}_i) \middle| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} p_{zA}(\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{R}_j) \right\rangle, \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \langle p_{zA}(\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{R}_i) | p_{zA}(\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{R}_j) \rangle, \\ &= \frac{1}{N} \langle p_{zA}(\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{R}) | p_{zA}(\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{R}) \rangle, \\ &= 1. \end{aligned}$$

O termo S_{BB} é a sobreposição do orbital em si próprio assim como S_{AA} , logo $S_{BB} = S_{AA} = 1$.

Os termos na diagonal secundária são dados por

$$\begin{aligned} S_{AB} &= \frac{1}{N} \left[e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_B - \vec{r}_A)} \langle p_{zA}(\vec{r}_A) | p_{zB}(\vec{r}_B) \rangle + e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_B - \vec{a}_1 - \vec{r}_A)} \langle p_{zA}(\vec{r}_A) | p_{zB}(\vec{r}_B - \vec{a}_1) \rangle \right. \\ &\quad \left. + e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_B - \vec{a}_2 - \vec{r}_A)} \langle p_{zA}(\vec{r}_A) | p_{zB}(\vec{r}_B - \vec{a}_2) \rangle \right], \\ &= s(1 + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2}), \\ &= sf(\vec{k}), \end{aligned} \quad (2.33)$$

onde s é a integral de *overlap*, ou seja, é a sobreposição do orbital p_z em seu primeiro vizinho,

$$s \equiv \langle p_{zA}(\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{R}) | p_{zB}(\vec{r} - \vec{r}_B - \vec{R}) \rangle. \quad (2.34)$$

Com isso, e verificando que $S_{BA} = S_{AB}^*$, a matriz de sobreposição pode ser reescrita como

$$S = \begin{pmatrix} 1 & sf(\vec{k}) \\ sf(\vec{k})^* & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.35)$$

Substituindo as Eqs. (2.32) e (2.35) na Eq. (2.18) obtemos

$$\det[H - ES] = \begin{vmatrix} \epsilon_{pz} - E & (t - Es)f(\vec{k}) \\ (t - Es)f^*(\vec{k}) & \epsilon_{pz} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (2.36)$$

o que nos dá

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{pz} \mp t|f(\vec{k})|}{1 \mp s|f(\vec{k})|}, \quad (2.37)$$

onde E_- (E_+) corresponde a banda de valência (condução). Escolhendo a energia $\epsilon_{pz} = 0$ e considerando a sobreposição de orbitais p_{zA} e p_{zB} desprezível, podemos reescrever as matrizes de *hopping* e *overlap* como

$$H = \begin{pmatrix} 0 & tf(\vec{k}) \\ tf^*(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.38)$$

Dessa forma a relação de dispersão da energia torna-se

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \mp t|f(\vec{k})| = \mp t \sqrt{3 + 2[\cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2) + \cos(\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2))]}, \quad (2.39)$$

e reescrevendo segundo as componentes (x, y) dos vetores \vec{k} , \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , obtemos

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \mp t \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_x\right)\cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right)}. \quad (2.40)$$

Como $E_{\vec{k}}$ é periódica, toda a informação sobre ela está contida na primeira zona de Brillouin. Neste caso para encontrar os pontos (k_x, k_y) em que as bandas de valência e condução tocam-se, ou seja, a posição do vértice dos cones de Dirac K e K' basta igualar a Eq. (2.39) à zero, que é o mesmo que igualar a Eq. (2.31) à zero, assim obtendo

$$\begin{aligned} f(\vec{k}) &= 0, \\ 1 + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} &= 0, \\ e^{-ia\left[\frac{\sqrt{3}}{2}ak_x + \frac{k_y}{2}\right]} + e^{-ia\left[\frac{\sqrt{3}}{2}ak_x - \frac{k_y}{2}\right]} &= -1. \end{aligned}$$

Multiplicando a equação acima por $\exp[ia(\sqrt{3}ak_x/2)]$ vem

$$e^{-i\frac{ak_y}{2}} + e^{i\frac{ak_y}{2}} = -e^{ia\left[\frac{\sqrt{3}}{2}ak_x\right]},$$

em que o termo à esquerda é duas vezes a parte real do número complexo. Reescrevendo esta equação na forma trigonométrica temos

$$2\cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) = -\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_x\right) - i\operatorname{sen}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_x\right). \quad (2.41)$$

Como o termo da direita da igualdade é um número real, o termo a esquerda também é, ou seja o termo imaginário é zero, o que nos dá os valores para k_x , como:

$$i\operatorname{sen}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_x\right) = 0 \Rightarrow k_x = \pm \frac{2n\pi}{\sqrt{3}a} \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots). \quad (2.42)$$

Substituindo o valor encontrado para k_x na Eq. (2.41) vem

$$\cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) = \begin{cases} \frac{1}{2}, & \text{se } n \text{ é ímpar,} \\ -\frac{1}{2}, & \text{se } n \text{ é par,} \end{cases}$$

ou seja $ky = \pm\pi/3a$, se n é ímpar e $ky = \pm 4\pi/3a$ se n é par. Com isso, obtêm-se os chamados pontos de Dirac, mostrados na Figura 14.

$$K = \frac{b}{\sqrt{3}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad K - \vec{b}_1 = \frac{b}{\sqrt{3}} (0, -1), \quad K - (\vec{b}_1 + \vec{b}_2) = \frac{b}{\sqrt{3}} \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad (2.43a)$$

$$K' = \frac{b}{\sqrt{3}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad K' - \vec{b}_2 = \frac{b}{\sqrt{3}} (0, 1), \quad K' - (\vec{b}_1 + \vec{b}_2) = \frac{b}{\sqrt{3}} \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right). \quad (2.43b)$$

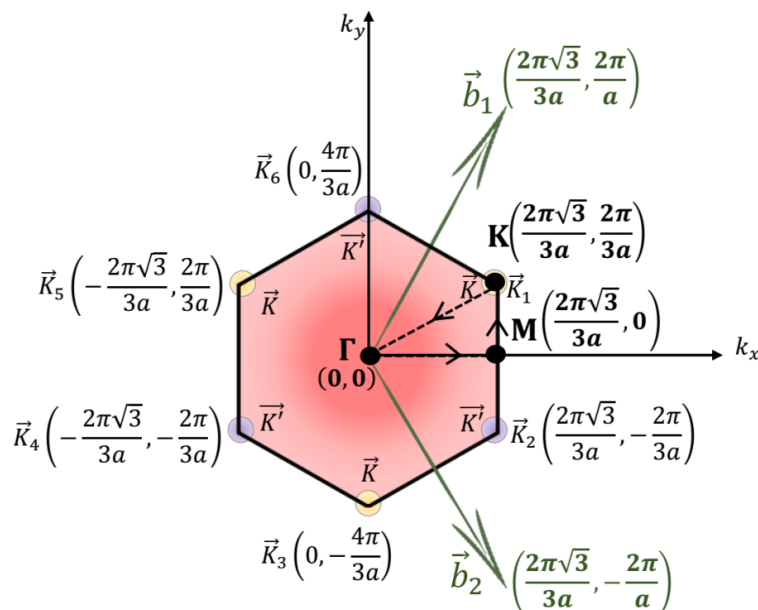


Figura 14 – Representação da primeira zona de Brillouin do grafeno com as coordenadas dos pontos K, K', Γ e M . Os vetores primitivos \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são representados pelas setas verdes. Figura adaptada da referência [6].

Fica explícita a existência de só dois pontos não equivalentes, nos quais as bandas

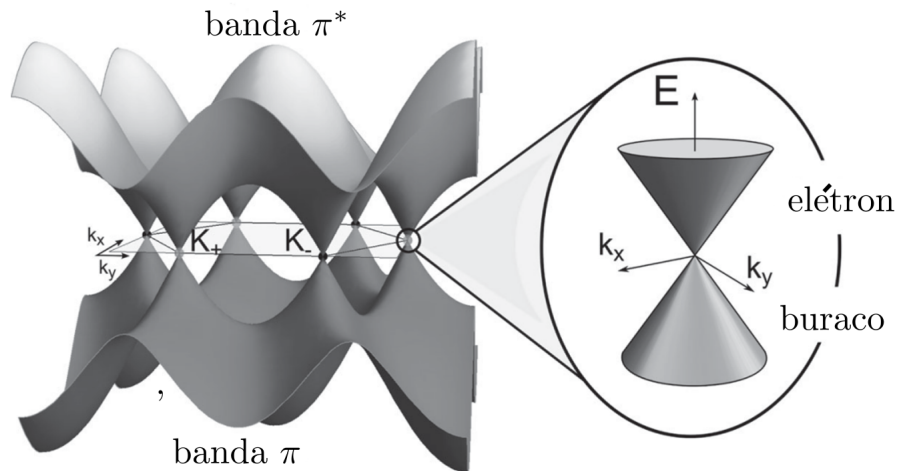


Figura 15 – Estrutura de bandas para o grafeno com destaque para a dispersão linear que corresponde aos cones de Dirac. Figura adaptada da referência [5].

π e π^* se tocam. Calculando a energia nas proximidades dos pontos K e K' obtêm-se uma dispersão linear das bandas de condução e de valência produzindo os chamados cones de Dirac, Figura 15. Além disso, observando a dispersão de energia seguindo um caminho que passa pelos pontos de alta simetria mostrado na Figura 16 vê-se o *gap* nulo no ponto K bem como a simetria das energias acessíveis para os estados ocupados e desocupados em relação à energia zero.

Como a banda π está completamente cheia, então o nível de Fermi é $E_f = 0$, e como as bandas de valência e condução se tocam no zero de energia, o grafeno possui característica de metais. No entanto como a superfície de Fermi é constituída de apenas um conjunto finito e discreto de pontos, é dito que o grafeno é um semimetal ou um semicondutor de *gap* nulo.

