



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Leonardo Melo Oliveira

Estudo Teórico em Nanoestruturas
de Grafeno e BN Dopadas com Germânio

Tese de Doutorado

João Pessoa - PB

Fevereiro de 2020

Leonardo Melo Oliveira

**Estudo Teórico em Nanoestruturas
de Grafeno e BN Dopadas com Germânio**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Paraíba como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador:

Sérgio André Fontes Azevedo

João Pessoa - PB

Fevereiro de 2020

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

048e Oliveira, Leonardo Melo.
Estudo Teórico em Nanoestruturas de Grafeno e BN
Dopadas com Germânio / Leonardo Melo Oliveira. - João
Pessoa, 2020.
97 f. : il.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Problema de muitos corpos, DFT, Grafeno, BN, Ge. I.
Título

UFPB/BC

Ata da Sessão Pública da Defesa de Tese de
Doutorado do aluno **Leonardo Melo Oliveira**,
candidato ao Título de Doutor em Física na Área
de Concentração Física da Matéria Condensada.

Aos vinte e oito dias do mês de fevereiro do ano de dois mil e vinte, às 10:00, no Auditório da Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, reuniram-se os membros da Banca Examinadora constituída para examinar o candidato ao grau de Doutor em Física na área de Física da Matéria Condensada, **Leonardo Melo Oliveira**. A comissão examinadora foi composta pelos professores doutores: *Sérgio Azevedo* (UFPB), orientador e presidente da banca examinadora, *Alexandre Rosas* (UFPB), *Bertúlio de Lima Bernardo* (UFPB), *Suzana Nóbrega de Medeiros* (UFRN) e *Mirleide Dantas Lopes* (UFCG). Dando início aos trabalhos, o Prof. Sérgio Azevedo comunicou aos presentes a finalidade da reunião. A seguir, passou a palavra para que o candidato fizesse, oralmente, a exposição do trabalho de tese intitulado “*Estudo teórico em nanoestruturas de grafeno e BN dopadas com germânio*”. Concluída a exposição, o candidato foi arguido pela Banca Examinadora, que emitiu o seguinte parecer: “**aprovado**”. Assim sendo, deve a Universidade Federal da Paraíba expedir o respectivo diploma de Doutor em Física na forma da lei. E para constar, eu, Danilo Wilson Lemos Menezes, redigi esta ata que vai assinada por mim e pelos membros da Banca Examinadora. João Pessoa, Paraíba, **28 de fevereiro de 2020**.

Prof. Dr. Sérgio Azevedo
Orientador – PPGF/UFPB

Prof. Dr. Alexandre Rosas
PPGF/UFPB

Prof. Dr. Bertúlio de Lima Bernardo
PPGF/UFPB

Profa. Dra. Suzana Nóbrega de Medeiros
UFRN

Profa. Dra. Mirleide Dantas Lopes
UFCG

Sérgio Azevedo

Alexandre Rosas

Bertúlio de Lima Bernardo

Suzana Nóbrega de Medeiros

Mirleide Dantas Lopes

Agradecimentos

Ao orientador, professor Sérgio Azevedo pela oportunidade dada para realização deste trabalho, pela paciência e compreensão de que todos podem passar momentos complicados na vida, pelo aprendizado em conjunto, e também as cobranças, e pela dedicação em liderar com competência um grupo de pesquisa.

Aos professores Pimentel e Jonathan, pelo incentivo, aprendizado e pela amizade, e também pela importante contribuição na minha formação.

A todos os professores que tive ao longo da vida, pela importante missão de vida que é ajudar a formar pessoas.

A instituição de fomento a pesquisa CAPES pelo apoio financeiro durante toda o período de pós graduação.

Aos colegas do grupo de Estrutura Eletrônica, Thiago Guerra, Thiago Silva, Lázaro, Elias, Juliana e Osmar pelo aprendizado e troca de conhecimento.

A meus pais Oliveira e Lourdes pelo amor, apoio e incentivo, por terem me proporcionado a melhor educação que a condição da nossa família poderia oferecer.

Resumo

Nesta tese realizamos cálculos de primeiros princípios para estudar as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de nanocamadas de BN e grafeno dopadas com germânio. A partir de cálculos das propriedades estruturais mostramos que o doping de germânio exige uma quantidade adicional de energia durante o processo de síntese de estruturas de nitreto de boro e grafeno. Para o BN os resultados obtidos indicam a formação de estados eletrônicos na região do gap próximo do nível de Fermi, além disso a incorporação de tal átomo de impureza, induz estados de magnetização nessas nanoestruturas. O cálculo das propriedades ópticas também indicam a redução da largura do gap de energia e uma significativa redução na condutividade óptica, uma pequena absorção na faixa de comprimento de onda do infravermelho e luz visível. No grafeno sempre foi constatado gap nulo com características próximas de um semi-metal. Nos dois casos tanto para BN como grafeno os resultados indicam picos de absorção pronunciados, localizados na região do ultravioleta profundo.

Palavras-chave: Problema de muitos corpos, DFT, Grafeno, BN, Defeitos, Ge.

Abstract

In this thesis we perform first principle calculations to study the structural, electronic and optical properties of germanium-doped BN and graphene nano-layers. Through calculations of structural properties we show that germanium doping requires an additional amount of energy during the process of synthesis of boron nitride and graphene structures. For BN the results indicate the formation of electronic states in the gap region near the Fermi level, and the incorporation of such an impurity atom induces magnetization states in these nanostructures. The calculation of optical properties also indicates a reduction in the energy gap width and a significant reduction in optical conductivity, and a small absorption in the infrared and visible light wavelength range. Graphene has always been found to have a null gap with characteristics close to a semi-metal. In both cases for both BN and graphene the results indicate pronounced absorption peaks located in the deep ultraviolet region.

Keywords: Many body problem, DFT, Graphene, BN, Defects, Ge.

Sumário

Sumário	viii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Símbolos	xiv
Trabalho Publicado	xv
1 Introdução	1
2 Metodologia	7
2.1 Cálculo de primeiros princípios	8
2.1.1 Esboço do problema de muitos corpos	8
2.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	9
2.1.3 Aproximação de partícula independente	10
2.1.4 Teoria do funcional da densidade	12
2.1.5 Equações de Kohn-Sham	14
2.1.6 Método de pseudopotenciais	19
2.1.7 Base de orbitais atômicos: método LCAO	20
2.2 Uso de condições periódicas de contorno	22
2.3 Cálculo das propriedades ópticas	23

2.4	Implementação do Formalismo	25
3	Defeitos em estruturas cristalinas.	27
3.1	Introdução.	27
3.2	Classificação dos tipos de defeitos em cristais.	28
4	Propriedades ópticas e eletrônicas de monocamadas de BN e grafeno dopadas com Ge	32
4.1	Motivação e objetivos	32
4.2	Detalhamento dos cálculos	34
4.3	Resultados	38
4.3.1	Aspectos estruturais	38
4.3.2	Propriedades magnéticas e eletrônicas	40
4.3.3	Propriedades ópticas	43
4.4	Conclusões	47
5	Considerações Finais e Perspectivas	49
A	Eletromagnetismo na matéria	52
A.1	Fontes de campos	52
A.2	As equações de Maxwell	53
A.3	Equação da onda	57
A.4	Absorção em meio material	60
B	Teoria quântica das transições radiativas em sólidos	62
B.1	Teoria de perturbação dependente do tempo	62
B.2	Regra de transição	64
B.3	Acoplamento mínimo	66
B.4	Cálculos das quantidades ópticas	69

Referências Bibliográficas

Lista de Figuras

2.1	Esquema representando o método cíclico auto consistente de resolução via DFT.	17
2.2	Exemplos de sistema quase periódicos moldados por supercélulas periodicas.	23
3.1	Ilustração dos tipos de defeitos pontuais: vacância, auto-intersticial, par Frenkel, impureza substitucional e impureza intersticial	29
3.2	É ilustrado um cristal diatômico e a notação para os diferentes tipos de defeitos que podem aparecer.	31
4.1	(a) Define a forma dos vetores de rede a_1 a_2 do espaço direto que formam as células unitárias. (b) Corresponde a célula unitária no espaço recíproco, formada pelos vetores b_1 e b_2 e marcado com os pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin.	36
4.2	Esquema mostrando os diferentes tipos de defeitos, (a) Ge_{BN} , (b) Ge_N , (c) Ge_B , (d) Ge_{1C} and (e) Ge_{2C}	38
4.3	Gráficos da estrutura de bandas referentes a (a)h-BN, e os três tipos de defeitos (b) Ge_{BN} , (c) Ge_N , (d) Ge_B	40
4.4	Gráficos da estrutura de bandas para o (a)grafeno, (b) Ge_{1C} e (c) Ge_{2C}	41

4.5	A Densidade projetada de estados (PDOS) para h-BN dopado. Na primeira, segunda e terceira colunas temos as contribuições de boro, nitrogênio e germânio respectivamente. Na ilustração da direita apresenta as correspondentes densidades líquida de spins plotadas diretamente nas estruturas.	42
4.6	O esquema desta PDOS para grafeno dopado com Ge mostra na primeira coluna a contribuição de carbono e na segunda coluna a contribuição da densidade de estados do germânio.	43
4.7	Na Figura (a) mostra a condutividade óptica para o h-BN e as monocamadas dopadas com Ge, na Figura (b) temos a condutividade óptica para o grafeno e as duas monocamadas com dopante germânio.	44
4.8	Aqui a função dielétrica complexa é apresentada com a parte real separada da parte imaginária.	45
4.9	Na Figura (a) é apresentado o coeficiente de absorção para h-BN e as monocamadas dopadas com Ge, e na Figura (b) temos o grafeno e as monocamadas de grafeno dopadas com Ge. A unidade do comprimento de onda μm correspondem a $10^{-6}m$	46

Lista de Tabelas

4.1	Energia de formação $E_{for}(eV)$, magnetização M em unidades de magneton de Bohr μ_B , e o <i>gap</i> de energia $E_{gap}(eV)$ obtida individualmente para cada estrutura. O tipo de ambiente é indicado entre chaves.	39
-----	--	----

Lista de Símbolos

e	-	Carga do elétron
m_e	-	Massa do elétron
$\hbar$	-	Constante de Planck dividida por 2π
c	-	Velocidade da luz no vácuo
ϵ_0	-	Permissividade elétrica no vácuo
ω	-	Frequência da radiação incidente
λ	-	Comprimento de onda da radiação incidente
$\mathbf{k}$	-	Vetor de onda do campo elétrico
N	-	Índice de refração complexo
n	-	Índice de refração normal
k	-	Coefficiente de extinção
μ_B	-	Magneton de Bohr unidade de momento magnético
eV	-	Elétron-volt unidade de energia
Ry	-	Rydberg unidade de energia
$\text{\AA}$	-	Angström unidade de comprimento na ordem de magnitude da dimensão atômica ($1\text{\AA} = 10^{-10}m$)
Ω	-	Ohm unidade de resistência elétrica

Trabalho Publicado

1. L. Melo Oliveira, O. F. P. Santos, J. R. Martins, S. Azevedo, J. R. Kaschny, Electronic and optical properties of Ge doped graphene and BN monolayers. *Applied Physics A* **125**: 790 (2019).

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos 35 anos a tradicional indústria de semicondutores se desenvolveu baseada na arquitetura de circuitos integrados constituídos principalmente de transistores a base de silício que é um semicondutor bastante difundido e amplamente usado na fabricação de diodos e transistores, dois dos principais componentes constituintes de circuitos integrados, presentes em memórias e microchips. O surgimento de novas tecnologias como notebooks, tablets e smartphones com maior capacidade armazenamento e processamento de dados, só foi possível devido a miniaturização e aumento do número de transistores em circuitos integrados. Outra variedade de dispositivos eletrônicos também formados por microchips e memórias flash surgiram nesse mesmo contexto. Todo o processo de transformação tecnológica que assistimos nas últimas décadas é consequência de pesquisas em ciência básica que incluem a descoberta de novos fenômenos e novos materiais em escala nanométrica. A busca por novas descobertas ganha a cada dia novas ramificações principalmente em sistemas de baixa dimensionalidade.

O principal motivo do silício ser largamente usado na indústria de semicondutores é a propriedade eletrônica de um *gap* de 1.1 eV de energia, tendo aplicação imediata no princípio de funcionamento de gates (portas lógicas), baseados em uma linguagem binária 1 ou 0 que correspondem a passagem ou não de corrente elétrica. O interesse por materiais a base de carbono, em especial o grafeno descoberto e sintetizado recentemente em 2004

[1], vem mostrando que podem sim haver alternativas às tradicionais tecnologias baseadas em silício. No entanto, o grafeno que é um cristal bidimensional exatamente igual às camadas que compõem o grafite, uma das formas de organização cristalina tridimensional dos átomos de carbono, além do diamante uma outra forma de arranjo periódico tridimensional, não apresenta *gap* de energia, mas também não pode ser caracterizado propriamente como um metal, ou seja, por ser um material intermediário na classificação entre um isolante e um metal, o grafeno pode ser caracterizado como um semicondutor de *gap* nulo.

Em geral, para aplicações em dispositivos eletrônicos, o ideal é que se possa controlar a corrente e a condução elétrica. Em metais isso acaba sendo inviável, pelo simples fato, porém sutil detalhe do nível de energia Fermi que é o mais alto nível de energia preenchido pelos elétrons, estar localizado aproximadamente em torno do meio da banda de valência. Já em um material isolante ocorre exatamente o contrário, o nível de Fermi se encontra no meio de um *gap* de energia e por isso precisa de uma energia relativamente alta para que ocorra corrente elétrica. O que torna o grafeno excepcionalmente especial é que a energia de Fermi se encontrar exatamente na interface entre a banda de valência e a banda de condução, isso só ocorre em um único ponto quando olhamos a estrutura de bandas, ou seja, a energia em função do momento do elétron, esse ponto da estrutura de bandas é denominado de cone de Dirac, onde os portadores de cargas apresentam comportamento relativístico para baixos valores de energias, neste caso o sistema próximo ao nível de Fermi pode ser mapeado em um Hamiltoniano de Dirac para partículas de massa zero [2, 3].

Sem entrar em maiores detalhes, podemos ressaltar também que o grafeno vem sendo o foco de pesquisas aplicadas em diferentes setores como em áreas por exemplo de geração de energia renováveis. A luz solar é incontestavelmente a principal fonte de energia da Terra e as células solares podem converter diretamente a luz em eletricidade sem a emissão de dióxido de carbono e outros produtos químicos. Assim, as células solares são fontes renováveis de energia limpa e têm atraído considerável atenção de governos, universidades

e indústria em todo o mundo, pois fontes renováveis de energia limpa são particularmente importantes para o desenvolvimento da economia e preservação do meio ambiente. Atualmente existem três gerações de células solares [4], porém as que ainda apresentam maior eficiência são as células solares de primeira geração constituídas principalmente de semicondutores a base de silício, a desvantagem desse tipo de tecnologia inicial se deve ao alto custo de produção. Uma alternativa para vir a sanar os problemas de custo de manufatura, sem perda de eficiência na conversão de energia da luz solar em energia elétrica nas próximas gerações de células solares, pode surgir de novos materiais compostos, usando grafeno ou nanomateriais derivados de grafeno [5, 6], por apresentarem alta condutividade e transparência, poderão vir a ser usados diretamente na composição de células solares [7, 8, 9] mais eficientes.

Linhas de pesquisas importantes de grafeno em setores de cuidados da saúde também vem sendo exploradas na ultima década, tais como nanodispositivos, nanossensores e nanoatuadores. O grafeno possui excelente superfície e características ajustáveis o que o torna adequado para diversas aplicações em novos medicamentos, diagnóstico [10], imagiologia e terapia fototérmica para tratamento de doenças como câncer [11], doença de Alzheimer [12] e AIDS [13]. O grafeno também tem sido amplamente empregado como nanocarreador devido à capacidade de biofuncionalização para a entrega de biomoléculas como DNA, RNA, proteína, peptídeos e antígeno [14]. Não apenas grafeno, mas nanomateriais baseados em grafeno como óxidos de grafeno e outros materiais de grafeno quimicamente modificados para utilidade em biotecnologia, bem como em engenharia genética.

Além do grafeno, o hexagonal nitreto de boro (h-BN) é outro material bidimensional bastante estudado, na categoria de semicondutores, com estrutura em favo de mel compostos alternadamente por átomos de boro e nitrogênio, formando ligações covalentes no plano e apresentando hibridização sp^2 semelhantes aos átomos de carbono no grafeno, porém o h-BN é um semicondutor de *gap* largo de energia, que esta entre 5 a 6 eV [15, 16]. O h-BN que é um material formado por igual numero de átomos de boro e nitrogênio.

Ao contrario do grafeno que pode ser extraído da esfoliação mecânica das camadas do grafite encontrado na natureza, o h-BN não pode ser encontrado de forma espontânea na natureza. Existem diferentes técnicas de se obter o h-BN de forma sintética. Bastante difundida e largamente usada a deposição química de vapor¹ (CVD), apresenta melhores resultados e ocorre a partir de processos da reação de gases, como o amônia NH_3 e borano BH_3 [17].

O h-BN é um material que também atrai bastante interesse de pesquisas já algum tempo devido à algumas características como baixa densidade, alta condutividade térmica, isolamento elétrico, excelente resistência à oxidação e baixo coeficiente de atrito. Nanoestruturas de h-BN, também possuem uma combinação única dessas propriedades vantajosas, que promove seu uso em várias aplicações [18]. A mais promissora aplicação é seu uso como substratos dielétricos em dispositivos eletrônicos de grafeno. Além disso, as nanocamadas de BN podem ser utilizado como enchimentos de compostos multifuncionais, substratos catalíticos termicamente robustos, sensores emissores de campo altamente duráveis e filmes super-hidrofóbicos quimicamente inertes [19].

Recentemente, o BN foi empregado como um dielétrico aprimorado para dispositivos de grafeno [16]. Como o BN é quimicamente e termicamente estável, livre de ligações pendentes e armadilhas de carga de superfície, dispositivos de grafeno no BN mostram rugosidade e flutuações, que são potencialmente duas ordens de magnitude inferiores comparadas a dispositivos em SiO_2 , que por sua vez levam a uma melhor estabilidade química e mobilidade de carga, efeitos importantes para desempenho de transistores [?, 20, 21, 22]. O empilhamento em camadas de BN e grafeno como por exemplo *BN-grafeno-BN*, apresenta boa mobilidade de carga [21], já em outra configuração de heterocamadas *grafeno-BN-grafeno*, foi utilizada em transistor de tunelamento de efeito de campo [23], onde o BN funciona como uma fina camada dielétrica entre duas folhas de grafeno. Medições da corrente elétrica através das nanocamadas de BN demonstram que elas são

¹em inglês chemical vapour deposition

boas barreiras de potencial, mesmo para um único plano atômico, além disso a corrente elétrica depende exponencialmente da espessura da barreira BN, como esperado para o tunelamento quântico [24].

Nanoestruturas 2D de bulk como h-BN, não exibem absorção óptica na região visível do espectro eletromagnético (390 a 700 nm). Portanto, eles exibem alta transparência como filmes finos ou suspensões e parecem brancos quando acumulados em grandes quantidades [25, 26, ?, 27, 28, 29]. É por isso que as nanocamadas de BN são às vezes referidas como “grafeno branco” na literatura. No entanto, na faixa do ultravioleta UV profundo, as nanocamadas de BN mostram um pico de absorção acentuado entre 210-220 nm [17, 27, 28]. Os cristais simples de h-BN puro exibem um pico de luminescência dominante e uma série de bandas de absorção de excitons próximos de 215 nm [30]. De maneira semelhante, as nanocamadas de BN mostram uma forte emissão de catodoluminescência (CL) na faixa ultravioleta profunda [31, 32]. Isso torna esses nanomateriais 2D atraentes para dispositivos a laser UV compactos, essenciais em aplicações tais como armazenamento óptico, fotocatalise, esterilização, cirurgia oftálmica e nanocirurgia [30].

Um dos objetivos iniciais deste trabalho foi estudar as propriedades eletrônicas do estado fundamental de nanocamadas de grafeno e h-BN que são dois semicondutores de características eletrônicas distintas, grafeno com *gap* de energia nulo e nitreto de boro com uma faixa proibida de energia estimada em 4,7 eV de acordo com os cálculos de DFT usando aproximação GGA [63]. Com a intenção de obter resultados intermediários para a diferença do *gap* de energia do BN e do grafeno, foi introduzido defeito de impureza substitucional de um único átomo de germânio nessas nanocamadas. Além disso, resultados presentes na literatura indicam que a adição de impureza de natureza não magnética referente a contagem aos pares de elétrons do elemento usado na dopagem, induzem magnetização em monocamadas de BN [67], que pode ser útil em tecnologias que envolvam spintrônica e também no princípios de funcionamento de memórias. O segundo objetivo no desenvolvimento de presente trabalho foi estudar a interação entre radiação e matéria,

em nanoestruturas de grafeno e h-BN primitivas e posteriormente dopadas com germânio, tendo em vista aplicações já mencionadas como o surgimento de novos tipos de materiais a serem possivelmente usados em células solares, que por exemplo pode apresentar absorção de energia na faixa de luz visível do espectro eletromagnético no BN dopado, o que não ocorre em nanocamadas de h-BN primitivo.

