



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

DUARTE JOSÉ PEREIRA DE SOUSA

NANOFITAS DE NITRETO DE BORO  
DOPADAS SOB EFEITO DE UM CAMPO  
MAGNÉTICO UNIFORME

FORTALEZA

2013

**DUARTE JOSÉ PEREIRA DE SOUSA**

**NANOFITAS DE NITRETO DE BORO  
DOPADAS SOB EFEITO DE UM CAMPO  
MAGNÉTICO UNIFORME**

Monografia submetida à Coordenação do  
Curso de Graduação em Física, da Univer-  
sidade Federal do Ceará, como requisito par-  
cial para a obtenção do grau de Bacharel em  
Física

Orientador:  
Prof. Dr. João Milton Pereira Jr

**FORTALEZA**

**2013**

**DUARTE JOSÉ PEREIRA DE SOUSA**

**NANOFITAS DE NITRETO DE BORO  
DOPADAS SOB EFEITO DE UM CAMPO  
MAGNÉTICO UNIFORME**

Monografia submetida à Coordenação do  
Curso de Graduação em Física, da Univer-  
sidade Federal do Ceará, como requisito par-  
cial para a obtenção do grau de Bacharel em  
Física

Aprovada em 29/11/2013

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. João Milton Pereira Jr (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr. Raimundo Nogueira Costa Filho  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr. Andrey Chaves  
Universidade Federal do Ceará

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Setorial de Física

A000p	<p>Sousa, Duarte José Pereira de.</p> <p>Nanofitas de Nitreto de Boro Dopadas Sob Efeito de um Campo Magnético Uniforme / Duarte José Pereira de Sousa. – 2013.</p> <p>53 p.;il.</p> <p>Monografia - Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Centro de Ciências, Fortaleza, 2013.</p> <p>Área de Concentração: Física</p> <p>Orientação: Prof. Dr. João Milton Pereira Jr</p> <p>1. Nanofitas de Nitreto de boro hexagonal. 2. Impurezas em nanofitas. 3. Campo magnético em nanofitas. 4. Propriedades eletrônicas. 5. Modelo Tight-Binding. I.</p>
-------	---

CDD:000.0

*Aos Meus Familiares  
e  
Amigos*

# AGRADECIMENTOS

Ao professor João Milton Pereira Junior pela paciência, incentivo e orientação.

A todos os meus amigos e a todos os professores do departamento de física da UFC.

# RESUMO

Um estudo teórico acerca das propriedades eletrônicas de nanofitas de nitreto de boro hexagonal dopadas sob efeito de um campo magnético externo foi realizado. As nanofitas são constituídas de linhas de átomos de boro e de nitrogênio nas configurações armchair e zigzag e as impurezas são incluídas ao material substitucionalmente. A aproximação de Peierls é usada de forma a incluir o efeito do campo magnético ao modelo Tight-binding. Mostrou-se que a aplicação do campo externo juntamente à adição de uma ou duas linhas de átomos de carbono como impurezas podem alterar drasticamente o espectro de energia dependendo de suas localizações e da separação entre as mesmas, sugerindo um mecanismo possível para o controle do gap de tais nanomateriais.

# ABSTRACT

A theoretical study of electronic properties of doped hexagonal boron nitride nano-ribbons under the effect of an external magnetic field was performed. The ribbons are made of lines of boron and nitrogen atoms in an armchair or zigzag configurations and the impurities are included in the ribbon substitutionally. The Peierls approximation is used to incorporate the magnetic field within a tight-binding picture. It was showed that the application of the external field along with the addition of one or two lines of carbon atoms as impurities can change drastically the energy spectrum depending on their localization and the spacing between them, suggesting a possible mechanism for controlling the gap of such nanomaterials.



# LISTA DE TABELAS

1	Valores dos parâmetros tight-binding . . . . .	p. 40
---	--	-------

# LISTA DE FIGURAS

1	Rede de Bravais triangular juntamente com a célula unitária, à esquerda. Estrutura cristalina do h-BN formada pela associação da base a cada ponto da rede, à direita.	p. 14
2	Vetores primitivos das sub-redes . . . . .	p. 14
3	Bordas em zigzag. Nanofita com número par de linhas à esquerda e uma nanofita com um número ímpar de linhas à direita. Essas devem ser pensadas como estendendo-se horizontalmente muito além do que a figura mostra. . . . .	p. 15
4	Nanofita com bordas armchair. . . . .	p. 16
5	As bolinhas azuis indicam os átomos da subrede A, enquanto as bolinhas amarelas indicam os átomos da subrede B. Os vetores $\vec{v}$ mostram os caminhos de $A \rightarrow B$ e os vetores $\vec{u}$ mostram os caminhos de $B \rightarrow A$ . . . . .	p. 24
6	(a) Nanofita com bordas Zigzag.(b) nanofita com bordas armchair . . . . .	p. 30
7	Geometria das nanofitas. . . . .	p. 33
8	Distância entre a linha $n$ e a borda da nanofita . . . . .	p. 34
9	Relação de dispersão do h-BN. . . . .	p. 37
10	Comparação entre os gap's do h-BN(esqueda) e do grafeno(direita). . . . .	p. 38
11	Relação de dispersão para nanofitas de h-BN com bordas em zigzag(esquerda) e armchair(direita), ambas as nanofitas possuem 40 linhas de átomos. . . . .	p. 39
12	Comparação entre as relações de dispersão entre nanofitas dopadas e não dopadas an borda inferior (primeira linha). Em (a) e (b) temos as bandas de energia para o caso zigzag e armchair livre de impurezas, respectivamente. Em (c) e (d) os gráficos mostram as relações de dispersão para nanofitas dopadas na borda inferior para os casos zigzag e armchair, respectivamente. . . . .	p. 41
13	Relação de dispersão para nanofitas com bordas zigzag dopadas com uma linha de átomos de C(esquerda) e de X(direita), tal que $t_{X-N} = t_{X-B} = 0$ , substitucional a linha 20. . . . .	p. 43

14	Relação de dispersão para nanofitas com bordas zigzag(esquerda) e armchair(direita) com duas linhas de impurezas cada. As impurezas foram introduzidas nas linhas 20 e 22 nos gráficos (a) e (b), 19 e 23 nos gráficos (c) e (d), e 18 e 24 nos gráficos (e) e (f).	p. 44
15	Relação de dispersão para nanofitas com bordas zigzag e armchair dopadas. Em (a) e (b) as impurezas foram introduzidas na linha 20 e em (c) e (d) na linha 22. . . . .	p. 45
16	Trajetórias clássicas possíveis para um elétron sob ação de um campo magnético em um plano limitado em uma direção . . . . .	p. 48
17	Nanofita com bordas zigzag dopada na borda inferior com(direita) e sem(esquerda) campo, cuja intensidade é tal que $\Phi/\Phi_0 = 0.009$ . . . . .	p. 49
18	Nanofita com bordas zigzag dopada nas linhas 20 e 21 com(direita) e sem(esquerda) campo. . . . .	p. 50
19	Nanofita com bordas zigzag dopada nas linhas 20 e 22 com(direita) e sem(esquerda) campo. . . . .	p. 51

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	p. 12
1.1	h-BN . . . . .	p. 13
1.2	Nanofitas de h-BN . . . . .	p. 15
1.3	Modulação das propriedades eletrônicas de nanofitas de h-BN . . . . .	p. 17
<b>2</b>	<b>MODELO TEÓRICO</b>	p. 18
2.1	O modelo tight-binding . . . . .	p. 18
2.2	Segunda quantização . . . . .	p. 20
2.2.1	Operadores de criação e destruição . . . . .	p. 21
2.2.2	O Hamiltoniano tight-binding no formalismo de segunda quantização. . . . .	p. 22
2.3	Tight-binding h-BN . . . . .	p. 24
2.3.1	Folha infinita . . . . .	p. 25
2.3.2	Nanofitas . . . . .	p. 30
<b>3</b>	<b>RESULTADOS</b>	p. 37
3.1	Folha infinita . . . . .	p. 37
3.2	Nanofitas . . . . .	p. 39
3.2.1	Nanofitas de h-BN dopadas . . . . .	p. 39
3.2.2	Nanofitas de h-BN dopadas sob efeito de um campo magnético . . . . .	p. 48
3.3	Conclusões . . . . .	p. 51
	<b>REFERÊNCIAS</b>	p. 53

# 1 INTRODUÇÃO

Nitreto de Boro é um dos sólidos mais importantes do grupo III-V e tem motivado grande interesse teórico e experimental devido a grande aplicabilidade de suas propriedades em dispositivos tecnológicos.

Suas formas polimórficas apresentam grande semelhança àquelas baseadas em Carbono por compartilharem o mesmo número total de elétrons com os átomos vizinhos. Por exemplo, o nitreto de Boro cúbico (c-BN) e o diamante compartilham estruturas cristalinas com hibridização  $sp^3$ , parâmetros de rede bastante similares e propriedades físicas tais como alta condutividade térmica e extrema dureza. O nitreto de Boro hexagonal (h-BN) e o grafite possuem uma estrutura semelhante de planos de átomos empilhados, parâmetros de rede bem próximos e propriedades físicas tais como condutividade térmica e grande resistência mecânica[1].

Existem também grandes diferenças entre o Carbono e o nitreto de Boro. As ligações químicas entre átomos do primeiro tipo são totalmente covalentes enquanto as do outro são uma mistura covalente-iônica. As várias formas de BN apresentam menor condutividade térmica e resistência mecânica que seus análogos de carbono, mas maior constante de rede e gap de energia[1]. A maior diferença está nas propriedades eletrônicas desses materiais: As estruturas baseadas em Carbono são boas condutoras enquanto o BN é um ótimo isolante.

Em particular, o estudo das propriedades eletrônicas de estruturas bidimensionais tem se mostrado promissor. Grande parte do interesse teve início em 2004, quando Novoselov, Geim e colaboradores isolaram uma única camada de grafeno e estudaram suas propriedades extraordinárias. Desde então, outros materiais 2D, dentre os quais o h-BN, tem ganhado bastante atenção, apesar de não apresentarem propriedades tão peculiares quanto as do primeiro. Entretanto, a possibilidade da combinação das propriedades mecânicas, elétricas e químicas, entre esses materiais, encontra superioridade em aplicações práticas se esses puderem ser produzidos experimentalmente[2].

## 1.1 h-BN

O nitreto de Boro hexagonal é uma estrutura formada pelo empilhamento de várias camadas de átomos de N e de B. Tais camadas são constituídas de anéis em forma de hexágonos nos quais três átomos de B são ligados alternadamente a três átomos de N com hibridização  $sp^2$ . Diferente do grafite, não existe um nome específico para uma única camada de h-BN. Denominações como BNNS (Boron nitride nanosheets) ou simplesmente h-BN são encontradas na literatura, sendo essa última utilizada sempre quando não existe ambiguidade quanto à estrutura em questão. Daqui em diante, o termo h-BN será utilizado neste texto para denominar uma única camada de nitreto de Boro hexagonal.

Nos átomos de Boro e de Nitrogênio, os elétrons de valência ocupam os orbitais  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  sendo o número de elétrons a diferença (três para o Boro e cinco para o Nitrogênio), esses elétrons são responsáveis pela formação de orbitais híbridos  $sp^2$  parcialmente preenchidos que participam das ligações químicas. Para tal hibridização temos três orbitais, de forma que temos três ligações  $\sigma$  que são responsáveis pela forma trigonal planar, e esta resulta na forma estrutural do material. O orbital restante, perpendicular ao plano ( $2p_z$  puro), dará origem a ligações mais fracas conhecidas como ligações  $\pi$ . É importante notar que as ligações  $\sigma$  entre os átomos no plano tem uma componente iônica devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos. A consequência disso é que os elétrons  $\pi$  ficam mais próximos do N, o que faz com que o material seja um isolante elétrico[1]. Na estrutura de BN mais comum do tipo grafite, temos os hexágonos alinhados uns sobre os outros com os átomos de B e de N alternando de camada em camada, de forma que cada B terá cinco átomos de N como vizinhos mais próximos: três no plano, um acima e outro abaixo do mesmo. Assim, além das interações de Van der Waals temos também um caráter iônico nas ligações entre as camadas. Porém, essas ligações são fracas comparadas àquelas entre os átomos nos planos e, portanto, a distância entre duas camadas (0.33306nm) é maior que o comprimento de ligação B-N em um hexágono (0.1446nm).

Para fins teóricos, podemos considerar o h-BN como sendo um plano de átomos estendendo-se infinitamente sobre as direções  $x$  e  $y$ , de forma que tenhamos periodicidade translacional sobre toda camada. Assim, podemos representar o cristal através de uma rede de Bravais triangular e de uma base constituída de dois átomos separados por uma distância igual ao comprimento de ligação B-N.

É importante observar que um conjunto de pontos em um arranjo hexagonal não constitui uma rede de Bravais, por isso associamos uma rede triangular e uma base de

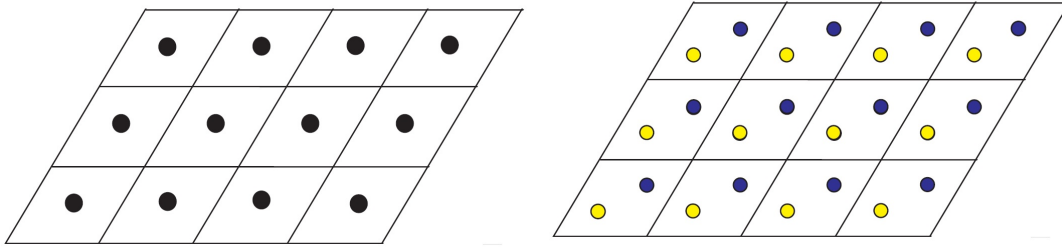


Figura 1: Rede de Bravais triangular juntamente com a célula unitária, à esquerda. Estrutura cristalina do h-BN formada pela associação da base a cada ponto da rede, à direita.

dois átomos ao cristal. O arranjo hexagonal de pontos não é utilizado nessa descrição, pois teríamos problemas em associar uma base a cada ponto da rede, desde que temos dois tipos de átomos: o arranjo de pontos já tem a forma hexagonal, logo deveríamos associar um átomo a cada ponto sendo este a base, porém a base não pode ser constituída de apenas um átomo.

Apesar disso, podemos pensar na rede hexagonal<sup>1</sup> como sendo constituída de duas redes triangulares superpostas, e no caso do h-BN associamos uma base de um átomo de N a uma, e uma base de um átomo de B a outra. A superposição dessas gera toda a estrutura do cristal e isso pode ser visto facilmente na Fig(1) onde as bolinhas amarelas formam uma rede triangular separadamente das azuis, que também formam uma rede do mesmo tipo. Chamamos essas de subredes e denominamos cada uma por uma letra: As bolinhas azuis constituem a subrede A enquanto as amarelas constituem a subrede B.