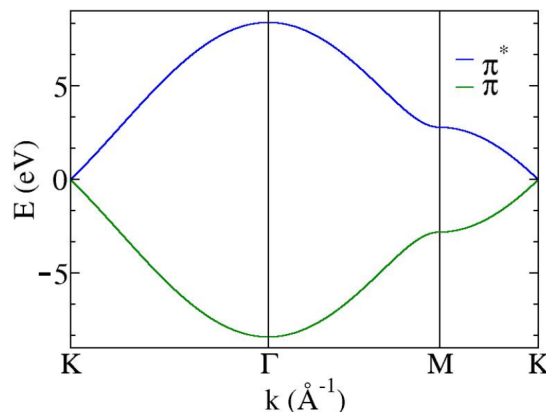


Figura 16 – Dispersão de energia ao longo dos pontos de alta simetria Γ , M e K . Figura adaptada da referência [6].

2.2 Aplicação de campo magnético e o cálculo da corrente de densidade de probabilidade

2.2.1 Campo magnético no método *tight-binding*

Para adicionarmos a contribuição de campo magnético no Hamiltoniano *tight-binding*, consideramos a substituição de Peierls, que corresponde a uma fase adicional no parâmetro de *hopping*, da seguinte forma

$$t_{mn} \rightarrow t_0 e^{2\pi i \Phi_{mn}}, \quad (2.44)$$

em que

$$\Phi_{mn} = \frac{1}{\Phi_0} \int_{\vec{r}_m}^{\vec{r}_n} \vec{A} \cdot d\vec{l}, \quad (2.45)$$

onde $\Phi_0 = \frac{h}{e}$ é o *quantum* de fluxo magnético e \vec{A} é o potencial vetor do campo magnético, que aqui consideramos como sendo perpendicular ao plano do grafeno, tal como $\vec{B} = -B\hat{z}$, em que se usa o *gauge* de Landau $\vec{A} = (By, 0, 0)$. Vamos agora mostrar o cálculo do fluxo magnético para o potencial vetor escolhido e considerando os primeiros vizinhos na integral de linha da substituição de Peierls. Assim a fase de Peierls na transição entre primeiros vizinhos de um átomo B na origem é

$$\begin{aligned} \Phi_{\vec{r}_m \vec{r}_n} &= \frac{1}{\Phi_0} \int_{\vec{r}_m}^{\vec{r}_n} By(x) \hat{x} \cdot (dx \hat{x} + dy \hat{y}), \\ \Phi_{\vec{r}_0 \vec{r}_n} &= \frac{B}{\Phi_0} \int_{r_0}^{r_{nx}} y(x) dx. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Na transição de B para A_1 , $y(x) = \sqrt{3}x$, de B para A_2 , $y(x) = -\sqrt{3}x$ e de B para A_3 , $y(x) = 0$, veja Figura 17. Sendo \vec{r}_i o vetor posição do sítio A_i , a fase de Peierls para os primeiros vizinhos é

$$\begin{aligned} \Phi_{\vec{r}_0 \vec{r}_1} &= \frac{\sqrt{3}B}{\Phi_0} \int_0^{(a_{cc}/2)} x dx, \\ \Phi_{\vec{r}_0 \vec{r}_1} &= \frac{\sqrt{3}B}{2\Phi_0} \frac{a_{cc}^2}{4}, \\ \Phi_{\vec{r}_0 \vec{r}_1} &= \frac{1}{12} \frac{\Phi_c}{\Phi_0}, \end{aligned} \quad (2.47)$$

onde, $\Phi_c = 3\sqrt{3}a_{cc}^2 B/2$ é o fluxo magnético transpassando um hexágono de carbono de lado $a_{cc} = 0,142$ nm, que é a distância interatômica. Com isso os parâmetros de *hopping* entre os primeiros vizinhos são dados por

$$\begin{aligned} t_1(\Phi) &= t_0 \exp\left[\frac{i\pi}{6} \frac{\Phi_c}{\Phi_0}\right], \\ t_2(\Phi) &= t_0 \exp\left[-\frac{i\pi}{6} \frac{\Phi_c}{\Phi_0}\right], \\ t_3(\Phi) &= t_0, \end{aligned} \quad (2.48)$$

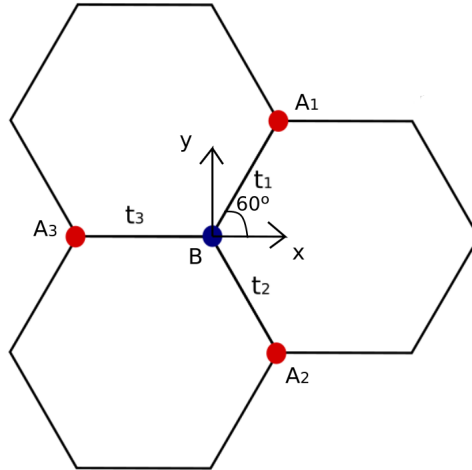


Figura 17 – *Hoppings* para primeiros vizinhos do sítio B.

em que t_0 é o parâmetro de *hopping* na ausência de campo magnético.

2.2.2 Corrente de densidade de probabilidade

A probabilidade de encontrar um elétron em todo o espaço é normalizada e conservada, e existe uma equação que ilustra esse fato, a equação da continuidade. Usando esse raciocínio expressa-se a corrente de densidade de probabilidade por meio de tal equação, a qual considera o fluxo de densidade de probabilidade de encontrar um elétron em um determinado sítio como sendo igual a variação no tempo da densidade de probabilidade naquele sítio. Esse fluxo é a corrente de densidade de probabilidade j . Dessa maneira, analisaremos a equação de continuidade para se obter a corrente discreta em um sítio n , dada por

$$j_n - j_{n+1} = a \frac{\partial}{\partial t} \rho_{n,n}, \quad (2.49)$$

onde $\rho_{n,n} = \langle n | \hat{\rho}_{n,n} | n \rangle$ são os elementos da matriz do operador densidade $\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ e j_n é o fluxo da probabilidade de encontrar o elétron em um sítio n . O lado direito da Eq. (2.49) pode ser reescrito como

$$\frac{d}{dt} \rho_{n,n} = \frac{d}{dt} \langle n | \hat{\rho} | n \rangle = \frac{d}{dt} [\langle n | \Psi \rangle \langle \Psi | n \rangle] = \left\langle n \left| \frac{d\Psi}{dt} \right\rangle \langle \Psi | n \right\rangle + \left\langle n | \Psi \right\rangle \left\langle \frac{d\Psi}{dt} | n \right\rangle. \quad (2.50)$$

Para desenvolver o termo acima, usaremos a equivalência da derivada temporal segundo a equação de Schrödinger, assim a Eq. (2.50) é reescrita como

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_{n,n} &= \left\langle n \left| \frac{-i}{\hbar} H \Psi \right\rangle \Psi_n^* + \Psi_n \left\langle n \left| \frac{-i}{\hbar} H \Psi \right\rangle^* \right\rangle = \sum_{n,m} \left[\frac{-i}{\hbar} \langle n | n \rangle H_{nm} \langle m | \Psi \rangle \Psi_n^* + \frac{i}{\hbar} \Psi_n (\langle n | n \rangle H_{nm} \langle m | \Psi \rangle)^* \right], \\ \frac{d}{dt} \rho_{n,n} &= \frac{i}{\hbar} \sum_m [\Psi_n \Psi_m^* H_{mn} - H_{nm} \Psi_m \Psi_n^*], \end{aligned} \quad (2.51)$$

Por fim, levando em consideração só os primeiros vizinhos, ou seja, $H_{nm} = 0$ se $|m - n| > 1$, a Eq. (2.51) é escrita como

$$\frac{d}{dt}\rho_{n,n} = \frac{i}{\hbar} \left[(\Psi_n \Psi_{n+1}^* H_{n+1,n} - H_{n,n+1} \Psi_{n+1} \Psi_n^*) + (\Psi_n \Psi_{n-1}^* H_{n-1,n} - H_{n,n-1} \Psi_{n-1} \Psi_n^*) \right],$$

e pode ser simplificada se escrevermos como a parte imaginária de um número complexo, deixando-a na seguinte forma

$$\frac{d}{dt}\rho_{n,n} = -\frac{2}{\hbar} \Im[\Psi_n \Psi_{n+1}^* H_{n+1,n}] - \frac{2}{\hbar} \Im[\Psi_n \Psi_{n-1}^* H_{n-1,n}]. \quad (2.52)$$

Como a parte imaginária de um número complexo é igual a menos a parte imaginária do seu complexo conjugado, ou seja $\Im[z] = -\Im[z^*]$, a Eq. (2.52) é reescrita como

$$\frac{d}{dt}\rho_{n,n} = -\frac{2}{\hbar} \Im[\Psi_n \Psi_{n+1}^* H_{n+1,n}] + \frac{2}{\hbar} \Im[\Psi_{n-1} \Psi_n^* H_{n,n-1}]. \quad (2.53)$$

Agora, comparando as Eqs. (2.49) e (2.53) podemos definir a densidade de probabilidade por sítio n como

$$j_n = 2\frac{a}{\hbar} \Im[\Psi_{n-1} \Psi_n^* H_{n,n-1}]. \quad (2.54)$$

Definindo a localização dos sítios através de suas posições linha (n) e coluna (m) segundo a Figura 18, então as componentes j_x e j_y da corrente de densidade de probabilidade \vec{j} são:

$$j_x(n, m) = \pm \frac{a_{cc}}{\hbar} \{2\Im[\Psi_{n,m} \Psi_{n,m\pm 1}^* t_{n,m\pm 1}] - \Im[\Psi_{n,m} \Psi_{n-1,m}^* t_{n-1,m}] - \Im[\Psi_{n,m} \Psi_{n+1,m}^* t_{n+1,m}]\}, \quad (2.55a)$$

$$j_y(n, m) = \frac{\sqrt{3}a_{cc}}{\hbar} \{\Im[\Psi_{n,m} \Psi_{n+1,m}^* t_{n+1,m}] - \Im[\Psi_{n,m} \Psi_{n-1,m}^* t_{n-1,m}]\}, \quad (2.55b)$$

onde o sinal \pm em j_x será positivo (negativo) se o sítio (n,m) pertence a subrede A (B) e $t_{n,m}$ é o parâmetro de *hopping*, o qual na presença de campo magnético ocorre a substituição de Peierls, Eq. (2.44).