A tese está organizada em capítulos, da seguinte forma: no primeiro capítulo temos esta introdução, onde foi abordada a importância de alguns conceitos iniciais, mostrando alguns exemplos de estudos de aplicações de nanoestruturas bidimensionais. No segundo capítulo desenvolvemos a metodologia utilizada no trabalho. Trataremos de cálculos via metodologia de primeiros princípios fazendo um estudo da teoria do funcional da densidade. Na abordagem do terceiro capítulo é apresentado de maneira breve as definições e classificações de defeitos que tem relativa importância no estudo de manipulação das propriedades físicas em semicondutores. O quarto capítulo é destinado a apresentar os resultados obtidos para o estudo das propriedades estruturais referentes a comprimentos de ligações e energia de formação usando potenciais químicos predeterminados, também são discutidas as propriedades eletrônicas e o surgimento de magnetização líquida que aparecem em algumas configurações de dopagem. Por último são abordadas as modificações que surgem nas propriedades ópticas, oriundas do doping de germânio nas nanoestruturas de grafeno e h-BN. O quinto e último capítulo tem propósito de apresentar as considerações finais e as perspectivas que surgem a partir deste trabalho.

Capítulo 2

Metodologia

Um dos resultados notoriamente brilhantes na ciência, mais especificamente na área da física, é a elaboração de uma teoria e de boa concordância com resultado experimental, que explica o átomo mais simples que existe. A mecânica quântica através da equação de Schrödinger descreve analiticamente de forma exata os níveis de energia do espectro do átomo de hidrogênio, constituído de um próton e um elétron caracterizando um típico problema de dois corpos, onde na perspectiva da mecânica clássica esse problema pode ser desacoplando e se transformando em sistema de um único corpo que tem a massa reduzida aproximadamente igual a massa do elétron (pelo fato da razão das massas do elétron e do próton ser $1/1836,15$), ou seja, a equação de Schrödinger fornece a dinâmica para um único elétron. Em um sistema ou átomo com mais de um elétron essas simplificações de desacoplamento dos corpos são analiticamente inviáveis, umas das alternativas para o tratamento de um sistema com muitos elétrons podem ser o métodos aproximados de Hartree e Hartree-Fock e em seguida um dos métodos que apresenta bons resultados no quesito de proximidade dos resultados teóricos com experimentais a Teoria do Funcional da Densidade DFT, que serão tratados com mais detalhes no decorrer deste capítulo.

2.1 Cálculo de primeiros princípios

As propriedades eletrônicas de uma molécula ou sólido podem ser determinadas de forma mais adequada, de acordo com a metodologia empregada e dependendo também do sistema a ser estudado. Nem sempre é conveniente empregar a mecânica quântica, em alguns casos como por exemplo sistemas em meio aquoso, onde cálculos por primeiros princípios poderiam ter um alto custo computacional e nos quais uma aproximação clássica já fornece resultados úteis.

2.1.1 Esboço do problema de muitos corpos

Por primeiros princípios um sistema de muitos corpos mais especificamente um sistema de muitos átomos constituído de muitos elétrons pode ser modelado pelo seguinte hamiltoniano,

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{1}{2M_k} \nabla_k^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} , \quad (2.1)$$

onde os termos do hamiltoniano representam energia cinética dos elétrons e núcleos, interação coulombiana elétron com elétron, núcleo com núcleo e elétron com núcleo respectivamente nessa ordem, M_n é massa do núcleos, Z é o número atômico do núcleo, $\vec{r}_i$ são os vetores posição dos elétrons e $\vec{R}_k$ são os vetores posição dos núcleos, fazendo a ressalva de que por questão de simplificação da notação a massa e a carga do elétron, assim como as constantes $\hbar$ e $4\pi\epsilon_0$ possuem o valor unitário no sistema de unidades atômicas. Reescrevendo a equação (2.1) na mesma ordem temos,

$$H = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} . \quad (2.2)$$

A forma como Hamiltoniano H foi inicialmente proposto pode se tornar analiticamente e computacionalmente inviáveis dependendo do sistema a ser estudado. Em casos que envolvam poucos elétrons e também uma quantidade reduzidas de núcleos, essa modelagem provavelmente ainda possa ser usada, porém em sistemas com grande número de partículas deve levar em consideração a aproximação de Born-Oppenheimer que é bastante útil como veremos na próxima seção.

2.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Pela aproximação de Born-Oppenheimer, que se baseia no fato de que os elétrons, por terem massa muito menor que os núcleos, se movem muito mais rapidamente e portanto os núcleos tem energia cinética desprezível frente a energia cinética dos elétrons, e a energia cinética dos núcleos pode ser desprezada e a interação de Coulomb entre os núcleos pode ser considerada constante¹ e adicionado no final à energia total. Com isso nós desacoplamos o hamiltoniano em uma parte eletrônica e uma contribuição nuclear, Fazendo isso o hamiltoniano eletrônico pode ser escrito como [38],

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad . \quad (2.3)$$

Então em seguida nós devemos resolver somente a parte eletrônica assim como uma equação de Schrödinger,

$$H_e \psi_e = \epsilon_e \psi_e \quad , \quad (2.4)$$

no final o autovalor da energia total é obtida com a adição da contribuição do termo de interação coulombiana entre os núcleos representado pelo operador $\hat{V}_{nn}$,

$$E_{total} = \epsilon_e + v_{nn} \quad (2.5)$$

¹ A grosso modo é como se os núcleos estivessem parados, mas a rigor os núcleos apresentam um movimentos muito pequeno em torno de uma posição de equilíbrio.

Podemos resumir então que a aproximação Born-Oppenheimer se baseia na ideia de que a massa do elétron é muito menor que a massa do núcleo, de forma que mudanças significativas nos estados dos elétrons acontecem em escalas de tempo muito menores que as mudanças nos núcleos. Em grande parte dos estudos teóricos é utilizado a aproximação Born-Oppenheimer que apresenta bons resultados, mas já existem estudos considerando alguns contextos onde se pode avançar na aproximação [33, 34].

2.1.3 Aproximação de partícula independente

Além da aproximação de Born-Oppenheimer, também é válido ressaltar a importância de outras duas aproximações no contexto de cálculos de primeiros princípios. Aqui nós daremos uma rápida explanação sobre as aproximações de Hartree e Hartree-Fock. Em um típico problema de muitos elétrons, a auto função de onda de N elétrons que é solução da equação de Schrödinger tem a seguinte forma $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)$ que contém o estado de todas as partículas envolvidas no problema. A interação repulsiva sentida pelo n -ésimo elétron depende da coordenada de todos os demais elétrons do sistema. Em um sistema de muitos corpos o tratamento das interações elétron-elétron é uma tarefa bastante complicada de se resolver. A alternativa que simplifica esse problema ocorre quando consideramos a aproximação de partícula independente [75], na qual cada elétron move-se independente sob a ação de um potencial efetivo devido aos demais elétrons. Agora com esse tipo de aproximação, o problema passa a ser resolver N equações de um elétron. Conhecida como produto de Hartree a função de onda agora pode ser escrita como o produto de auto funções de um elétron,

$$\Psi^H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \Phi_1(\vec{r}_1)\Phi_2(\vec{r}_2)\Phi_3(\vec{r}_3) \dots \Phi_n(\vec{r}_n) \quad , \quad (2.6)$$

onde $\Phi_n(\vec{r}_n)$ são auto funções da equação de auto valores $H_n^H \Phi_n(\vec{r}_n) = E_n \Phi_n(\vec{r}_n)$, com,

$$H_n^H = -\frac{1}{2}\nabla_n^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_n - \vec{R}_A|} + \sum_{n \neq m} \int \frac{|\Phi_m(\vec{r})|^2}{|\vec{r}_n - \vec{r}|} d\vec{r} . \quad (2.7)$$

H_n^H é Hamiltoniano de Hartree para o n -ésimo elétron, que opera somente nas coordenadas deste elétron. Fazendo a soma da contribuição de todos os elétrons obteremos o Hamiltoniano do campo médio,

$$\mathbf{H}^H = \sum_{n=1}^N H_n^H . \quad (2.8)$$

O método de Hartree considera que as partículas são totalmente descorrelacionadas no sentido de que a probabilidade de encontrar o elétron 1 na posição $\vec{r}_1$ e o elétron 2 em $\vec{r}_2$, é dada simplesmente pelo produto da probabilidade de achar o elétron 1 em $\vec{r}_1$ vezes a probabilidade de achar o elétron 2 em $\vec{r}_2$, assim por diante. Outra importante questão é que o produto de Hartree não leva em consideração que os elétrons são férmions² e portanto a função de onda deve ser antissimétrica. A abordagem mais correta para esse problema ocorre quando função de onda de todas as partícula é escrita como o determinante de Slater,

$$\Psi^{HF}(\{\vec{r}_n\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\vec{r}_1) & \Phi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \Phi_1(\vec{r}_N) \\ \Phi_2(\vec{r}_1) & \ddots & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_N(\vec{r}_1) & \cdots & \cdots & \Phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

Esse é o princípio da aproximação Hartree-Fock, a função de onda $\Psi^{HF}(\{\vec{r}_n\})$ contém o estado físico de todas as partículas e é antissimétrica com relação a permuta das partículas nos orbitais $\Phi_n(\vec{r}_n)$. Em seguida usando método variacional e também multiplicadores de Lagrange [35], encontraremos a equação de Hartree-Fock,

²Partículas que apresentam spin semi inteiro.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_n^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_n - \vec{R}_A|} + \sum_{n \neq m} \int \frac{|\Phi_m(\vec{r})|^2}{|\vec{r}_n - \vec{r}|} d\vec{r}\right) \Phi_n(\vec{r}) - \sum_m \Phi_m(\vec{r}) \int \frac{\Phi_m^*(\vec{r}) \Phi_n(\vec{r})}{|\vec{r}_n - \vec{r}|} d\vec{r} = E_n \Phi_n \quad (2.10)$$

onde, o último termo do lado esquerdo da equação (2.10) surge da propriedade antissimétrica da função de onda $\Psi^{HF}(\{\vec{r}_n\})$ e pode ser denominado de potencial de troca. Devido à interação de troca, o movimento de elétrons de mesmo spin não pode ser considerado totalmente independente, em outras palavras, elétrons com mesmo spin não podem ocupar o mesmo orbital³.

Além disso também é válido ressaltar, que um único determinante de Slater não é suficiente para expandir a função de onda multieletrônica. Desta forma, a correlação eletrônica entre a posição de elétrons de spin contrário devido a sua repulsão Coulombiana não é incluída. Este método é computacionalmente bastante custoso, isso limita a aplicação desse método a sistemas de baixa complexidade. Para tratar sistemas de maior complexidade são necessários métodos alternativos que descrevam os efeitos da interação elétron-elétron. Um caminho alternativo é a teoria do funcional da densidade (DFT-Density Functional Theory) proposta por Hohenberg, Kohn e Sham em meados da década de 60. Por essa teoria, Kohn foi laureado com o prêmio Nobel em química em 1998. Esta foi a metodologia usada nessa tese e será tratada com mais detalhes nas próximas seções.

2.1.4 Teoria do funcional da densidade

A teoria do funcional da densidade é atualmente um dos métodos mais eficaz e amplamente usado em cálculos de estrutura eletrônica, podendo também ser usado em cálculos de energia de ligação química ou cálculo de estrutura de banda, muito usado em física do estado sólido. A teoria do funcional da densidade é rigorosa do ponto de vista for-

³é o que define o princípio de exclusão de Pauli

mal. O cerne desta teoria consiste em a partir de um determinado sistema de partículas interagentes, mapear o problema de maneira exata, em um problema de partículas não interagentes muito mais simples. Diferentemente da aproximação de Hatree-Fock, o objeto fundamental na DFT é a densidade eletrônica e não a função de onda do sistema. Isto reduz significativamente o custo computacional, uma vez que a função de onda de um sistema de N elétrons é uma entidade física de $3N$ graus de liberdade, fora o spin, enquanto que a densidade eletrônica é uma entidade física de apenas 3 graus de liberdade.

Teoremas de Hohenberg e Kohn

A teoria do funcional da densidade se baseia em dois teoremas, proposto por Hohenberg-Kohn[36], que permite formular o problema de muitos corpos em termos da densidade eletrônica como variável básica. A seguir enunciaremos os dois teoremas.

Teorema 1: O potencial externo $v(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $n(\vec{r})$.

Teorema 2: A energia do estado fundamental $E_0[n]$ é mínima para a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ do estado fundamental.

As demonstrações dos teoremas de Hohenberg e Kohn são relativamente simples e podem ser encontradas em livros específicos sobre estrutura eletrônica de moléculas e sólidos [38]. Nos ateremos as consequências e interpretações dos teoremas Hohenberg e Kohn.

Uma das primeiras observações que podemos fazer a respeito dos dois teoremas anteriores é que, do ponto de vista prático, um observável físico designado pelo operador $\hat{O}$ é determinado da seguinte forma,

$$O = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[n(\vec{r})] \quad . \quad (2.11)$$

Portanto sendo ψ_0 a função de onda do estado fundamental então o funcional da energia do estado fundamental será,

$$E[n_0] = \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi_0 \rangle \quad . \quad (2.12)$$

Os dois teoremas de Hohenberg e Kohn garantem que o hamiltoniano eletrônico (2.3) pode ser escrito como um funcional da densidade eletrônica $n(\vec{r})$,

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n] \quad , \quad (2.13)$$

onde T e U são funcionais universais que representam o valor esperado da energia cinética $\hat{T}$ e interação elétron-elétron $\hat{U}$ respectivamente, e independem do potencial externo⁴ $v(\vec{r})$. Por outro lado a energia potencial tem o seguinte valor esperado,

$$V[n] = \int d\vec{r} \quad n(\vec{r})v(\vec{r}) \quad , \quad (2.14)$$

que não é universal, devido à dependência em $v(\vec{r})$, portanto se conhecermos $v(\vec{r})$, o funcional V[n] é conhecido explicitamente.

2.1.5 Equações de Kohn-Sham

Agora vamos escrever o funcional da energia em função da densidade eletrônica, conforme garante o teorema de Hohenberg-Kohn:

$$E[n] = H_e[n] + \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \quad , \quad (2.15)$$

onde o primeiro termo H_e da equação anterior, que foi proposto por Kohn e Shan em 1965 [37] na seguinte forma,

⁴Esse potencial está diretamente relacionado a interação elétron-núcleo, além do campo médio dos elétrons.

$$H_e[n] = T_s[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] \quad . \quad (2.16)$$

Uma expressão mais abrangente para energia cinética deve conter o termo de correlação quântica para elétrons com mesmo spins, ou seja, $T = T_s - T_c$ os subscritos ‘s’ e ‘c’ denotam respectivamente elétrons sem interação e elétrons com correlação quântica. A componente U_H é a energia de Hartree. A energia de troca e correlação E_{xc} contém os termos T_c e $U - U_H$. Explicitando os termos na equação (2.15) fica,

$$E[n] = T_s[n] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \quad . \quad (2.17)$$

É sempre importante ressaltar que estamos usando a aproximação de um sistema de partículas sem interação⁵, ou seja, um gás de elétrons não interagentes. O termo $T_s[n]$ representa a energia cinética dos elétrons sem interação, $E_{xc}[n]$ é a componente de energia que leva em consideração a natureza quântica das partícula que são férmions que possuem correlação quântica e apresentam degenerescência de troca, o último termo da equação (2.17) é a contribuição do potencial externo, e a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ é dada por,

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \quad . \quad (2.18)$$

Usando o princípio de mínima ação e o método variacional encontramos a energia do estado fundamental minimizando a energia em relação a densidade eletrônica, com o vínculo do número de elétrons constante $\int n(\vec{r})d\vec{r} = N$. Utilizando também o método de multiplicadores de *Lagrange*, o problema é equivalente a encontrar o extremo do funcional $L[n]$ definido por,

$$L[n] = E[n] - \epsilon \left(\int n(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \quad . \quad (2.19)$$

⁵com exceção do termo T_c embutido em E_{xc}

Fazendo $\frac{\delta L[n]}{\delta n} = 0$, temos:

$$\int \delta n(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_s}{\delta n(\vec{r})} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} + v(\vec{r}) - \epsilon \right\} d\vec{r} = 0 \quad , \quad (2.20)$$

onde a energia cinética de elétrons não interagentes tem a forma $T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i dr$.

Logo, na equação (2.20), os termos entre chaves devem se anular e com isso fornece a equação de Kohn-Sham,

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} + v(\vec{r}) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad , \quad (2.21)$$

ou ainda podemos reescrever da seguinte forma,

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS} \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad , \quad (2.22)$$

com potencial de Kohn-Sham definido como,

$$V_{KS} = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} + v(\vec{r}) \quad . \quad (2.23)$$

A equação de Kohn-Sham (2.22) pode também ser redefinida para a notação mais simplificada,

$$\hat{H}^{KS} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad . \quad (2.24)$$

Em essência a equação de Kohn-Sham tem a forma de uma equação de Schrödinger que serve para resolver não só o átomo de hidrogênio, mas um sistema com muitos elétrons. Se tomarmos a equação (2.21) e fizermos a multiplicação à esquerda por ψ^* e integrar em todo o espaço, obteremos,

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = T_s[n(\vec{r})] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d^3\vec{r} + \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' + \int \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}n(\vec{r})d^3\vec{r} \quad , \quad (2.25)$$

comparando com a equação (2.17) chegaremos na seguinte relação para o funcional da energia total eletrônica,

$$E[n] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) \left[\frac{E_{xc}}{n} - \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right] d^3\vec{r} \quad . \quad (2.26)$$

A equação de Kohn-Sham (2.21) deve ser resolvida de maneira auto consistente. Partindo de uma densidade inicial para um gás de elétrons inhomogêneo, obtém-se o hamiltoniano de Kohn-Sham, que é diagonalizado para obtenção dos autovetores e autovalores. Assim podemos obter uma nova densidade eletrônica e o processo continua até atingir a convergência, o esquema da figura (2.1) ilustra como ocorre a resolução do problema via DFT.

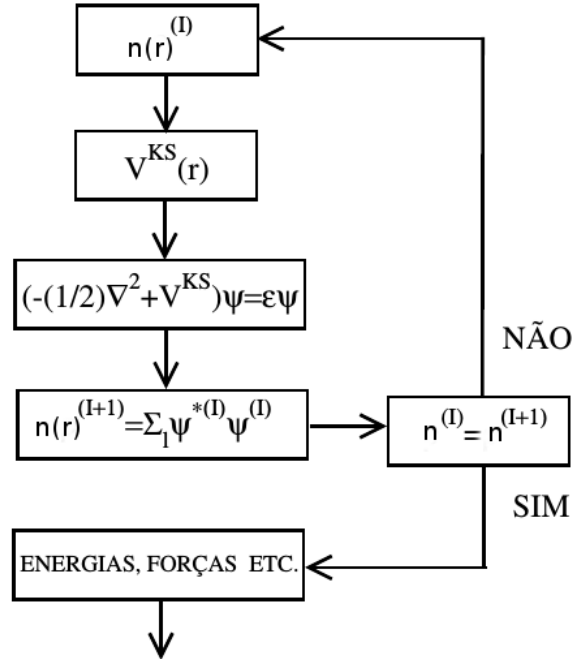


Figura 2.1: Esquema representando o método cíclico auto consistente de resolução via DFT.

Além disso para resolver a equação de Kohn-Sham precisamos conhecer o termo de troca e correlação E_{xc} . Portanto podemos perceber que as aproximações são feitas em varias partes do problema para que possamos resolver a equação de Kohn-Sham. A seguir abordaremos os tipos de aproximações usadas no termo do funcional de troca e correlação.