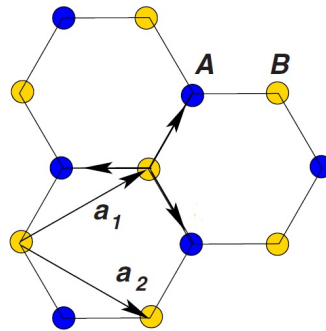


Figura 2: Vetores primitivos das sub-redes

Os vetores primitivos de uma dada subrede, representados na Fig(2), são:

$$\vec{a}_1 = \frac{3a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y}, \quad \vec{a}_2 = \frac{3a}{2}\hat{x} - \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y},$$

<sup>1</sup>A rede hexagonal em questão é aquela na qual os pontos estão arranjados nos vértices de um hexágono.

onde  $a$  é a distância entre os dois átomos na base e  $\hat{x}$  e  $\hat{y}$  são os vetores unitários cartesianos. A recíproca de uma rede de Bravais triangular plana com constante de rede  $c$  é outra rede triangular plana com constante de rede  $4\pi/\sqrt{3}c$ , que sofre um giro de  $30^\circ$  em torno de um eixo perpendicular ao plano da rede. Por fim, os vetores primitivos da rede recíproca são:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}\hat{x} + \frac{2\sqrt{3}\pi}{3a}\hat{y}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}\hat{x} - \frac{2\sqrt{3}\pi}{3a}\hat{y}.$$

Do ponto de vista experimental, o h-BN não é perfeitamente equivalente ao descrito acima, a estrutura perfeitamente plana é uma idealização. Pode-se encontrar também defeitos estruturais que quando analisados em uma escala nanométrica exibem formatos geométricos bem definidos (na maioria das vezes triangulos e hexagonos), por exemplo[2]. Mesmo assim, as considerações teóricas geram resultados bem próximos aos reais.

## 1.2 Nanofitas de h-BN

Ainda no regime dos materiais 2D baseados em nitreto de Boro, podemos citar aquelas estruturas que são obtidas por cortes em folhas de h-BN, privilegiando determinada direção. Essas estruturas são conhecidas como nanofitas de nitreto de Boro (BNNR's) e são basicamente tiras de h-BN.

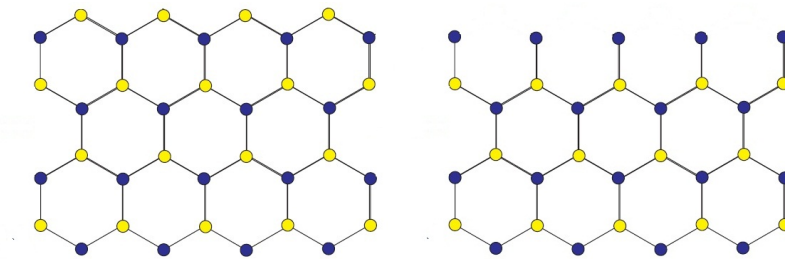


Figura 3: Bordas em zigzag. Nanofita com número par de linhas à esquerda e uma nanofita com um número ímpar de linhas à direita. Essas devem ser pensadas como estendendo-se horizontalmente muito além do que a figura mostra.

Existem duas direções específicas de corte que dão origem a dois tipos diferentes de bordas. Em um caso, cada linha da nanofita ao longo do comprimento da mesma possui átomos de apenas um tipo: se a primeira linha é constituída de átomos de B, a segunda terá somente átomos de N, logo, a terceira será composta somente de átomos de B e assim sucessivamente até a outra borda. Dependendo do número de linhas podemos ter as duas



bordas formadas de apenas um tipo de átomo ou não. Como a estrutura é diatômica, um número par de linhas constitui uma nanofita tal que cada borda é formada de um tipo de átomo diferente. Um número ímpar de linhas resultará em uma nanofita cujas bordas são do mesmo tipo de átomo. Ao contrário do primeiro caso, o segundo perde a simetria em relação às sub-redes, no sentido de que um giro de  $180^\circ$  irá alterar algumas propriedades relacionadas às mesmas. Esse tipo de borda é caracterizado pelo zigzag dos átomos que a constituem e são conhecidas como bordas Zigzag.

Para evitar a perda de simetria mencionada, serão consideradas somente nanofitas com um número par de linhas. Deve ser notado que se tivermos um sistema com um número ímpar de linhas, os átomos de uma das bordas não formarão um padrão em zigzag perfeito (borda superior na Fig.3). Experimentalmente, as ligações B-B e N-N não são termodinamicamente favoráveis, o que faz com que as bordas fiquem sujeitas a reconstrução. Simples passivação pode ajudar a minimizar a formação de energia nas bordas[2].

No outro tipo de corte, as nanofitas são tais que cada linha da mesma conterá agora os dois tipos de átomos ao mesmo tempo, de forma que as bordas serão sempre constituídas de B e de N não importando o número de linhas da estrutura. Assim, não existirá quebra de simetria nas sub-redes mesmo se o número de linhas for ímpar. As bordas para tal corte são conhecidas como armchair.

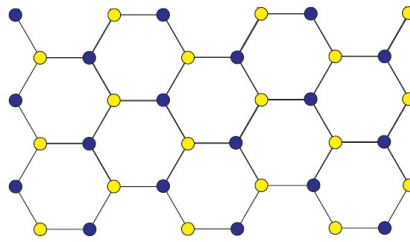


Figura 4: Nanofita com bordas armchair.

Teoricamente, podemos considerar uma nanofita como sendo infinita na direção horizontal, enquanto possui uma largura finita na direção vertical. A consequência disso, é que algumas de suas propriedades dependerão agora do formato de suas bordas. Podemos citar também a perda de periodicidade translacional ao longo da vertical, o que faz com que algumas propriedades também dependam da largura da nanofita.

### 1.3 Modulação das propriedades eletrônicas de nanofitas de h-BN

Devido ao grande gap de energia, o h-BN é um excelente isolante em ambas as direções ao longo do plano. Grande parte do estudo das propriedades eletrônicas de nanoestruturas bidimensionais baseadas em BN tem se voltado às nanofitas, pois essas apresentam propriedades (aquelas que surgem devido aos efeitos de borda) que não estão presentes nas estruturas que tem grande largura lateral.

O gap de uma nanofita de h-BN com bordas em zigzag diminui monotonicamente com o aumento da largura tendendo a um valor constante de aproximadamente 5 eV, enquanto que para a configuração armchair temos uma pequena oscilação[2]. Vários métodos podem ser utilizados para o controle do gap. Por exemplo, uma diminuição considerável pode ser alcançada pela aplicação de campos elétricos externos, o decréscimo do gap pode eventualmente deixar a nanofita com propriedades metálicas a certo valor crítico do campo[2]. Da mesma forma, a aplicação de um campo magnético externo pode ser usada para conseguir alguma modulação.

Existem outras formas de se conseguir uma mudança razoável do gap, dentre as quais podemos citar a introdução de impurezas. Em particular, a introdução de linhas inteiras de átomos substitucionalmente a uma já existente da nanofita pode causar um decréscimo considerável no gap dependendo da posição onde a mesma é introduzida[3]. Do ponto de vista experimental atual, não está claro como produzir tal linha de impureza, mas espera-se que os futuros avanços permitam um tal posicionamento em escala atômica.

A possibilidade da combinação de alguns desses métodos talvez seja ainda mais poderosa para o controle do gap. Assim, podemos considerar como sistema uma nanofita de nitreto de boro dopada com uma ou mais linhas de impurezas, que são basicamente linhas de átomos de outro tipo que não B ou N. A aplicação de um campo magnético externo, perpendicular ao plano da nanofita já dopada, também pode ser considerada com o objetivo de investigar o efeito causado no gap. A linha de impureza a ser considerada é constituída de átomos de carbono. Portanto, se analisará o comportamento eletrônico de um sistema isolante quando se introduz uma ou mais linhas inteiramente condutoras de átomos substitucionalmente a uma ou mais linhas já existentes na nanofita, sendo um campo magnético introduzido.

## 2 MODELO TEÓRICO

### 2.1 O modelo tight-binding

O modelo tight-binding, ou modelo de ligação forte, é uma ótima aproximação para calcular estrutura eletrônica de bandas em sólidos usando funções de onda aproximadas que são superposições das funções de onda dos átomos localizados nos sítios atômicos do cristal. Nesse modelo, considera-se que o Hamiltoniano em um dado sítio,  $H_i$ , seja uma ótima aproximação para o Hamiltoniano total do sólido,  $H$ , quando este último é calculado em um átomo localizado naquele sítio. Portanto, os autoestados de  $H$  serão aproximadamente iguais aos autoestados de  $H_i$  na dada localização. Desde que o estado eletrônico em cima de cada átomo isolado é dado pelo orbital atômico  $\phi_m(\vec{r}_i)$ , estes serão aproximadamente as auto-funções de  $H_i$ . Entretanto, quando os átomos são colocados no cristal, existe um overlap das funções de onda do mesmo com as dos átomos adjacentes, o que leva a acreditar que essas não serão uma boa aproximação para as autofunções do Hamiltoniano do material. Porém, o que se observa é que quanto mais fortemente o elétron está ligado ao átomo menor é o overlap, daí o nome para o modelo.

O estado total do cristal será então dado pela combinação linear de todos os orbitais atômicos

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{m, \vec{R}_i} b_m(\vec{R}_i) \phi_m(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (2.1)$$

onde  $m$  se refere ao  $m$ -ésimo nível de energia atômico e  $\vec{R}_i$  é a localização do  $i$ -ésimo sítio atômico na rede. A função de onda deve ter periodicidade translacional devido aos potenciais periódicos em cada sítio da rede cristalina. Essa condição é satisfeita para uma escolha particular de  $b_m(\vec{R}_i)$ , na qual podemos escrever

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m, \vec{R}_i} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \phi_m(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (2.2)$$

onde  $N$  é o número de células unitárias. Na estrutura do nitreto de Boro hexagonal temos dois tipos de átomos, de forma que a interação do elétron com cada sítio atômico é diferente. Como foi discutido antes, cada subrede tem exatamente a mesma forma triangular que a rede total do cristal<sup>1</sup>. Do ponto de vista de estrutura atômica, cada subrede é constituída de apenas um tipo de átomo, portanto podemos escrever uma equação semelhante a Eq(2.2) para cada subrede:

$$\psi_{\vec{k}}^A(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m, \vec{R}_i} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \phi_m^A(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (2.3)$$

$$\psi_{\vec{k}}^B(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m, \vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \phi_m^B(\vec{r} - \vec{R}_j), \quad (2.4)$$

onde os vetores  $\vec{R}_i$  varrem toda subrede  $A$  enquanto os vetores  $\vec{R}_j$  fazem o mesmo na subrede  $B$ . A função de onda total para o nitreto de Boro hexagonal é então dada pela superposição das equações Eq(2.3) e Eq(2.4)

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = c_{\vec{k}}^A \psi_{\vec{k}}^A(\vec{r}) + c_{\vec{k}}^B \psi_{\vec{k}}^B(\vec{r}). \quad (2.5)$$

Os coeficientes podem ser encontrados através da diagonalização do Hamiltoniano. Assim descreve-se aproximadamente o estado total do cristal. As bandas de energia são encontradas através da equação de autovalores envolvendo o Hamiltoniano total do sistema. Podemos escrevê-lo como

$$H = \sum_{\alpha, \beta} |\psi_{\vec{k}}^{\alpha}\rangle \langle \psi_{\vec{k}}^{\alpha} | H | \psi_{\vec{k}}^{\beta}\rangle \langle \psi_{\vec{k}}^{\beta} |, \quad (2.6)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  correm de  $A$  a  $B$  e os kets que aparecem na equação acima são tais que  $\langle \vec{r} | \psi_{\vec{k}}^{\alpha}\rangle = \psi_{\vec{k}}^{\alpha}(\vec{r})$ . Usando as expressões dos estados eletrônicos em cada subrede, os coeficientes da expansão acima podem ser calculados facilmente

$$\langle \psi_{\vec{k}}^A | H | \psi_{\vec{k}}^A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_i} \langle \phi^A(\vec{r} - \vec{R}_i) | H | \phi^A(\vec{r} - \vec{R}_i) \rangle, \quad (2.7)$$

$$\langle \psi_{\vec{k}}^B | H | \psi_{\vec{k}}^B \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_j} \langle \phi^B(\vec{r} - \vec{R}_j) | H | \phi^B(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle, \quad (2.8)$$

$$\langle \psi_{\vec{k}}^A | H | \psi_{\vec{k}}^B \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_i, \vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \langle \phi^A(\vec{r} - \vec{R}_i) | H | \phi^B(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle, \quad (2.9)$$

$$\langle \psi_{\vec{k}}^B | H | \psi_{\vec{k}}^A \rangle^* = \langle \psi_{\vec{k}}^A | H | \psi_{\vec{k}}^B \rangle. \quad (2.10)$$

---

<sup>1</sup>Alguns autores conhecem a rede da Fig(1) (esquerda) como rede hexagonal, pois obtemos tal padrão (com a adição de um ponto no centro). Neste texto, a rede hexagonal é conhecida como aquele arranjo de pontos localizados somente nos vértices dos hexágonos.

Com essas expressões podemos construir o Hamiltoniano tight-binding para uma camada de nitreto de Boro hexagonal

$$H = \begin{pmatrix} \langle \psi_k^A | H | \psi_k^A \rangle & \langle \psi_k^A | H | \psi_k^B \rangle \\ \langle \psi_k^B | H | \psi_k^A \rangle & \langle \psi_k^B | H | \psi_k^B \rangle \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Embora não seja muito difícil calcular diretamente a relação de dispersão eletrônica através da diagonalização da Eq(2.11), o Hamiltoniano total será escrito no formalismo de segunda quantização primeiramente, somente então calcular-se-á as bandas de energia.

## 2.2 Segunda quantização

Através do formalismo de segunda quantização, a mecânica quântica de uma única partícula é estendida a sistemas de várias. O estado de um único objeto pode ser representado por um ket,  $|\alpha\rangle$ , no espaço de Hilbert  $\mathcal{H}$ . Portanto, quando falamos em um sistema de multipartículas temos a necessidade de "expandir" o espaço de forma a acomodar o estado total em um único ket. A expansão é feita através do produto tensorial dos espaços  $\mathcal{H}$ :

$$\mathcal{H}^N = \mathcal{H} \otimes \mathcal{H} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}.$$

Os elementos de  $\mathcal{H}^N$  são  $|\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\rangle = |\alpha_1\rangle \otimes |\alpha_2\rangle \otimes \dots \otimes |\alpha_N\rangle$ , onde cada ket separadamente do lado direito da equação representa o estado de uma única partícula e o único ket do lado esquerdo representa o estado total do sistema de  $N$  partículas. A título de ilustração, tome duas partículas. Represente o estado a primeira por  $|1\rangle$  e o da segunda por  $|2\rangle$ . O estado geral do sistema das duas partículas indistinguíveis será  $|\psi\rangle = c_\alpha |1\rangle \otimes |2\rangle + c_\beta |2\rangle \otimes |1\rangle$ , isso significa que a função de onda é

$$\langle r_1, r_2 | \psi \rangle = c_\alpha \langle r_1 | 1 \rangle \langle r_2 | 2 \rangle + c_\beta \langle r_1 | 2 \rangle \langle r_2 | 1 \rangle = c_\alpha \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) + c_\beta \psi_2(r_1) \psi_1(r_2).$$

Se as partículas são bosons idênticos, a função de onda total será simétrica<sup>2</sup>

$$\Psi_{bosons}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(r_1) \psi_2(r_2) + \psi_2(r_1) \psi_1(r_2)].$$

Se as partículas são férmions idênticos, a função de onda total será antissimétrica

---

<sup>2</sup>Ignorando o spin.

$$\Psi_{fermions}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_2(r_1)\psi_1(r_2)].$$

Como consequência, tomando  $|1\rangle = |2\rangle$  obtém-se que  $\Psi_{fermions}(r_1, r_2) = 0$ . Assim, dois férmions idênticos não podem ocupar o mesmo estado (princípio da exclusão de Pauli).