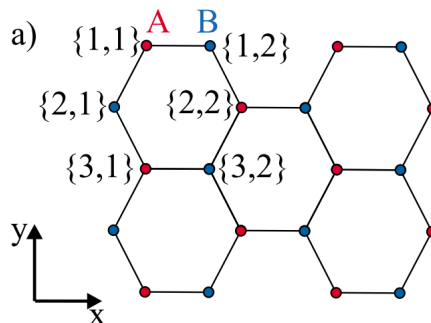


Figura 18 – Representação dos índices das coordenadas dos sítios na rede de grafeno. Figura adaptada da referência [7].

2.3 Condições de contorno

As propriedades eletrônicas em nanoestruturas de carbono mudam conforme sua borda. Dessa forma, é necessário então avaliar quais são as condições de contorno impostas pelas bordas na função de onda *tight-binding*. Como é dito na referência [8], os estados eletrônicos e as energias acessíveis em nanofitas de grafeno podem ser descritas em termos de autovalores e autoestados da Hamiltoniana de Dirac com as devidas condições de contorno. É demonstrado na referência [20] que tais condições para equação de Dirac relativa ao modelo *tight-binding* em uma rede do tipo favo-de-mel com encerramento em uma direção qualquer, a qual pode ser vista como combinação de bordas dos tipos: *zigzag* e *armchair* ilustradas na Figura 19, prevalece as condições para a terminação *zigzag*.

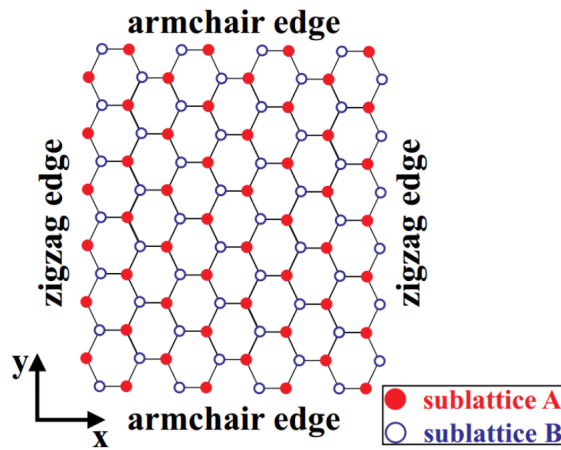


Figura 19 – Amostra de grafeno enfatizando os dois tipos de bordas: *armchair* e *zigzag*. Figura adaptada da referência [8].

Outro ponto a ser ressaltado sobre a necessidade de estudar as condições de contorno é devido ao confinamento de elétrons em nanoestruturas. Em uma usual heteroestrutura semicondutora quando aplica-se um campo elétrico numa direção transversal ou longitudinal ocorre confinamento de elétrons e buracos. Isso acontece porque o potencial ao qual o semicondutor está sendo submetido altera localmente o nível de Fermi da banda de valência ou da de condução para a região do *gap* de energia. O confinamento pode ser obtido impondo-se uma configuração de borda tal que o elétron seja refletido nela, causando seu confinamento. No caso do grafeno, uma vez que não possui *gap* no espectro de energia, há situações em que não acontece o confinamento dos elétrons de Dirac sem massa.

A Hamiltoniana de Dirac usada na descrição dos elétrons nos vales K e K' é definida como

$$H = \begin{pmatrix} H_k & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & H_{K'} \end{pmatrix}, \quad (2.56)$$

em que $\mathbf{0}$ representa uma matriz nula 2×2 e

$$H_k = v_f \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \quad e \quad H_{K'} = v_f \vec{\sigma}^* \cdot \vec{p}, \quad (2.57)$$

sendo $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ as matrizes de Pauli, $\vec{\sigma}^* = (\sigma_x^*, \sigma_y^*)$ o seu complexo conjugado e v_f é a velocidade de grupo do elétron. Representando-a explicitamente, temos que

$$H_k = \hbar v_f \begin{pmatrix} 0 & k_x + ik_y & 0 & 0 \\ k_x - ik_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_x - ik_y \\ 0 & 0 & k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.58)$$

possuindo a seguinte autofunção

$$\Psi(\vec{r}) = \left(\phi_A(\vec{r}) \quad \phi_B(\vec{r}) \quad \phi'_A(\vec{r}) \quad \phi'_B(\vec{r}) \right)^t. \quad (2.59)$$

Assim podemos escrever as autofunções para a sub-rede A como,

$$\Psi_A(\vec{r}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \phi_A(\vec{r}) + e^{i\vec{K}' \cdot \vec{r}} \phi_{A'}(\vec{r}), \quad (2.60)$$

e para a sub-rede B como

$$\Psi_B(\vec{r}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \phi_B(\vec{r}) + e^{i\vec{K}' \cdot \vec{r}} \phi_{B'}(\vec{r}). \quad (2.61)$$

2.3.1 Borda zigzag

Vê-se na Figura 19 que nas bordas *zigzag* os átomos dos extremos são de um único tipo de sub-rede. Isso implica que considerando uma borda com apenas átomos do tipo A, a condição de contorno que se mostra apropriada é tal que

$$\phi_B(\vec{r}_{cA}) = \phi'_{B'}(\vec{r}_{cA}) = 0, \quad (2.62)$$

onde \vec{r}_{cA} é o vetor que aponta os átomos do tipo A e ϕ_A e $\phi_{A'}$ são indeterminadas e não dependem diretamente da condição de contorno. Da mesma forma, caso a borda *zigzag* seja de sítios do tipo B então ϕ_A e $\phi_{A'}$ desaparecem de forma independente e ϕ_B e $\phi_{B'}$ são as funções a serem determinadas.

É mostrado na referência [21] que há estados com energia próxima a zero fortemente localizados nas regiões das bordas os quais possuem funções de onda com decaimento exponencial conforme se distancia das bordas. O comportamento de tais estados diante de algumas perturbações será mostrado mais adiante.

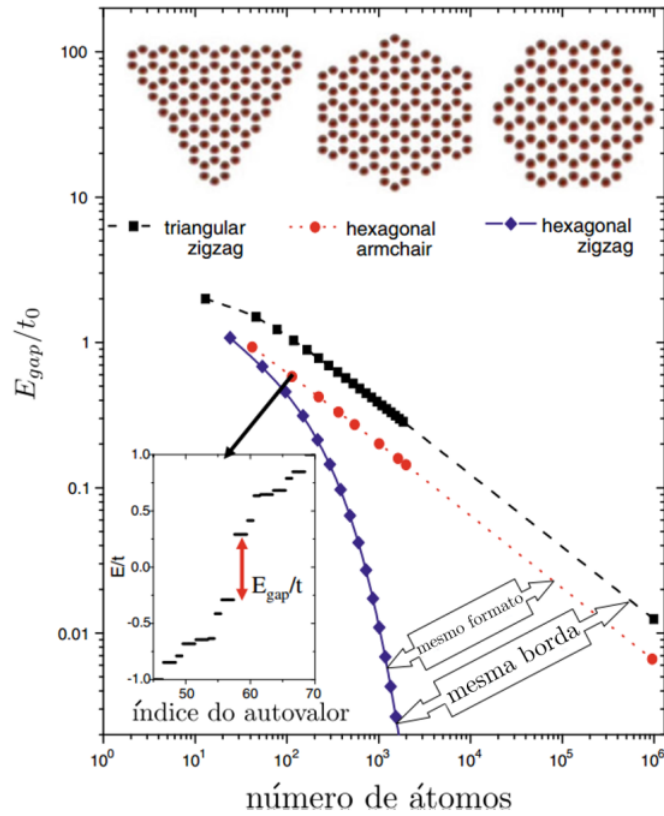


Figura 20 – *Gap* calculado por meio do método *tight-binding* em função do número total N de átomos para um ponto quântico de grafeno triangular (linha tracejada com quadrados), hexagonal com bordas *armchair* (linha pontilhada e com círculos), e hexagonal com bordas *zigzag* (linha sólida com losangos azuis). O *inset* mostra o espectro de energia pelo método *tight-binding* para um ponto quântico de grafeno hexagonal de bordas *armchair*. Figura adaptada da referência [9].

2.3.2 Borda *armchair*

Ao contrário do que acontece com a borda *zigzag*, átomos de ambas as sub-redes aparecem na borda *armchair*, eles estão em pares $A - B$, desta forma, a condição de contorno imposta é que a função de onda *tight-binding* deve desaparecer em ambas sub-redes, tal que

$$\Psi_A(\vec{r}_c) = 0 \Rightarrow \phi_A(\vec{r}_c) = -e^{i(\vec{K} - \vec{K}').\vec{r}_c} \phi'_A(\vec{r}_c), \quad (2.63a)$$

$$\Psi_B(\vec{r}_c) = 0 \Rightarrow \phi_B(\vec{r}_c) = -e^{i(\vec{K} - \vec{K}').\vec{r}_c} \phi'_B(\vec{r}_c), \quad (2.63b)$$

em que \vec{r}_c é o vetor posição para o contorno.

Vale destacar que o tipo da borda da nanoestrutura é um ponto crucial nas características apresentadas nas propriedades físicas do sistema, como por exemplo nas propriedades eletrônicas tem-se que: (i) bordas *zigzag* terão estados de borda com energias próximos do nível de Fermi; enquanto que (ii) bordas *armchair* possuem apenas estados chamados de estados de *bulk* confinados mais ao centro da estrutura.