Aproximações para o funcional troca-correlação E_{xc}

Para implementarmos de fato o formalismo de Kohn-Sham é necessário utilizar uma aproximação para o potencial de troca-correlação [39]. A primeira aproximação sugerida foi a LDA, Local Density Approximation. Esta ignora os aspectos não locais de E_{xc} e pode ser escrita da seguinte maneira,

$$E_{xc}^{LDA} = \int d\vec{r} \ n(\vec{r})\varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) \ , \quad (2.27)$$

onde podemos facilmente perceber que a expressão depende apenas da densidade local e do termo $\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ que é a energia de troca-correlação por partícula de um sistema homogêneo de densidade $n(\vec{r})$. Na LDA, nós assumimos que a densidade varia lentamente de tal forma que localmente a densidade do sistema não homogêneo seja igual a do sistema homogêneo. Em cálculos incluindo spin a energia de exchange-correlação é frequentemente separada em um termo de troca e outro de correlação. As energias cinética e de troca desse sistema são parametrizadas de maneira simples pois $n(\vec{r})$ é constante, e uma aproximação bastante usada para a energia de correlação é baseada em cálculos de Monte Carlo, como os feitos por Cerpeley e Alder [40].

Para um sistema com alta mobilidade de carga, e que a densidade $n(\vec{r})$ apresenta variações significativas, e portanto uma aproximação de gás de elétrons homogêneo pode não ser mais adequada. A aproximação com expressão em inglês Generalized Gradient Approximation (GGA) [41], construída em termos do gradiente da densidade de carga total, apresenta melhores resultados em sistemas com densidade não homogêneo, e tem a seguinte forma,

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d\vec{r} \ f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) \ . \quad (2.28)$$

Existem várias propostas para o funcional E_{xc}^{GGA} as quais diferem apenas pelo modo de construção de $f(n(\vec{r}), \nabla(n(\vec{r})))$. Atualmente, a mais utilizada é baseada no trabalho de Perdew-Burke-Erzenhof [41].

2.1.6 Método de pseudopotenciais

A aproximação do pseudopotencial foi proposta originalmente propositalmente para simplificar os cálculos de estrutura eletrônica, eliminando a necessidade de incluir os elétrons do caroço⁶ e sua forte interação com o núcleo, substituindo por um potencial suave. O que torna razoável a teoria de pseudopotenciais é o fato de que os elétrons mais internos, do caroço, não participam das ligações químicas e as funções de onda que os representam praticamente não se alteram quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos. Veremos agora de maneira mais formal, a aproximação do pseudopotencial. Definindo as autofunções de estado eletrônica do caroço por $|\phi_c\rangle$, e de valência por $|\phi_v\rangle$. Construiremos uma pseudofunção de onda $|\chi_v\rangle$ da seguinte forma,

$$|\chi_v\rangle = |\phi_v\rangle + \sum_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \chi_v \rangle \ . \quad (2.29)$$

Considerando a equação de Schrödinger para os autoestados dos elétrons de valência, teremos,

$$T|\phi_v\rangle + V(\mathbf{r})|\phi_v\rangle = \varepsilon|\phi_v\rangle \ , \quad (2.30)$$

onde T e $V(\mathbf{r})$ denotam a energia cinética e potencial respectivamente. A equação de Schrödinger para a pseudofunção de onda, com o mesmo autovalor ε , será,

⁶Que estão mais próximas do núcleo

$$T|\chi_v\rangle + V^{PS}(\mathbf{r})|\chi_v\rangle = \varepsilon|\chi_v\rangle \quad , \quad (2.31)$$

onde V^{PS} representa o pseudopotencial. Considerando a equação (2.29) podemos expressar $|\phi_v\rangle$ da seguinte forma,

$$|\phi_v\rangle = \left(1 - \sum_c |\phi_c\rangle\langle\phi_c|\right)|\chi_v\rangle \quad . \quad (2.32)$$

Substituindo a expressão (2.32) para a autofunção de valência, na equação (2.30) obteremos a expressão da qual fornece a forma do pseudopotencial,

$$T|\chi_v\rangle + \left[V(\mathbf{r}) + (\varepsilon - T - V) \sum_c |\phi_c\rangle\langle\phi_c|\right]|\chi_v\rangle = \varepsilon|\chi_v\rangle \quad . \quad (2.33)$$

Portanto a partir da equação (2.33) obtemos a forma do pseudopotencial $V^{PS}(\mathbf{r})$,

$$V^{PS}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + (\varepsilon - T - V(\mathbf{r})) \sum_c |\phi_c\rangle\langle\phi_c| \quad (2.34)$$

A equação de Schrödinger (2.33) fornece os mesmos autovalores que a equação (2.30) para os elétrons de valência e além disso considera os efeitos dos elétrons do caroço sem a necessidade de calcular explicitamente as funções de onda para os elétrons mais próximos ao núcleo. Uma discussão mais detalhada do método do pseudo potencial deve levar em consideração o raio de corte, onde a partir do qual a pseudofunção de onda e a função de onda real devem apresentar o mesmo comportamento, bem como o pseudopotencial e o potencial normal[38, 42, 43].

2.1.7 Base de orbitais atômicos: método LCAO

Como já foi discutido anteriormente o DFT requer cálculos da densidade eletrônica. Para isso é necessário escolher funções matemáticas que represente bem as autofunções de um

elétron. A maioria dos cálculos de estrutura eletrônica é baseada na teoria de orbitais moleculares em que os estados ψ são escritos em uma dada base. Encontrar uma base que represente bem um orbital molecular pode não ser uma tarefa trivial. Para resolver esse problema, J. J. Roothaan propôs um método conhecido como combinação linear de orbitais atômicos (LCAO-Linear combination of Atomic Orbitals). Nesse método, orbitais atômicos e moleculares são expandidos em uma combinação linear de funções semelhantes a orbitais atômicos localizadas sobre os sítios atômicos, da seguinte forma,

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu=1}^n C_{i\mu} |\phi_\mu\rangle \quad , \quad (2.35)$$

onde $C_{i\mu}$ são os coeficientes da combinação linear que representarão os orbitais $|\psi_i\rangle$ como uma superposição de n funções de base $|\phi_\mu\rangle$. Os orbitais $|\psi_i\rangle$ satisfazem $H|\psi_i\rangle = \varepsilon_i|\psi_i\rangle$, usando (2.35) teremos,

$$H \sum_{\mu}^n C_{i\mu} |\phi_\mu\rangle = \varepsilon_i \sum_{\mu}^n C_{i\mu} |\phi_\mu\rangle \quad . \quad (2.36)$$

Multiplicando nos dois lados da equação 2.36 por cada uma das funções $\langle\phi_{\mu'}|$ da base, resultará em,

$$\sum_{\mu}^n H_{\mu'\mu} C_{i\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu}^n S_{\mu'\mu} C_{i\mu} \quad , \quad (2.37)$$

onde $H_{\mu'\mu} = \langle\phi_{\mu'}|H|\phi_\mu\rangle$ e $S_{\mu'\mu} = \langle\phi_{\mu'}|\phi_\mu\rangle$ é a integral de sobreposição das funções $|\phi_{\mu'}\rangle$ e $|\phi_\mu\rangle$. Portanto a igualdade (2.37) pode ser escrita na seguinte forma matricial,

$$[H - \varepsilon_i S] C_i = 0 \quad . \quad (2.38)$$

Algebricamente a solução não trivial para (2.38) ocorre quando o determinante é zero,

$$\det[H - \varepsilon_i S] = 0 \quad . \quad (2.39)$$

A equação secular (2.39) fornece os autovalores ε_i e com isso é possível determinar os coeficientes C_i por meio da equação (2.38).

2.2 Uso de condições periódicas de contorno

Sistemas que apresentam algum tipo de periodicidade são comumente estudados em física do estado sólido, mecânica estatística e também em cálculos de estrutura eletrônica de cristais. Impor condições periódicas de contorno acaba sendo uma maneira prática de atacar o problema, aproveitando as vantagens que a simetria pode oferecer. No nosso caso específico, o problema consiste em lidar com um número infinito de elétrons em um potencial periódico devido aos núcleos ou íons. Este problema é contornado aplicando o teorema de Bloch [72] à função de onda eletrônica. O teorema estabelece que a solução para a equação de Schrödinger para um potencial periódico deve ser na forma,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad , \quad (2.40)$$

em que cada função de onda eletrônica $\psi_{\mathbf{k}}$ pode ser escrita como o produto de uma função $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ que contém a periodicidade do sistema por uma onda plana. Sendo $\mathbf{T}$ o vetor de translação do sistema a periodicidade da função de onda é expressa por $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T})$. O teorema de Bloch transforma o problema de calcular um número infinito de funções de onda eletrônica no cálculo de um número finito de funções de onda em um conjunto infinito de pontos $\mathbf{k}$.

Sistemas aperiódicos também podem ser descritos usando supercélulas periódicas. Para potenciais quase periódicos, o teorema de Bloch deve ser modificado, de tal forma que possa ser aplicado às redes quase periódicas. Neste caso a função $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ não é mais

periódica, sendo agora definida como um conjunto de vetores da rede recíproca. Desta maneira, o desenvolvimento de Fourier de $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ pode ficar restrito a poucos vetores da rede recíproca que dominam o espectro. Estas ideias foram recentemente testadas experimentalmente, comprovando a validade do teorema de Bloch modificado para quase cristais [44].

No exemplo que está ilustrado na figura (2.2), são defeitos na estrutura cristalina ou supercélula unitária determinadas pelas linhas pontilhadas. Nesse tipo de sistema a supercélula deve ser grande o bastante para que as interações entre imagens periódicas possam ser negligenciadas. Neste trabalho, foram estudados alguns sistemas deste tipo como pode ser vistos no capítulo 4. Para que esses modelos reproduzam bem um defeito isolado ou uma superfície, a supercélula deve conter material cristalino o bastante de tal forma que o defeito não sinta os efeitos de suas imagens periódicas e uma superfície não possa interagir com a outra através do sólido.

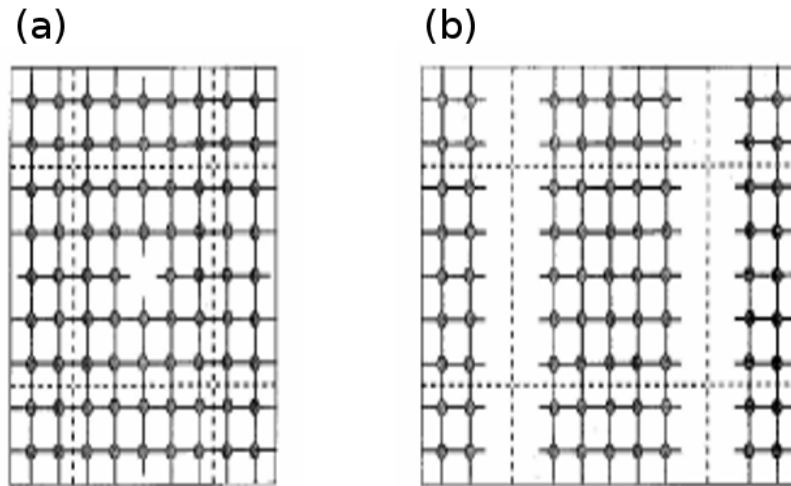


Figura 2.2: Exemplos de sistema quase periódicos moldados por supercélulas periódicas.

2.3 Cálculo das propriedades ópticas

As propriedades ópticas, que envolvem o processo de interação radiação-matéria, foram estudadas usando a teoria das perturbações dependentes do tempo. A regra do ouro Fermi

fornece a probabilidade por unidade de tempo para as transições eletrônicas $W(\mathbf{k}, \omega)$, com vetor de onda $\mathbf{k}$ e frequência ω . A dedução para se chegar nesta relação pode ser encontrada no apêndice B, levando em consideração que esses elétrons ocupam níveis de energia de acordo com a distribuição Fermi-Dirac. Todos esses pontos são resumidos pela seguinte equação,

$$W(k, \omega) = \frac{4\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{m_e c} \right)^2 \sum_{cv} \sum_{\mathbf{k}} |\langle \psi_{c\mathbf{k}} | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \psi_{v\mathbf{k}} \rangle|^2 \times \\ \delta(E_{c\mathbf{k}} - E_{v\mathbf{k}} - \hbar\omega) [f(E_{v\mathbf{k}}) - f(E_{c\mathbf{k}})] , \quad (2.41)$$

onde $\hbar\omega$ tem a dimensão de energia referente ao fóton incidente, $\hat{\mathbf{e}}$ é o vetor de polarização unitário, $\mathbf{p}$ é o operador momento, m_e é a massa dos elétrons, e é a carga elementar do elétron e A_0 a amplitude do potencial vetor relacionado ao campo eletromagnético, ver apêndice B. Tal equação representa uma transição eletrônica do estado da banda de valência cheia $|\psi_{v\mathbf{k}}\rangle$, com energia $E_{v\mathbf{k}}$, para estado da banda de condução vazia $|\psi_{c\mathbf{k}}\rangle$, com energia $E_{c\mathbf{k}}$, ambos associado ao mesmo vetor de onda $\mathbf{k}$ [86, 87]. Além disso, a distribuição Fermi-Dirac correspondente a estados de valência e condução são representadas por $f(E_{v\mathbf{k}})$ e $f(E_{c\mathbf{k}})$, respectivamente. Considerando que os cálculos foram realizados para uma temperatura $T = 0$, a banda de valência deve ser completamente preenchida e a banda de condução totalmente vazia, ou seja, $f(E_{v\mathbf{k}}) = 1$ e $f(E_{c\mathbf{k}}) = 0$.

A forma como o campo elétrico afeta e é afetado por um meio material pode ser compreendida quando analisamos as equações de Maxwell e em seguida a equação da onda na matéria, como pode ser visto no apêndice A, onde surge o conceito de função dielétrica complexa $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$. Além disso uma análise considerando efeitos quânticos da função dielétrica também pode ser encontrada na relação B.34 do apêndice B, em que a parte imaginária ϵ_2 é dada por,

$$\epsilon_2(k, \omega) = \frac{2\pi\hbar c^2}{\omega^2} \frac{1}{V} \frac{W(k, \omega)}{A_0^2} , \quad (2.42)$$

onde V é o volume da supercélula e ϵ_1 é obtido usando uma das relações de Kramers-Kronig [88], que aparece no final do apêndice B. Por fim, todas as demais grandezas ópticas apresentadas neste trabalho podem ser obtidas a partir da equação (2.41). Levando-se em consideração a absorção da energia obedecendo um comportamento ôhmico no material, a condutividade óptica que é dada pela parte real da condutividade complexa, é expressa por,

$$\sigma_1 = \frac{2\pi e^2}{\omega m^2} \frac{1}{V} \sum_{cv} \sum_{\mathbf{k}} |\langle \psi_{c\mathbf{k}} | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \psi_{v\mathbf{k}} \rangle|^2 \times \delta(E_{c\mathbf{k}} - E_{v\mathbf{k}} - \hbar\omega) [f(E_{v\mathbf{k}}) - f(E_{c\mathbf{k}})] . \quad (2.43)$$

Além disso, outra grandeza física das propriedades ópticas que também calculamos neste trabalho, é o coeficiente de absorção, obtido quando consideramos o vetor de onda $\mathbf{k}$ e o índice de refração N como números complexos assim como apresentado na secção A.4 do apêndice A,

$$\alpha = \frac{2\omega}{c\sqrt{2}} \left(-\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} \right)^{1/2} . \quad (2.44)$$

O coeficiente de absorção é portanto relacionado com a lei de Beer's [45, 46] para absorção de ondas eletromagnéticas em meio material.

2.4 Implementação do Formalismo

A implementação do formalismo usado no presente trabalho, para os nossos cálculos de estruturas eletrônicas e propriedades ópticas, foi feita utilizando o software de código aberto e gratuito o SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms), que é um programa de cálculo computacional por primeiros princípios. A interação entre os elétrons e o núcleo iônico é obtido dentro da aproximação do pseudopotencial de norma conservada, conforme proposto por Troullier-Martins [79]. O programa

é implementado para resolver de maneira autoconsistente a equação de Kohn-Sham, e também pode ser usado em simulações de dinâmica molecular de moléculas e sólidos. O pacote do programa inclui tanto o LDA [37] como GGA [41] para o funcional de troca e correlação.

Para os estados eletrônicos é empregada uma combinação linear de orbitais atômicos numéricos (método LCAO), mais especificamente é uma expansão das funções de onda em uma base numérica. Nesta expansão, o número de orbitais por átomo é importante, pois o tamanho desta base define a alta ou baixa qualidade do cálculo. A base mínima (single- ζ) tem somente uma função radial por momento angular. Uma base melhor é obtida adicionando uma segunda função por momento angular e assim obtemos a base double- ζ . O segundo orbital pode ser, por exemplo, obtido a partir da expansão em gaussianas de um orbital atômico. Outra possibilidade é partir da diferença entre o orbital atômico original e uma função suave e diferenciável, dentro do mesmo espaço de Hilbert⁷. Estas funções não têm alcance muito longo, sendo limitadas em um determinado ponto por um raio de corte r_c . O uso de funções de alcance limitado na base reduz o número de elementos de matriz do hamiltoniano que devem ser calculados e assim tomamos apenas os elementos do hamiltoniano mais relevantes para resolução do problema.

⁷Espaço vetorial das funções de onda[47]

Capítulo 3

Defeitos em estruturas cristalinas.

3.1 Introdução.

De forma bem simples um cristal pode ser definido como arranjo periódico de átomos. Um cristal ideal é construído por repetição infinita de unidades de estruturas idênticas no espaço. Estruturas cristalinas perfeitas são raramente encontradas na natureza ou até mesmo obtidas por rigorosos processos sintéticos em laboratórios. Em estruturas cristalinas reais, por menor que seja a concentração, sempre estão presentes defeitos em suas composição. Antes da década de 1950, experimentos com minerais naturais semicondutores (como galena, PbS) deram resultados intrigantes, parâmetros como condutividade elétrica ou absorção óptica distorciam bastante do que se esperava teoricamente. A explicação para esses resultados foi a forte flutuação da composição e pureza nesses minerais. Embora a maioria dos sólidos mantenha suas propriedades essenciais após a introdução de pequenas quantidades de defeitos ou quando sua morfologia periódica não se estendem perfeitamente por grandes distâncias, certas propriedades dos semicondutores, especialmente condutividade, mobilidade de carga e absorção óptica, mudam drasticamente com a introdução de defeitos e impurezas nas partes por milhão ou partes por bilhão.

3.2 Classificação dos tipos de defeitos em cristais.

Um das razões de semicondutores serem bastante úteis para diversas aplicações, é que suas propriedades eletrônicas podem ser modificadas significativamente pela incorporação de pequeno amontoado de átomos classificados como impurezas ou defeitos que tem a composição atômica diferente dos átomos que formam o semicondutor cristalino. Contudo, alguns tipos de defeitos podem tornar o semicondutor mais interessantes ou nem tanto do ponto de vista de aplicações como por exemplo, melhorar condutividade elétrica de uma determinado tipo de nanoestrutura. Portanto é importante perceber que os defeitos classificados em seus diferentes tipos contribuem para o controle dos processos de constituição e manipulação em materiais semicondutores em geral.

De uma forma abrangente os defeitos são classificados em termos de dimensionalidade, como defeitos pontuais, lineares, planares e volumétricos. Uma ênfase maior será dada nos tipos de defeitos pontuais, pois eles estão relacionados diretamente com os tipos de defeitos presentes nas estruturas para as quais nós obtemos alguns resultado no capítulo 4.

Como o próprio nome sugere, defeitos pontuais usualmente envolvem átomos isolados em uma região localizada no cristal hospedeiro, são defeitos a nível atômico, ou seja de dimensionalidade 0. Na figura (3.1) são ilustrados os diferentes tipos de defeitos pontuais.