### 2.2.1 Operadores de criação e destruição

Podemos representar o estado de um sistema de várias partículas através do ket  $|n_1, n_2, \dots, n_N\rangle$ , onde a  $i$ -ésima entrada é um número inteiro que representa o número de partículas que estão no estado  $|\alpha_i\rangle$ . Cada  $n_i$  é o número de ocupação do estado correspondente. Se não existe nenhuma partícula em qualquer um dos estados, dizemos que temos o vácuo e o representamos por  $|0\rangle$ , sendo todas as entradas deste estado nulas.

Neste formalismo, podemos criar o estado de multipartículas pela introdução dos operadores de criação. Define-se o operador de criação  $\mathbf{a}_{\alpha_i}^\dagger$  tal que

$$\mathbf{a}_{\alpha_i}^\dagger |0\rangle = |0, 0, \dots, 1, \dots, 0\rangle,$$

onde o 1 ocupa a  $i$ -ésima entrada no ket. Estamos basicamente criando uma partícula no vácuo, e o estado desta é  $|\alpha_i\rangle$ . Se aplicarmos novamente o mesmo operador no último ket obtemos  $(\mathbf{a}_{\alpha_i}^\dagger)^2 |0\rangle \propto |0, 0, \dots, 2, \dots, 0\rangle$ , este último representa o estado de duas partículas, cada uma no estado  $|\alpha_i\rangle$  (se as partículas forem férmions idênticos  $(\mathbf{a}_{\alpha_i}^\dagger)^2 |0\rangle = 0$ , pelo princípio da exclusão de Pauli). No caso mais geral

$$\mathbf{a}_{\alpha_i}^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N\rangle = \sqrt{n_i + 1} |n_1, n_2, \dots, n_i + 1, \dots, n_N\rangle.$$

O operador de destruição é  $\mathbf{a}_{\alpha_i} = (\mathbf{a}_{\alpha_i}^\dagger)^\dagger$ , este destrói uma partícula que esta no estado  $|\alpha_i\rangle$ . No caso geral, temos

$$\mathbf{a}_{\alpha_i} |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N\rangle = \sqrt{n_i} |n_1, n_2, \dots, n_i - 1, \dots, n_N\rangle.$$

Estes obedecem relações de comutação e anticomutação específicas quando aplicado aos casos de partículas idênticas. Para férmions

$$\{\mathbf{a}_\alpha^\dagger, \mathbf{a}_\beta^\dagger\} = 0, \quad \{\mathbf{a}_\alpha, \mathbf{a}_\beta^\dagger\} = \delta_{\alpha\beta}$$

para bosons

$$[\mathbf{a}_\alpha^\dagger, \mathbf{a}_\beta^\dagger] = 0, \quad [\mathbf{a}_\alpha, \mathbf{a}_\beta^\dagger] = \delta_{\alpha\beta}$$

Uma relação que pode ser deduzida para ambos, férmions e boson, é

$$\mathbf{a}_\alpha^\dagger \mathbf{a}_\alpha |n_1, n_2, \dots, n_\alpha, \dots, n_N\rangle = n_\alpha |n_1, n_2, \dots, n_\alpha, \dots, n_N\rangle.$$

Portanto,  $|n_1, n_2, \dots, n_\alpha, \dots, n_N\rangle$  é autoket de  $\mathbf{a}_\alpha^\dagger \mathbf{a}_\alpha$  com autovalor  $n_\alpha$ . Escrevemos  $\mathbf{a}_\alpha^\dagger \mathbf{a}_\alpha = \hat{n}_\alpha$ , tal operador é conhecido como operador número de ocupação.

Finalmente, sob uma transformação unitária podemos escrever

$$\mathbf{a}_\alpha^\dagger = \sum_{\beta} \langle \beta | \alpha \rangle \mathbf{a}_\beta^\dagger. \quad (2.12)$$

Esta pode ser obtida facilmente aplicando  $\mathbf{a}_\alpha^\dagger$  a um ket qualquer e, em seguida, escrever este último em relação a uma dada base. O importante é que, a expressão acima sugere que tenhamos a substituição  $|\alpha\rangle \rightarrow \mathbf{a}_\alpha^\dagger$  como uma passagem para o formalismo de segunda quantização. Dessa forma, podemos escrever qualquer estado através dos operadores de criação e destruição e do vácuo  $|0\rangle$ , assim como os observáveis físicos.

## 2.2.2 O Hamiltoniano tight-binding no formalismo de segunda quantização.

Um operador  $A$  pode ser expandido em relação a duas bases quaisquer como

$$A = \sum_{\alpha, \beta} |\alpha\rangle \langle \alpha | A | \beta \rangle \langle \beta | \longrightarrow A = \sum_{\alpha, \beta} A_{\alpha\beta} |\alpha\rangle \langle \beta |.$$

Tal operador escrito no formalismo de segunda quantização assume a forma

$$A = \sum_{\alpha, \beta} A_{\alpha\beta} \mathbf{a}_\alpha^\dagger \mathbf{a}_\beta.$$

Assim, o Hamiltoniano pode ser escrito como

$$H = \sum_{i, j} t_{ij} \mathbf{a}_i^\dagger \mathbf{a}_j, \quad (2.13)$$

onde os coeficientes  $t_{ij} = \langle \psi(\vec{r}_i) | H | \psi(\vec{r}_j) \rangle$  são os elementos matriciais. Os operadores que

aparecem acima criam ou destroem elétrons em uma dada posição do espaço. Desde que os índices da soma cobrem todas as posições possíveis de acordo com o sistema, por vezes encontram-se  $i = j$ . Separando tais termos em somas diferentes, obtém-se

$$H = \sum_{ij(i \neq j)} t_{ij} \mathbf{a}_i^\dagger \mathbf{a}_j + \sum_i t_{ii} \mathbf{a}_i^\dagger \mathbf{a}_i + \sum_j t_{jj} \mathbf{a}_j^\dagger \mathbf{a}_j.$$

No nitreto de Boro hexagonal ou no grafeno, podemos assumir que os sítios  $i$  correspondem aos átomos da subrede  $A$ , enquanto que os sítios  $j$  correspondem aos átomos da subrede  $B$ . Dessa forma, escrevemos  $\mathbf{a}_j^\dagger = \mathbf{b}_j^\dagger$ . Na aproximação de vizinhos mais próximos considera-se que  $t_{ij}$  é não nulo somente quando  $i$  e  $j$  são vizinhos. Em tal caso, denotamos  $t_{ij} = -t$ , tal que o Hamiltoniano escrito em forma manifestamente hermitiana se torna

$$H = - \sum_{i,j} t (\mathbf{a}_i^\dagger \mathbf{b}_j + \mathbf{b}_j^\dagger \mathbf{a}_i) + \sum_i \epsilon_i \mathbf{a}_i^\dagger \mathbf{a}_i + \sum_j \epsilon_j \mathbf{b}_j^\dagger \mathbf{b}_j, \quad (2.14)$$

sendo a soma dupla tomada somente para os vizinhos mais próximos, onde  $t_{\alpha\alpha} = \epsilon_\alpha$  (com  $\alpha = i, j$ ). O operador acima é para uma única partícula. Para o sistema de duas partículas, por exemplo, a equação análoga a Eq(2.13) é dada por

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,i',j,j'} t_{ii'jj'} \mathbf{a}_i^\dagger \mathbf{a}_{i'}^\dagger \mathbf{a}_j \mathbf{a}_{j'}, \quad (2.15)$$

onde  $t_{ii'jj'} = \langle \psi(\vec{r}_i) | \langle \psi(\vec{r}_{i'}) | H | \psi(\vec{r}_j) \rangle | \psi(\vec{r}_{j'}) \rangle$ .



## 2.3 Tight-binding h-BN

Os resultados apresentados nas ultimas seções serão agora aplicados ao nitreto de Boro hexagonal. Portanto, considera-se que cada elétron associado a um dado átomo tenha uma probabilidade diferente de zero de ser encontrado nas vizinhanças deste. Assim, cada elétron pode "saltar" de átomo em átomo e se propagar pelo cristal. Afim de aplicar a Eq(2.14), a aproximação de primeiros vizinhos é tomada, de forma da cada elétron pode "saltar" apenas para os vizinhos mais próximos.

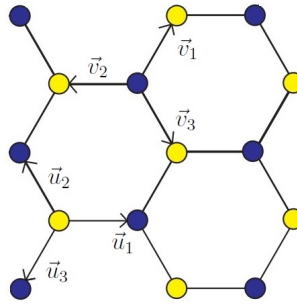


Figura 5: As bolinhas azuis indicam os átomos da subrede A, enquanto as bolinhas amarelas indicam os átomos da subrede B. Os vetores  $\vec{v}$  mostram os caminhos de  $A \rightarrow B$  e os vetores  $\vec{u}$  mostram os caminhos de  $B \rightarrow A$

Os vetores que ligam os sítios, representados na Fig(5), são:

$$\begin{aligned}\vec{u}_1 &= (a, 0), \\ \vec{u}_2 &= (-a/2, \sqrt{3}a/2), \\ \vec{u}_3 &= (-a/2, -\sqrt{3}a/2),\end{aligned}$$

com a origem em um átomo da subrede B, e

$$\begin{aligned}\vec{v}_1 &= (a/2, \sqrt{3}a/2), \\ \vec{v}_2 &= (-a, 0), \\ \vec{v}_3 &= (a/2, -\sqrt{3}a/2),\end{aligned}$$

com a origem em um átomo da subrede A, onde  $a$  é a distância entre dois átomos.

Se  $\vec{k} = (k_x, k_y)$  é o vetor de onda, os produtos escalares abaixo serão de grande utilidade:

$$\begin{aligned}\vec{k} \cdot \vec{u}_1 &= ak_x, & \vec{k} \cdot \vec{u}_2 &= -ak_x/2 + \sqrt{3}ak_y/2, & \vec{k} \cdot \vec{u}_3 &= -k_x a/2 - \sqrt{3}ak_y/2, \\ \vec{k} \cdot \vec{v}_1 &= ak_x/2 + \sqrt{3}ak_y/2, & \vec{k} \cdot \vec{v}_2 &= -ak_x, & \vec{k} \cdot \vec{v}_3 &= ak_x/2 - \sqrt{3}ak_y/2.\end{aligned}$$

Os caminhos de um sítio para outro ao longo dos vetores são tais que:

$$u_1 : y = x|_0^a, \quad u_2 : y = -\sqrt{3}x|_{-a\sqrt{3}}^0, \quad u_3 : y = \sqrt{3}x|_{-a\sqrt{3}}^0,$$

$$v_1 : y = \sqrt{3}x|_0^{a\sqrt{3}}, \quad v_2 : y = x|_{-a}^0, \quad v_3 : y = -\sqrt{3}x|_0^{a\sqrt{3}},$$

que são as equações das retas respectivas com os limites de integração.

Por um momento, abriremos mão das duas últimas somas da Eq(2.14), pois essas não guardam informação acerca da geometria do material. Dessa forma Hamiltoniano tight-binding escrito no formalismo de segunda quantização, incluindo apenas o termo de hopping entre os primeiros vizinhos, é escrito como:

$$H = - \sum_{i,j} t(\mathbf{a}_i^\dagger \mathbf{b}_j + \mathbf{b}_j^\dagger \mathbf{a}_i), \quad (2.16)$$

onde  $t$  é o parâmetro associado à transição de elétrons entre os sítios mais próximos, este é a amplitude para o "salto" entre os vizinhos, que é constante no caso em questão, pois todos os vizinhos mais próximos são idênticos, para um dado sítio. Os operadores  $\mathbf{a}_i^\dagger$  e  $\mathbf{a}_i$  são responsáveis pela criação e destruição, respectivamente, de elétrons no sítio  $i$  da subrede A, enquanto  $\mathbf{b}_j^\dagger$  e  $\mathbf{b}_j$  atuam em um sítio  $j$  na subrede B.

A introdução de um campo magnético é feita pela substituição<sup>3</sup>

$$t \longrightarrow t e^{(2\pi i)/\Phi_0 \int_i^j \vec{A} \cdot d\vec{l}}, \quad (2.17)$$

Sendo  $\Phi_0$  o quantum de fluxo magnético e  $\vec{A}$  o potencial vetor. No caso de um campo perpendicular ao plano do cristal, tomaremos  $\vec{A} = (0, -Bx, 0)$ , conhecido como gauge de Landau<sup>4</sup>. Se o efeito do campo não é desejado, basta tomar  $B = 0$ .

### 2.3.1 Folha infinita

O Hamiltoniano tight-binding pode ser escrito de uma forma mais clara como (incluindo o efeito do campo magnético)

<sup>3</sup>Conhecida como fase de Peierls[4].

<sup>4</sup>Nesse caso  $\vec{B} = \nabla \times \vec{A} = -B\hat{z}$

$$H = -t \sum_i \sum_{m=1}^3 e^{-ie/\hbar \int_i^j Bxdy} \mathbf{a}^\dagger(\vec{r}_i) \mathbf{b}(\vec{r}_i + \vec{u}_m) - t \sum_j \sum_{n=1}^3 e^{-ie/\hbar \int_j^i Bxdy} \mathbf{b}^\dagger(\vec{r}_j) \mathbf{a}(\vec{r}_j + \vec{v}_n). \quad (2.18)$$

Sendo a folha infinita e periódica em ambas as direções, podemos levar os operadores de criação e destruição para o espaço dos momenta através das transformadas de Fourier:

$$\mathbf{a}(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \mathbf{a}_k, \quad (2.19)$$

$$\mathbf{b}(\vec{r}_j) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}_j} \mathbf{b}_{k'}, \quad (2.20)$$

que também podem ser obtidas facilmente através de uma transformação unitária nos operadores, como discutido antes. Claramente, temos

$$\mathbf{a}^\dagger(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \mathbf{a}_k^\dagger, \quad (2.21)$$

$$\mathbf{b}^\dagger(\vec{r}_j) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_j} \mathbf{b}_{k'}^\dagger. \quad (2.22)$$

Substituindo as relações adequadas no hamiltoniano obtém-se:

$$H = -t \sum_i \sum_{n=1}^3 e^{-(ie/\hbar) \int_i^j Bxdy} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \mathbf{a}_k^\dagger \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'} e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r}_i + \vec{u}_n)} \mathbf{b}_{k'} - t \sum_j \sum_{n=1}^3 e^{-(ie/\hbar) \int_j^i Bxdy} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_j} \mathbf{b}_{k'}^\dagger \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j + \vec{v}_n)} \mathbf{a}_k.$$

A intensidade do campo magnético é  $B$ , que será considerada uma constante durante toda a análise. Dessa forma, o valor do campo se torna uma constante multiplicativa a integral (um campo magnético não homogêneo deixaria as equações extremamente difíceis de resolver dependendo da forma funcional do mesmo). Portanto, a equação acima pode ser reescrita como

$$H = -\frac{t}{N} \sum_i \sum_{n=1}^3 \sum_{k,k'} e^{-(ieB/\hbar) \int_i^j xdy} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_i} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{u}_n} \mathbf{a}_k^\dagger \mathbf{b}_{k'} - \frac{t}{N} \sum_j \sum_{n=1}^3 \sum_{k,k'} e^{-(ieB/\hbar) \int_j^i xdy} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{v}_n} \mathbf{b}_{k'}^\dagger \mathbf{a}_k.$$