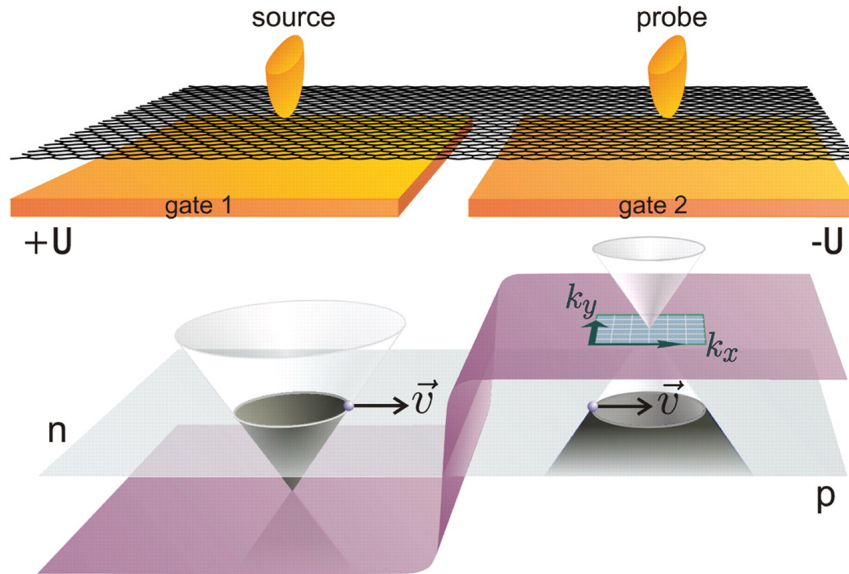


Figura 21 – (Painel superior) Representação de uma junção p - n formada por aplicação de potenciais $+U$ e $-U$ a esquerda e a direita da amostra de grafeno. (Painel inferior) Esquema energético das bandas do grafeno nos lados n e p da junção, para explicar a transmissão total para elétrons na banda de condução no lado n que tem incidência normal e assim tunelam para estados na banda de valência devido o tunelamento de Klein no grafeno. Figura adaptada da referência [10].

2.4 Ponto quântico de grafeno

Um ponto quântico é uma nanoestrutura tida como um átomo artificial. A analogia dar-se devido a sua capacidade de confinar elétrons e a quantização dos níveis de energia permitidos. No entanto os pontos quânticos também confinam portadores de carga positiva, *buracos*. Desta maneira anexando eletrodos a pontos quânticos é possível observar o comportamento dos portadores de carga por meio de medições de transporte eletrônico. Em um ponto quântico de grafeno, o número de níveis discretos de energia é igual ao de átomos uma vez que cada átomo possui um orbital π responsável pelas energias próximas ao nível de Fermi. É de conhecimento também que a redução de dimensionalidade cria *gap* no espectro de energia do grafeno. Este efeito cai exponencialmente como o número de átomos, depende do formato e também difere quantitativamente para as bordas *armchair* e *zigzag* [9,22,23], como ilustrado na Figura 20 para pontos quânticos de grafeno triangular com bordas *zigzag*, hexagonal com bordas *armchair* e *zigzag*.

2.5 Junções p-n no grafeno

No primeiro capítulo o tema de junção p - n foi abordado considerando a dopagem pela inserção de impurezas. No entanto o grafeno tem impressionante propriedade de produzir zonas com concentrações de portadores de carga apenas com a aplicação de potenciais externos [4]. Esta é a forma de criação da junção p - n explorada neste trabalho como ilustra a Figura

21. Na ausência de campo magnético elétrons e buracos que incidem perpendicularmente a barreira de potencial da junção $p-n$ tem transmissão completa, este é o conhecido tunelamento Klein [24]. Na presença de campo magnético, surge na interface da junção estados conhecidos como *snake states* [25], os quais possuem influência na corrente elétrica na região onde estão localizados [26]. O nome destes estados é devido a órbita ciclotrônica realizada por buracos e elétrons, que tem sentidos opostos, já que as cargas tem sinais opostos. Tais pontos serão melhor discutidos no próximo capítulo.

2.5.1 Implementação

Neste trabalho foi utilizado o *software pybinding* [27] o qual usa *python* como linguagem de programação. Foi modelada uma junção $p-n$ em um ponto quântico de grafeno retangular com bordas *zigzag* e *armchair*. Foram usadas três orientações para a interface de separação da junção $p-n$, uma paralela a borda *armchair*, uma paralela a borda *zigzag* e outra ao longo da diagonal do ponto quântico. A junção constitui-se de uma modificação na energia dos sítios para reproduzir uma região do tipo **p**, com energia U_b , e uma do tipo **n** com energia $-U_b$, onde a energia varia como uma função degrau conforme passa pela interface de separação das regiões. O parâmetro de *hopping* usado na ausência de campo magnético \vec{B} é $t_0 = 2.7$ eV. As dimensões do ponto quântico são $L_x = 8,6$ nm, com $L_x = N_z \sqrt{3}a_{cc}$ na borda *zigzag* e $L_y = 7,52$ nm com $L_y = [(3N_a/2) - 1]a_{cc}$ na borda *armchair*, onde $N_a = 36$ e $N_z = 35$ correspondem ao número de átomos para as bordas *armchair* e *zigzag*, respectivamente, e $a_{cc} = 0,142$ nm é a distância interatômica.

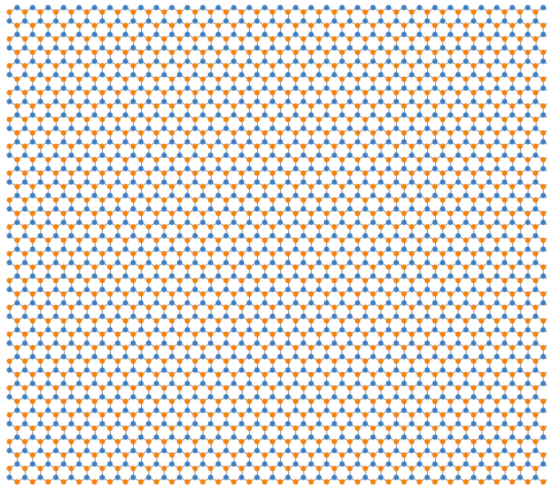


Figura 22 – Estrutura geométrica do ponto quântico de grafeno utilizada em nossas simulações.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Usando os cálculos mostrados nos capítulos anteriores, vamos agora analisar os níveis de energia para diferentes orientações da interface da junção $p-n$, verificar onde os estados com determinadas energias estão localizados no ponto quântico de grafeno e como se comportam e interagem mediante a aplicação de campo magnético. Como descrito na Seção 2.5.1, utilizaremos um ponto quântico quadrado, tendo em vista que essa geometria nos possibilita estudar o efeitos de ambas as bordas *armchair* e *zigzag* ao mesmo tempo. Os resultados apresentados nesse capítulo foram obtido utilizando o pacote *Pybinding*[27].

3.1 Junção $p-n$ em pontos quânticos de grafeno na ausência de campo magnético

Começamos nossa investigação com o caso da junção $p-n$ paralela a borda *zigzag*. A Figura 23 mostra os níveis de energia de tal junção $p-n$ em função do potencial aplicado na junção. Observa-se diferentes grupos de energia, além de um *gap* de energia para $U_b \neq 0$ devido ao tamanho reduzido da estrutura como mostrado na Figura 20. Um desses grupos de estados são bandas quase planas, ou seja que não sofrem grandes influências devido ao potencial aplicado. Outro grupo de níveis são aqueles análogos aos de estados confinados em uma nanofita de carbono com borda *zigzag*. Note que para $U_b = 0$, o estado de energia zero é degenerado, e tal degenerescência é quebrada em dois grupos de estados: $E = +U_b$ e $E = -U_b$,

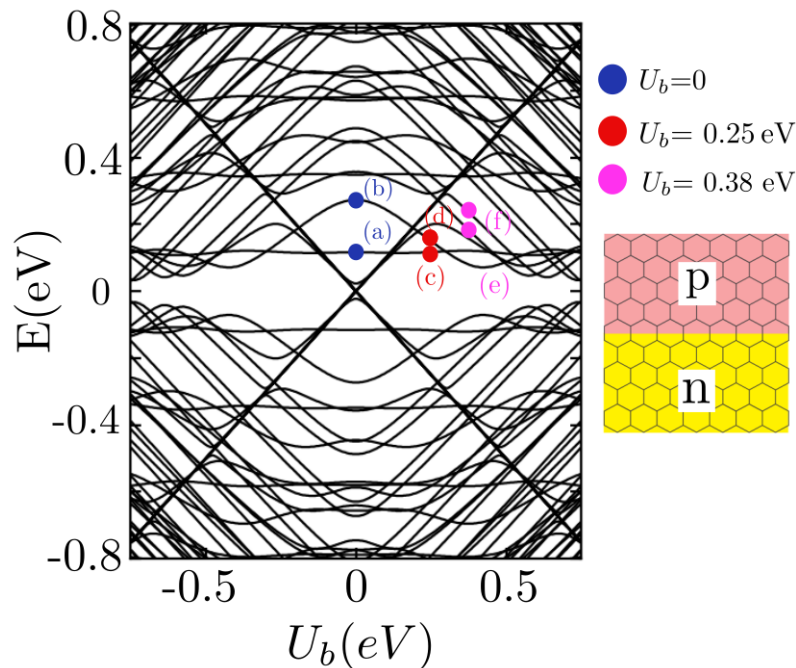


Figura 23 – Níveis de energia com relação ao potencial da junção $p-n$ com orientação paralela à borda *zigzag*. Os estados rotulados por (a) à (f) serão apresentados na Figura 24.