O primeiro tipo de defeito pontual que podemos listar, a vacância, é uma posição da rede sem átomo. Este defeito é gerado sempre que tivermos temperatura maior que 0 K, ou seja, ele é gerado por considerações termodinâmicas. Sua concentração n_v aumenta exponencialmente com a temperatura, dada pela seguinte relação proporcional ao fator de Boltzmann,

$$n_v = N_0 e^{-E_{at}/K_B T} \quad , \quad (3.1)$$

onde N_0 é o número de posições de ponto da rede cristalina por cm^3 , E_{at} é a energia de

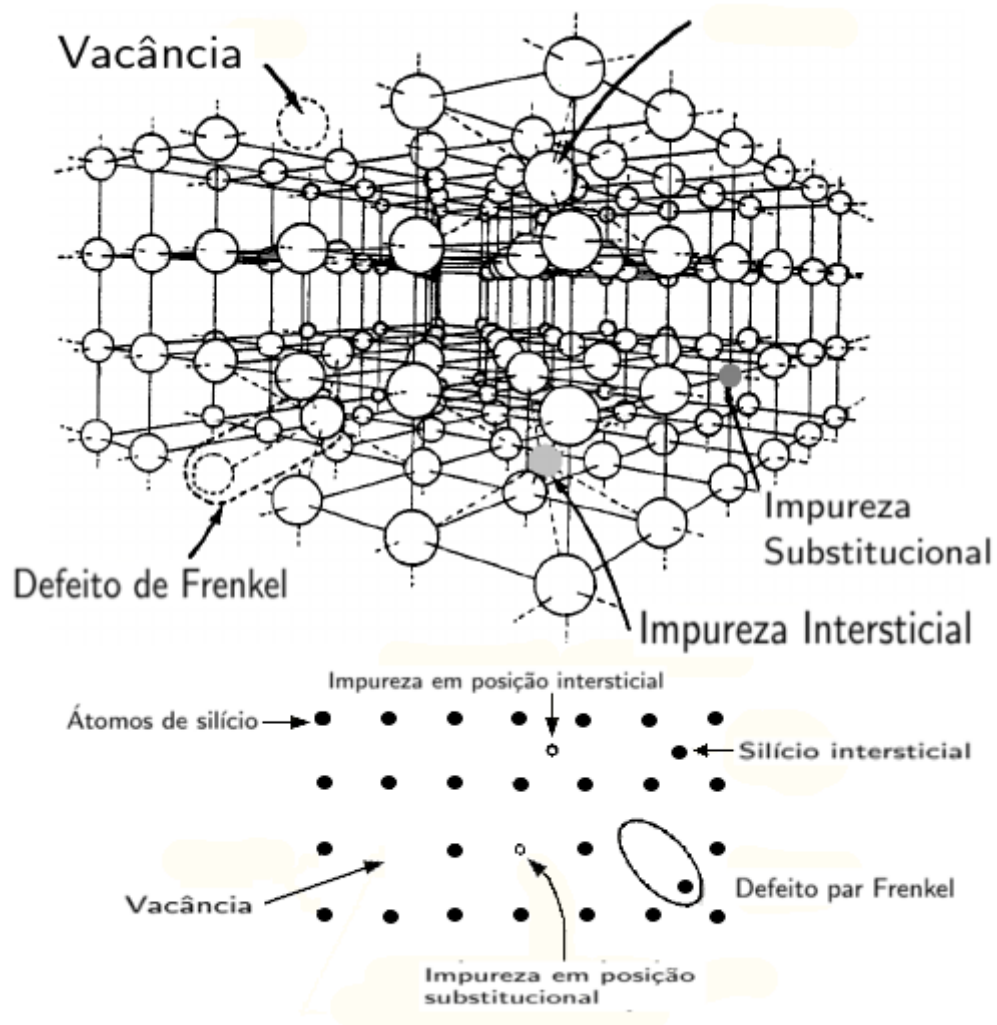


Figura 3.1: Ilustração dos tipos de defeitos pontuais: vacância, auto-intersticial, par Frenkel, impureza substitucional e impureza intersticial

ativação, ou seja, a energia necessária para gerar o defeito, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Outro defeito pontual, o auto-intersticial, é um átomo do próprio material (Si, por exemplo) em posição fora da posição de ponto da rede. Sua concentração no material também é determinada termodinamicamente por uma relação similar a equação (3.1). O defeito par Frenkel, corresponde à formação do par vacância/auto-intersticial.

Temos também o defeito anti-sítio, um defeito que pode ocorrer quando um cristal formado por um composto, como por exemplo o caso do semicondutor GaAs entre outros. A troca de posições de um átomo de Ga com um átomo As, resultando num defeito que é chamado de anti-sítio.

A impureza substitucional é um defeito pontual que corresponde à presença de um átomo estranho ao material em posição de ponto da rede. Muitas vezes é desejada a presença de certas impurezas, em concentrações especificadas, em posições substitucionais, como é o caso das impurezas tipo dopante em semicondutor, que pode ser bastante útil para obtenção de novas propriedades físicas.

O último tipo de defeito pontual que podemos citar é a impureza intersticial, que corresponde à presença de um átomo de elemento estranho ao material em posição fora de ponto da rede. Normalmente não se deseja este tipo de defeito. A maioria de defeitos de impurezas intersticiais, tais como metais, são prejudiciais ao funcionamento da maioria dos dispositivos.

Os defeitos pontuais descritos anteriormente, são do tipo intrínsecos, exceto os últimos dois que são extrínsecos (elementos estranhos ao material do cristal). Os defeitos intrínsecos sempre estão presentes no cristal em níveis determinados por considerações termodinâmicas. Estes defeitos são até necessários para permitir a entrada no cristal de impurezas tipo dopantes, usados na fabricação dos dispositivos, os quais por sua vez também constituem defeitos necessários.

Na literatura é bastante comum encontramos a notação assim como ilustrado na figura

(3.2) para defeitos pontuais.

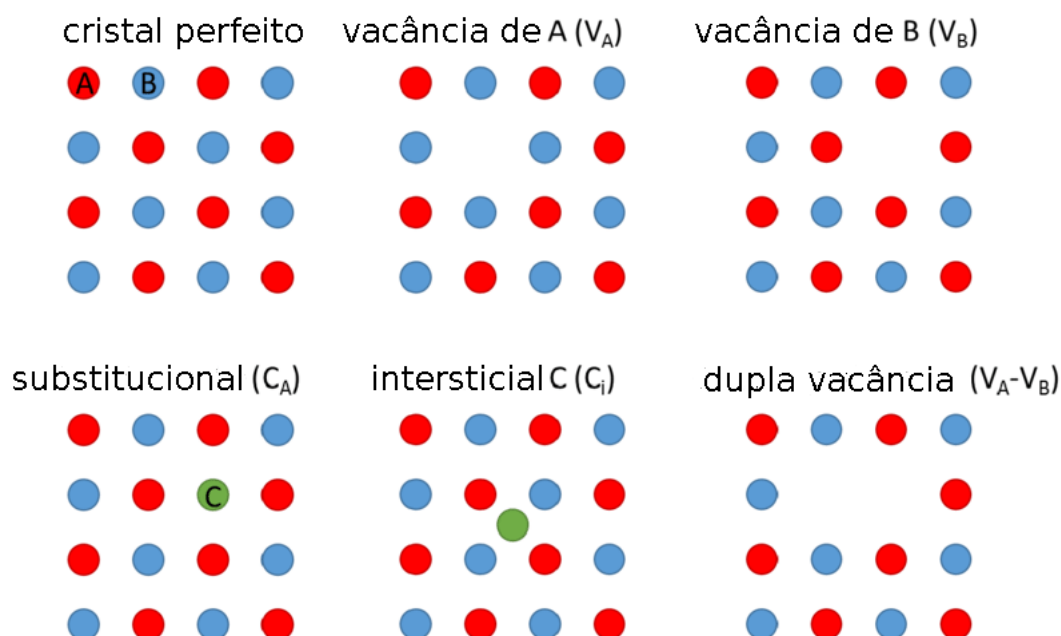


Figura 3.2: É ilustrado um cristal diatômico e a notação para os diferentes tipos de defeitos que podem aparecer.

Em suma todos os materiais sólidos contêm um grande número de imperfeições ou desvios da perfeição cristalina. Os vários tipos de imperfeições são classificados com base em sua geometria e tamanho. Algumas propriedades importantes dos cristais são controladas tanto por imperfeições quanto pela composição do cristal hospedeiro, que pode atuar apenas como solvente, matriz ou veículo para as imperfeições. A condutividade de alguns semicondutores deve-se inteiramente ao rastreamento de quantidades de impurezas químicas. A cor e a luminescência de muitos cristais surgem de impurezas ou imperfeições, além disso a difusão e a mobilidade de portadores de cargas podem ser acelerada enormemente por impurezas ou imperfeições, por fim também é bem estabelecido que as propriedades mecânicas e plásticas são geralmente controladas por defeitos [72, 75, 76].

Capítulo 4

Propriedades ópticas e eletrônicas de monocamadas de BN e grafeno dopadas com Ge

4.1 Motivação e objetivos

Neste capítulo são apresentados os resultados do problema da introdução de defeitos do tipo substitucional por um único elemento não magnético em nanoestruturas bidimensionais de h-BN e grafeno. Podendo ter suas propriedades estruturais, óptico, eletrônicas e magnéticas modificadas para possíveis fins de aplicações em nanodispositivos, que em alguns casos poderão futuramente ser usados em novas tecnologias, especialmente em dispositivos eletrônicos. Contudo nossa motivação inicial é devido a esses tipos de nanomateriais se mostrarem bastante interessante do ponto de vista de física básica.

No primeiro capítulo nós discutimos a importância de pesquisas que vem sendo desenvolvidas em filmes bidimensionais semicondutores, podemos ainda citar outros materiais 2D semelhantes ao grafeno e ao h-BN como germaneno [48], siliceno [49] e fosforeno [50], que constituem uma importante classe de materiais, onde se espera que eles possam ser usados no desenvolvimento de novas tecnologias. No entanto o foco de nossa pesquisa destina-se ao estudo teórico do controle das propriedades físicas em nanocamadas de h-

BN e grafeno dopadas com germânio. Com uma estrutura em favo de mel semelhante ao grafeno [1, 2, 51, 52], o h-BN em camadas isoladas, também conhecido como ‘grafeno branco’ exibe propriedades muito interessantes [28, 30, 53, 54]. Esses achados motivaram uma ampla gama de investigações com o objetivo de desenvolver novos materiais para futuras aplicações tecnológicas [55].

Além disso, o mecanismo para formar a ordem magnética em sólidos, como ferromagnetismo, pode ser referido a interações diretas ou indiretas de troca (superexchange, double exchange) entre momentos magnéticos. Portanto, uma interação de troca suficientemente forte deve ser o critério crucial para determinar essa possível nova classe de materiais envolvendo a interações de desemparelhamento de elétrons em orbitais s e p. Estudos recentes indicam que o h-BN pode exibir magnetização líquida induzida pela introdução de impurezas não magnéticas [65, 66, 67]. Considerando-se que o germânio apresenta um número de elétrons de valência que é distinto de B e N, são esperadas modificações significativas na estrutura da banda eletrônica das camadas de BN.

Do ponto de vista pratico espera-se que os materiais bidimensionais (2D) ampliem significativamente as perspectivas de sistemas de matéria condensada [56], para combinar novas funcionalidades como alta condutividade térmica, isolamento elétrico, excelente resistência à oxidação [18] em h-BN e excelentes propriedades de transportes [57, 58] no grafeno. No entanto, se esses materiais realmente se tornarem úteis, eles deverão ser produzidos em grande escala. Evidências experimentais mostram que a obtenção de h-BN em grande escala depende significativamente do tipo de substrato usado. A transferência de h-BN em substrato de germânio usando a CVD¹ tem alcançado bastante sucesso na obtenção de monocamada de h-BN em escala de tamanho relativamente grande [59], isso também tem motivando estudos adicionais. Além da pesquisa envolvendo nitreto de boro, a dopagem envolvendo germânio e grafeno também é um tópico atual de investigação [60]. Como exemplos, pode-se apontar a síntese experimental de material nanocompósito de

¹Chemical vapour deposition.

germânio-grafeno, que pode representar um avanço importante para aplicações de bateria de íon de lítio [61] e a simulação de implantação de íon de germânio de baixa energia em um alvo de grafeno, que pode ser útil para catálise de átomo isolado [62].

Estudos teóricos usando cálculos ab-initio constituem um método muito interessante para obter informações valiosas sobre nanomateriais [68, 69, 70, 71]. Na presente contribuição, são investigados os efeitos do doping de germânio nas propriedades de monocamadas de h-BN e grafeno usando cálculos de primeiros princípios. Uma ênfase particular é colocada na análise das modificações das propriedades ópticas e eletrônicas da estrutura de nitreto de boro. Também é explorada a influência do sítio de localização no qual a impureza substitucional é introduzida, bem como a energia de formação dessas monocamadas dopadas.

4.2 Detalhamento dos cálculos

Todos os cálculos foram realizados usando a teoria funcional da densidade (DFT) [37], dentro da aproximação de gradiente generalizado (GGA) para o funcional de troca e correlação [77], como implementado no código SIESTA [78]. A interação entre os elétrons e o núcleo iônico foi obtida assumindo pseudopotenciais de norma conservada, conforme proposto por Troullier-Martins [79]. Foi empregada uma combinação linear de orbitais atômicos numéricos compostos por funções de onda expandidas em termos de base double- ζ , incluindo orbitais de polarização (DZP) [80]. Além disso, para as análises subsequentes, assumiu-se uma grade no espaço real, que foi obtida utilizando um ponto de corte de malha de 150 Ry.

Aplicando alguns fundamentos de cristalografia [72], definimos os vetores de rede, conforme a Figura 4.1(a), que formam a célula unitária e geram as nanocamadas de grafeno e h-BN no espaço direto bidimensional. O vetor na direção z pode ser desconsiderado na ilustração desde que tomemos valores relativamente grandes para evitar interação entre os planos ou monocamadas. A vantagem de se definir uma célula unitária com os vetores $\mathbf{a}_1$

e $\mathbf{a}_2$, é que podemos gerar a rede hexagonal com apenas 2 átomos por super célula usando as condições periódicas de contorno. Um número reduzido de átomos ajuda a economizar tempo nos cálculos computacionais. Porém não é possível estudar o efeito de defeitos (que seja vacância, impureza substitucional etc.) na rede cristalina com apenas dois átomos, para isso devemos usar uma célula unitária com um número maior de átomos, a fim de evitar efeito de borda entre os defeitos por conta da condição de periodicidade da rede cristalina.

Conceitos básico de física do estado sólido [72] nos remete a definição do espaço recíproco ou espaço dos momentos gerados pelos vetores $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$ que aparecem na Figura 4.1(b). A condição de difração de Bragg em cristais só pode ser atendida se o espaço recíproco for definido de tal forma que os vetores $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$, sejam ortogonais aos vetores $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ (ver Figura 4.1(a)) que geram o espaço direto, ou seja, deve obedecer à seguinte relação de ortogonalidade,

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad , \quad (4.1)$$

onde $\delta_{ij} = 1$ se $i = j$ e $\delta_{ij} = 0$ se $i \neq j$. O tamanho da célula unitária depende do comprimento do vetor de rede $\mathbf{a}$ na Figura 4.1. Em uma célula unitária com dois átomos de carbono, o vetor de rede mais estável corresponde a $2,46 \text{ \AA}$, no h-BN o vetor de rede mais estável é $2,50 \text{ \AA}$, para uma célula unitária com dois átomos. Todos os pontos da rede são gerados usando o vetor de translação,

$$\mathbf{T} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad , \quad (4.2)$$

onde n e m são números inteiros e $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$.

Levando em consideração os dados experimentais disponíveis sobre as camadas h-BN e grafeno [81], as estruturas foram inicialmente construídas como supercélulas relaxadas não

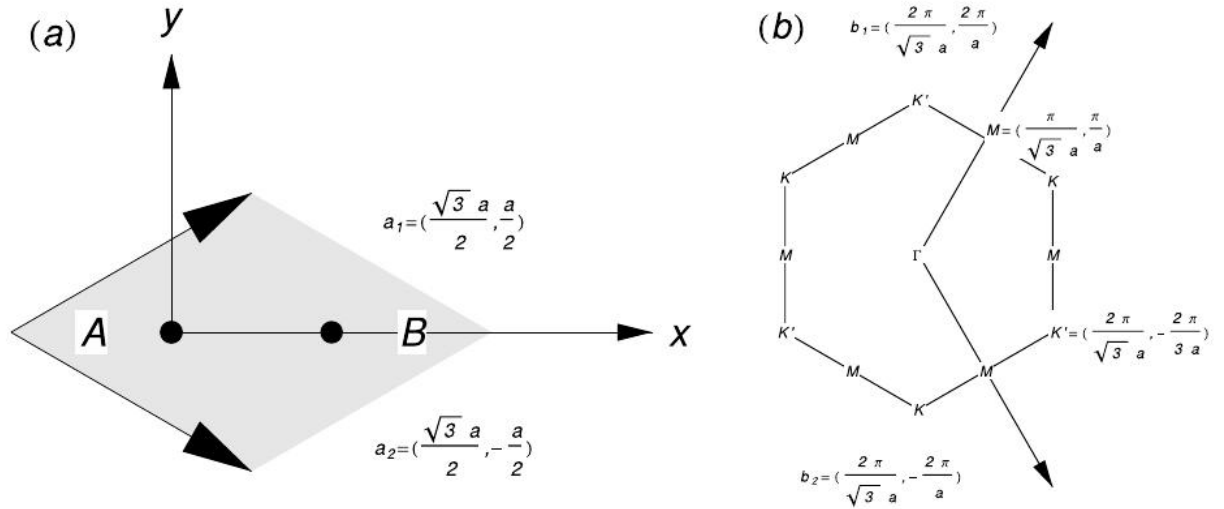


Figura 4.1: (a) Define a forma dos vetores de rede a_1 a_2 do espaço direto que formam as células unitárias. (b) Corresponde a célula unitária no espaço recíproco, formada pelos vetores b_1 e b_2 e marcado com os pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin.

defeituosas, compostas por 72 átomos. A impureza Ge foi introduzida em monocamadas como um átomo de substituição, como ilustrado na Figura 4.2. Esse procedimento é de fato bastante semelhante ao adotado em outros trabalhos [63, 64, 82]. Seguindo essa abordagem, três tipos de camadas BN foram formadas: (a) Ge_{BN} , onde o dopante Ge substitui um par BN, (b) Ge_N , em que um Ge substitui um átomo de nitrogênio e (c) Ge_B , onde o átomo de Ge substitui um átomo de boro. Pode ser interessante notar que o número de átomos na super célula Ge_{BN} é reduzida para 71. Uma abordagem semelhante também é empregada para a monocamada de grafeno, onde a impureza de germânio substitui um ou dois átomos de C, correspondente a Ge_{1C} (com 72 átomos) e estruturas Ge_{2C} (com 71 átomos), respectivamente. Foram assumidos condições periódicas de contorno, ou seja, a super célula é espacialmente repetida nas direções do plano para simular uma monocamada infinita. Além disso, foi mantida uma distância de 50 Å entre os subsequentes planos para impedir interações mútuas entre camadas. As estruturas foram totalmente otimizadas, até que as forças residuais se tornem menores que 0,1 eV/Å. Vale ressaltar que todas as ilustrações de bola e bastão, mostradas na Figura 4.2, representam as estruturas relaxadas resultantes da simulação computacional.

Para analisar a estabilidade dessas monocamadas, foi calculada a energia de formação E_{for} , usando uma abordagem termodinâmica com base no cálculo anterior do potencial químico associado a cada elemento atômico, como descrito em outra parte [83, 84]. Portanto, as energias necessárias para formar o nitreto de boro e as estruturas baseadas em carbono são dadas respectivamente por:

$$E_{for} = (E_{tot} - n_B\mu_B - n_N\mu_N - n_{Ge}\mu_{Ge})/n_t \quad , \quad (4.3)$$

$$E_{for} = (E_{tot} - n_C\mu_C - n_{Ge}\mu_{Ge})/n_t \quad , \quad (4.4)$$

onde E_{tot} é a energia total, conforme dado pelo código SIESTA, n_t é o número total de átomos em a estrutura, n_B , n_N e n_C , é o número de átomos de B, N e C. No presente trabalho, o número de átomos dopantes Ge, n_{Ge} , pode assumir apenas valores booleanos: $n_{Ge} = 1$ para uma camada dopada ou $n_{Ge} = 0$ para uma não dopado. Além disso, os potenciais químicos associados ao B, N, C, e átomo de Ge são μ_B , μ_N , μ_C e μ_{Ge} , respectivamente. Além do mais, deve-se enfatizar que, para as camadas BN, os valores particulares de μ_B , μ_N e μ_{Ge} são calculados levando em consideração as condições da síntese de monocamada, que podem ocorrer em um ambiente rico em B ou rico em N. Geralmente isso é um calculo semi-empírico que leva em consideração a estequiometria das moléculas dos gases que reagem para formar o BN. Na condição rico em N, é considerado que o ambiente de síntese do BN possui um maior concentração da molécula de N_2 fonte de nitrogênio. No ambiente rico em B, existe uma maior concentração de BH_3 que é o gás fonte para os átomos B no h-BN [85]. Os detalhes de cálculos das propriedades eletrônicas e ópticas são tratados na parte de metodologia no segundo capítulo desta tese.