Abrindo a soma em  $n$  e observando a contribuição do campo magnético em cada caminho, obtemos

$$\begin{aligned}
H = & -\frac{1}{N} \sum_i \sum_{k,k'} e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}_i} (e^{-(ieB/\hbar) \int_{u_1} xdy} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{u}_1} + e^{-(ieB/\hbar) \int_{u_2} xdy} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{u}_2} \\
& + e^{-(ieB/\hbar) \int_{u_3} xdy} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{u}_3}) \mathbf{a}_k^\dagger \mathbf{b}_{k'} - \frac{1}{N} \sum_j \sum_{k,k'} e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}_j} (e^{-(ieB/\hbar) \int_{v_1} xdy} e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_1} \\
& + e^{-(ieB/\hbar) \int_{v_2} xdy} e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_2} + e^{-(ieB/\hbar) \int_{v_3} xdy} e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_3}) \mathbf{b}_{k'}^\dagger \mathbf{a}_k,
\end{aligned}$$

ou, de forma mais compacta

$$H = -\frac{1}{N} \sum_i \sum_{k,k'} e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}_i} f'(\vec{k}') \mathbf{a}_k^\dagger \mathbf{b}_{k'} - \frac{1}{N} \sum_j \sum_{k,k'} e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}_j} f''(\vec{k}) \mathbf{b}_{k'}^\dagger \mathbf{a}_k,$$

onde podemos identificar através da equivalência das duas ultimas equações as expressões para os fatores

$$f'(\vec{k}') = e^{-(ieB/\hbar) \int_{u_1} xdy} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{u}_1} + e^{-(ieB/\hbar) \int_{u_2} xdy} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{u}_2} + e^{-(ieB/\hbar) \int_{u_3} xdy} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{u}_3},$$

$$f''(\vec{k}) = e^{-(ieB/\hbar) \int_{v_1} xdy} e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_1} + e^{-(ieB/\hbar) \int_{v_2} xdy} e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_2} + e^{-(ieB/\hbar) \int_{v_3} xdy} e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_3}.$$

Como estamos tratando o problema de uma forma discreta, no sentido de que os elétrons são criados ou destruído em um conjunto discreto de pontos do espaço, substituímos a delta de Dirac pelo delta de Kroneker de forma que temos a seguinte relação

$$\frac{1}{N} \sum_i e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}_i} = \delta_{\vec{k}'\vec{k}} \quad (2.23)$$

que reduz o Hamiltoniano a

$$H = -t \sum_k [f'(\vec{k}) \mathbf{a}_k^\dagger \mathbf{b}_k + f''(\vec{k}) \mathbf{b}_k^\dagger \mathbf{a}_k]. \quad (2.24)$$

A equação acima tem a forma

$$H = \sum_k \langle \Psi_k | H_k | \Psi_k \rangle, \quad (2.25)$$

onde  $|\Psi_k\rangle = (\mathbf{a}_k \ \mathbf{b}_k)^T$  e  $H_k$ , respectivamente, representam o estado eletrônico e o Hamiltoniano para um dado  $\vec{k}$ . Assim,  $H_k$  em forma matricial é

$$H_k = \begin{pmatrix} 0 & -t f'(\vec{k}) \\ -t f''(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.26)$$

cujos autovalores são

$$E_{\pm} = \pm t \sqrt{f'(\vec{k})f''(\vec{k})}. \quad (2.27)$$

Para calcular os  $f$ 's observamos que os produtos escalares, assim como os caminhos das integrações com seus respectivos limites foram dados anteriormente. Afim de simplificar a notação, seja  $\omega = eBa^2/2\hbar$ . Assim, temos que

$$f'(\vec{k}) = e^{-i\omega} e^{ik_x a} + e^{-i3\sqrt{3}\omega} e^{-i(k_x a/2 - \sqrt{3}k_y a/2)} + e^{i3\sqrt{3}\omega} e^{-i(k_x a/2 + \sqrt{3}k_y a/2)}, \quad (2.28)$$

$$f''(\vec{k}) = [f'(\vec{k})]^*, \quad (2.29)$$

de forma que  $|f'(\vec{k})|^2 = f'(\vec{k})f''(\vec{k})$ . Portanto,

$$\begin{aligned} |f'(\vec{k})|^2 &= 3 + 2 \cos[3k_x a/2 + \sqrt{3}k_y a/2 - 3\sqrt{3}\omega - \omega] + 2 \cos[\sqrt{3}k_y a - 6\sqrt{3}\omega] \\ &\quad + 2 \cos[3\sqrt{3}\omega - \omega + 3k_x a/2 - \sqrt{3}k_y a/2]. \end{aligned}$$

Seja  $\alpha = 3k_x a/2 - \omega$  e  $\beta = \sqrt{3}k_y a/2 - 3\sqrt{3}\omega$ , podemos usar a relação trigonométrica  $\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta) = 2 \cos \alpha \cos \beta$  para levar a equação anterior em

$$\begin{aligned} |f'(\vec{k})|^2 &= 3 + 4 \cos(3k_x a/2 - eBa^2/2\hbar) \cos(\sqrt{3}k_y a/2 - 3\sqrt{3}eBa^2/2\hbar) \\ &\quad + 2 \cos(\sqrt{3}k_y a - 3\sqrt{3}eBa^2/\hbar), \end{aligned}$$

finalmente, a energia fica

$$E_{\pm} = \pm t \sqrt{3 + g^B(\vec{k})}, \quad (2.30)$$

onde

$$g^B(\vec{k}) = 4 \cos(3k_x a/2 - eBa^2/2\hbar) \cos(\sqrt{3}k_y a/2 - 3\sqrt{3}eBa^2/2\hbar) + 2 \cos(\sqrt{3}k_y a - 3\sqrt{3}eBa^2/\hbar). \quad (2.31)$$

Fazendo  $B = 0$  e  $t \approx 2,8$  eV, obtem-se a relação de dispersão do grafeno. No caso do h-BN temos dois tipos de átomos, inclui-se agora as duas últimas somas da Eq(2.14). Considera-se que os átomos da subrede B sejam de Boro, enquanto que os da subrede A são de Nitrogênio.

O Hamiltoniano tight-binding para elétrons na estrutura h-BN tem a forma

$$H = -t_{B-N} \sum_{i,j} (\mathbf{a}_i^\dagger \mathbf{b}_j + \mathbf{b}_j^\dagger \mathbf{a}_i) + \epsilon_N \sum_i \mathbf{a}_i^\dagger \mathbf{a}_i + \epsilon_B \sum_j \mathbf{b}_j^\dagger \mathbf{b}_j, \quad (2.32)$$

onde  $t_{B-N} = -2.45$  eV,  $\epsilon_N = -1.45$  eV,  $\epsilon_B = 3,2$  eV (veja referência [6]). Os  $\epsilon$ 's representam as energias nos respectivos sítios.

Pode-se fazer uma transformada de fourier no Hamiltoniano, como antes<sup>5</sup>

$$\mathbf{a}_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \mathbf{a}_k,$$

$$\mathbf{b}_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j} \mathbf{b}_{k'},$$

de forma que podemos reescrevê-lo

$$H = -t_{B-N} \sum_k [g(\vec{k}) \mathbf{a}_k^\dagger \mathbf{b}_k + g^*(\vec{k}) \mathbf{b}_k^\dagger \mathbf{a}_k] + \epsilon_N \sum_k \mathbf{a}_k^\dagger \mathbf{a}_k + \epsilon_B \sum_k \mathbf{b}_k^\dagger \mathbf{b}_k, \quad (2.33)$$

onde

$$g(\vec{k}) = e^{ik'_x a} + 2 \cos(k'_y \sqrt{3}a/2) e^{-ik'_x a/2}.$$

A Eq.(2.33) tem a forma

$$H = \sum_k \langle \Psi_k | H_k | \Psi_k \rangle$$

onde  $|\Psi_k\rangle = (\mathbf{a}_k \ \mathbf{b}_k)^T$  e  $H_k$ , respectivamente, representam o estado eletrônico e o Hamiltoniano para um dado  $\vec{k}$ . Assim,  $H_k$  em forma matricial é

$$H_k = \begin{pmatrix} \epsilon_N & -t_{B-N}g(\vec{k}) \\ -t_{B-N}g^*(\vec{k}) & \epsilon_B \end{pmatrix}.$$

Os autovalores de  $H_k$  são encontrados facilmente:

$$E = \frac{\epsilon_N + \epsilon_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_N + \epsilon_B}{2}\right)^2 - \epsilon_N \epsilon_B + t_{B-N}^2 |g(\vec{k})|^2}. \quad (2.34)$$

Podemos incluir o efeito de um campo magnético colocando a fase adicional em  $|g(\vec{k})|^2$  da mesma forma que antes.

---

<sup>5</sup>desconsiderando o efeito do campo magnético

### 2.3.2 Nanofitas

Suponha que a nanofita é suficientemente longa ao longo da direção  $x$ , de modo que podemos considerá-la, para fins de cálculos, infinita nessa direção, enquanto possui um número finito de linhas na direção  $y$ .

Aqui temos dois casos a considerar, um para cada tipo de borda (Fig(6)). O espectro de energia dessas nanofitas depende fortemente do formato das suas bordas.

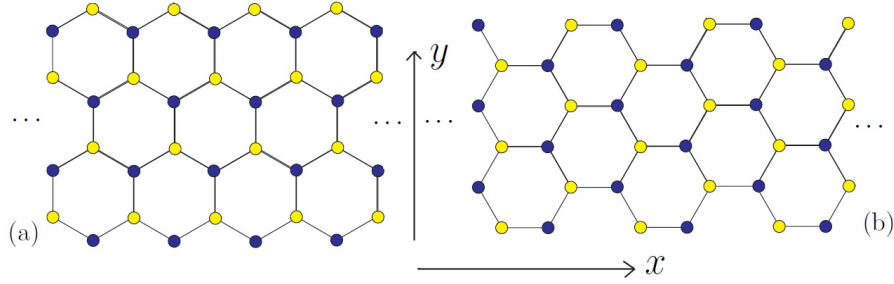


Figura 6: (a) Nanofita com bordas Zigzag.(b) nanofita com bordas armchair

Como já foi mostrado anteriormente, o Hamiltoniano tight-binding (incluindo efeito de um campo magnético) é dado por

$$H = - \sum_{i,j} t (e^{i(2\pi/\Phi_0) \int_{r_i}^{r_j} \vec{A} \cdot d\vec{l}} \mathbf{a}_i^\dagger \mathbf{b}_j + e^{i(2\pi/\Phi_0) \int_{r_j}^{r_i} \vec{A} \cdot d\vec{l}} \mathbf{b}_j^\dagger \mathbf{a}_i). \quad (2.35)$$

No entanto, agora o sistema possui periodicidade apenas na direção  $x$ , enquanto a coordenada  $y$  está relacionada com uma dada linha  $n$ . Dessa forma, podemos escrever

$$\mathbf{a}_i = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{k_x} \sum_n e^{ik_x r_{xi}} \mathbf{a}_{k_x, n}, \quad (2.36)$$

$$\mathbf{b}_j = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{k'_x} \sum_{n'} e^{ik'_x r_{xj}} \mathbf{b}_{k'_x, n'}. \quad (2.37)$$

Substituindo essas equações no Hamiltoniano, obtém-se

$$H = - \frac{t}{N_c} \sum_{i,j} \sum_{k_x k'_x} \sum_{n, n'} e^{i(2\pi/\Phi_0) \int_{r_i}^{r_j} \vec{A} \cdot d\vec{l}} e^{-ik_x r_{xi}} e^{ik'_x r_{xj}} \mathbf{a}_{k_x, n}^\dagger \mathbf{b}_{k'_x, n'} - \frac{t}{N_c} \sum_{i,j} \sum_{k_x k'_x} \sum_{n, n'} e^{i(2\pi/\Phi_0) \int_{r_j}^{r_i} \vec{A} \cdot d\vec{l}} e^{-ik'_x r_{xj}} e^{ik_x r_{xi}} \mathbf{b}_{k'_x, n'}^\dagger \mathbf{a}_{k_x, n},$$

ou, de forma equivalente

$$\begin{aligned}
H = & -\frac{t}{N_c} \sum_{i,j} \sum_{k_x k'_x} \sum_{n,n'} e^{i(2\pi/\Phi_0) \int_{r_i}^{r_j} \vec{A} \cdot d\vec{l}} e^{-i(k_x - k'_x) r_{xi}} e^{ik'_x(r_{xj} - r_{xi})} \mathbf{a}_{k_x, n}^\dagger \mathbf{b}_{k'_x, n'} \\
& -\frac{t}{N_c} \sum_{i,j} \sum_{k_x k'_x} \sum_{n,n'} e^{i(2\pi/\Phi_0) \int_{r_j}^{r_i} \vec{A} \cdot d\vec{l}} e^{-i(k'_x - k_x) r_{xi}} e^{-ik'_x(r_{xj} - r_{xi})} \mathbf{b}_{k'_x, n'}^\dagger \mathbf{a}_{k_x, n}.
\end{aligned}$$

Para um dado sítio  $i$ , sejam

$$\tau_{nn'}^A = \sum_j t e^{i(2\pi/\Phi_0) \int_{r_i}^{r_j} \vec{A} \cdot d\vec{l}} e^{ik_x(r_{xj} - r_{xi})} \quad (2.38)$$

$$\tau_{nn'}^B = \sum_j t e^{i(2\pi/\Phi_0) \int_{r_j}^{r_i} \vec{A} \cdot d\vec{l}} e^{-ik_x(r_{xj} - r_{xi})}, \quad (2.39)$$

assim, reconhecendo o fator  $\delta_{k'_x k_x}$ , o Hamiltoniano pode ser reescrito como

$$H = - \sum_{k_x} \sum_{n', n} (\tau_{nn'}^A \mathbf{a}_{k_x, n}^\dagger \mathbf{b}_{k'_x, n'} + \tau_{nn'}^B \mathbf{b}_{k'_x, n'}^\dagger \mathbf{a}_{k_x, n}). \quad (2.40)$$

Para encontrar a relação de dispersão do sistema, podemos aplicar a equação de movimento de Heisenberg para os operadores  $\mathbf{a}_{k_x, n}$  e  $\mathbf{b}_{k_x, n}$ .

$$i\hbar \frac{d}{dt} \mathbf{a}_{k_x, n} = [\mathbf{a}_{k_x, n}, H], \quad (2.41)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \mathbf{b}_{k_x, n} = [\mathbf{b}_{k_x, n}, H]. \quad (2.42)$$

Construindo os comutadores presentes nas equações acima e notando as relações de comutação entre os operadores de criação e destruição

$$[\mathbf{a}_{k_x, n}, \mathbf{a}_{k_x, n}^\dagger] = [\mathbf{b}_{k_x, n}, \mathbf{b}_{k_x, n}^\dagger] = \mathbf{I},$$

$$[\mathbf{b}_{k_x, n}, \mathbf{a}_{k_x, n}^\dagger] = [\mathbf{a}_{k_x, n}, \mathbf{b}_{k_x, n}^\dagger] = [\mathbf{a}_{k_x, n}, \mathbf{b}_{k_x, n}] = \mathbf{0},$$

chega-se nas equações

$$[\mathbf{a}_{k_x, n}, H] = \sum_{n'} \tau_{nn'}^A \mathbf{b}_{k_x, n'}, \quad (2.43)$$

$$[\mathbf{b}_{k_x, n}, H] = \sum_{n'} \tau_{nn'}^A \mathbf{a}_{k_x, n'}. \quad (2.44)$$

Considerando que essas nanofitas não estejam sujeitas a nenhum potencial variando no tempo, podemos assumir que a dependência temporal dos operadores é do tipo  $e^{-iE(k_x)t/\hbar}$ .