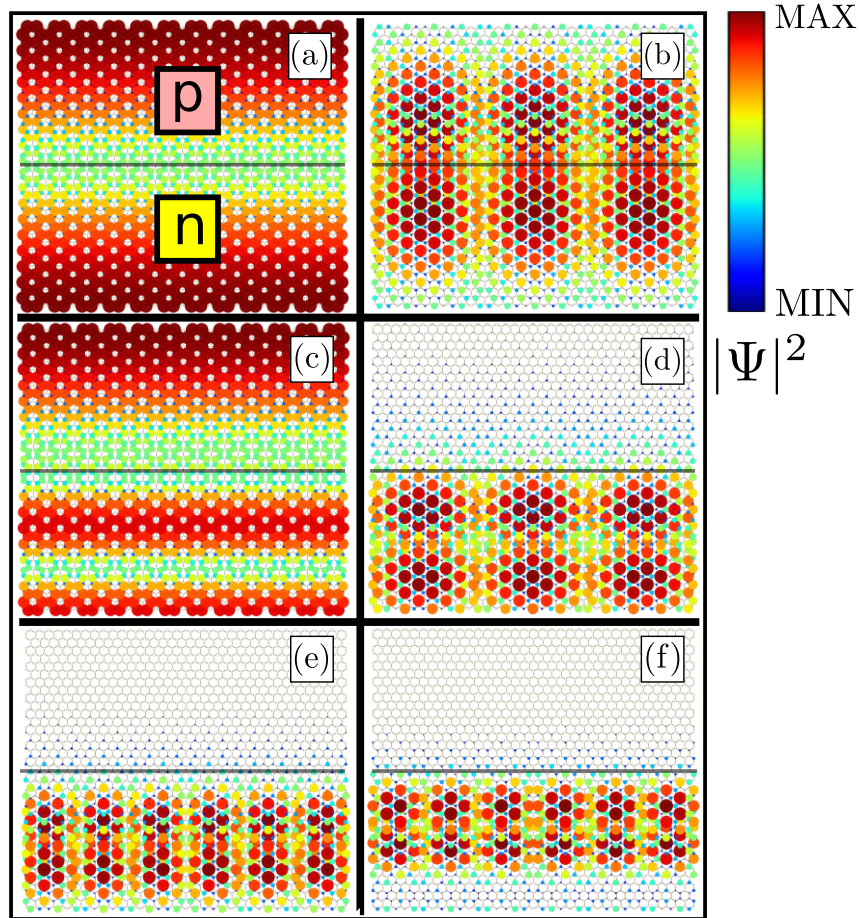


Figura 24 – Densidade de probabilidade para os estados rotulados na Figura 23 num ponto quântico de grafeno com uma junção p - n paralela a borda *zigzag*. (a) $U_b = 0$ eV e $E = 0.116$ eV. (b) $U_b = 0$ eV e $E = 0.237$ eV. (c) $U_b = 0.25$ eV e $E = 0.116$ eV. (d) $U_b = 0.250$ eV e $E = 0.150$ eV. (e) $U_b = 0.38$ eV e $E = 0.18$ eV. (f) $U_b = 0.38$ eV e $E = 0.232$ eV.

que correspondem aos estados que são lineares com relação à U_b . Discutiremos a natureza de cada grupo de estados mais adiante, analisando onde estão localizados na nanoestrutura.

Na Figura 24 é mostrada a densidade de probabilidade dos estados indicados pelos símbolos na Figura 23. Através de tal análise, podemos verificar a distribuição espacial das funções de onda para um determinado estado. As Figuras 24(a) e 24(c) mostram estados preferencialmente localizados na borda *zigzag* da nanoestrutura, assemelhando-se aos estados de nanofitas *zigzag*. Veja que o lado p na Figura 24(c) permanece o mesmo se comparada a 24(a) enquanto que o lado n muda, a explicação é que o estado de autovalor 0.116 eV tem seu valor elevado no lado n aumentando o número de nós, enquanto que no lado p é abaixado mas mantido ainda à uma pequena distância do nível zero de energia. Observa-se nas Figuras 24(b) e 24(d) o comportamento nodal na densidade de probabilidade, isso ocorre devido ao confinamento imposto pela borda *armchair* como mencionado na Seção 2.3.2, que é semelhante ao confinamento imposto a um elétron em um poço de potencial. Esses estados das Figuras 24(b) e 24(d) têm origem em estados de *bulk* de nanofitas *armchair*, onde a diferença entre eles se deve

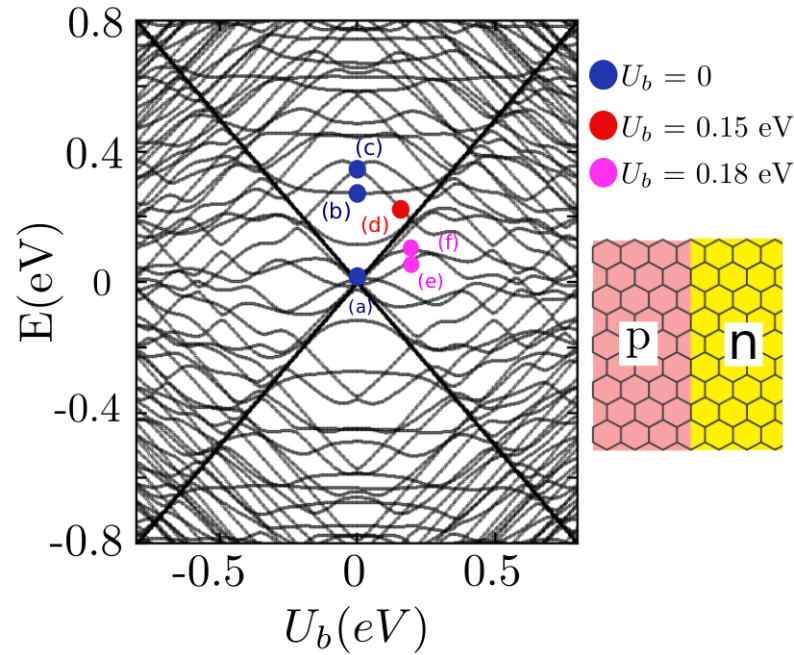


Figura 25 – Níveis de energia com relação ao potencial no ponto quântico de grafeno com junção $p-n$ paralela a borda *armchair*.

ao fato que na Figura 24(b) tem-se que $U_b = 0$ e conseqüentemente a função de onda do elétron se espalha ao longo de toda estrutura, enquanto que para a Figura 24(d) em que $U_b > 0$, tem-se que a função de onda do elétron irá preferir a região do tipo n , com energia menor. Note ainda sobre os estados rotulados por (b) e (d) na Figura 23, que eles correspondem a um estado com a mesma simetria e mesmo número de nós, o que era de se esperar ao acompanhar a evolução de tal estado ao aumentar-se o valor de U_b na Figura 23. De forma análoga ao estado da Figura 24(d), para os estados das Figuras 24(e) e 24(f), em que $U_b > 0$, tem-se que os elétrons ocupam somente a região n , isso é devido ao fato de que os elétrons buscam estados de menor energia. Note que o número de nós na Figura 24(f) é maior do que na Figura 24(e), que se deve ao fato de que a energia do estado em (f) é menor do que o estado em (e), e assim mais nós, de forma análoga ao comportamento nodal em poços quânticos.

Vamos agora avaliar o espectro de energia para a junção $p-n$ paralela à borda *armchair*. Tal espectro é apresentado na Figura 25. Nota-se, diferentemente do caso da junção paralela à borda *zigzag*, que agora são encontrados vários estados para $|E| < |U_b|$, e além disso vê-se anti-simetria nas energias para mudança no sinal de U_b . A causa disto é o número diferente de átomos nas regiões p e n . Nas Figuras 26(a) e 26(c) mostram-se as densidade de probabilidade para estados rotulados por (a) e (c) na Figura 25 para $U_b = 0$. Vê-se estados localizados nas bordas *zigzag* e tem-se o nível zero de energia 18 vezes degenerado. O estado (a) corresponde a um estado puro de borda, enquanto que o estado (c) é um estado da nanofita *zigzag*. O estado (b) é um estado espalhado na estrutura, isto é, um estado de *bulk* análogo ao estado da Figura 24(c). Com relação aos estados das Figuras 26(e) e 26(f), observa-se um fato

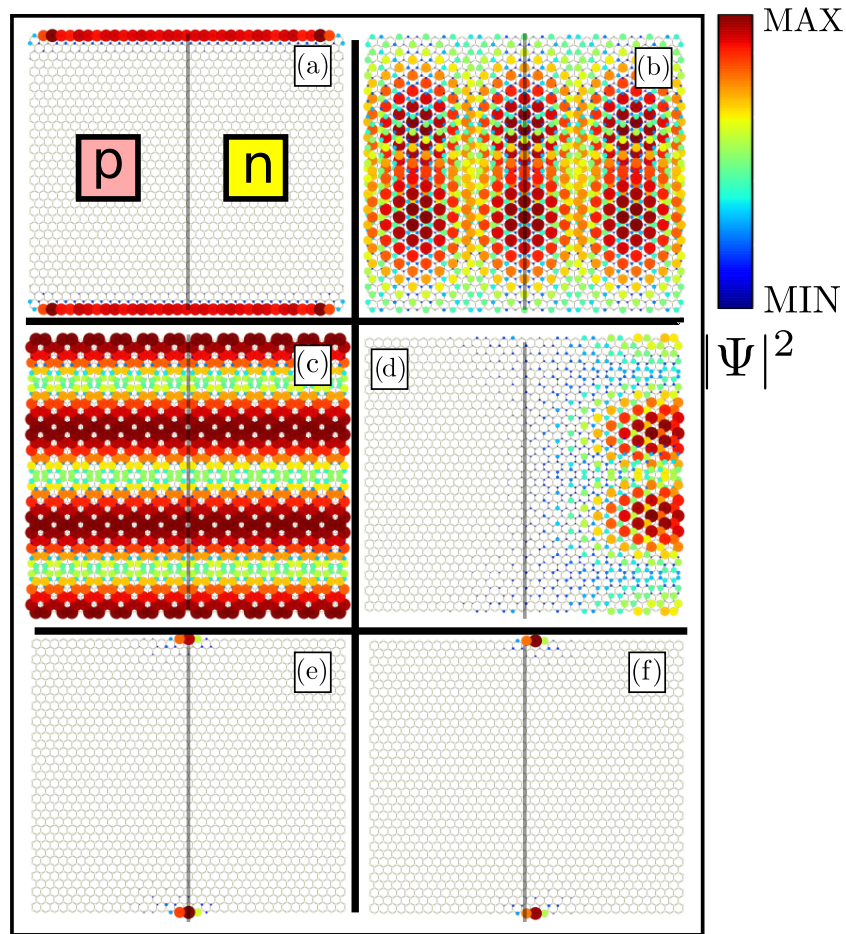


Figura 26 – Densidade de probabilidade para os estados rotulados na Figura 25 num ponto quântico de grafeno com uma junção $p-n$ paralela a borda *armchair*. (a) $U_b = 0$ eV e $E = 0$ eV. (b) $U_b = 0$ eV e $E = 0.237$ eV. (c) $U_b = 0$ eV e $E = 0.35$ eV. (d) $U_b = 0.150$ eV e $E = 0.230$ eV. (e) $U_b = 0.18$ eV e $E = 0.064$ eV. (f) $U_b = 0.18$ eV e $E = -0.066$ eV.

muito notável de que os estados são extremamente localizados na interface da junção $p-n$ com a borda *zigzag*, os quais são consequência da hibridização dos estados de borda *zigzag* em cada lado da junção, assim a função de onda desses estados possui componentes de elétrons e buracos. Para o estado rotulado por (d) na Figura 25 em que $E > U_b$, temos que sua densidade de probabilidade mostrada na Figura 26(d) tem preferência de localização no lado n da junção pois $U_b > 0$. Nota-se também a existência de combinação de efeitos devido à presença da junção $p-n$ com $U_b > 0$, levando a função para o lado n , e o fato da função de onda ser um estado de nanofita *armchair*, apresentando um comportamento nodal.