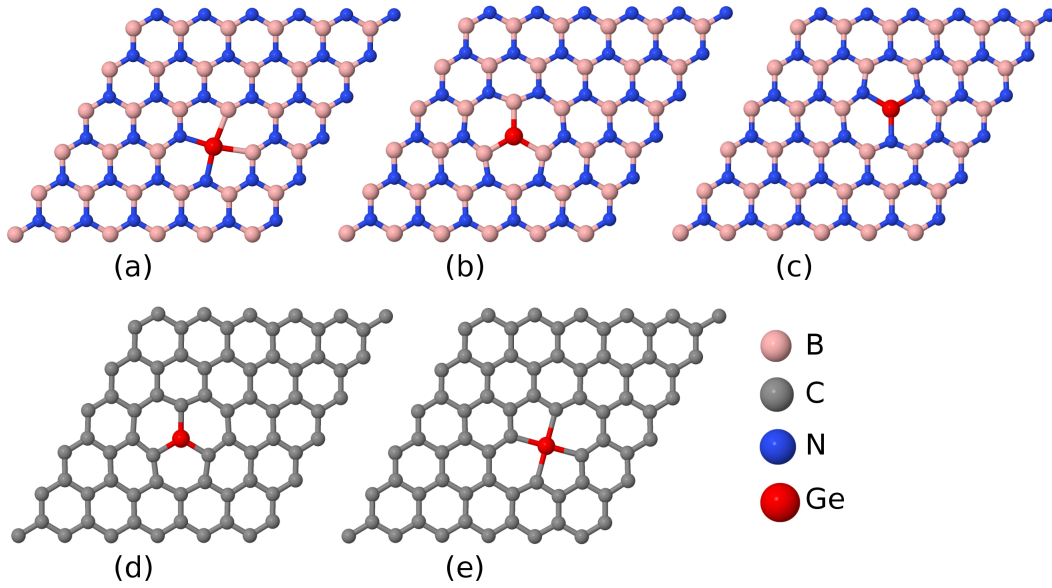


Figura 4.2: Esquema mostrando os diferentes tipos de defeitos, (a) Ge_{BN} , (b) Ge_N , (c) Ge_B , (d) Ge_{1C} and (e) Ge_{2C}

4.3 Resultados

4.3.1 Aspectos estruturais

A camada relaxada de Ge_{BN} possui quantidades iguais de boro e nitrogênio, 35 átomos de cada elemento e contém um átomo de impureza Ge substituindo um par BN. Esse dopante está ligado a dois átomos de B , com comprimentos de ligação de 2,09 Å, e dois átomos de N , com comprimentos de ligação de 1,90 Å, como mostrado em Figura 4.2(a). A Figura 4.2(b) ilustra a monocamada Ge_N que contém um átomo Ge substituindo um N , que é ligação a três primeiros vizinhos B com comprimentos de ligação de 1,80 Å. O terceiro tipo de configuração de defeito, é a estrutura Ge_B , mostrada na Figura 4.2(c), tem um dopante Ge ocupando um sítio de átomo de boro e é ligado a três átomos de N com comprimentos de ligação característicos de 1,97 Å. Para o grafeno, dois tipos de defeitos foram analisados. No primeiro, que é indicado por Ge_{1C} , mostrado na Figura 4.2(d), a impureza Ge substitui um único átomo de C e está ligada a outros três primeiros vizinhos de carbono com comprimentos de ligação de 1,73 Å. Na estrutura Ge_{2C} , mostrada na Figura 4.2(e), o dopante Ge substitui um par de átomos de C , ligando-se a quatro átomos

Tabela 4.1: Energia de formação E_{for} (eV), magnetização M em unidades de magneton de Bohr μ_B , e o *gap* de energia E_{gap} (eV) obtida individualmente para cada estrutura. O tipo de ambiente é indicado entre chaves.

Estruturas	E_{for} (eV)	Magnetização	
		M (μ_B)	E_{gap} (eV)
<i>BN</i>	0.00	0.00	4.7
<i>Ge_{BN}</i>	0.040	1.99	2.7
<i>Ge_N</i> [rico-B]	0.052	1.00	2.7
<i>Ge_N</i> [rico-N]	0.108	1.00	2.7
<i>Ge_B</i> [rico-B]	0.075	1.00	0.9
<i>Ge_B</i> [rico-N]	0.018	1.00	0.9
<i>Grafeno</i>	0.00	0.00	0.0
<i>Ge_{1C}</i>	0.021	0.00	0.0
<i>Ge_{2C}</i>	0.021	0.24	0.0

de carbono com comprimentos de ligação de 1,90 Å.

Os valores calculados para a energia de formação são citados na Tabela 4.1, onde estruturas não dopadas foram tomadas como referências. Os resultados obtidos indicam que as estruturas mais prováveis a serem formadas durante um processo de síntese são a *Ge_B*, para um ambiente rico em nitrogênio, e *Ge_N* para uma condição rica em boro. No entanto, considerando a camada BN não dopada como referência, todas as estruturas dopadas apresentam valores positivos para a energia de formação E_{for} , o que significa que o doping de Ge sempre exige que uma quantidade adicional de energia para que a estrutura seja formada. Para grafeno, tomando as camada de carbono não dopada como referência, as estruturas dopadas apresentam o mesmo valor de E_{for} , mas ainda requerem uma quantidade adicional de energia para ser formada. Os incrementos na energia de formação tanto para as camadas dopadas de BN quanto de grafeno, pode ser associada às deformações criadas pela introdução do átomo Ge substitucional. De qualquer forma, pode-se inferir que esse processo de doping exige uma quantidade adicional de energia durante a síntese do material.

4.3.2 Propriedades magnéticas e eletrônicas

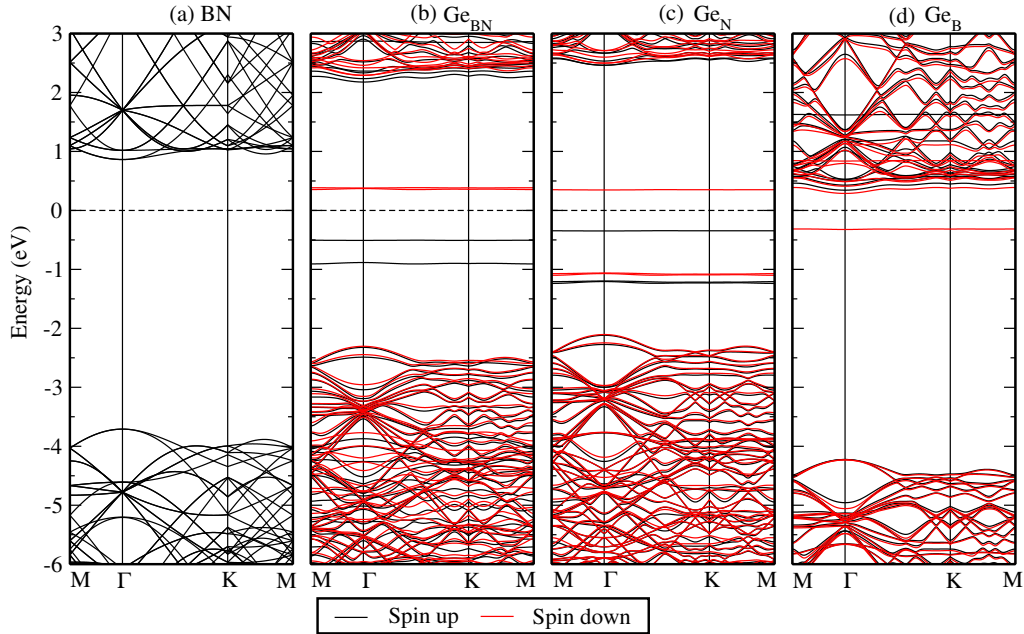


Figura 4.3: Gráficos da estrutura de bandas referentes a (a)h-BN, e os três tipos de defeitos (b) Ge_{BN} , (c) Ge_N , (d) Ge_B .

A Figura 4.3(a) mostra a estrutura da banda de energia para a monocamada BN não dopada. O gap de energia E_{gap} foi estimado em cerca de 4,7 eV e nenhuma magnetização líquida foi observada. Como um resultado genérico para as camadas BN, pode-se apontar que a introdução de um dopante substitucional átomo de Ge induz uma aparente redução na E_{gap} devido à introdução de estados intermediários de energia no intervalo entre a banda de valência e banda de condução². A estrutura de banda calculada das monocamadas dopadas, levando em consideração a diferença de spin up e down dos elétrons, são mostrados nas Figuras 4.3(b-d). Além disso, os valores obtidos para a E_{gap} e a magnetização líquida M são mostrados na Tabela 4.1. Para o Ge_{BN} , observa-se uma redução de cerca de 42% no intervalo de energia e uma magnetização líquida próxima a $2\mu_B$. Observa-se uma diminuição de 42% na E_{gap} para a camada dopada com Ge_N , devido à

²É bastante comum encontrarmos a denominação de gap de impureza para esse tipo de resultado.

introdução de estados de elétrons na banda de valência. Além disso, a camada Ge_N apresenta uma magnetização líquida de $1\mu_B$. A mais significativo redução no *gap* de energia, cerca de 81%, para a camada Ge_B , é obtida devido à introdução de estados de buracos na banda de valência. Além disso, verifica-se que essa camada apresenta uma magnetização de $1\mu_B$.

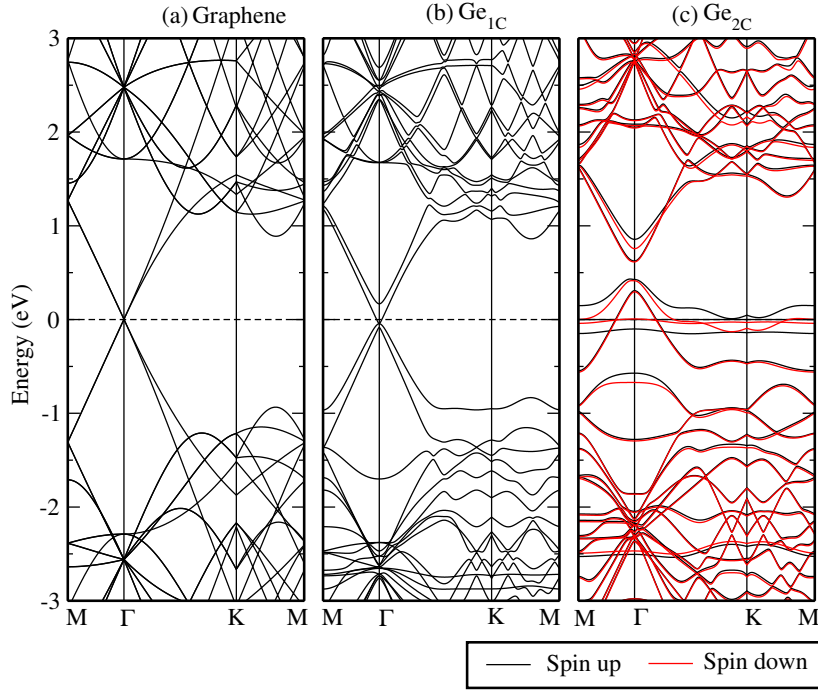


Figura 4.4: Gráficos da estrutura de bandas para o (a) grafeno, (b) Ge_{1C} e (c) Ge_{2C} .

As correspondentes densidades projetadas de estados (PDOS³) são plotadas nas Figuras 4.5(a-c), para todas as estruturas BN dopadas. Esses gráficos apontam a contribuição de cada elemento atômico e a diferença de spin eletrônico. Uma análise cuidadosa dos gráficos PDOS indica que os valores obtidos das magnetizações nas estruturas são induzidas por elétrons não emparelhados que ocupam os níveis de energia introduzido no *gap*. Para a camada Ge_{BN} , a principal contribuição para magnetização M pode ser atribuída à átomos de nitrogênio na vizinhança do dopante, com uma contribuição menor do próprio Ge. Uma imagem semelhante também é válida para a camada Ge_N . No entanto, para

³Este resultado mostra qual é a contribuição de cada átomo para a densidade de estados, em um determinado intervalo de energia.

a Ge_B , as principais contribuições podem ser associadas à impureza Ge e aos primeiros vizinhos de B correspondentes. Estes resultados são ilustrados na última coluna da Figura 4.5, que mostra a distribuição da densidade de spins obtida de cada estrutura.

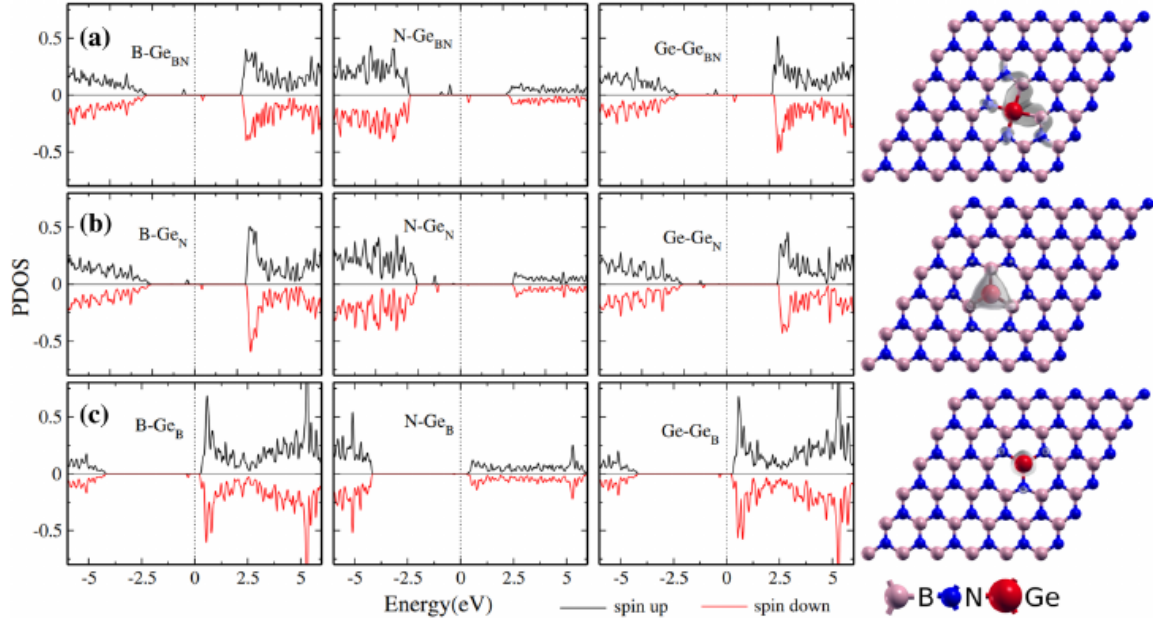
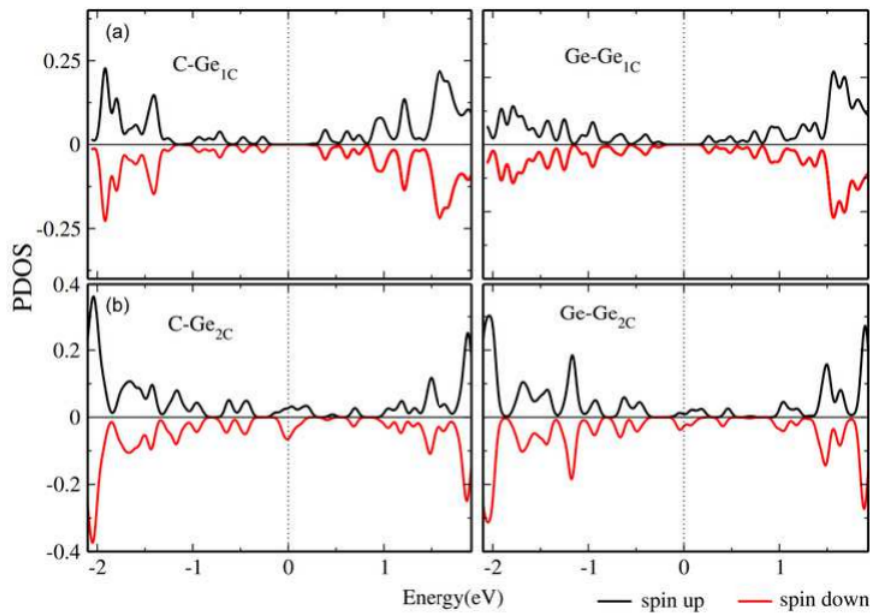


Figura 4.5: A Densidade projetada de estados (PDOS) para h-BN dopado. Na primeira, segunda e terceira colunas temos as contribuições de boro, nitrogênio e germânio respectivamente. Na ilustração da direita apresenta as correspondentes densidades líquida de spins plotadas diretamente nas estruturas.

Como ilustrado na Figura 4.4(a), para a camada de grafeno, a estrutura de banda de energia apresenta um ponto muito peculiar, o cone Dirac, que aparece na primeira zona de Brillouin [3]. Além disso, É interessante mencionar que essa monocamada não dopada não mostra magnetização. Além do mais, é interessante enfatizar que essas estruturas baseadas em carbono apresentam uma comportamento de semi-condutor de *gap* nulo. A Figura 4.4(b) mostra a estrutura da banda do grafeno dopado Ge_{1C} , onde um átomo de germânio substitui um carbono. Nessa gráfico, é possível ver modificações significativas dos estados eletrônicos na região do cone Dirac. Conforme citado na Tabela 1, a introdução do dopante induz um incremento na energia de formação e nenhuma magnetização líquida é obtida. Para camada Ge_{2C} , onde a impureza do germânio substitui dois átomos de carbono, a

análise da estrutura da banda, mostrada na Figura 4.4(c), demonstra a ausência do cone Dirac. É constatado o mesmo incremento na energia de formação (consulte a Tabela 4.1), e uma pequena magnetização aparece devido ao desemparelhamento de elétrons com estados próximos do nível de Fermi. Tais inferências são totalmente corroboradas pela análise do PDOS mostrado nas Figuras 4.6(a-b).

Figura 4.6: O esquema desta PDOS para grafeno dopado com Ge mostra na primeira coluna a contribuição de carbono e na segunda coluna a contribuição da densidade de estados do germânio.



4.3.3 Propriedades ópticas

Na seção anterior, foram discutidas as propriedades eletrônicas de monocamada sem quaisquer interações externas. Aqui, propõe-se uma discussão sobre a interação da radiação eletromagnética com o material e a estimativa das propriedades ópticas correspondentes. A absorção de energia da radiação incidente é basicamente entendida considerando que a energia do fóton é absorvida por um elétron na banda de valência, que salta para a banda de condução. No entanto, essa excitação eletrônica só pode ocorrer em determinadas quantidades discretas, que devem ser múltiplas de $\hbar\omega = E_{final} - E_{inicial}$ [88, 89, 90, 91].

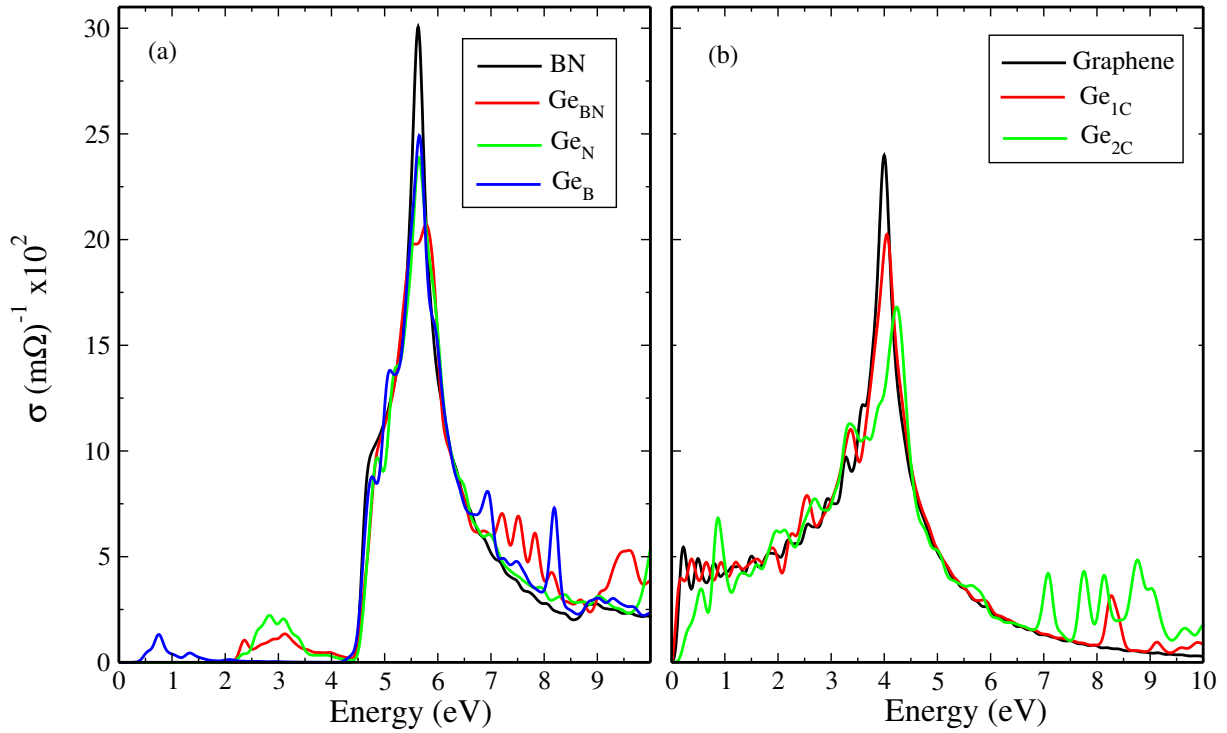


Figura 4.7: Na Figura (a) mostra a condutividade óptica para o h-BN e as monocamadas dopadas com Ge, na Figura (b) temos a condutividade óptica para o grafeno e as duas monocamadas com dopante germânio.