Assim, obtemos o seguinte par de equações acopladas:

$$E(k_x)\mathbf{a}_{k_x,n} = \sum_{n'} \tau_{nn'}^A \mathbf{b}_{k_x,n'}, \quad (2.45)$$

$$E(k_x)\mathbf{b}_{k_x,n} = \sum_{n'} \tau_{nn'}^B \mathbf{a}_{k_x,n'}. \quad (2.46)$$

Para ficar mais claro, podemos expandir a soma da Eq(2.45)

$$\begin{aligned} E(k_x)\mathbf{a}_{k_x,1} &= \tau_{11}^A \mathbf{b}_{k_x,1} + \tau_{12}^A \mathbf{b}_{k_x,2} + \tau_{13}^A \mathbf{b}_{k_x,3} + \dots \\ E(k_x)\mathbf{a}_{k_x,2} &= \tau_{21}^A \mathbf{b}_{k_x,1} + \tau_{22}^A \mathbf{b}_{k_x,2} + \tau_{23}^A \mathbf{b}_{k_x,3} + \dots \\ E(k_x)\mathbf{a}_{k_x,3} &= \tau_{31}^A \mathbf{b}_{k_x,1} + \tau_{32}^A \mathbf{b}_{k_x,2} + \tau_{33}^A \mathbf{b}_{k_x,3} + \dots \\ &\vdots \end{aligned}$$

O conjunto de equações acima pode ser escrito em forma matricial

$$E(k_x) \begin{bmatrix} \mathbf{a}_{k_x,1} \\ \mathbf{a}_{k_x,2} \\ \mathbf{a}_{k_x,3} \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tau_{11}^A & \tau_{12}^A & \tau_{13}^A & \cdots \\ \tau_{21}^A & \tau_{22}^A & \tau_{23}^A & \cdots \\ \tau_{31}^A & \tau_{32}^A & \tau_{33}^A & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{b}_{k_x,1} \\ \mathbf{b}_{k_x,2} \\ \mathbf{b}_{k_x,3} \\ \vdots \end{bmatrix}. \quad (2.47)$$

De forma semelhante, Eq(2.46) pode ser reescrita como

$$E(k_x) \begin{bmatrix} \mathbf{b}_{k_x,1} \\ \mathbf{b}_{k_x,2} \\ \mathbf{b}_{k_x,3} \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tau_{11}^B & \tau_{12}^B & \tau_{13}^B & \cdots \\ \tau_{21}^B & \tau_{22}^B & \tau_{23}^B & \cdots \\ \tau_{31}^B & \tau_{32}^B & \tau_{33}^B & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a}_{k_x,1} \\ \mathbf{a}_{k_x,2} \\ \mathbf{a}_{k_x,3} \\ \vdots \end{bmatrix}, \quad (2.48)$$

e portanto, as duas equações se resumem a

$$E(k_x)\mathbf{a}_{k_x,n} = T^A \mathbf{b}_{k_x,n} \quad (2.49)$$

$$E(k_x)\mathbf{b}_{k_x,n} = T^B \mathbf{a}_{k_x,n}, \quad (2.50)$$

que podem ser unificadas como

$$E(k_x) \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{k_x,n} \\ \mathbf{b}_{k_x,n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & T^A \\ T^B & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{k_x,n} \\ \mathbf{b}_{k_x,n} \end{pmatrix}, \quad (2.51)$$

onde

$$\mathbf{a}_{k_x,n} = \begin{bmatrix} \mathbf{a}_{k_x,1} \\ \mathbf{a}_{k_x,2} \\ \mathbf{a}_{k_x,3} \\ \vdots \end{bmatrix}, \quad \mathbf{b}_{k_x,n} = \begin{bmatrix} \mathbf{b}_{k_x,1} \\ \mathbf{b}_{k_x,2} \\ \mathbf{b}_{k_x,3} \\ \vdots \end{bmatrix},$$

$$T^A = \begin{bmatrix} \tau_{11}^A & \tau_{12}^A & \tau_{13}^A & \cdots \\ \tau_{21}^A & \tau_{22}^A & \tau_{23}^A & \cdots \\ \tau_{31}^A & \tau_{32}^A & \tau_{33}^A & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \quad T^B = \begin{bmatrix} \tau_{11}^B & \tau_{12}^B & \tau_{13}^B & \cdots \\ \tau_{21}^B & \tau_{22}^B & \tau_{23}^B & \cdots \\ \tau_{31}^B & \tau_{32}^B & \tau_{33}^B & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}.$$

Portanto, o problema foi reduzido a uma equação de autovalores, Eq.(2.51). Resta-nos calcular os coeficientes das matrizes  $T^A$  e  $T^B$  e diagonalizar a matriz cujos coeficientes são as matrizes  $T$ 's para obter a relação de dispersão eletrônica. A diagonalização é feita computacionalmente.

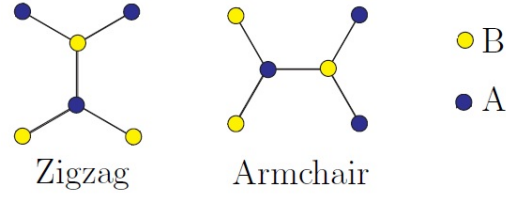


Figura 7: Geometria das nanofitas.

Se as nanofitas têm a forma da Fig(7), os cálculos dos coeficientes levam a

$$\tau_{nn'}^A = \delta_{n,n'+1}\gamma + \delta_{n,n'-1}\beta_n^A, \quad (2.52)$$

$$\tau_{nn'}^B = \delta_{n,n'-1}\gamma + \delta_{n,n'+1}\beta_n^B, \quad (2.53)$$

para o caso zigzag, onde

$$\beta_n^A = 2t \cos \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} k_x a - \frac{\pi}{6} \frac{\Phi}{\Phi_0} \left( 1 + 4 \frac{Y_{n-1}}{a} \right) \right], \quad (2.54)$$

$$\beta_n^B = 2t \cos \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} k_x a - \frac{\pi}{6} \frac{\Phi}{\Phi_0} \left( 1 + 4 \frac{Y_n}{a} \right) \right], \quad (2.55)$$

$$\gamma = t, \quad (2.56)$$

sendo  $\Phi$  o fluxo magnético em um hexagono,  $\Phi_0$  o quantum de fluxo magnético e  $Y_n$  é a distância da linha  $n$  à linha 1 da nanofita, como mostra a Fig(8).

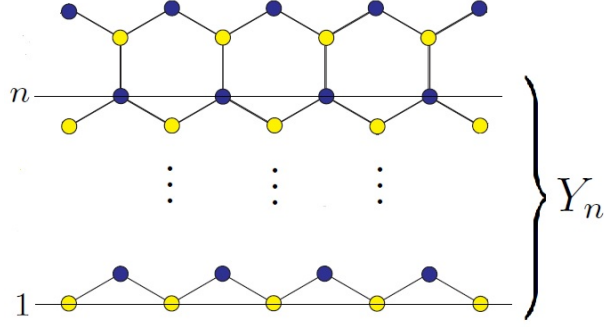


Figura 8: Distância entre a linha  $n$  e a borda da nanofita

Para o caso armchair, obtem-se

$$\tau_{nn'}^A = \delta_{n,n'}\alpha + \delta_{n,n'+1}\gamma_n + \delta_{n,n'-1}\beta_n, \quad (2.57)$$

$$\tau_{nn'}^B = \delta_{n,n'}\alpha^* + \delta_{n,n'+1}\gamma_n^* + \delta_{n,n'-1}\beta_n^*, \quad (2.58)$$

onde

$$\alpha = te^{ik_x a}, \quad (2.59)$$

$$\beta_n = te^{-i\{k_x a/2 - \pi\Phi/3\Phi_0[(n-1)-1/2]\}}, \quad (2.60)$$

$$\gamma_n = te^{-i\{k_x a/2 - \pi\Phi/3\Phi_0[(n-1)+1/2]\}}. \quad (2.61)$$

A razão dos fluxos é

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{3\sqrt{3}}{4} \frac{eBa^2}{\pi\hbar}, \quad (2.62)$$

sendo  $e$  a carga do elétron,  $a$  o parâmetro de rede e  $B$  a intensidade do campo magnético. A distância entre uma linha qualquer  $n$  e a primeira, para o caso armchair, é dada por  $Y_n = (n-1)\sqrt{3}a/2$ , e para o caso Zigzag temos  $Y_n - Y_{n-1} = a/2$  se  $n$  for par e  $Y_n - Y_{n-1} = a$  se  $n$  for ímpar.

Para o caso armchair temos átomos das duas subredes (tipo A e B) em uma dada linha (veja Fig.6(b)). Assim, o elemento da linha  $n$  e coluna  $n'$  da matriz  $T^A(T^B)$  será  $\tau_{nn'}^A(\tau_{nn'}^B)$ . Lembre-se sempre que a linha  $n$  da matriz está relacionada com a linha  $n$  da nanofita. Portanto, para o caso Armchair as matrizes serão:

$$T^A = \begin{bmatrix} \alpha & \beta_1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \gamma_2 & \alpha & \beta_2 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \gamma_3 & \alpha & \beta_3 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \quad T^B = \begin{bmatrix} \alpha^* & \beta_1^* & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \gamma_2^* & \alpha^* & \beta_2^* & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \gamma_3^* & \alpha^* & \beta_3^* & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}.$$

No caso Zigzag cada linha da fita contém átomos de apenas um tipo (veja Fig.6(a)). Se a linha  $n = 1$  da nanofita é do tipo B, então os elementos da primeira linha de ambas as matrizes  $T$  serão  $\tau_{1n'}^B$ . Então, a segunda linha da nanofita será do tipo A. Assim, a segunda linha das matrizes terão elementos  $\tau_{2n'}^A$ . A terceira linha da fita é do tipo B, logo a terceira linha da matriz terá elementos  $\tau_{3n'}^B$ , e assim sucessivamente. O ponto central é a relação entre as linhas da nanofita e as da matriz. Portanto, a conclusão é que para o caso Zigzag, temos:

$$T^A = T^B = \begin{bmatrix} 0 & \beta_1^B & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \beta_2^A & 0 & \gamma & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \gamma & 0 & \beta_3^B & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}.$$

O estado eletrônico, representado pela matriz

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a}_{k_x,1} \\ \mathbf{a}_{k_x,2} \\ \mathbf{a}_{k_x,3} \\ \vdots \\ \mathbf{b}_{k_x,1} \\ \mathbf{b}_{k_x,2} \\ \mathbf{b}_{k_x,3} \\ \vdots \end{bmatrix},$$

deve ser analisado cuidadosamente para cada tipo de borda. No caso de nanofitas com bordas zigzag temos apenas um tipo de átomo em cada linha, dessa forma não podemos criar um elétron através de  $\mathbf{a}_{k_x,n}$  se a linha  $n$  contém somente átomos do tipo  $B$ . Assim, como no nosso caso a segunda linha possui somente átomos do tipo  $A$ , então  $\mathbf{a}_{k_x,2} \neq 0$  e  $\mathbf{b}_{k_x,2} = 0$  ( $\mathbf{b}_{k_x,n}$  só pode criar elétrons nos sítios  $B$ , que no caso em consideração são as linhas onde  $n$  é ímpar.). Da mesma forma  $\mathbf{a}_{k_x,1} = 0$  e  $\mathbf{b}_{k_x,1} \neq 0$ , pois em  $n = 1$  só encontramos átomos do tipo  $B$ .

Assim, ao encontrar os autovetores de acordo com as equações anteriores obtemos a função de onda representada pela matriz acima. Porém a ordem correta para o caso

Zigzag, será

$$\begin{bmatrix} \mathbf{b}_{k_x,1} \\ \mathbf{a}_{k_x,2} \\ \mathbf{b}_{k_x,3} \\ \mathbf{a}_{k_x,4} \\ \vdots \end{bmatrix},$$

onde as entradas ímpares correspondem aos  $\mathbf{b}_{k_x}$ 's e as pares aos  $\mathbf{a}_{k_x}$ 's. Para o caso de uma nanofita com  $N$  linhas de átomos, teremos que a dimensão da matriz que representa o estado eletrônico será  $2N \times 1$ , porém usa-se somente metade dos valores dos  $\mathbf{a}_{k_x}$ 's e metade dos  $\mathbf{b}_{k_x}$ 's. Ao todo, a matriz acima tem dimensão  $N$ , que é o esperado.

## 3 RESULTADOS

Através dos cálculos apresentados anteriormente podemos fazer uma análise acerca das propriedades eletrônicas desses materiais<sup>1</sup>. Alí, obteve-se uma expressão analítica fechada para a relação de dispersão de uma camada infinita de h-BN. Porém, no caso das nanofitas as equações se tornaram extremamente difíceis de resolver observando a quantidade de linhas da mesma<sup>2</sup>. As nanofitas consideradas possuem 40 linhas de átomos e a relação de dispersão foi obtida computacionalmente.

### 3.1 Folha infinita

A relação de dispersão é obtida diretamente através da Eq(2.34) com os valores de  $\epsilon_N$  e  $\epsilon_B$  dados anteriormente.

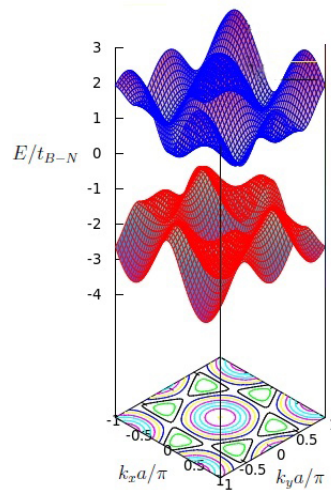


Figura 9: Relação de dispersão do h-BN.

A Fig.(9) mostra a primeira zona de Brillouin para o caso em questão. Observa-se

<sup>1</sup>É importante observar que o hamiltoniano Tight-binding considerado não leva em conta o spin do elétron, de forma que as propriedades magnéticas da nanofita não serão consideradas.

<sup>2</sup>Se a nanofita é composta de  $n$  linhas de átomos teremos que diagonalizar uma matriz  $2n \times 2n$  cujos elementos são funções de  $k_x$  e  $k_y$ .

diretamente o enorme gap de energia de aproximadamente 5 eV entre as bandas. Isso significa que a estrutura em questão se comporta como um ótimo isolante, como foi dito anteriormente: Um elétron no topo da banda de valência terá que "vencer" o gap para poder conduzir.

Do ponto de vista matemático, a aparição do gap se deve a diferença de energia entre os sítios atômicos  $\epsilon_N \neq \epsilon_B$ . Por exemplo, no caso do grafeno, onde as energias em todos os sítios são as mesmas, podemos subtrair uma quantidade  $\epsilon_C$  igualmente de todas as localizações sem afetar a Física <sup>3</sup>. Isso equivale a colocar o nível de energia no zero, de forma que todas as energias sejam medidas a partir daí. Sendo assim, os termos do Hamiltoniano que representam as energias nos sítios serão nulos e a relação de dispersão será dada por Eq(2.30) e Eq(2.31) com  $B = 0$ . Como consequência disso, o grafeno possui gap nulo.