Por fim, com relação à ausência de campo magnético, vamos agora analisar o caso em que a junção é construída em orientação diagonal, como mostrado no esquema à direita na Figura 27. Nota-se que o espectro de energia do ponto quântico de grafeno com a junção $p-n$ na diagonal é simétrico, possuindo simetria elétron-buraco, tal que $E_e(U_b) = -E_h(U_b)$, e para potenciais negativos e positivos, isto é $E(-U_b) = E(+U_b)$. De forma similar ao caso da junção $p-n$ paralela a borda *zigzag* (Figura 23), temos aqui o caso de igual número de átomos nas regiões

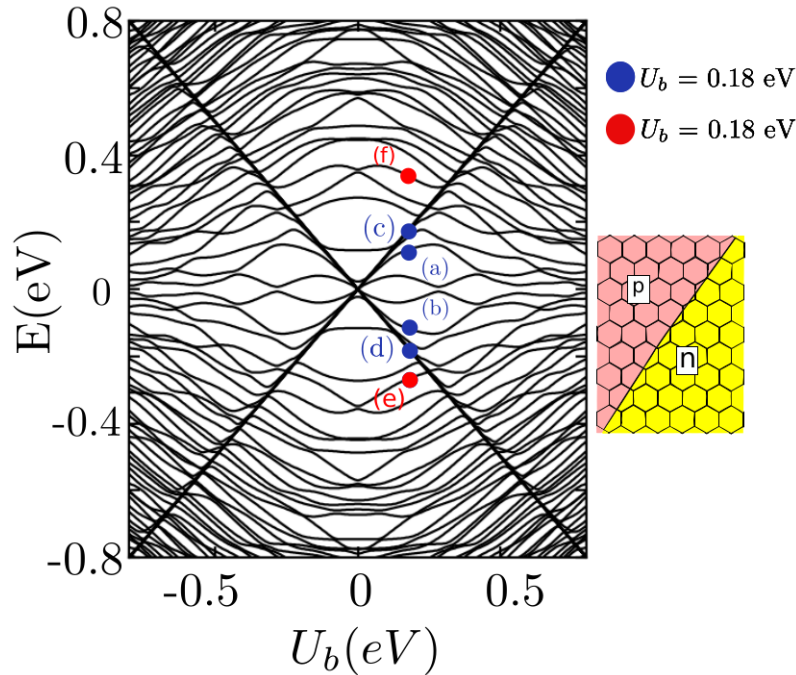


Figura 27 – Níveis de energia com relação ao potencial no Ponto quântico de grafeno com junção $p-n$ na diagonal à estrutura.

p e n , justificando as simetrias mencionadas, e também o espectro apresenta um *gap* nos níveis de energia.

Para entender um pouco melhor a natureza de alguns desses estados, mostramos na Figura 28 as densidades de probabilidades para os níveis rotulados por (a) à (f) na Figura 27. Os estados (e) e (f) correspondem a estados em que $|E| > U_b$, enquanto para os estados (a) e (b) temos que $|E| < U_b$, e os pontos (c) e (d) são estados em que $E = \pm U_b$. As densidades de probabilidades para os estados (a) e (b) mostrados nas Figuras 28(a) e 28(b) apresentam comportamento similar aqueles estados (e) e (f) da Figura 25 discutidos nas Figuras 26(e) e 26(f), apresentando uma localização preferencial na interface da junção próximos as bordas *zigzag*, sendo estados exclusivamente de elétrons na região p e de buracos na região n , respectivamente. Para a orientação da junção $p-n$ em diagonal, os portadores de carga com energia $|E| < U_b$ mostram-se ter a preferência na quina da interface da junção próximo a borda *zigzag* do ponto quântico quadrado, enquanto para os estados similares na junção $p-n$ paralelo à borda *armchair* [Figuras 26(e) e 26(f)] tais estados se localizam nos dois lados da interface, mas ambos nas proximidades das bordas *zigzag* do ponto quântico quadrado. Vimos na Figura 26(a), para o estado (a) da Figura 25 da junção $p-n$ paralela à direção *armchair*, que os estados para $E = 0$ eram degenerado e cuja distribuição espacial era localizada exclusivamente nas duas bordas *zigzag* do ponto quadrado. Em adição, já discutimos que a presença do potencial U_b quebra a degenerescência dos estados $E = 0$ em estados $E = \pm U_b$. Como demonstrado, agora para junção diagonal tais estados [Figuras 28(a) e 28(b)] com energia $E = \pm U_b$ também são estados

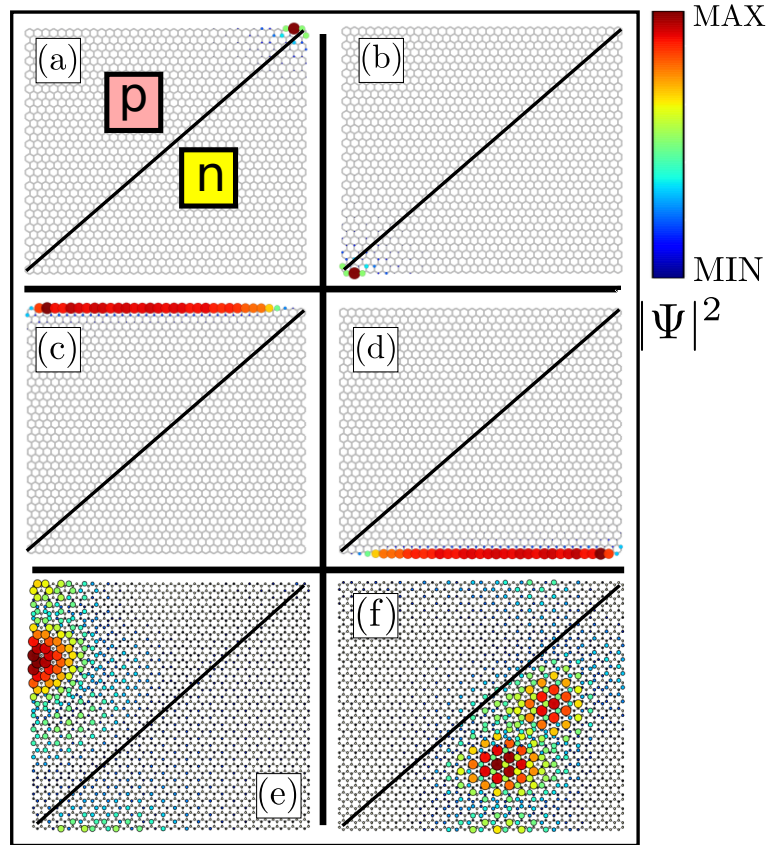


Figura 28 – Densidade de probabilidade para o ponto quântico de grafeno com uma junção $p-n$ na diagonal à estrutura. Os estados de (a) à (f) estão identificados na Figura 27. (a) $U_b = 0.18$ eV e $E = 0.118$ eV. (b) $U_b = 0.18$ eV e $E = -0.118$ eV. (c) $U_b = 0.18$ eV e $E = 0.179$ eV. (d) $U_b = 0.18$ eV e $E = -0.179$ eV. (e) $U_b = 0.18$ eV e $E = -0.265$ eV. (f) $U_b = 0.18$ eV e $E = 0.335$ eV.

de bordas. Por fim, na análise da localização dos estados em pontos quânticos quadrados com junção $p-n$ diagonal, nota-se que as Figuras 28(e) e 28(f) para estados com energia $|E| > U_b$ possuem distribuições espaciais que se assemelham aquela observada na Figura 26(d), para o estado na junção $p-n$ paralela à borda *armchair* e que também possui energia maior que o valor de U_b . Esses estados apresentam comportamento nodal e localizados na região da junção de menor energia, que no caso é o lado n para o estado da Figura 28(f) e o lado p para o estado da Figura 28(e), devido U_b ser positivo no primeiro caso e negativo no segundo caso.

3.2 Junção $p-n$ em pontos quânticos de grafeno na presença de campo magnético

Ao longo dessa seção vamos considerar o efeito do campo magnético nos níveis de energia de pontos quânticos quadrados com junções $p-n$ com os três alinhamentos discutidos na seção anterior: paralelo à borda *zigzag*, paralelo à borda *armchair*, e diagonal.