Na Figura 4.7 é plotada a condutividade óptica calculada para todas as monocamadas que nós simulamos, obtidas usando a equação (2.43), que representa a resposta eletrônica do material a uma fonte externa de excitação óptica, ou seja, ligando a densidade de corrente ao campo elétrico externo. Portanto, os picos eventualmente encontrados na curva σ versus $\hbar\omega$ correspondem a energias onde a condutividade aumenta, isto é, corresponde às energias necessárias para incrementar o transporte de carga eletrônica. Para a camada BN não dopada (veja a Figura 4.7(a)), o resultado obtido indica uma curva típica para semicondutores de *gap* largo, onde não são encontrados valores significativos de condutividade até o pico localizado a cerca de 5,7 eV. Essa energia pode ser interpretada como uma estimativa da energia do *band gap*, o que é muito mais próximo dos dados experimentais [92], pois neste caso representa uma configuração bem mais realista por se tratar da interação da radiação com a matéria, o que não foi levado em consideração no cálculos de estrutura eletrônica apresentados na seção (4.3.2).

O efeito do doping Ge é a introdução de picos intermediários entre 0 e 5 eV em estreita correlação com os estados de energia introduzidos na região do *gap*. Para as estruturas Ge_{BN} e Ge_N (veja a Figura 4.7(a)), observa-se picos intermediários em cerca de 3,0 eV e para Ge_B em cerca de 0,9 eV. Esses valores são muito semelhantes para os valores de E_{gap} citados na Tabela 4.1. Além disso, a Figura 4.7(b) mostra os valores da condutividade óptica para as monocamadas de grafeno, Ge_{1C} e Ge_{2C} . A análise cuidadosa desta figura demonstra que essas camadas baseadas em carbono se comportam como condutores e uma pequena atenuação em $\sigma(\omega)$ é observado para as estruturas dopadas.

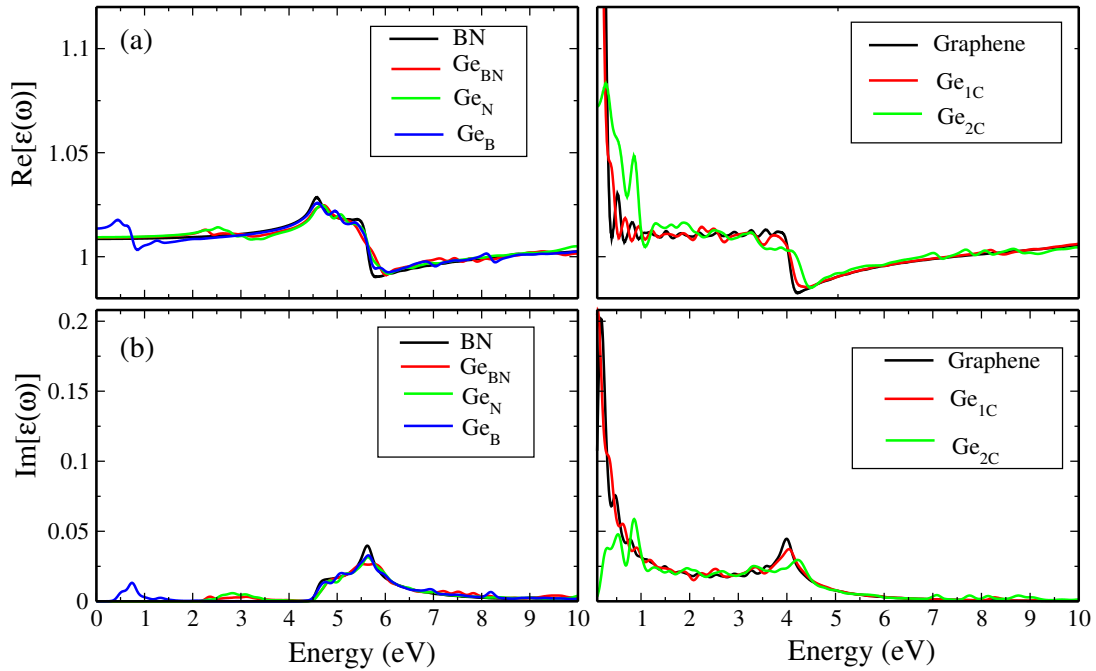


Figura 4.8: Aqui a função dielétrica complexa é apresentada com a parte real separada da parte imaginária.

A função dielétrica é normalmente obtida indiretamente a partir de medições da refletância [86]. Aqui é calculada usando a equação (2.42) e as relações Kramers-Kronig [87]. As partes real e o imaginária da função dielétrica complexa são plotadas nas Figuras 4.8(a) e 4.8(b) para todas as monocamadas de BN e grafeno dopadas. A parte real de $\epsilon(\omega)$, representada por ϵ_R , atinge um mínimo em cerca de 5,8 eV, para a camada de BN não dopada e um máximo de aproximadamente 4,5 eV. O doping Ge muda ligeiramente

esses valores, em direção a energias mais altas, em aproximadamente 0,2 eV. Para a camada de grafeno não dopada, o mínimo de ε_R está localizado em cerca de 4,25 eV, e uma mudança semelhante é observada para as estruturas Ge_{1C} e Ge_{2C} . Além disso, a parte imaginária da função dielétrica, obtida para as camadas de BN, apresentam três picos em 0,8, 2,8 e 5,6 eV.

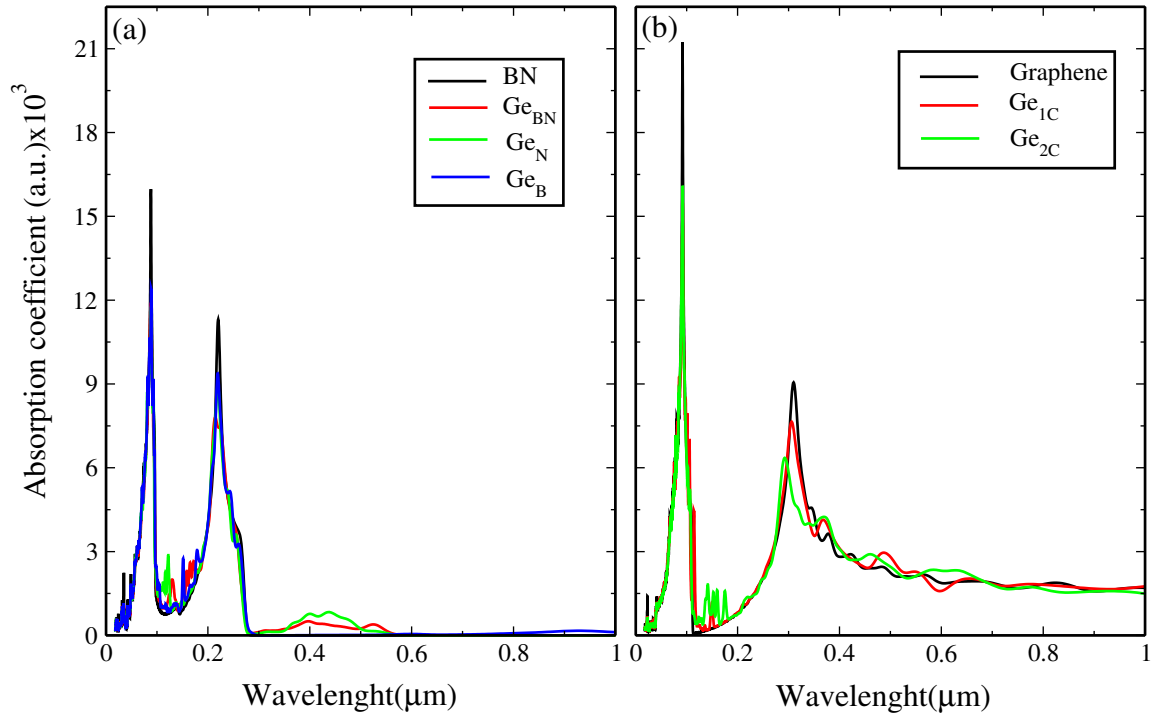


Figura 4.9: Na Figura (a) é apresentado o coeficiente de absorção para h-BN e as monocamadas dopadas com Ge, e na Figura (b) temos o grafeno e as monocamadas de grafeno dopadas com Ge. A unidade do comprimento de onda μm correspondem a $10^{-6}m$.

Também é interessante observar como a energia é absorvida levando-se em conta o parâmetro do comprimento de onda da radiação incidente no material. Para isso foi calculado o coeficiente de absorção apresentado na Figura 4.9. Pode-se observar picos de absorção pronunciados que indicam absorção significativa de energia no ultravioleta (0,0088 a 0,39 μm) e regiões do visível (0,39 a 0,79 μm). Uma banda de absorção adicional e menos evidente também é encontrada no infravermelho (acima de 0,79 μm). Pode-se ver na Figura 4.9(a) que o doping de Ge, nas camadas Ge_{BN} e Ge_N , contribui para estados eletrônicos que induzem o aparecimento de uma banda de absorção no visível

e faixa do ultravioleta-A (UVA), de 0,34 a 0,55 μm , enquanto que para a camada Ge_B indica uma falta de absorção de energia na faixa do infravermelho próximo, de 0,85 a 1 μm . A estrutura BN não dopada mostra absorção significativa apenas na região do ultravioleta profundo, correspondendo aos picos localizados em cerca de 0,21 e 0,09 μm . Definitivamente, esses picos também são encontrados para as monocamadas dopadas. Além do mais, vale ressaltar a presença de um intervalo de comprimento de onda de 0,35 a 0,70 μm , onde as monocamadas de BN dopadas nas configurações Ge_{BN} e Ge_N apresentam uma baixa absorção, comparando com grafeno no mesmo intervalo, portanto é possível constatar que as estruturas Ge_{BN} e Ge_N nesta faixa de energia absorve menos de 2,0%, no grafeno a absorção é de 2,7% da radiação incidente. Por outro lado, para as camadas de grafeno (consulte Figura 4.9 (b)), os resultados indicam picos de absorção pronunciados, localizados a cerca de 0,09 e 0,3 μm , e a ausência de um *bandgap*.

4.4 Conclusões

Em resumo, o doping de germânio exige uma quantidade adicional de energia durante o processo de síntese de estruturas de nitreto de boro e grafeno. Por um lado, as mais prováveis estruturas de BN a serem formadas durante o processo de dopagem Ge são a Ge_B e Ge_N , para ambientes ricos em nitrogênio e boro respectivamente, no caso onde o número de átomos de boro seja diferente de nitrogênio. Por outro lado, para o grafeno, ambos os tipos de estruturas dopadas, isto é, Ge_{1C} e Ge_{2C} , apresentam a mesma energia de síntese portanto do ponto de vista estrutural são energeticamente equivalentes. Exceto para as camadas de grafeno, que sempre mostram comportamentos de semi-condutor de *gap* nulo, os resultados do cálculo indicam que o doping induz uma redução significativa da energia do *gap* no BN. Além disso, todas as camadas de BN dopadas mostram magnetização líquida. A análise das propriedades ópticas indica, para as estruturas Ge_{BN} e Ge_N , o aparecimento de uma ampla banda de absorção, que se estende do visível a região do ultravioleta. Além do mais, para a estrutura Ge_B , é encontrado um ligeiro incremento na

absorção de energia na região próximo do infravermelho.

Capítulo 5

Considerações Finais e Perspectivas

Apresentamos aqui nesta tese os resultados de dois tipos de nanofilmes bidimensionais na qual as propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais são alteradas pela introdução de defeito do tipo substitucional. As nanocamadas que nós estudamos, primeiramente o hexagonal nitreto de boro h-BN e também grafeno, ambos sem impurezas, são dois semicondutores de características distintas. O h-BN tem propriedades típicas de um material dielétrico com largo gap de energia, enquanto que o grafeno tem características mais próximas às encontradas em um semi-metal.

Tendo em vista uma ampla variedades de aplicações no capítulo 1, como por exemplo, a obtenção de um novo tipo material semicondutor com características eletrônicas próximas do silício que é bastante usado na indústria de semicondutores. Outra possibilidade de aplicação pode ser na fabricação de uma nova geração de células solares mais eficientes e de baixo custo de produção, estas podem ser algumas das aplicações que podem surgir de nanomateriais como o grafeno e o h-BN.

Porém estes dois nanomateriais na forma pura e primitiva, sem impurezas ou defeitos em suas estruturas cristalinas, acabam por apresentar poucas vantagens. Então o interessante desses dois nanomateriais é que podem ter as suas propriedades eletrônicas manipuladas através da introdução de defeito em suas estruturas cristalinas para obtenção de qualidades que aparecem no silício como o *gap* de energia de 1,1 eV.

Com esta proposta, nós introduzimos o germânio como elemento dopante na estrutura do h-BN, em três configurações diferente de ligações químicas possíveis entre os primeiros vizinhos. Na forma Ge_{BN} o *gap* de energia da estrutura de bandas diminui consideravelmente com surgimento de estados intermediários próximos do nível de Fermi. Da mesma forma ocorre uma diminuição do gap nas estruturas com os defeitos Ge_B e também do tipo Ge_N .

Assim como em trabalhos prévios [66, 67] foi constatado que a introdução de impurezas não magnéticas em nanocamadas de h-BN provoca ou induz o surgimento de magnetização nessas nanoestruturas, podendo ser úteis no princípio de funcionamento de dispositivos de memórias ou spintrônica.

No grafeno foram simuladas duas possibilidades de configurações de defeitos Ge_{1C} e Ge_{2C} , onde também é observado surgimento de novos estados eletrônicos próximo do nível de Fermi, porém sem a abertura de gap de energia.

Em relação a parte estrutural, a energia de formação indica que o doping de germânio exige uma quantidade de energia extra durante o processo de síntese tanto das estruturas de grafeno como nitreto de boro. As estruturas de h-BN dopadas com germânio mais prováveis de serem formadas são Ge_B e Ge_N em ambientes ricos em nitrogênio e boro respectivamente, na condição onde o número de boro ser diferente de nitrogênio. Nas estruturas de grafeno dopadas com germânio, as duas configurações dopadas apresentaram a mesma energia de formação.

A análise das propriedades ópticas em estruturas de h-BN sem defeito indica não haver absorção óptica na região visível do espectro eletromagnético (0,39 a 0,79 μm). No entanto, na faixa do ultravioleta UV profundo, as nanocamadas de BN mostram um pico de absorção acentuado entre 0,05 – 0,3 μm . Para as estruturas Ge_{BN} e Ge_N , o aparecimento de uma ampla banda de absorção, que se estende do visível à região do ultravioleta. Além do mais, para a estrutura Ge_B , é encontrado um ligeiro incremento na absorção de energia na região próximo do infravermelho.

Além disso, a análise cuidadosa das camadas baseadas em carbono Ge_{1C} e Ge_{2C} mostra que se comportam como condutores e apresenta uma pequena atenuação na condutividade óptica é observada para as estruturas dopadas. Por outro lado, para as camadas de grafeno, os resultados indicam picos de absorção pronunciados, localizados a cerca de 0,09 e 0,3 μm , e a ausência de um *bandgap*.

Apêndice A

Eletromagnetismo na matéria

A.1 Fontes de campos

No caso estacionário a densidade de “cargas ligadas¹” dentro do material é ρ_b , e produz uma polarização² $\mathbf{P}$ que é expresso em,

$$\rho_b = -\nabla \cdot \mathbf{P} \quad , \quad (\text{A.1})$$

de forma análoga existira uma polarização magnética, a magnetização³ $\mathbf{M}$ que é devido as correntes internas cujo a densidade $\mathbf{J}_b$ esta relacionado diretamente com a magnetização da seguinte forma,

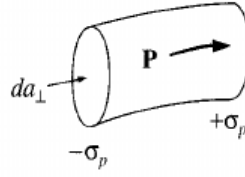
$$\mathbf{J}_b = \nabla \times \mathbf{M} \quad . \quad (\text{A.2})$$

Além disso a polarização $\mathbf{P}$ das cargas dentro do material gera correntes de polarização de densidade $\mathbf{J}_p$. Podemos ver como isso ocorre na figura a seguir, onde as densidades cargas polarizadas σ_p em elementos infinitesimais de área $da_\perp$ produzem infinitesimais correntes de polarização dI_p ,

¹são as cargas que formam dipolos elétricos no interior do meio material

² $\mathbf{P}$ é definido como momento de dipolo elétrico por unidade de volume

³ $\mathbf{M}$ tem definição de momento de dipolo magnético por unidade de volume



$$dI_p = \frac{\partial \sigma_p}{\partial t} da_{\perp} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} da_{\perp} \quad , \quad (\text{A.3})$$

da relação (A.3), temos a densidade de corrente de polarização

$$\mathbf{J}_p = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \quad , \quad (\text{A.4})$$

obviamente $\mathbf{J}_p$ deve atender a equação da continuidade. Isso pode ser constatado facilmente ao aplicarmos o operador divergente em ambos os lados da igualdade na equação (A.4) e usando também a relação (A.1).

A densidade carga elétrica total deve ser a soma de cargas internas que estão polarizadas que definimos como cargas ligadas ρ_b , e as cargas livres ρ_f ,

$$\rho = \rho_f + \rho_b = \rho_f - \nabla \cdot \mathbf{P} \quad . \quad (\text{A.5})$$

Já a densidade de corrente elétrica total deve ser resultante da soma de densidade de correntes livres $\mathbf{J}_f$, a densidade correntes internas ou correntes ligadas $\mathbf{J}_b$ e a densidade de correntes de polarização $\mathbf{J}_p$,

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_f + \mathbf{J}_b + \mathbf{J}_p = \mathbf{J}_f + \nabla \times \mathbf{M} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \quad , \quad (\text{A.6})$$

A.2 As equações de Maxwell

Agora podemos ver como ficam as equações de Maxwell na matéria. Primeiramente usando a equação (A.5), na lei de Gauss fica,

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot \mathbf{E} &= \frac{\rho}{\epsilon_0} = \frac{1}{\epsilon_0}(\rho_f + \rho_b) = \frac{1}{\epsilon_0}\rho_f - \nabla \cdot \mathbf{P} \ , \\
\epsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} &= \rho_f - \nabla \cdot \mathbf{P} \ , \\
\nabla \cdot (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) &= \rho_f \ ,
\end{aligned}$$

definindo,

$$\mathbf{D} \equiv \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \ , \quad (\text{A.7})$$

logo temos,

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f \ , \quad (\text{A.8})$$

onde $\mathbf{D}$ é o vetor campo deslocamento, ou seja, é o campo elétrico dentro da matéria.

Ainda no contexto das equações de Maxwell, vejamos com o auxílio da equação (A.6) como fica a lei de Ampère-Maxwell,

$$\begin{aligned}
\nabla \times \mathbf{B} &= \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \mu_0 (\mathbf{J}_f + \mathbf{J}_b + \mathbf{J}_p) + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \ , \\
\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{B} &= \left(\mathbf{J}_f + \nabla \times \mathbf{M} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \right) + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \ , \\
\nabla \times \left(\frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M} \right) &= \mathbf{J}_f + \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) \ ,
\end{aligned}$$

definindo,

$$\mathbf{H} \equiv \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M} \ , \quad (\text{A.9})$$

com isso teremos,

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_f + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \ . \quad (\text{A.10})$$

Portanto no sistema internacional de unidades o SI , nós temos a leis do eletromagnetismo na matéria resumidas nas quatro equações de Maxwell,

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f \quad , \quad (\text{A.11})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad , \quad (\text{A.12})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad , \quad (\text{A.13})$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{J}_f \quad . \quad (\text{A.14})$$

Agora vamos fazer algumas considerações físicas importantes, quando uma onda de luz se propaga através de um meio óptico, o campo eletromagnético oscilante exerce uma força de polarização em todos os elétrons que integram o meio. Como os elétrons internos dos átomos estão fortemente ligados aos núcleos, o principal efeito polarizador é exercido nos elétrons externos ou de valência. Com fontes de luz comuns, os campos de radiação são muito menores que os que ligam os elétrons aos átomos. Portanto, a radiação atua como uma pequena perturbação. Isso produz uma polarização proporcional ao campo elétrico da onda de luz. No entanto, se o campo de radiação for comparável aos campos atômicos ($\sim 10^8$ V/cm), a relação entre a polarização e o campo de radiação não é mais linear. Os campos de luz necessários para exibir essa não linearidade são obtidos com fontes de laser por exemplo. Em um meio isotrópico, a relação geral entre a polarização $\mathbf{P}$ e o campo elétrico $\mathbf{E}$ é expressável como uma simples expansão em série envolvendo apenas as magnitudes, uma vez que a direção da polarização coincide com a do campo. Nossa proposta estuda apenas a parte linear da interação de luz com a matéria,

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E} + \dots O(\mathbf{E}) \quad , \quad (\text{A.15})$$

onde χ_e é susceptibilidade elétrica do meio. Usando apenas a parte linear da expansão (A.15) na definição de $\mathbf{D}$ que aparece em (A.7) encontraremos,

$$\begin{aligned}\mathbf{D} &= \epsilon \mathbf{E} \ , \\ \epsilon &= \epsilon_0(1 + \chi_e) \ .\end{aligned}\tag{A.16}$$

ϵ é permitividade dielétrica e depende do meio material, também é habitual definir permitividade elétrica relativa⁴ $\epsilon_r \equiv (1 + \chi_e)$, e por exemplo no vácuo $\chi_e = 0$, que leva a $\epsilon = \epsilon_0$, em meios materiais dielétricos ou ferroelétrico que apresenta momento de dipolo permanente, certamente deve ter $\chi_e \neq 0$. Objetivamente um tratamento mais detalhado para classificação de materiais dielétricos e ferroelétricos deve levar em consideração a relação de ϵ com a temperatura, bem como a temperatura crítica⁵ T_c e transição de fase [72].