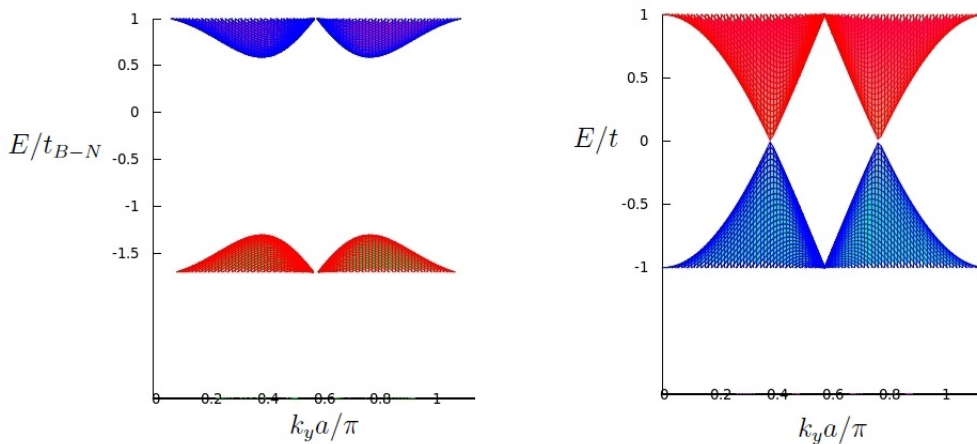


Figura 10: Comparação entre os gap's do h-BN(esquada) e do grafeno(direita).

Para energias próximas do zero, os elétrons se comportam como fermions relativísticos sem massa na estrutura do grafeno[5]; isso se deve à dispersão linear em torno dos pontos onde as bandas se tocam <sup>4</sup>. Entretanto, no h-BN não temos algo do tipo, o comportamento eletrônico é totalmente diferente. Os termos de energia nos sítios são os responsáveis, agora os elétrons se comportam como partículas massivas, como naturalmente são. Por muitas vezes  $\epsilon_N$  e  $\epsilon_B$  são chamados de "termos de massa".

<sup>3</sup>Sendo  $\epsilon_C$  a energia em um sítio de carbono.

<sup>4</sup>Tais pontos são conhecidos como pontos de Dirac.

## 3.2 Nanofitas

Da mesma forma que a folha infinita, as nanofitas de h-BN apresentam um grande gap de energia de aproximadamente o mesmo valor.

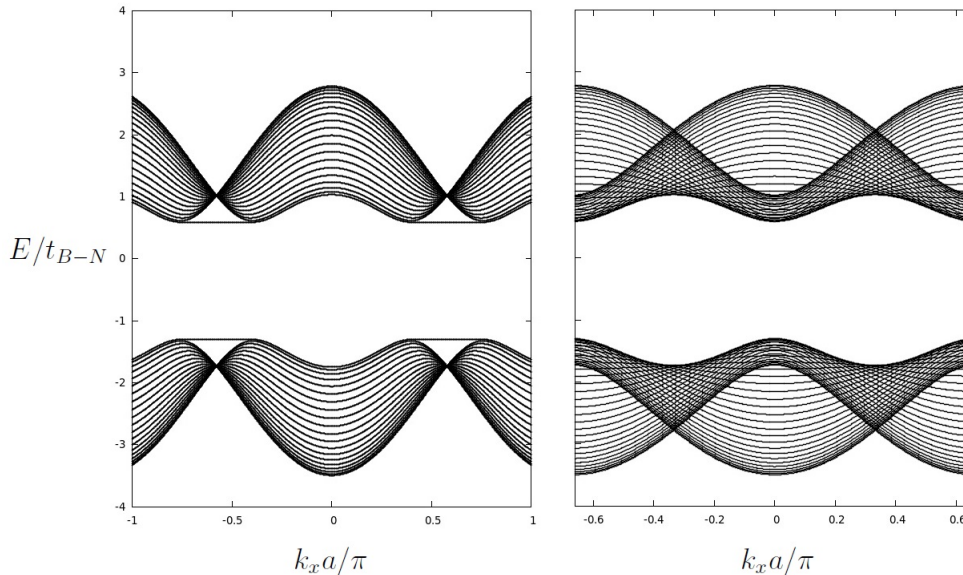


Figura 11: Relação de dispersão para nanofitas de h-BN com bordas em zigzag(esquerda) e armchair(direita), ambas as nanofitas possuem 40 linhas de átomos.

O resultado para o caso zigzag é mostrado na figura 11 (esquerda), alí surgem novos estados quando comparados aos da camada infinita de h-BN, esses são basicamente retas horizontais por volta de  $k_x a / \pi = \pm 0.5$  em ambas as bandas. Tais estados surgem devido às bordas da nanofita, pois aparecem quando as introduzimos na análise<sup>5</sup>. Esses são conhecidos como estados de borda por razões óbvias. Porém, não os observamos para o caso armchair, na Fig(11).

Para ambos os casos, o aumento da quantidade de linhas na estrutura (desde que o número seja par) não irá alterar em nada o formato da relação de dispersão, somente aumentará o número de estados e mudará o gap. Cada estado é duplamente degenerado de forma que cada curva na figura representa dois estados com mesma energia devido às duas subredes.

### 3.2.1 Nanofitas de h-BN dopadas

As impurezas são introduzidas substitucionalmente a uma linha já existente da nanofita. Analiticamente, o que caracteriza o tipo de impureza e a posição da mesma são os

<sup>5</sup>Pode-se demonstrar analiticamente que tais estados realmente representam estados devido às bordas.



parâmetros de hopping de acordo com os sítios correspondentes. Aqui, considera-se que essas são linhas inteiras de átomos de carbono.

Agora fala-se em três amplitudes distintas, cada uma corresponde a uma transição de um elétron de um sítio atômico a outro. As rotulamos por índices que correspondem aos símbolos atômicos dos átomos envolvidos:  $t_{B-N}$  para o hopping entre Boro e Nitrogênio,  $t_{B-C}$  para o hopping entre Boro e Carbono, e  $t_{C-N}$  para o hopping entre Carbono e Nitrogênio. É importante observar que  $t_{i-j} = t_{j-i}$ , para  $i$  e  $j$  sendo  $B, N$  ou  $C$ . A tabela abaixo apresenta os valores de todos os parâmetros tight-binding de importância para a análise[6].

TB parâmetro	Valor(eV)
$\epsilon_N$	-1.45
$\epsilon_B$	3.2
$\epsilon_C$	-0.7
$t_{B-N}$	-2.45
$t_{B-C}$	-2
$t_{C-N}$	-2.9

Tabela 1: Valores dos parâmetros tight-binding

Se a  $n$ -ésima linha da nanofita é uma linha de Carbono, então os valores de  $t$  nas expressões para  $\tau_{n,n'}^A$  e  $\tau_{n,n'}^B$  correspondentes terão que ser alterados de acordo com o tipo de átomo em questão. As nanofitas consideradas aqui possuem átomos de Nitrogênio na subrede  $A$  e átomos de Boro na subrede  $B$ , assim fazemos  $t \rightarrow t_{N-C}$  em  $\tau_{n,n'}^A$  e  $t \rightarrow t_{B-C}$  em  $\tau_{n,n'}^B$  para o dado valor de  $n$ .

Algumas propriedades já são esperadas quando se introduz impurezas do tipo. Podemos mencionar a simetria em relação a posições equivalentes do ponto de vista das duas subredes. Essa pode ser visualizada da seguinte forma: A introdução de uma linha inteira de átomos de carbono substitucionalmente a linha  $n$  da nanofita (com  $n \leq 20$ ) deve ter o mesmo efeito na relação de dispersão quando a colocamos na linha  $41 - n$ . Sendo a borda inferior dopada, a nanofita apresenta o mesmo espectro de energia que outra cuja borda superior é dopada da mesma forma, por exemplo. No caso armchair isso é bem claro, pois essa estrutura com impurezas na borda inferior é equivalente a outra dopada na borda superior girada de  $180^\circ$  em torno de um eixo perpendicular ao plano da mesma. No caso zigzag tem-se uma pequena diferença, pois a primeira linha contém átomos de Boro enquanto a última é composta de átomos de Nitrogênio. Mas desde que os estados

de cada subrede são degenerados, o resultado final é o mesmo. O efeito causado pela dopagem é mostrado na Fig(12).

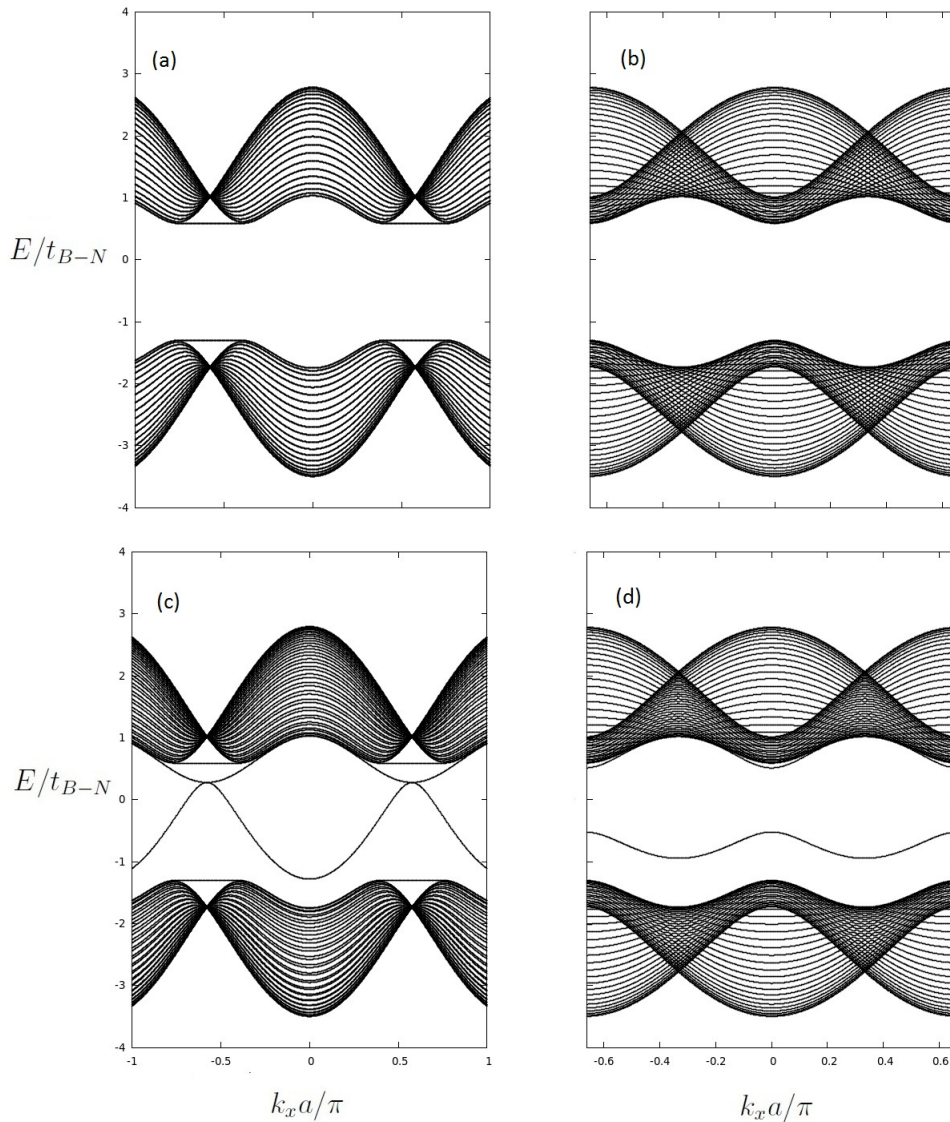


Figura 12: Comparação entre as relações de dispersão entre nanofitas dopadas e não dopadas an borda inferior (primeira linha). Em (a) e (b) temos as bandas de energia para os caso zigzag e armchair livre de impurezas, respectivamente. Em (c) e (d) os gráficos mostram as relações de dispersão para nanofitas dopadas na borda inferior para os casos zigzag e armchair, respectivamente.

Aqui as impurezas foram introduzidas na borda de cada nanofita. Observam-se imediatamente a aparição de dois novos estados entre as bandas, um deles se encontra mais próximo da banda de valência e o outro fica em contato com a banda de condução. Tais estados são associados às impurezas. Evidentemente, elétrons em tais estados podem alcançar a banda de condução mais facilmente do ponto de vista energético. A dopagem tornou as nanofitas melhores condutoras como esperado, pois introduziu-se uma linha de um material condutor ao sistema.

Outra característica observada tem relação com os níveis degenerados. Os dois tipos de nanofitas apresentam estados com mesma energia devido as subredes, como dito anteriormente. A dopagem quebra essa degenerescência para nanofitas com bordas zigzag mas não para o caso armchair. A degenerescência em questão faz referência aos estados que não são devido às bordas. Por exemplo, a introdução de impurezas na posição em questão causa uma diferença de energia nos estados do resto do material (aqueles que não se devem às bordas) que antes eram degenerados. A explicação para tal fato é obtida através de uma observação simples sobre a estrutura da nanofita em questão. As nanofitas com bordas zigzag apresentam apenas um tipo de átomo a cada linha, ao contrário do caso armchair onde encontram-se átomos de ambos os tipos. Desde que a degenerescência dos estados é devida as duas subredes uma quebra de simetria dessas deve levar a uma quebra de degenerescência. Ao tomarmos uma nanofita do tipo zigzag e introduzirmos uma linha de impurezas em uma borda estamos basicamente tirando uma linha inteira de átomos de um tipo (Boro ou Nitrogênio.). Assim, a nanofita que antes tinha 20 linhas de B e 20 de N dispostas alternadamente agora possui somente 19 linhas de B enquanto continua com 20 linhas de N (caso a impureza esteja na primeira linha). Dessa forma a simetria em relação as duas redes foi quebrada e assim a degenerescência. Entretanto, para o caso armchair, não faz diferença se uma borda é trocada por outra de outro tipo, pois isso não quebra a simetria entre as subredes (desde que cada linha é composta de sítios de ambas as subredes). Assim, aqueles estados permanecem degenerados<sup>6</sup>.

Os estados de borda para o primeiro caso aparecem como linhas horizontais em volta de  $k_x a/\pi = \pm 0.5$ , que também são degenerados. A introdução de impurezas localizadas na borda quebra essa degenerescência. Agora temos uma borda de carbono e outra de BN, assim temos um estado de borda devido ao material condutor e outro devido ao isolante. Aqueles que aparecem como consequência do BN têm seções retas, os outros são curvas suaves. Ao contrário do caso zigzag, não se observam estados de bordas para nanofitas do tipo armchair, pelo menos não evidentemente. Tais estados, para o caso em questão, estão "escondidos" em meio aos outros e se tornam evidentes quando a impureza é introduzida na localização adequada como mostra a Fig.12 (antes tais estados eram degenerados, com a dopagem a degenerescência é quebrada<sup>7</sup>).

Quando as impurezas são introduzidas em outras localizações que não nas bordas, além dos estados de impurezas observam-se novos que aparecem acima da banda de condução e abaixo da banda de valência para ambos os tipos de nanofitas. Tais estados

<sup>6</sup>Os estados que não correspondem àqueles das bordas.