Começaremos nossa análise pela junção alinhada à borda *zigzag*. A Figura 29 apresenta o espectro de energia como função do potencial U_b da junção $p-n$ na presença de um campo magnético perpendicular ao plano do ponto quântico com fluxo magnético fixo

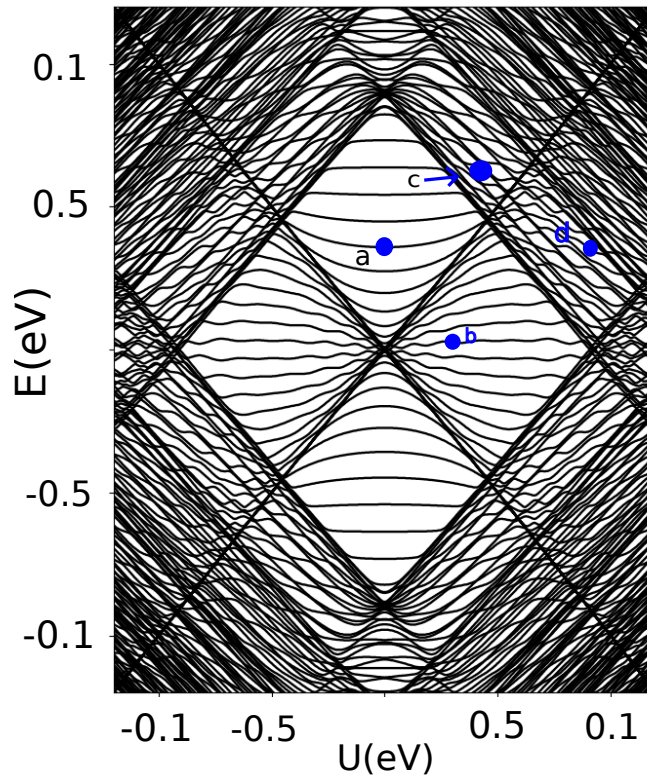


Figura 29 – Níveis de energia de ponto quântico de grafeno retangular com junção $p-n$ paralela à borda *zigzag* e com fluxo magnético $\Phi_c/\Phi_0 = 0.01$.

de $\Phi_c/\Phi_0 = 0.01$, onde $\Phi_c = 3\sqrt{3}a^2B/2$ é o fluxo magnético através de um único hexágono de carbono. Seguindo a mesma linha de raciocínio a que fizemos na seção anterior, vamos explorar aqui a natureza de cada grupo de estados presentes no espectro de energia, em especial para aqueles estados rotulados pelas letras (a) à (d) na Figura 29. Comparando os espectros da Figura 23 sem campo magnético com o da Figura 29 com $B \neq 0$ para o mesmo tipo de junção $p-n$, percebe-se claramente um número bem maior de estados de energia para uma mesma escala em energia no caso em que $B \neq 0$. Isso se deve pelo fato de que a presença de campo magnético quebra a degenerescências dos estados. A presença do campo magnético também faz surgir vários anti-cruzamentos no espectro de energia que antes para $B = 0$ era cruzamento. Além disso, é importante notar que os estados com energias $E = \pm U_b$ parecem não sofrerem grandes mudanças devido a presença do campo magnético.

As densidades de probabilidades (painéis à esquerda) e as densidades de corrente de probabilidades (painéis à direita) para os estados (a) à (d) da Figura 29 são exibidas nas Figuras 30(a) à 30(d). A Figura 30(a) mostra o confinamento devido aos estados de borda do efeito Hall quântico, com densidade de corrente de probabilidade indicando a órbita ciclôtrônica de tal estado Hall de borda com sentido anti-horário. Esse caso corresponde a um estado Hall de borda puro da estrutura, tendo em vista que $U_b = 0$ nesse caso. Com a aplicação do potencial

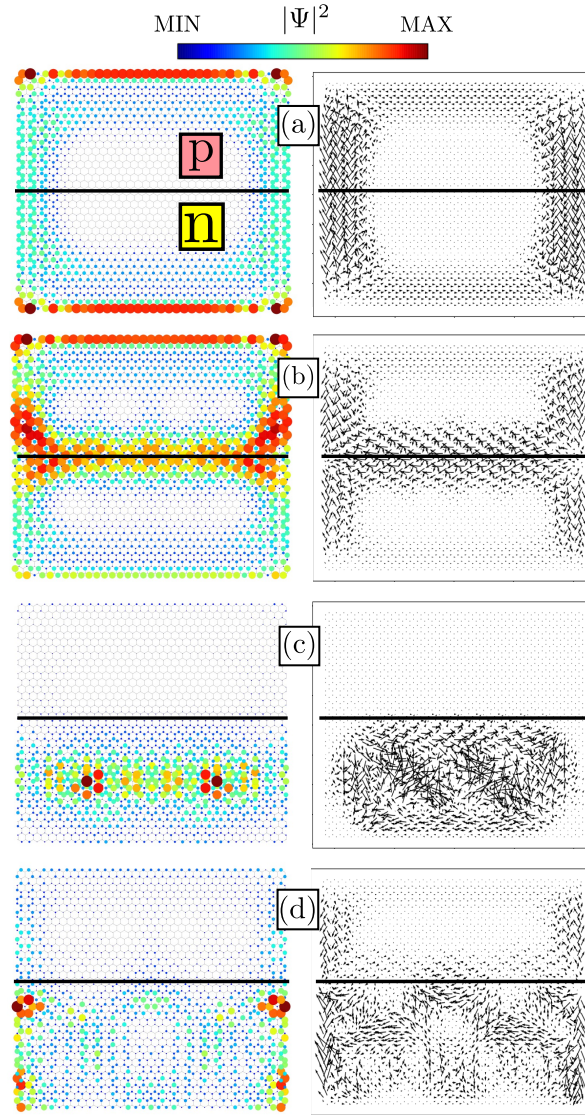


Figura 30 – (À esquerda) Densidade de probabilidade e (À direita) correntes de densidade de probabilidade para os estados rotulados de (a) à (d) na Figura 29 para uma junção p - n paralela a borda *zigzag* por onde transpassa um fluxo $\Phi_c/\Phi_0 = 0.01$.

U_b , estados com a energia $E < U_b$ são devido à sobreposição de estados de borda Hall quântico com estados confinados na região p (ou n), ou devido à sobreposição com *snake states*, cujo nome tem origem nas órbitas ciclotron opostas para elétrons e buracos executadas junto a interface da junção p - n em resposta ao campo magnético aplicado, como ilustra nas Figuras 30(b) e 30(d) com sentido horário na região n e anti-horário na região p . As correntes seguem a direção das ligações entre carbonos, por isso em alguns pontos vê-se a corrente indo para fora da interface da junção. Os elétrons com energia maior que a do potencial, como exemplo o estado (c) apresentado na Figura 30(c) e localizado no lado n da junção, ficam sob a influência predominante do campo magnético, indo para os níveis de Landau, que são dados por [28]

$$E_n = \text{sgn}(n) \frac{3at}{2l_B} \sqrt{2|n|} \pm U_b, \quad (3.1)$$

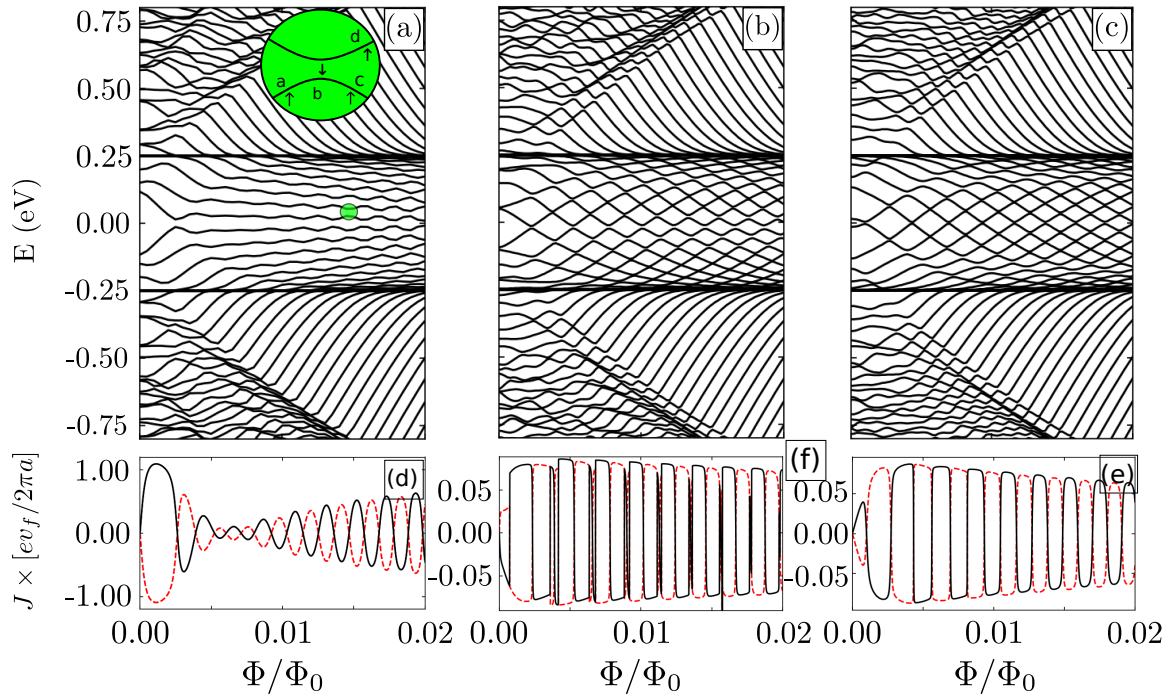


Figura 31 – (Painéis superiores) Níveis de energia para uma junção $p-n$ para $U_b = 0.25$ eV, em função do fluxo magnético Φ_c/Φ_0 . (Painéis inferiores) Corrente ligada para os primeiros estados de elétron e buraco. (a) e (d) Junção paralela a borda *zigzag*. (b) e (e) Junção paralela a borda *armchair*. (c) e (f) Junção na diagonal do ponto quântico.

onde a é a distância interatômica, t é o parâmetro de *hopping*, $l_B = \sqrt{\hbar/eB}$ é o comprimento magnético e n é um número inteiro.