Apesar de ocorrer em menor intensidade quando comparado com o campo elétrico, contudo a mesma análise vale para o campo magnético, ou seja também podemos expressar a magnetização $\mathbf{M}$ e o campo Magnético $\mathbf{H}$ por uma simples expansão em série,

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} + ...O(\mathbf{H}) \ ,\tag{A.17}$$

assim como existe uma susceptibilidade elétrica, a constante χ_m é a susceptibilidade magnética, ou seja é a resposta do material quando aplicado o campo magnético. Usando a relação (A.17) na definição de $\mathbf{H}$ que aparecem nas equações (A.9), encontraremos o seguinte,

$$\begin{aligned}\mathbf{H} &= \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \chi_m \mathbf{H} \ , \\ \mathbf{H}(1 + \chi_m) &= \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} \ ,\end{aligned}$$

⁴Numero puro, sem dimensões.

⁵Também é denominada como Temperatura de Curie.

definindo,

$$\mu \equiv \mu_0(1 + \chi_m) \quad ,$$

que resulta em,

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu} \quad , \quad (\text{A.18})$$

por tanto μ é definida como a permeabilidade magnética do meio, também é definido a permeabilidade magnética relativa⁶ $\mu_r \equiv (1 + \chi_m)$, e em particular, $\mu = \mu_0$, no vácuo. Os materiais magnéticos podem ser classificados ainda em paramagnetos quando $\chi_m > 0$ ou diamagnetos quando $\chi_m < 0$, além disso também existem materiais que apresentam a ordem ferromagnética ou antiferromagnética, que tem momento magnético espontâneo permanente mesmo na ausência de campo magnético externo. Uma explicação mais aprofundada para entender esses fenômenos deve ser levado em consideração conceitos de spins e momento angular orbital na estrutura atômica com auxílio da mecânica quântica [72].

A.3 Equação da onda

As equações de Maxwell podem assumir diferentes formas, a depender do sistema de unidades adotado. Os dois sistemas de unidades eletromagnéticas em uso mais comum hoje em dia são os sistemas SI e Gaussiano. O sistema SI tem a virtude da conveniência geral em fenômenos práticos e em larga escala, especialmente em aplicações de engenharia. O sistema Gaussiano é mais adequado para problemas microscópicos que envolvem a eletrodinâmica de partículas carregadas. Portanto para o nosso propósito de estudo, adotaremos o sistema Gaussiano que também é chamando de CGS, usando uma tabela de conversão do SI para o sistema de unidades CGS [73], as equações (A.11)-(A.14), podem ser reescritas da seguinte forma,

⁶Numero adimensional.

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho \quad , \quad (\text{A.19})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad , \quad (\text{A.20})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad , \quad (\text{A.21})$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} \quad , \quad (\text{A.22})$$

daqui em diante abandonaremos o índice f nas densidades ρ e $\mathbf{J}$, porém só trabalharemos com lei de Gauss (A.19) na ausência de cargas líquidas total. Vamos considerar também que a dispersão de energia obedeça a lei de Ohm, $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$, onde σ é condutividade elétrica.

Vamos agora obter a equação da onda, e naturalmente relacionar com grandezas físicas de propriedades óptica estudadas aqui. Então se aplicarmos o operador rotacional na equação (A.21) e usando a identidades $\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\nabla^2 \mathbf{E}$, teremos,

$$-\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{B}) = 0 \quad , \quad (\text{A.23})$$

além disso a equação (A.22) pode também ser escrita na forma,

$$\frac{1}{\mu} \nabla \times \mathbf{B} - \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \sigma \mathbf{E} \quad , \quad (\text{A.24})$$

derivando a equação (A.24) em relação ao tempo e dividindo pela velocidade da luz⁷ no vácuo c , ficara,

$$\frac{1}{\mu c} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{B}) - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi \sigma}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad , \quad (\text{A.25})$$

usando a equação (A.23) em (A.25), resultara na seguinte equação da onda,

⁷ c é definida por $\frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$.

$$\frac{1}{\mu} \nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} , \quad (\text{A.26})$$

ou,

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma\mu}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} . \quad (\text{A.27})$$

A equação da onda homogênea (A.27), pode apresentar uma solução do tipo,

$$\mathbf{E} = E_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} , \quad (\text{A.28})$$

$$(\text{A.29})$$

desde que,

$$\mathbf{k} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon\mu + \frac{i4\pi\sigma\mu}{\omega}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\left(\epsilon + \frac{i4\pi\sigma}{\omega}\right)\mu} , \quad (\text{A.30})$$

a constante E_0 é amplitude do campo elétrico, $\mathbf{K}$ é o vetor de onda. Ainda sobre sistema CGS, ϵ_0 e μ_0 assumem valores unitários com isso temos $\epsilon = \epsilon_r$ e $\mu = \mu_r$, além disso na ausência de cargas líquidas e para frequências ópticas teremos $\epsilon_r = 1$ e $\mu_r = 1$, com isso o vetor de onda $\mathbf{K}$ fica,

$$\mathbf{K} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_{\text{complexa}}} , \quad (\text{A.31})$$

o que resulta na definição da função dielétrica complexa em função da frequência ω ,

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{i4\pi\sigma}{\omega} , \quad \text{ou} \quad \epsilon_{\text{complexa}} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 , \quad (\text{A.32})$$

onde ϵ_1 e ϵ_2 denotam a parte real e parte imaginária da função dielétrica complexa. Consequentemente agora também temos a definição de condutividade complexa $\sigma_{\text{complexa}} = \sigma_1 + i\sigma_2$, que também depende da frequência ω ,

$$\sigma(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi}(\epsilon(\omega) - 1) \quad . \quad (\text{A.33})$$

Das equações (A.32) e (A.33) surgem importantes relações,

$$\sigma_1 = \frac{\omega}{4\pi}\epsilon_2 \quad , \quad (\text{A.34})$$

$$\sigma_2 = (1 - \epsilon_1)\frac{\omega}{4\pi} \quad . \quad (\text{A.35})$$

A.4 Absorção em meio material

A velocidade da onda eletromagnética se propagando em um meio material é obtida a partir da equação da onda. Olhando para o primeiro termo do lado direito da equação da onda (A.27), temos a definição da velocidade da onda,

$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r\mu_r}} \quad . \quad (\text{A.36})$$

O índice de refração n do meio é definido como,

$$n = \frac{c}{v} \quad , \quad (\text{A.37})$$

imaginando por exemplo em meios não magnéticos onde $\mu_r = 1$ teremos,

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \quad . \quad (\text{A.38})$$

Podemos generalizar esse resultado para um meio material absorvente. Para uma solução de onda plana tipo (A.28), ocorre que,

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{v} = \frac{\omega}{c}n \quad . \quad (\text{A.39})$$

Tendo em vista que o vetor de onda $\mathbf{K}$ deve ser um numero complexo, em meios que apresentam absorção como também já foi mostrado na equação (A.31). Então por analogia a relação (A.39), podemos propor um índice de refração complexo,

$$\mathbf{K} = \frac{\omega}{c}N = \frac{\omega}{c}(n + ik) \quad , \quad N \equiv n + ik \quad , \quad (\text{A.40})$$

onde a parte real dada por n é o mesmo definido em (A.37), a parte imaginaria k é o coeficiente de extinção e esta relacionado diretamente com a absorção. Comparando a equação (A.40) com a mesma expressão (A.31) para $\mathbf{K}$, resultara em uma relação análoga a (A.38), ou seja,

$$N^2 = \epsilon_{complexo} \quad , \quad (\text{A.41})$$

a partir da qual nós podemos tirar as seguintes relações,

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad , \quad (\text{A.42})$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad , \quad (\text{A.43})$$

e em seguida,

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} \right)^{1/2} \quad , \quad (\text{A.44})$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} \right)^{1/2} \quad . \quad (\text{A.45})$$

A intensidade de uma onda de luz é proporcional ao quadrado do campo elétrico, fazendo isso, e usando o vetor de onda complexo (A.40) na solução de onda plana (A.28) encontraremos o coeficiente de absorção,

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad . \quad (\text{A.46})$$

Apêndice B

Teoria quântica das transições radiativas em sólidos

Como será visto ao longo desta tese a interação da radiação com a matéria pode ser tratada como uma pequena perturbação dependente do tempo no hamiltoniano inicial. A seguir daremos um breve tratamento formal para obtenção do termo perturbativo de primeira ordem que resultara na famosa *regra de ouro de Fermi*.

B.1 Teoria de perturbação dependente do tempo

Considerando um sistema descrito por um Hamiltoniano estático H_0 , sujeito a uma perturbação que depende do tempo e representada pelo operador $\Theta(t)$. A “*segunda lei de Newton*” da mecânica quântica é a equação de Schrödinger, ou seja, a evolução temporal dos estados do sistema, neste caso será,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = (H_0 + \Theta(t))\Psi(t) \quad . \quad (\text{B.1})$$

Para obter a amplitude transição, induzida pela perturbação, entre os autoestados do Hamiltoniano sem perturbação H_0 , faremos uma transformação unitária para a *picture*¹ de interação. Com isso teremos a função de onda de interação $\Psi^{(I)}(t)$ e também o operador $\Theta^{(I)}(t)$ na *picture* de interação,

¹Análogo a transformação da *picture* de Schrödinger para a de Heisenberg [74]

$$\Psi^{(I)}(t) = e^{(i/\hbar)H_0 t} \Psi(t) \quad , \quad (\text{B.2})$$

e

$$\Theta^{(I)}(t) = e^{(i/\hbar)H_0 t} \Theta(t) e^{-(i/\hbar)H_0 t} \quad . \quad (\text{B.3})$$

A equação da dinâmica na picture de interação será,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^{(I)}(t)}{\partial t} = \Theta^{(I)}(t) \Psi^{(I)}(t) \quad . \quad (\text{B.4})$$

A validade da equação (B.4) e das transformações unitárias (B.2) e (B.3), pode ser verificada quando substituirmos (B.2) e (B.3) na equação de movimento (B.4), o que resulta de volta na equação de Schrödinger (B.1).

Pela forma da equação de movimento (B.4), é razoável propormos agora um operador evolução temporal $U(t, t_0)$ definido da seguinte forma,

$$\Psi^{(I)}(t) = U(t, t_0) \Psi^{(I)}(t_0) \quad , \quad (\text{B.5})$$

ou seja, o operador $U(t, t_0)$ leva a autofunção de onda $\Psi^{(I)}(t_0)$ no tempo inicial arbitrário t_0 para uma função de onda $\Psi^{(I)}(t)$ em um instante de tempo posterior t . Substituindo (B.5) em (B.4) podemos determinar a forma do operador evolução temporal por,

$$i\hbar \frac{\partial U(t, t_0)}{\partial t} = \Theta^{(I)}(t) U(t, t_0) \quad , \quad (\text{B.6})$$

que é uma equação diferencial de primeira ordem na variável temporal, obviamente o operador evolução temporal tem a condição de contorno inicial $U(t_0, t_0) = 1$. Integrando ambos os lados de (B.6) de t_0 até t e usando a condição de contorno, obtemos,

$$U(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \Theta^{(I)}(t_1) U(t_1, t_0) dt_1 \quad . \quad (\text{B.7})$$

A integral (B.7) pode ser solucionada por iteração. Se nós substituimos o termo de ordem zero $U = 1$ do lado direito da equação (B.7), obteremos do lado esquerdo o termo de primeira. Repetindo o procedimento, substituindo o termo de primeira ordem do lado direito de (B.7) teremos o termo de segunda ordem do lado esquerdo. Desta forma nós obtemos as sucessivas ordens da aproximação,

$$U(t, t_0) = U^{(0)}(t, t_0) + U^{(1)}(t, t_0) + U^{(2)}(t, t_0) + \cdots \quad , \quad (\text{B.8})$$

onde,

$$\begin{aligned} U^{(0)}(t, t_0) &= 1 \\ U^{(1)}(t, t_0) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \Theta^{(I)}(t_1) \\ U^{(2)}(t, t_0) &= \frac{(-i)^2}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \Theta^{(I)}(t_1) \Theta^{(I)}(t_2) \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

B.2 Regra de transição

Vamos agora calcular a probabilidade de transição usando apenas o termo de primeira ordem de (B.8), note que para um resultado mais refinado deve ser levado em consideração os termos de ordem superior em (B.8). De forma geral se tivermos uma perturbação do tipo,

$$\Theta(t) = \Theta_0 e^{-i\omega t} e^{(\eta/\hbar)t}, \quad \text{com } \eta \rightarrow 0^+ \quad . \quad (\text{B.10})$$

Aplicando uma transformação unitária para a picutre de interação semelhante a (B.3) na perturbação (B.10),

$$\Theta^{(I)}(t) = e^{(i/\hbar)H_0 t} \Theta_0 e^{-i\omega t + (\eta/\hbar)t} e^{-(i/\hbar)H_0 t} . \quad (\text{B.11})$$

Transições quânticas em sólidos ocorrem em intervalos de tempo relativamente grandes, portanto podemos tomar arbitrariamente $t_0 = -\infty$. Com isso o elemento de matriz, ou seja, o valor esperado do operador evolução temporal entre dois autoestados quaisquer de H_0 será,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f | U^{(1)}(t, -\infty) | \Psi_i \rangle &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t e^{(i/\hbar)(E_f - E_i - \hbar\omega - i\eta)t_1} dt_1 \langle \Psi_f | \Theta_0 | \Psi_i \rangle \\ &= -\frac{e^{(i/\hbar)(E_f - E_i - \hbar\omega - i\eta)t}}{E_f - E_i - \hbar\omega - i\eta} \langle \Psi_f | \Theta_0 | \Psi_i \rangle . \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

O resultado (B.12) pode ser interpretado de uma forma mais eficiente, quando definirmos a probabilidade de transição de primeira ordem por unidade de tempo de um estado inicial Ψ_i para o estado final Ψ_f como,

$$P_{i \rightarrow f}^{(1)} = \frac{d}{dt} | \langle \Psi_f | U^{(1)}(t, -\infty) | \Psi_i \rangle |^2 . \quad (\text{B.13})$$

Usando a relação (B.12), a probabilidade de transição por unidade de tempo torna-se,

$$P_{i \rightarrow f}^{(1)} = \frac{2}{\hbar} | \langle \Psi_f | \Theta_0 | \Psi_i \rangle |^2 \frac{\eta e^{(2\eta/\hbar)t}}{(E_f - E_i - \hbar\omega)^2 + \eta^2} . \quad (\text{B.14})$$

Usando a representação da função- δ na forma,

$$\delta(E - E_0) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{\eta}{(E - E_0)^2 + \eta^2} , \quad (\text{B.15})$$

fazendo o limite $\eta \rightarrow 0^+$ na expressão (B.14) chegaremos em,

$$P_{i \rightarrow f}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle \Psi_f | \Theta_0 | \Psi_i \rangle |^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad . \quad (\text{B.16})$$

Este resultado é amplamente conhecido como a regra de ouro de Fermi de primeira ordem para a probabilidade de transição.

B.3 Acoplamento mínimo

Considere agora um sistema eletrônico geral que pode ser periódico ou aperiódico, descrito pelo Hamiltoniano eletrônico,

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad , \quad (\text{B.17})$$

onde $V(\mathbf{r})$ é a energia potencial sentida pelo elétron. Se tivermos $\Psi_n(\mathbf{r})$ e E_n como as auto funções e as auto energias de H_0 , a degenerescência de spin é levada em conta multiplicado pelo fator 2 quando necessário. A interação da radiação com o sistema eletrônico, denominada de acoplamento mínimo, pode ser compreendida usando o potencial vetor $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ escolhendo o gauge de Coulomb, com isso o momento $\mathbf{p}$ da equação (B.17) pode ser redefinido como $\mathbf{P}$ e expresso agora como a soma de dois termos, uma parte cinética e outra devido ao campo,

$$\mathbf{P} = \mathbf{p} + \mathbf{p}_{campo} \quad , \quad (\text{B.18})$$

o momento cinético é o habitual $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, já o momento do campo é dado pela integral no volume do vetor de Poynting no sistema CGS,

$$\mathbf{p}_{campo} = \frac{1}{4\pi c} \int dV \quad \mathbf{E} \times \mathbf{B} \quad . \quad (\text{B.19})$$

Trabalhando com aproximação não relativística com $v \ll c$ onde v é a velocidade do elétron, para o valor pequeno v/c nós consideramos que $\mathbf{B}$ surge de uma fonte externa, mas $\mathbf{E}$ surge da partícula carregada, portanto teremos,

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi \ ; \ \nabla^2\varphi = -4\pi e\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \ ; \ \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \ , \quad (\text{B.20})$$

onde φ é potencial gerado pela carga elétrica ‘ e ’, logo a (B.19) fica,

$$\mathbf{p}_{campo} = -\frac{1}{4\pi c} \int dV \ \nabla\varphi \times (\nabla \times \mathbf{A}) \ , \quad (\text{B.21})$$

usando a seguinte relação vetorial,

$$\int dV \ \nabla\varphi \times (\nabla \times \mathbf{A}) = - \int dV [\mathbf{A} \times \nabla \times (\nabla\varphi) - \mathbf{A}\nabla \cdot \nabla\varphi - (\nabla\varphi)\nabla \cdot \mathbf{A}] \ , \quad (\text{B.22})$$

mas $\nabla \times (\nabla\varphi) = 0$ e escolhendo o gauge de Coulomb $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, a equação (B.21) resulta em,

$$\mathbf{p}_{campo} = -\frac{1}{4\pi c} \int dV \ \mathbf{A}\nabla^2\varphi = \frac{1}{c} \int dV \ \mathbf{A}e\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e}{c} \mathbf{A} \ . \quad (\text{B.23})$$

Por tanto o novo Hamiltoniano que leve em consideração a interação do sistema eletrônico com campo eletromagnético, pode ser escrito como,

$$H = \frac{1}{2m} \left[\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right]^2 + V(\mathbf{r}) = H_0 + \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 \ , \quad (\text{B.24})$$

o termo proporcional ao acoplamento $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ representa a interação quântica entre a radiação e a carga do elétron. Por simplicidade do modelo aqui tratado, o termo de auto interação do campo proporcional a $\mathbf{A}^2$ e que dá origem aos processos de espalhamento

será negligenciado, pois estamos mais interessados no processo de absorção. Além disso qualquer outro tipo de interação como a que pode ocorrer entre o campo eletromagnético e o spin do elétron tem sido ignorado, com isso o Hamiltoniano (B.24) ficará,

$$H = H_0 + \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} . \quad (\text{B.25})$$

Considerando o potencial vetor $\mathbf{A}$ na forma de uma onda eletromagnético plana de frequência ω , com vetor de onda $\mathbf{k}$ e vetor de polarização $\hat{\mathbf{e}}$, então teremos,

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_0 \hat{\mathbf{e}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + c.c., \quad \hat{\mathbf{e}} \perp \mathbf{k} . \quad (\text{B.26})$$

A absorção do fóton pelo sistema eletrônico pode ser explicado quando propormos o vetor de onda $\mathbf{k}$ como um numero complexo. Para uma perturbação que leve conta tanto o processo de absorção quanto o de emissão, deverá ser considerado o termo complexo conjugado *c.c.* na equação (B.26), com isso o Hamiltoniano fica,

$$H = H_0 + \frac{eA_0}{mc} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} + \frac{eA_0^*}{mc} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} . \quad (\text{B.27})$$

Porém como estamos interessados apenas no processos de absorção, usando a regra de ouro de Fermi (B.16), para esse tipo de perturbação encontraremos a seguinte probabilidade de transição,

$$P_{i \rightarrow f}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \left| \langle \Psi_f | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) . \quad (\text{B.28})$$

Por último devemos considerar que no equilíbrio termodinâmico os estados eletrônicos são ocupados de acordo com a distribuição de Fermi-Dirac $f(E)$, e por tanto, fazendo a soma de todos os estados do sistema e também a soma de todos os $\mathbf{k}$ no espaço dos momentos, a probabilidade de transição por unidade tempo envolvendo energia $\hbar\omega$ será,

$$W(\mathbf{k}, \omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 2 \sum_{ij} \sum_{\mathbf{k}} | \langle \Psi_{f\mathbf{k}} | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \Psi_{i\mathbf{k}} \rangle |^2 \times \\ \delta(E_{f\mathbf{k}} - E_{i\mathbf{k}} - \hbar\omega) [f(E_{i\mathbf{k}}) - f(E_{f\mathbf{k}})] . \quad (\text{B.29})$$

O fator 2 que aparece antes do somatório é devido a degenerescência do spin.