<sup>7</sup>Os estados mencionados aqui são aqueles correspondentes somente às bordas.

surgem como consequência das impurezas, porém não representam níveis de um elétron em cima de uma linha de carbono<sup>8</sup>. A explicação para o surgimento desses é bem simples: Quando se introduz uma linha de carbono localizada no bulk do material a nanofita é dividida em duas partes separadas pela impureza. Se o material com o qual a estrutura é dopada (um material  $X$ , digamos) é tal que  $t_{X-N} = t_{X-B} = 0$ , as duas partes da nanofita original não interagem entre si, isso equivale a cortar a nanofita em duas. Como consequência, o espectro do sistema total dopado é equivalente a superposição dos níveis das duas partes[3]. Entretanto, se o material  $X$  não dividir a nanofita existirá a possibilidade de um elétron "saltar" de uma parte para a outra, ou seja, existe uma pequena interação entre as partes. Essa interação contribui para o surgimento daqueles estados.

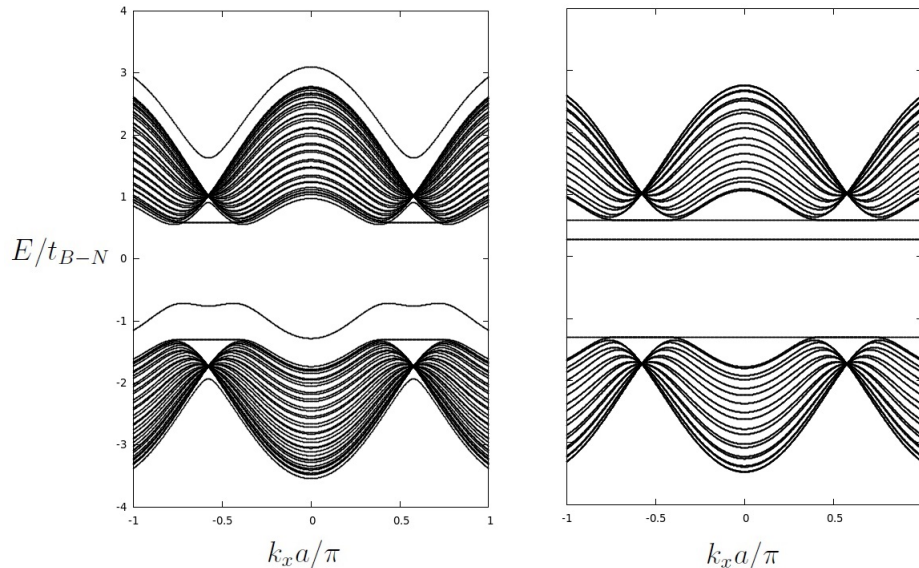


Figura 13: Relação de dispersão para nanofitas com bordas zigzag dopadas com uma linha de átomos de C(esquerda) e de X(direita), tal que  $t_{X-N} = t_{X-B} = 0$ , substitucional a linha 20.

A figura 13 mostra a as relações de dispersão quando as impurezas são introduzidas na linha 20 de uma nanofita com bordas zigzag. No gráfico da esquerda as impurezas são átomos de carbono. No restante, as impurezas são tais que  $t_{X-N} = t_{X-B} = 0$ . Aqui observa-se a ausência dos estados de interação entre as partes já que não permitimos o hopping entre as mesmas.

Outras características interessantes surgem quando mais de uma linha de impurezas são introduzidas, pois agora teremos mais estados entre as bandas. Esperam-se duas curvas, uma para cada linha de impurezas. Tais estados devem depender agora da distância das linhas entre si, pois um elétron de um dado estado correspondente a uma linha deve

<sup>8</sup>Os últimos são aqueles entre as bandas, pois são os que tornam o material melhor condutor.

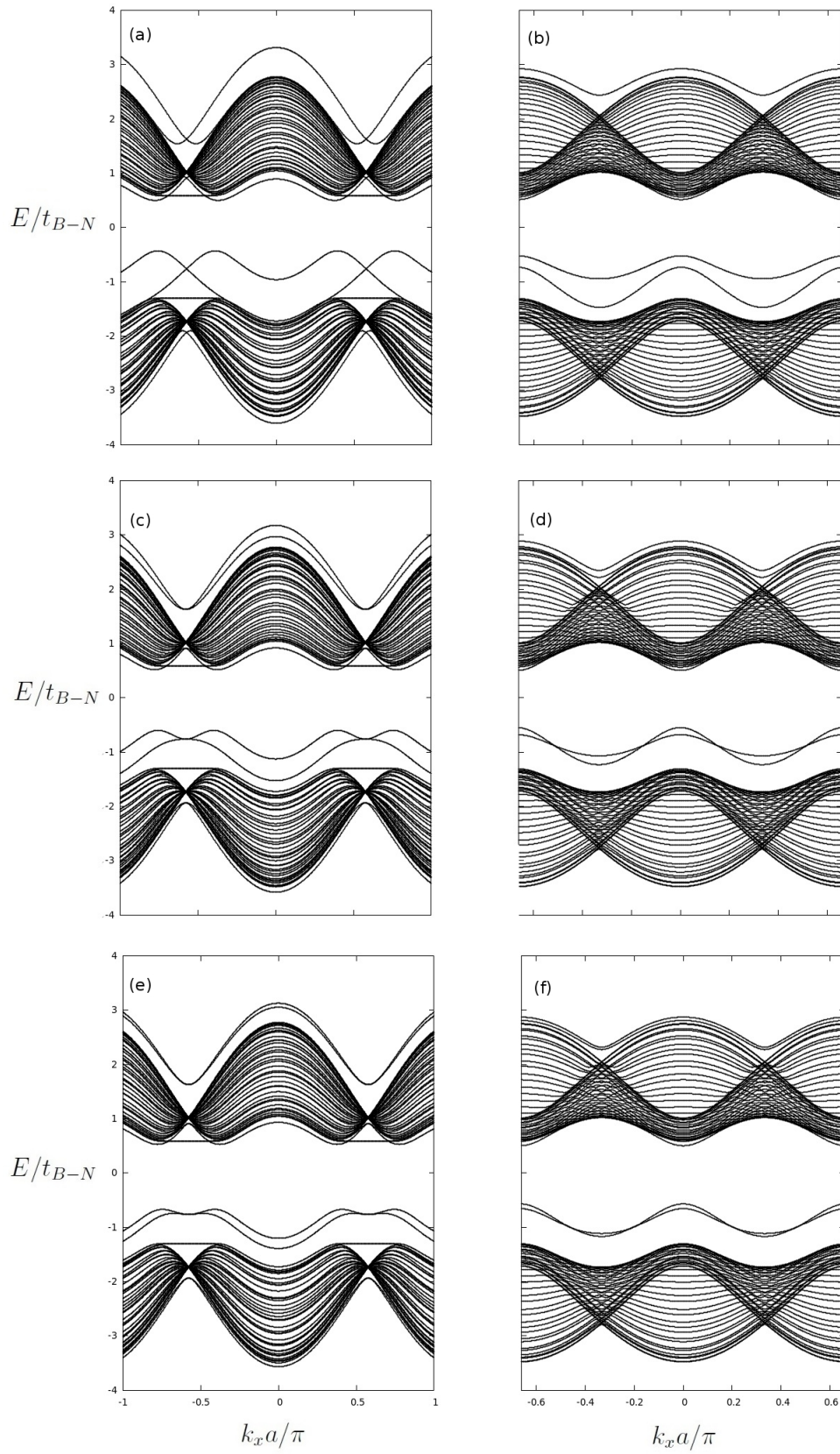


Figura 14: Relação de dispersão para nanofitas com bordas zigzag(esquerda) e armchair(direita) com duas linhas de impurezas cada. As impurezas foram introduzidas nas linhas 20 e 22 nos gráficos (a) e (b), 19 e 23 nos gráficos (c) e (d), e 18 e 24 nos gráficos (e) e (f).

”sentir” a outra quando essas se encontram próximas. Logicamente, com o aumento da distância a influência deve diminuir. Os gráficos da figura 14 mostram alguns resultados. Quando duas linhas de carbono são introduzidas no bulk do material, consideram-se duas possibilidades: Se as impurezas são vizinhas mais próximas ou não. No primeiro caso a nanofita é dividida em duas partes separadas por duas linhas de carbono. No segundo, a estrutura é dividida em três partes, a nova surge entre as impurezas.

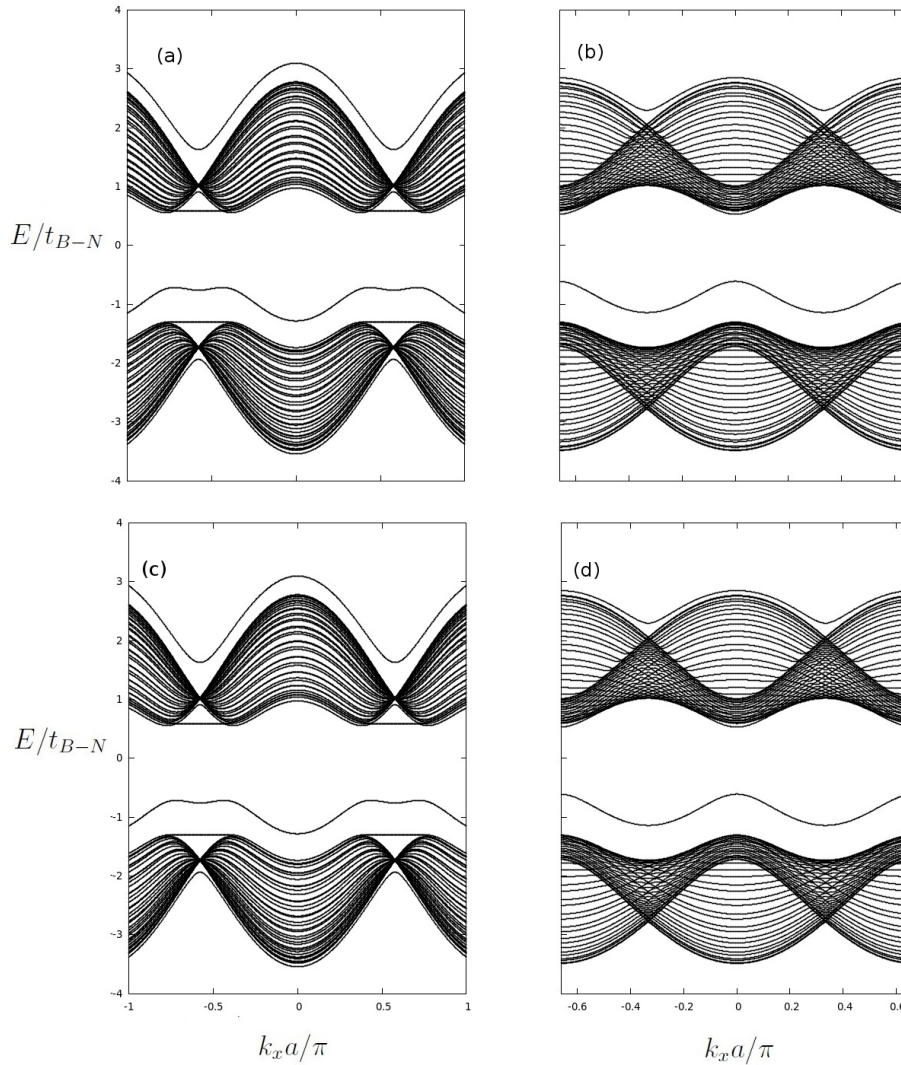


Figura 15: Relação de dispersão para nanofitas com bordas zigzag e armchair dopadas. Em (a) e (b) as impurezas foram introduzidas na linha 20 e em (c) e (d) na linha 22.

É interessante observar a figura 15. Aqui os estados de uma nanofita dopada na vigésima linha são semelhantes àqueles correspondentes aos de outra cujas impurezas encontram-se na linha 22. Quando ambas as linhas são introduzidas em uma mesma estrutura simultaneamente os estados de impurezas e aqueles que surgem das interações entre as partes são totalmente distintos. As energias de um estado de impureza e de um

estado de interação entre as partes aumentam em relação ao de um sistema dopado com somente uma linha enquanto que os outros correspondentes aos do sistema dopado com a linha restante diminuem em relação aos níveis desse. Em outras palavras, os níveis de impurezas e de interação dos gráficos (a) e (b) da figura 14 diferem consideravelmente das superposições de (a) com (c) e de (b) com (d) da figura 15. Da mesma forma, os níveis que aparecem em (c) e (d) da figura 14 não correspondem a superposição dos estados de duas nanofitas dopadas com uma linha cada (sendo essas correspondentes àquelas mencionadas na figura). E assim para os gráficos (e) e (f).

O motivo da diferença é algo que não é considerado quando a simples superposição é tomada. Agora surgem interações entre os elétrons nas próprias linhas de impurezas. Essas são responsáveis pelas diferenças observadas naqueles estados em relação aos níveis das nanofitas dopadas separadamente com apenas uma linha. Com o aumento da distância entre as linhas de carbono as interações impurezas-impurezas devem diminuir<sup>9</sup>. O efeito é um decréscimo na diferença entre aqueles estados em relação ao obtidos quando as linhas eram mais próximas. Seguindo esse raciocínio, quando a separação das impurezas forem tais que as interações se tornem desprezíveis a relação de dispersão será a superposição daquelas correspondentes às nanofitas dopadas com uma linha de impurezas cada. Tal comportamento é observado claramente na figura 14 para nanofitas com ambos os tipos de bordas. Tal comportamento se assemelha ao de um sistema de dois poços quânticos idênticos separados por uma distância variável. Quando a separação tende ao infinito os níveis de energia de cada poço são idênticos ao de um poço. Com a aproximação, os níveis se distinguem.

Existe ainda outro fato observado. Os gráficos da figura 13, para o caso zigzag, foram obtidos quando as impurezas são introduzidas em linhas diferentes, porém do mesmo tipo de átomo. Por exemplo, as linhas 20 e 22 são compostas de N, as linhas 19 e 23 de B, etc. Quando a dopagem é introduzida em linhas de átomos de tipos diferentes (21(B) e 22(N), por exemplo) os estados desse sistema não se diferenciam em nada daqueles de duas nanofitas quando são superpostos, cada uma dopada em um linha de um tipo, não importando a separação entre as impurezas. Para o caso armchair não existe problema algum, pois todas as linhas de uma nanofita com esse tipo de borda contém ambos os tipo de átomos.

A figura 11 mostra a relação de dispersão para nanofitas livres de impurezas. Com isso observou-se que todos os estados, para ambos os tipos de bordas, são degenerados.

---

<sup>9</sup>As interações entre as partes também diminuem, pois essas também ficam mais distantes.

Tais degenerescências se devem às duas subredes. No caso do grafeno temos exatamente a mesma situação, com a diferença de que todos os átomos são do mesmo tipo. Portanto, se as duas subredes são totalmente independentes entre si, nada mais natural que a superposição das relações de dispersão das duas gerem a estrutura de bandas do material com os estados degenerados, sendo os níveis de cada uma independentes e não degeneradas. No h-BN, a cada subrede associa-se um tipo de átomo diferente, assim poderia-se pensar que a relação de dispersão do material total seria não degenerada devido a diferença de energia nos sítios. Porém, se as subredes são totalmente independentes, os elétrons se comportam da mesma forma em cada uma separadamente, diferindo somente pela diferença de energia entre as mesmas. Desde que o nível zero de energia, a partir do qual a medimos, pode ser ajustado, as relações de dispersão são as mesmas para ambas as subredes e assim os níveis do material total serão simplesmente a superposição dessas e serão degenerados. Porém, o nível de energia deve ser ajustado igualmente para ambas, resultando no gap.