Agora fixando um valor para o potencial da junção $p-n$ como $U_b = 0.25$ eV, vamos investigar o comportamento dos níveis de energia em função do campo magnético. A Figura 31 mostra os espectros de energia para junções $p-n$ alinhadas com (a) a borda *zigzag*, (b) a borda *armchair* e (c) na direção diagonal ao ponto quântico. Em todos os espectros das Figuras 31(a), 31(b) e 31(c), nota-se estados com energia que se mostram ser independentes do campo magnético aplicado. Como já discutido anteriormente na Figura 29 e como pode-se perceber por seu valor nos painéis da Figura 31, esses estados para $E = \pm U_b$, analisando a Eq. (3.1), correspondem aqui aos estados para o nível de Landau $n = 0$. Os estados de energia entre os estados de Landau para $n = 0$ correspondem estados que surgem da combinação de efeitos de borda, devido a presença da borda *zigzag* na estrutura do ponto quântico quadrado, e do próprio confinamento da junção $p-n$. Os estados entre os níveis de Landau $n = 0$ e $n = 1$ são devidos aos estados Hall de borda que decaem e tendem ao nível de Landau $n = 0$. Uma das diferenças entre os espectros de energia das Figuras 31(a), 31(b) e 31(c) é relacionada ao fato de o espectro ser simétrico ou não com relação ao zero de energia ($E = 0$) e se os estados apresentam mais ou não possuem cruzamentos na região $-U_b < E < U_b$. O surgimento dos anti-cruzamentos nos espectros de energia se devem a sobreposição de efeitos devido aos estados de borda Hall e aos *snake states* devido à junção $p-n$. Em contraste com as Figuras 31(b) e 31(c), observa-se que

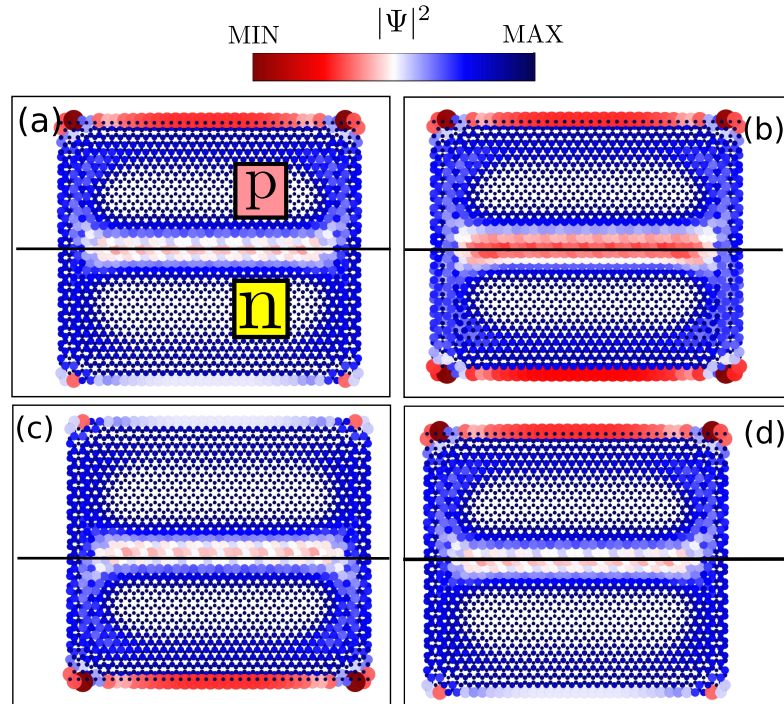


Figura 32 – Densidade de probabilidade para os estados indicados nos pontos na região ampliada na Figura 31.

na Figura 31(a) para um fluxo magnético pequeno há pouca oscilação, isso é devido ao fato de que os estados envolvidos são os de borda *zigzag*, os quais são fracamente influenciados pelo campo magnético aplicado, como já evidenciado na Figura 30(a), onde é mostrado uma baixa corrente de densidade de probabilidade. Conforme o fluxo magnético aumenta, a órbita descrita pelos elétrons diminui o que causa um deslocamento dos estados nas bordas *zigzag* e daí então passam a ser mais influenciados pela variação de fluxo magnético, e assim seus níveis de energia oscilam.

Os painéis inferiores na Figura 31 mostram a corrente ligada produzida pelos primeiros estados de elétron e de buraco em resposta a variação do fluxo magnético que transpassa o ponto quântico. Ela é obtida derivando a energia em relação ao fluxo magnético $J(\Phi_c) = -\partial E/\partial \Phi_c$. Nota-se no caso da Figura 31(d) que a corrente persistente oscila suavemente devido a presença dos anti-cruzamentos, enquanto para as Figuras 31(f) e 31(e) tais variações são abruptas nas regiões do cruzamento entre os níveis de energia.

Um ponto de anti-cruzamento dos estados é ampliado na Figura 31(a), onde os níveis de energia demarcados pelos pontos (a) - (d) tiveram suas densidades de probabilidades apresentadas na Figura 32, afim de entender a natureza e origem dos estados no anti-cruzamento. A Figura 32(b) mostra que no ponto (b) do anti-cruzamento os elétrons estão confinados em átomos da borda *zigzag* e átomos da interface da junção *p-n*, que significa uma sobreposição dos estados de borda e *snake states*. Os pontos (a) e (d) no anti-cruzamento estão

aumentando a energia com o crescimento do fluxo, estando eles numa forma não desejada uma vez que o elétron busca estar no mínimo de energia, estes estados devem então serem encontrados na região p e é exatamente esse o resultado mostrado nas Figuras 32(a) e 32(d). Já o estado com energia que decresce com aumento do fluxo mostrado pelo ponto (c) no anti-cruzamento é encontrado na região n da junção.

4 CONCLUSÃO

Foi realizado o estudo sobre junções p - n em um ponto quântico de grafeno retangular, onde averiguou-se o espectro de energia para diferentes orientações da junção, a densidade de corrente de probabilidade e a densidade de probabilidade de estados com ou sem a presença de campo magnético aplicado perpendicularmente a estrutura.

Com relação ao espectro de energia para as diferentes orientações da junção p - n no ponto quântico, observou-se um *gap* no espectro para a junção paralela à borda *zigzag*, mas não foi observado nas outras orientações estudadas. Verificou-se que a aplicação de campo magnético na nanoestrutura produz estados localizados conhecidos como *snake states*, os quais podem influenciar nas propriedades de transporte de dispositivos baseados em grafeno. Os resultados apresentados mostram que em um ponto quântico de grafeno a dinâmica de baixas energias do sistema é devida à hibridização de estados Hall quânticos e *snake states* em ambos os lados da junção e que esses estados estão próximos ao nível de Fermi e suas energias oscilam conforme varia-se o fluxo magnético na estrutura.

REFERÊNCIAS

- [1] ROSER, M.; RITCHIE, H. Technological progress. *Our World in Data*, 2013. Disponível em <https://ourworldindata.org/technological-progress>.
- [2] REZENDE, S. M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2004.
- [3] SHAPIRA, P.; GÖK, A.; SALEHI, F. Graphene enterprise: mapping innovation and business development in a strategic emerging technology. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer, v. 18, n. 9, p. 1, 2016.
- [4] NETO, A. C. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 81, n. 1, p. 109, 2009.
- [5] TORRES, L. E. F.; ROCHE, S.; CHARLIER, J.-C. *Introduction to graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2020.
- [6] LIMA, W. P. Modelo tight-binding aplicado ao cálculo da estrutura de bandas dos materiais bidimensionais grafeno e fosforeno. 2018.
- [7] CHAVES, A. et al. Wave-packet dynamics and valley filter in strained graphene. *Physical Review B*, APS, v. 82, n. 20, p. 205430, 2010.
- [8] COSTA, D. R. Transportes e confinamento em monocamada e bicamada de nanoestruturas de grafeno com diferentes bordas, interfaces e potenciais. 2014.
- [9] GÜÇLÜ, A.; POTASZ, P.; HAWRYLAK, P. Excitonic absorption in gate-controlled graphene quantum dots. *Physical Review B*, APS, v. 82, n. 15, p. 155445, 2010.
- [10] CHEIANOV, V. V.; FAL'KO, V.; ALTSHULER, B. The focusing of electron flow and a veselago lens in graphene pn junctions. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 315, n. 5816, p. 1252–1255, 2007.
- [11] WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Physical Review*, APS, v. 71, n. 9, p. 622, 1947.
- [12] SEMENOFF, G. W. Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly. *Physical Review Letters*, APS, v. 53, n. 26, p. 2449, 1984.
- [13] PEIERLS, R. Quelques propriétés typiques des corps solides. In: *Annales de l'institut Henri Poincaré*. [S.l.: s.n.], 1935. v. 5, n. 3, p. 177.
- [14] LANDAU, L. D. Zur theorie der phasenumwandlungen ii. *Phys. Z. Sowjetunion*, v. 11, n. 545, p. 26, 1937.
- [15] NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 438, n. 7065, p. 197–200, 2005.
- [16] NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666, 2004.

- [17] MOROZOV, S. et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters*, APS, v. 100, n. 1, p. 016602, 2008.
- [18] DEAN, C. R. et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 10, p. 722–726, 2010.
- [19] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. et al. *Solid state physics*. [S.l.]: holt, rinehart and winston, new york London, 1976. v. 2005.
- [20] AKHMEROV, A.; BEENAKKER, C. Boundary conditions for dirac fermions on a terminated honeycomb lattice. *Physical Review B*, APS, v. 77, n. 8, p. 085423, 2008.
- [21] BREY, L.; FERTIG, H. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the dirac equation. *Physical Review B*, APS, v. 73, n. 23, p. 235411, 2006.
- [22] ZHANG, Z.; CHANG, K.; PEETERS, F. Tuning of energy levels and optical properties of graphene quantum dots. *Physical review B*, APS, v. 77, n. 23, p. 235411, 2008.
- [23] RITTER, K. A.; LYDING, J. W. The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 3, p. 235–242, 2009.
- [24] KATSNELSON, M.; NOVOSELOV, K.; GEIM, A. Chiral tunnelling and the klein paradox in graphene. *Nature physics*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 9, p. 620–625, 2006.
- [25] JR, J. M. P.; PEETERS, F.; VASILOPOULOS, P. Magnetic interface states in graphene-based quantum wires. *Physical Review B*, APS, v. 75, n. 12, p. 125433, 2007.
- [26] ABANIN, D.; LEVITOV, L. Quantized transport in graphene pn junctions in a magnetic field. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 317, n. 5838, p. 641–643, 2007.
- [27] MOLDOVAN, D.; ANđELKOVIć, M.; PEETERS, F. *pybinding v0.9.5: a Python package for tight-binding calculations*. Zenodo, 2020. This work was supported by the Flemish Science Foundation (FWO-VI) and the Methusalem Funding of the Flemish Government. Disponível em: <<https://doi.org/10.5281/zenodo.4010216>>.
- [28] ZARENIA, M. et al. Snake states in graphene quantum dots in the presence of a p-n junction. *Physical Review B*, APS, v. 87, n. 3, p. 035426, 2013.