B.4 Cálculos das quantidades ópticas

Agora com o auxílio da probabilidade de transição (B.29) podemos calcular algumas constantes ópticas como a condutividade óptica representada pela parte real da condutividade complexa. Para isso vamos considerar a dissipação de energia no meio obedecendo a lei de Ohm $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$. Faremos primeiramente uma discussão qualitativa sobre a dimensionalidade de certas quantidades: se multiplicarmos $\hbar\omega$ que tem dimensão de energia e $W(\mathbf{k}, \omega)$ que tem dimensão de probabilidade por unidade de tempo, então o termo $\hbar\omega W(\mathbf{k}, \omega)$ terá dimensão de energia por unidade de tempo, ou seja é a potência. Analisando também a seguinte integral no volume,

$$\int_v \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} d\mathbf{r} = \int_v \sigma \mathbf{E}^2 d\mathbf{r} , \quad (\text{B.30})$$

onde facilmente se pode checar que também tem a dimensão de energia por unidade de tempo, portanto a quantização da dissipação da energia no meio material pode ser feita da seguinte forma,

$$\int_v \sigma \mathbf{E}^2 d\mathbf{r} = \hbar\omega W(\mathbf{k}, \omega) , \quad (\text{B.31})$$

usando a mesma solução de ondas planas² (A.28) para o campo elétrico, obteremos o seguinte resultado,

²onde $\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ e portanto $E_0 = i\frac{\omega}{c} A_0$.

$$\sigma_1 = \frac{c^2}{2\omega^2} \frac{1}{V} \frac{\hbar\omega W(\mathbf{k}, \omega)}{A_0^2} . \quad (\text{B.32})$$

Por tanto a relação quântica para a condutividade óptica que é dada pela parte real da condutividade complexa, pode ser obtida substituindo a relação (B.29) na equação (B.32),

$$\sigma_1 = \frac{2\pi e^2}{\omega m^2} \frac{1}{V} \sum_{ij} \sum_{\mathbf{k}} | \langle \Psi_{f\mathbf{k}} | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \Psi_{i\mathbf{k}} \rangle |^2 \times \\ \delta(E_{f\mathbf{k}} - E_{i\mathbf{k}} - \hbar\omega) [f(E_{i\mathbf{k}}) - f(E_{f\mathbf{k}})] . \quad (\text{B.33})$$

Podemos também obter a propriedade quântica da parte imaginária da função dielétrica complexa usando as importantes relações do apêndice A, ou seja, com o auxílio da equação (A.34) e também da equação (B.32) nós obtemos,

$$\epsilon_2(\mathbf{k}, \omega) = \frac{2\pi\hbar c^2}{\omega^2} \frac{1}{V} \frac{W(\mathbf{k}, \omega)}{A_0^2} \\ \epsilon_2(\mathbf{k}, \omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \frac{1}{V} \sum_{ij} \sum_{\mathbf{k}} | \langle \Psi_{f\mathbf{k}} | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \Psi_{i\mathbf{k}} \rangle |^2 \times \\ \delta(E_{f\mathbf{k}} - E_{i\mathbf{k}} - \hbar\omega) [f(E_{i\mathbf{k}}) - f(E_{f\mathbf{k}})] . \quad (\text{B.34})$$

A parte real da função dielétrica é obtida inserindo (B.34) na relação de Kramers-Kronig [73],

$$\epsilon_1(\mathbf{k}, \omega) = 1 + \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon_2(\mathbf{k}, \omega')}{\omega' - \omega} d\omega' . \quad (\text{B.35})$$

Referências Bibliográficas

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306** , 666 (2004).
- [2] A.K. Geim, K.S. Novoselov. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
- [3] J. Wang, S. Deng, Zhongfan Liu, Zhirong Liu. The rare two-dimensional materials with Dirac cones. *National Science Review* **2**, 1, 22 (2015).
- [4] N. Yang, J. Zhai, D. Wang, Y. Chen, and L. Jiang. Two-Dimensional Graphene Bridges Enhanced Photoinduced Charge Transport in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* **4**, 887 (2010).
- [5] A. B. M. Zakaria, E. S. Vasquez, K. B. Walters, and D. Leszczynska. Functional holey graphene oxide: a new electrochemically transformed substrate material for dopamine sensing. *RSC Adv.* **5**, 107123 (2015).
- [6] J. Mahmood, E. K. Lee, M. Jung, D. Shin, I. Y. Jeon, S. M. Jung, H. J. Choi, J.M. Seo , S. Y. Bae, S. D. Sohn, N. Park, J. H. Oh, H. J. Shin, and J. B. Baek. Nitrogenated holey two-dimensional structures. *Nat. Communicat.* **6**, 6486 (2015).
- [7] X. Wang, L. Zhi, K. Mullen. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Lett.* **8**, 323 (2008).

- [8] S. Das, P. Sudhagar, Y. S. Kang, W. Choi. Graphene synthesis and application for solar cells. *J. Mater. Res.* **29**, 299 (2014).
- [9] X. Miao, S. Tongay, M. K. Petterson, K. Berke, A. G. Rinzler, B. R. Appleton, A. F. Heberd. High Efficiency Graphene Solar Cells by Chemical Doping. *Nano Letters*. **12**, 2745 (2012).
- [10] H. Dong, W. Gao, F. Yan, H. Ji, H. Ju. Fluorescence Resonance Energy Transfer between Quantum Dots and Graphene Oxide for Sensing Biomolecules. *Analytical Chemistry*. **82**, 5511 (2010).
- [11] L. Zhang, J. Xia, Q. Zhao, L. Liu, Z. Zhang. Functional Graphene Oxide as a Nanocarrier for Controlled Loading and Targeted Delivery of Mixed Anticancer Drugs. *Small*. **6**, 537 (2010).
- [12] M. Li, X. Yang, J. Ren, K. Qu, X. Qu. Using Graphene Oxide High Near-Infrared Absorbance for Photothermal Treatment of Alzheimer's Disease. *Advanced Materials*. **24**, 1722 (2012).
- [13] M. Zhang, X. Mao, C. Wang. The effect of graphene oxide on conformation change, aggregation and cytotoxicity of HIV-1 regulatory protein (Vpr). *Biomaterials* **34**, 1383 (2013).
- [14] H. Lei, L. Mi, X. Zhou. Adsorption of double-stranded DNA to graphene oxide preventing enzymatic digestion. *Nanoscale* **3**, 3888 (2011).
- [15] R. Arenal, X. Blase, and A. Loiseau. Boron-nitride and boron-carbonitride nanotubes: synthesis, characterization and theory. *Adv. Phys.* **59**, 101 (2010).
- [16] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 722 (2010).

- [17] K. K. Kim, A. Hsu, X. T. Jia, S. M. Kim, Y. S. Shi, M. Hofmann, D. Nezich, J. F. R. Nieva, M. Dresselhaus, T. Palacios. Synthesis of Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Cu Foil Using Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*. **12**, 161 (2012).
- [18] A. Pakdel, C. Y. Zhi, Y. Bando, and D. Golberg. Production and processing of graphene and 2d crystals. *Mater. Today* **15**, 256 (2012).
- [19] Y. Lin and J. W. Connell. Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene. *Nanoscale* **4**, 6908 (2012).
- [20] J. M. Xue, J. Sanchez-Yamagishi, D. Bulmash, P. Jacquod, A. Deshpande, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero and B. J. Leroy. Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride. *Nat. Mater.* **10**, 282 (2011).
- [21] A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi and A. K. Geim. Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature. *Nano Lett.* **11**, 2396 (2011).
- [22] G. H. Lee, Y. J. Yu, C. Lee, C. Dean, K. L. Shepard, P. Kim and J. Hone. Electron tunneling through atomically flat and ultrathin hexagonal boron nitride. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 243114 (2011).
- [23] L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil, B. D. Belle, F. Schedin, A. Mishchenko, T. Georgiou, M. I. Katsnelson, L. Eaves, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. Leist, A. K. Geim, K. S. Novoselov and L. A. Ponomarenko. Field-Effect Tunneling Transistor Based on Vertical Graphene Heterostructures. *Science* **335**, 947 (2012).
- [24] L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil, B. D. Belle, F. Schedin, M. I. Katsnelson, L. Eaves, S. V. Morozov, A. S. Mayorov, N. M. R. Peres, A. H. C. Neto, J. Leist,

- A. K. Geim, L. A. Ponomarenko and K. S. Novoselov. Electron Tunneling through Ultrathin Boron Nitride Crystalline Barriers. *Nano Lett.* **12**, 1707 (2012).
- [25] R. V. Gorbachev, I. Riaz, R. R. Nair, R. Jalil, L. Britnell, B. D. Belle, E. W. Hill, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. K. Geim and P. Blake. Hunting for monolayer boron nitride: optical and Raman signatures. *Small.* **7**, 465 (2011).
- [26] Y. Lin, T. V. Williams and J. W. Connell. Soluble, Exfoliated Hexagonal Boron Nitride Nanosheets. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 277 (2010).
- [27] L. Song, L. J. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. H. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson and P. M. Ajayan. Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers. *Nano Lett.* **10**, 3209 (2010).
- [28] Y. M. Shi, C. Hamsen, X. T. Jia, K. K. Kim, A. Reina, M. Hofmann, A. L. Hsu, K. Zhang, H. N. Li, Z. Y. Juang, M. S. Dresselhaus, L. J. Li and J. Kong. Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.* **10**, 4134 (2010).
- [29] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H. Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grievson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist and V. Nicolosi. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science.* **331**, 568 (2011).
- [30] K. Watanabe, T. Taniguchi and H. Kanda. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nat. Mater.* **3**, 404 (2004).

- [31] J. Yu, L. Qin, Y. F. Hao, S. Kuang, X. D. Bai, Y. M. Chong, W. J. Zhang and E. Wang. Vertically Aligned Boron Nitride Nanosheets: Chemical Vapor Synthesis, Ultraviolet Light Emission, and Superhydrophobicity. *ACS Nano*. **4**, 414 (2010).
- [32] A. Pakdel, C. Y. Zhi, Y. Bando, T. Nakayama and D. Golberg. Boron Nitride Nanosheet Coatings with Controllable Water Repellency. *ACS Nano*. **5**, 6507 (2011).
- [33] C. P. Gonçalves e J. R. Mohallem. Point group symmetries of the molecular orbitals of HD^+ beyond the Born-Oppenheimer approximation. *Chem. Phys. Lett.* **367**, 533 (2003).
- [34] C. P. Gonçalves e J. R. Mohallem. Ab initio isotope simulated dynamics in the adiabatic approximation. *Chem. Phys. Lett.* **320**, 118 (2000).
- [35] E. Kaxiras, Atomic and Electronic Structure of Solids, (Cambridge University Press, New York, 2003).
- [36] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [37] W. Kohn, L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [38] J. D. M. Vianna; A. Fazzio, S. Canuto, Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos-Simulação Computacional, (Livraria da Física, 2004).
- [39] P. L. Taylor, O. Heinonen, A Quantum Approach to Condensed Matter Physics, (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).
- [40] D. M. Ceperley, B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* **45**(7), 566 (1980).

- [41] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1997).
- [42] J. Kohanoff, Electronic Structure Calculation for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods, (Cambridge University Press, 2006).
- [43] W. E. Pickett. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Comp. Phys. Rep.* **9**, 115 (1989).
- [44] M. Torres, J. P. Adrados, J. L. Aragón, P. Cobo, S. Tehuacanero. Quasiperiodic Bloch-Like States in a Surface-Wave Experiment. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 114501 (2003).
- [45] F. Wooten, Optical Properties of Solids, (Academic Press, New York, 1972).
- [46] H. M. Nussenzveig, Causality and Dispersion Relations, (Academic Press, London, 1972)
- [47] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, Quantum Mechanics, Volume 1 (Wiley Interscience, 1977).
- [48] A. Acun, L. Zhang, P. Bampoulis, M. Farmanbar, A. Van Houselt, A.N. Rudenko, M. Lingenfelder, G. Brocks, B. Poelsema, M.I. Katsnelson, H.J.W. Zandvliet. Germanene: the germanium analogue of graphene. *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 443002 (2015).
- [49] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, B. Aufray. Epitaxial growth of a silicene sheet. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 223109 (2010).
- [50] Z. Guan, W. Wang, J. Huang, X. Wu, Q. Li, J. Yang. Tunable Electronic and Magnetic Properties of Graphene Flake-Doped Boron Nitride Nanotubes. *J. Phys. Chem. C.* **118**, 28616 (2014).

- [51] A.H.C. Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Modern Phys.* **81**, 109 (2009).
- [52] Z. Guan, S. Ni, S. Hu. Band gap opening of graphene by forming a graphene/PtSe₂ van der Waals heterojunction. *RSC Adv* **7**, 45393 (2017).
- [53] T.H. Yuzyriha, D.W. Hess. Structural and optical properties of plasma-deposited boron nitride films. *Thin Solid Films* **140**, 199 (1986).
- [54] Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda, T. Taniguchi. Deep Ultraviolet Light-Emitting Hexagonal Boron Nitride Synthesized at Atmospheric Pressure. *Science* **317**, 932 (2007).
- [55] J.R. Soares, M.S. Dresselhaus. News and Views: Perspectives on Graphene and Other 2D Materials Research and Technology Investments *Braz. J. Phys.* **44**, 278 (2013).
- [56] A. K. Geim, I. V. Grigorieva. Van der Waals heterostructures. *Nature* **499**, 419 (2013).
- [57] K.S. Novoselov, E. McCann, S.V. Morozov, V.I. Fal'ko, M.I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin and A.K. Geim. Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of 2π in bilayer graphene. *Nature Physics* **2**, 177 (2006).
- [58] E. McCann and V.I. Fal'ko. Landau-Level Degeneracy and Quantum Hall Effect in a Graphite Bilayer. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 086805 (2006).
- [59] H. Cun, A. Hemmi, E. Miniussi, C. Bernard, B. Probst, Ke Liu, D. T. L. Alexander, A. Kleibert, G. Mette, M. Weinl, M. Schreck, J. Osterwalder, A. Radenovic, T. Greber. Centimeter-Sized Single-Orientation Monolayer Hexagonal Boron Nitride With or Without Nanovoids. *Nano Lett.* **18**, 1205 (2018).
- [60] E. Aktürk, C. Ataca, S. Ciraci. Effects of silicon and germanium adsorbed on graphene. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 123112 (2010).

- [61] J.G. Ren, Q.H. Wu, H. Tang, G. Hong, W. Zhang, S.T. Lee. Germanium-graphene composite anode for high-energy lithium batteries with long cycle life. *J. Mater. Chem. A* **1**, 1821 (2013).
- [62] M. Tripathi, A. Markevich, R. Böttger, S. Facsko, E. Besley, J. Kotakoski, T. Susi. Implanting Germanium into Graphene. *ACS Nano* **12**, 4641 (2018).
- [63] S. Azevedo, J.R. Kaschny, C.M.C. de Castilho, and F. de B. Mota. Electronic structure of defects in a boron nitride monolayer. *Eur. Phys. J. B* **67**, 507 (2009).
- [64] S. K. Gupta, Haiying He, D. Banyai, Mingsu Si, R. Pandey, and S. P. Karna. Effect of Si doping on the electronic properties of BN monolayer. *Nanoscale* **6**, 5526 (2014).
- [65] Z. Guan, S. Ni and S. Hu. Tuning the Electronic and Magnetic Properties of Graphene Flake Embedded in Boron Nitride Nanoribbons with Transverse Electric Fields: First-Principles Calculations. *ACS Omega* **4**, 10293 (2019).
- [66] Han Liu, A. T. Neal, Zhen Zhu, Zhe Luo, Xianfan Xu, D. Tomanek, Peide D. Ye. Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility. *ACS Nano* **8**, 4033 (2014).
- [67] R.-F. Liu, C. Cheng. Ab initio studies of possible magnetism in a BN sheet by nonmagnetic impurities and vacancies. *Phys. Rev. B* **76**, 014405 (2007).
- [68] M. Sajjad, N. Singh, and U. Schwingenschlögl. Strongly bound excitons in monolayer PtS₂ and PtSe₂. *Appl. Phys. Lett.* **112**, 043101 (2018).
- [69] N. Singh and U. Schwingenschlögl. A Route to Permanent Valley Polarization in Monolayer MoS₂ *Advanced Materials* **29** (1), 1600970 (2017).
- [70] M.H. Mohammed, A.S. Al-Asadi, F.H. Hanoon. Electronic structure and band gap engineering of bilayer graphene nanoflakes in the presence of nitrogen, boron and boron nitride impurities. *Superlattices and Microstructures* **129**, 14 (2019).

- [71] M.H. Mohammed, A.S. Al-Asadi, F.H. Hanoon. Semi-metallic bilayer MS_2 ($\text{M}=\text{W}$, Mo) induced by Boron, Carbon, and Nitrogen impurities *Solid State Communications* **282**, 28 (2018).
- [72] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics, Seventh Edition (John Wiley & Sons, New York, 1996).
- [73] J. D. Jackson. Classical Electrodynamics, Third Edition (John Wiley & Sons, 1999).
- [74] J. J. Sakurai, J. Napolitano. Modern quantum mechanics, Second Edition (Pearson, 2010).
- [75] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, (Harcourt Brace College Publishers, 1976).
- [76] Lawrence H. Van Vlack, *Elements Of Materials Science*, (Addison Wesley Publishing Company, Inc. 1964).
- [77] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [78] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- [79] N. Troullier, J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [80] J. Junquera, O. Paz, D. S. Portal, E. Artacho. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Phys. Rev. B* **64**, 235111 (2001).
- [81] A. Pakdel, Y. Bando, D. Golberg. Nano boron nitride flatland. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 934 (2014).

- [82] Jianbao Wu, W. Zhang. Magnetism in germanium-doped boron-nitride nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **457**, 169 (2008).
- [83] S. Azevedo, M. S. C. Mazzoni, R. W. Nunes, H. Chacham. Stability of antiphase line defects in nanometer-sized boron nitride cones. *Phys. Rev. B.* **70**, 205412 (2004).
- [84] L. C. Gomes, S. S. Alexandre, H. Chacham, R. W. Nunes. Stability of Edges and Extended Defects on Boron Nitride and Graphene Monolayers: The Role of Chemical Environment. *J. Phys. Chem. C* **117**, 22, 11770 (2013).
- [85] J. Lemos de Melo, S. Azevedo, J.R. Kaschny. Effect of an electric field on the properties of BN Möbius stripes. *J. Solid State Chem.* **217**, 120 (2014).
- [86] F. Bassani, G. P. Parravicini. Electronic States and Optical Transitions in Solids (Oxford: Pergamon Press, 1975).
- [87] E.D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, vol. 1 (Academic Press, New York, 1998).
- [88] G. Grosso, G. P. Parravicini. Solid State Physics, Second Edition (Academic Press, 2013).
- [89] T. Guerra, L. Leite, S. Azevedo, B.de Lima Bernardo. Magnetic, electronic and optical properties of different graphene, BN and BC₂N nanoribbons *Superlattices and Microstructures* **104**, 532 (2017).
- [90] S. Azevedo, F. Moraes, B. de L. Bernardo. Optical properties of B_xN_yC_z monolayers *Appl. Phys. A* **117**, 2095 (2014).
- [91] G. L. Zhao, D. Bagayoko, L. Yang. Optical properties of aligned carbon nanotube mats for photonic applications. *Journal of Applied Physics* **99**, 114311 (2006).

- [92] Lijie Ci, Li Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Yongjie Li, A. Srivastava, Z. F. Wang, K. Storr, L. Balicas, F. Liu, P. M. Ajayan. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains. *Nature Materials* **9**, 430 (2010).