É evidente a independência das subredes. Portanto, no caso zigzag, os estados correspondentes as impurezas introduzidas em subredes diferentes são simplesmente a superposição daqueles de cada impureza em sua respectiva linha independentemente, não importando a separação entre as mesmas. Porém, se as linhas de carbono são introduzidas substitucionalmente a linhas da mesma subrede, os estados correspondentes mostram uma interação que diminui com o aumento da separação entre as linhas.



### 3.2.2 Nanofitas de h-BN dopadas sob efeito de um campo magnético

O campo magnético é introduzido ao material previamente dopado. Os cálculos mostraram uma fase adicional nos elementos matriciais de importância para a análise. Tal fase é proporcional a razão,  $\Phi/\Phi_0$ , entre o fluxo magnético em um hexágono e o quanta de fluxo  $\Phi_0 = h/e$ , sendo a constante de proporcionalidade dependente do número correspondente a dada linha da nanofita.

Clássicamente, a trajetória de um elétron sob a influência de um campo magnético perpendicular ao seu movimento é uma circunferência cujo raio é inversamente proporcional a intensidade do campo. Se o elétron é confinado em uma região plana e finita em uma direção a partícula poderá "encontrar" as bordas e assim não fechar sua órbita circular. O resultado são as skipping orbits, como mostrado na figura 16.

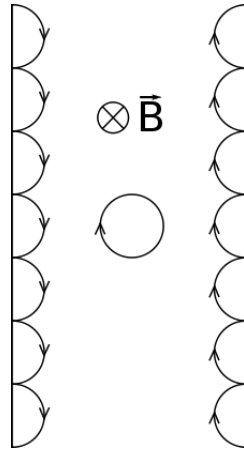


Figura 16: Trajetórias clássicas possíveis para um elétron sob ação de um campo magnético em um plano limitado em uma direção .

A introdução de um campo magnético em uma nanofita de h-BN poderá fazer com que os elétrons nas bordas fiquem ali através de um mecanismo semelhante ao descrito acima.

Por questões de simetria, como foi dito anteriormente, uma nanofita dopada na linha  $n$  ( $n \leq 20$ ) tem o mesmo espectro de energia de outra dopada na linha  $41 - n$ . Entretanto, com a aplicação de um campo magnético temos uma fase dependente de  $n$ . Assim, embora os estados de nanofitas dopadas nas linhas  $n$  e  $41 - n$  sejam simetricamente equivalentes, não podemos encontrar soluções inteiras para  $n$  em  $n = 41 - n$ , de forma que as fases adicionais nunca serão simetricamente iguais e perderemos a propriedade mencionada sob efeito do campo.

Os gráficos da figura 17 mostram uma comparação entre alguns estados de uma na-

nanofita com bordas zigzag dopada na linha 1 (borda inferior) com e sem campo magnético.

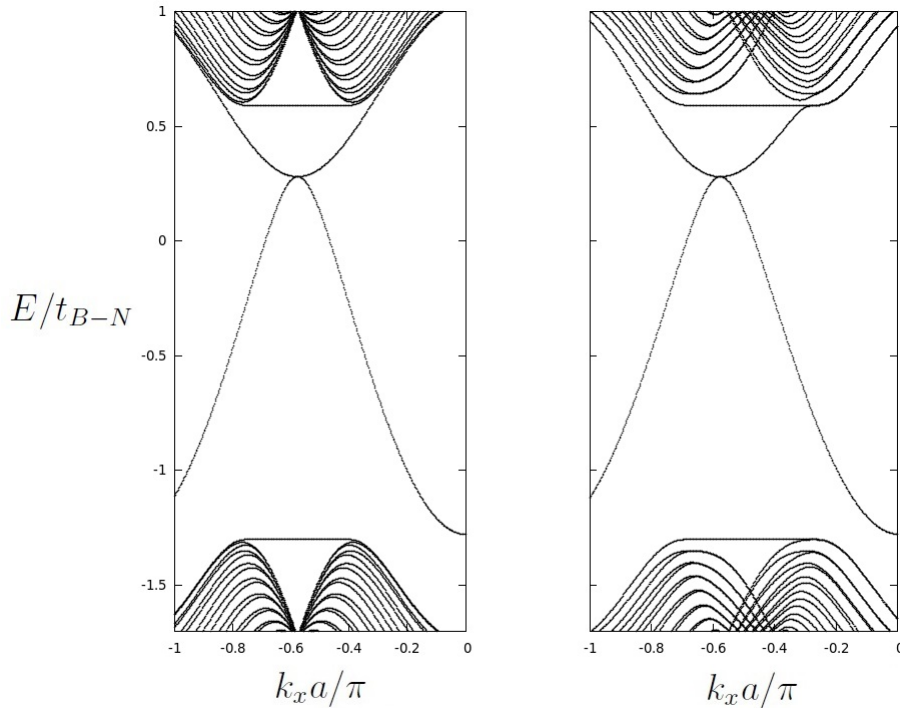


Figura 17: Nanofita com bordas zigzag dopada na borda inferior com(direita) e sem(esquerda) campo, cuja intensidade é tal que  $\Phi/\Phi_0 = 0.009$ .

Para esse caso tomou-se  $\Phi/\Phi_0 = 0.009$ , onde  $\Phi_0 = h/e$  é o quanta de fluxo magnético, que leva a uma intensidade extremamente elevada para campo magnético<sup>10</sup>. Para valores menores quase não se observam efeitos perceptíveis. Em uma nanofita com um número de linhas razoavelmente grande(400 linhas, por exemplo) observam-se efeitos mais facilmente para valores de campo menores. Entretanto, esse não é o caso aqui, o que leva a necessidade de introdução de campos elevados.

Os curvas mostradas na figura 17 representam os estados correspondentes às bordas dopadas. O efeito do campo é evidente sob os estados correspondente ao BN: Os níveis são alargados e/ou transladados devido a fase adicional. Entretanto, o estado correspondente à linha de carbono não é alterado e a situação continuaria a mesma para campos mais elevados. Tal nível corresponde ao estado da borda inferior onde se encontram as impurezas. Um elétron localizado ali se deslocando para a direita não pode ser "empurrado" para baixo, assim o campo não irá afetar o seu movimento ao longo da linha e desde que esse não altera a energia da partícula o estado deve permanecer inalterado, como é observado.

<sup>10</sup>Para  $\Phi/\Phi_0 = 10^{-3}$  tem-se  $B \approx 79\text{T}$ .

A fase adicional proporcional ao número da linha pode ser usada para quebrar a degenerescência gerada pela simetria entre as localizações simétricas das linhas no material. Como foi citado anteriormente, quando duas linhas de impurezas são introduzidas em linhas localizadas em tipos de átomos diferentes para nanofitas com bordas zigzag, obtemos um comportamento específico: É como se os estados de impurezas não interagissem não importando o quão próximo as linhas se encontrem. Assim, os níveis correspondentes as impurezas nas linhas 20 e 21 em uma única nanofita são simplesmente a superposição de dois níveis, cada um correspondendo ao de uma nanofita dopada com uma única linha (20 ou 21). Mas sendo  $n = 20$ , temos que outra nanofita dopada na linha  $41 - n = 21$  apresentará exatamente os mesmos estados que a anterior. Portanto, a relação de dispersão de uma nanofita dopada nas linhas 20 e 21 ao mesmo tempo é exatamente a mesma que a de outra dopada na linha 20 (ou 21), aparte da degenerescência entre todos os estados.

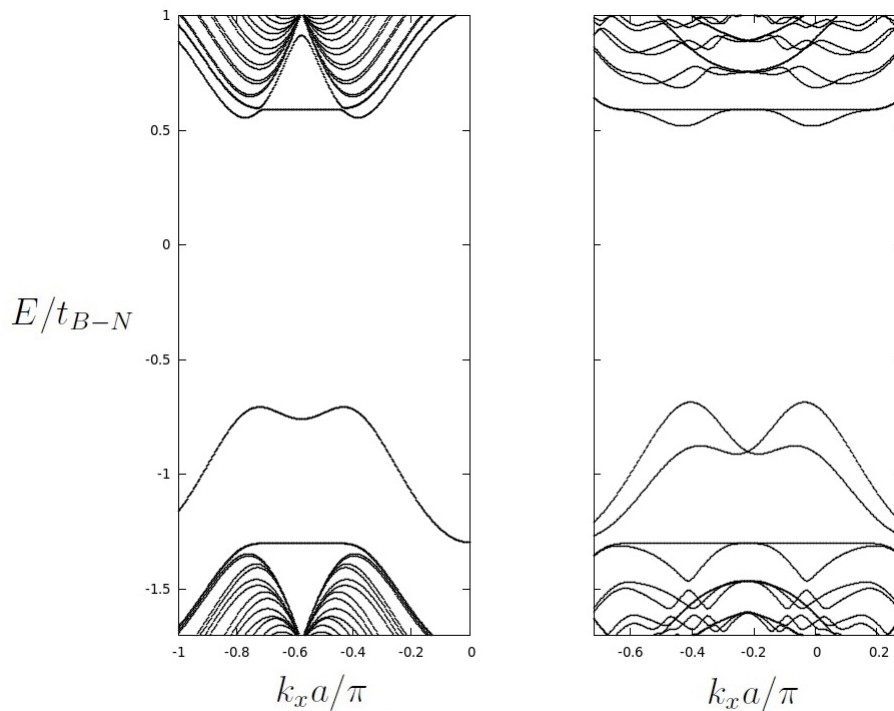


Figura 18: Nanofita com bordas zigzag dopada nas linhas 20 e 21 com(direita) e sem(esquerda) campo.

A introdução de um campo magnético quebra essa degenerescência como mostra a figura 18. No gráfico da esquerda os dois estados correspondentes às impurezas estão superpostos. Com a aplicação do campo (figura da direita) os estados se separam. A razão entre os fluxos utilizada aqui foi  $\Phi/\Phi_0 = 0.032$ . Quando as duas linhas de carbono são introduzidas substitucionalmente a duas outras da nanofita do mesmo tipo (20 e 22, por exemplo) observa-se um comportamento diferente do último.

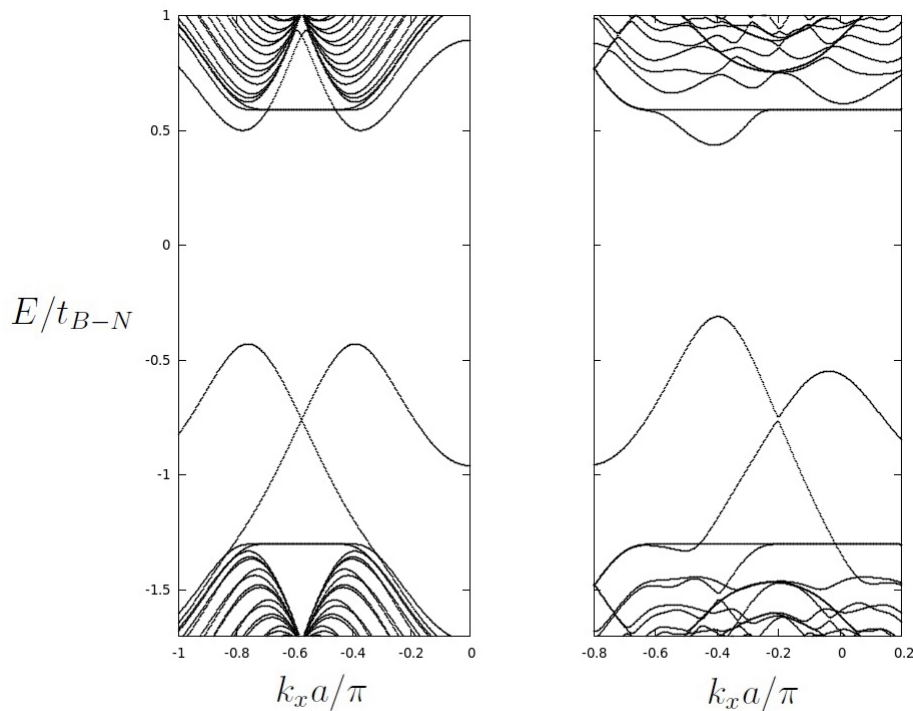


Figura 19: Nanofita com bordas zigzag dopada nas linhas 20 e 22 com(direita) e sem(esquerda) campo.

A razão entre os fluxos é exatamente a mesma do caso anterior,  $\Phi/\Phi_0 = 0.032$ . Esse valor específico foi escolhido pois é o valor mínimo para o qual observa-se um anticrossing entre os estados correspondentes às impurezas no caso em questão. Tal comportamento não é observado quando as impurezas são introduzidas em linhas de tipos diferentes. As linhas introduzidas em sítios de subredes diferentes apresentam estados que se comportam de maneira totalmente independente com e sem campo magnético. O anticrossing na figura 19 mostra o acoplamento dos estados de impurezas quando as mesmas são introduzidas em linhas da mesma subrede, ou seja, tais estados não são independentes.

### 3.3 Conclusões

Investigou-se as propriedades eletrônicas de nanofitas de nitreto de boro hexagonal dopadas sob efeito de uma campo magnético externo. O modelo tight-binding com a aproximação de primeiros vizinhos foi tomado a fim de uma análise teórica. As nanofitas de h-BN nas configurações armchair e zigzag apresentam gap's de aproximadamente 5 eV, evidenciando o caráter isolante do material. A introdução de impurezas na forma de linhas inteiras de átomos de carbono mostrou-se ser uma ferramenta importante para a manipulação das propriedades eletrônicas do material. As degenerescências presentes

entre os níveis correspondentes ao bulk do h-BN puderam ser quebradas através da dopagem no caso zigzag, mas não para nanofitas com bordas armchair. Para o primeiro caso com duas linhas de carbono, as interações entre as impurezas e entre os estados correspondentes as partes na qual a nanofita foi dividida, apresentaram características de sistemas quânticos simples se as impurezas são incluídas ao material substitucionalmente a linhas da mesma subrede. Caso contrário, observou-se que os estados nas linhas de carbono se comportam como se fossem independentes. A introdução de um campo magnético ao material já dopado quebra a degenerescência de níveis não interagentes. Para o caso zigzag, os estados de impurezas apresentam um acoplamento sob campos intensos se aquelas estão localizadas em linhas correspondentes a mesma subrede, caso contrário não observa-se tal dependência.

# REFERÊNCIAS

- [1] James H. Edgar, *Properties of group III nitrides* , INSPEC, 1994.
- [2] Yi Lin and John W. Connell , *Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene*, Nanoscale, 2012.
- [3] R. N. Costa Filho, G. A. Farias and F. M. Peeters, *Graphene ribbons with a line of impurities: Opening of a gap*, Phys. Rev B, 2007.
- [4] C. Ritter, S. S. Makler, and A. Latgé , *Energy-gap modulations of graphene ribbons under external fields: A theoretical study*, Phys. Rev B, 2008.
- [5] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *The electronic properties of graphene* , Phys. Rev B, 2009.
- [6] M. Modarresi, M. R. Roknabadi and N. Shahtahmasbi, *Transport properties of an armchair boron-nitride nanoribbon embedded between two graphene electrodes*, Elsevier, Phys E, 2011.