

Universidade do Minho

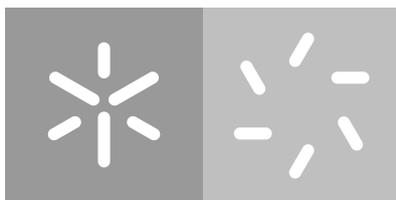
Escola de Ciências

Departamento de Física

João Tiago Costa Silva

**Propriedades electrónicas de monocamadas
de nitreto de boro**

Janeiro 2019



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Departamento de Física

João Tiago Costa Silva

Propriedades electrónicas de monocamadas de nitreto de boro

Dissertação de mestrado

Mestrado em Física

Dissertação supervisionada por

Professor Doutor Ricardo Mendes Ribeiro

Professor Doutor Nuno Miguel Reis Peres

Janeiro 2019

RESUMO

A fronteira que separava o ramo da física de materiais com espessuras atômicas foi quebrada em 2004 quando pela primeira vez se isolou cristais de grafeno, sendo a relevância desta descoberta reconhecida pela comunidade científica através da entrega de um prêmio Nobel aos cientistas envolvidos. A incidência de artigos a estudar as suas propriedades mostrou desde logo a esperança que existe na sua aplicação futura em tecnologias revolucionárias e possibilitou a descoberta de outros materiais bidimensionais que têm vindo a ser estudados nos últimos anos. O desenvolvimento das técnicas experimentais que permitem obter este tipo de materiais tornou imperativo o estudo aprofundado das suas propriedades intrínsecas ou conjugadas com outros materiais do mesmo tipo em estruturas denominadas de Van der Waals.

O nitreto de boro bidimensional, também conhecido como grafeno branco, é um dos materiais que possui propriedades que podem complementar o grafeno em dispositivos electrónicos previstos para as próximas gerações. Muitas das propriedades mais interessantes deste material prendem-se com a existência de defeitos na sua rede cristalina, pelo que se torna lógico o estudo destes defeitos e das propriedades que estes possibilitam.

Através de cálculos de primeiros princípios é possível juntar o conhecimento à experiência e é desta forma que, através de cálculos baseados na teoria do funcional da densidade, se observaram as alterações na estrutura electrónica do nitreto de boro bidimensional originadas por defeitos na sua rede cristalina. Pretende-se posteriormente aliar este estudo teórico a resultados experimentais, nomeadamente utilizando o espectro de perda de energia de electrões junto da borda (ELNES) e dessa forma caracterizar amostras relativamente aos defeitos existentes na sua rede.

Do ponto de vista teórico é, também, importante obter modelos efectivos das bandas interessantes do material para que se possam estudar as suas propriedades electrónicas e ópticas e prever as suas potencialidades. Através da aproximação do electrão fortemente ligado deduziu-se um modelo efectivo das bandas de valência e condução junto do ponto K do nitreto de boro bidimensional, onde a dispersão é parabólica, que concorda com os resultados obtidos através dos cálculos de primeiros princípios feitos.

Para concluir resta salientar que os resultados obtidos pelos cálculos de primeiros princípios revelaram diferenças significativas na estrutura electrónica da rede com e sem defeitos o que, em princípio, deverá permitir diferenciar o tipo de defeito existente na amostra. O modelo efectivo das bandas, devido à sua concordância com os resultados DFT, pode também ser utilizado para estudar interessantes propriedades deste material.

ABSTRACT

The frontier that separated the branch of physics from materials with atomic thickness was broken in 2004 when graphene crystals were isolated for the first time. The relevance of this discovery was recognized by the scientific community through the award of a Nobel Prize to the scientists involved. The incidence of articles studying their properties has already shown the hope that exists in their future application in revolutionary technologies and has enabled the discovery of other two-dimensional materials that have been studied in recent years. The development of the experimental techniques to obtain this type of materials made it imperative to study in depth their intrinsic properties or conjugated with other materials of the same type in structures called Van der Waals.

Two-dimensional boron nitride, also known as white graphene, is one of the materials that has properties that can complement graphene in electronic devices which are predicted to exist in the next generations. Many of the most interesting properties of this material are related to the existence of defects in its crystalline lattice, so it becomes logical to study these defects and the properties they enable.

Through first principles studies it is possible to combine knowledge with experience and, this way, based on the density functional theory (DFT), the changes in the electronic structure of the two-dimensional boron nitride originated by defects in its crystalline network are studied. It is intended to ally this theoretical study to experimental results, namely using the electron energy loss near edge spectrum (ELNES) and thus characterize samples with respect to defects in their network.

From the theoretical point of view, it is also important to obtain effective models of the interesting bands of the material so that their electronic and optical properties can be studied and their potentialities predicted. An effective model of the valence and conduction bands near the K-point of the two-dimensional boron nitride, where the dispersion is parabolic, agrees with the results obtained by the calculations of first principles made.

Finally, it should be pointed out that the results obtained by the first principles calculations showed significant differences in the electronic structure of the network with and without defects which, in principle, should make it possible to differentiate the type of defect in the sample. The effective band model, due to its agreement with DFT results, can also be used to study interesting properties of this material.

CONTEÚDO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Materiais bidimensionais: uma nova era da física	1
1.1.1	Propriedades do Grafeno	3
1.1.2	Materiais bidimensionais com hiato energético: o exemplo do h-BN	4
1.1.3	Estruturas de Van der Waals	5
1.1.4	Processos de síntese de materiais bidimensionais	7
1.2	Nitreto de Boro hexagonal (h-BN)	10
1.2.1	Forma e terminação de cristais em h-BN	14
1.2.2	Estruturas de fronteira entre grãos em h-BN	17
1.2.3	Defeitos dentro da rede do h-BN	19
1.2.4	Transições associadas a pares dador-aceitador em h-BN	21
1.2.5	Emissão de fótons únicos em h-BN	22
1.2.6	Caracterização de defeitos da rede em amostras de h-BN	23
1.3	Teoria do funcional da densidade (DFT)	26
1.3.1	O teorema de <i>Hohenberg-Kohn</i>	27
1.3.2	As equações de <i>Kohn-Sham</i>	27
1.3.3	Aproximação de gradiente generalizado	29
1.3.4	Método da base de ondas planas aumentadas linearizadas com orbitais locais (LAPW+LO)	29
1.3.5	Programa Elk	32
1.4	Espectroscopia de perda de energia de electrões	32
1.4.1	Estrutura de perda de energia perto da borda (ELNES)	33
1.4.2	Cálculo do ELNES no programa ELK	34
1.4.3	Aproximação Z+1	34
2	CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS PARA UMA MONOCAMADA DE H-BN	36
2.1	Célula unitária	37
2.2	Estudos de convergência	39
2.3	Propriedades electrónicas da rede de h-BN	44
2.4	Propriedades electrónicas da rede de h-BN com defeitos	47
3	MODELO EFECTIVO PARA AS BANDAS ELECTRÓNICAS DO H-BN	51
3.1	Aproximação do electrão fortemente ligado	51
3.2	Cálculo do diagrama de bandas de redes atómicas simples	52
3.2.1	Um átomo por célula primitiva com uma orbital s por átomo	53

3.2.2	Um átomo por célula primitiva com uma orbital s e uma orbital p_x por átomo	54
3.2.3	Dois átomos semelhantes por célula primitiva com uma orbital p_z por átomo (Grafeno)	56
3.2.4	Dois átomos diferentes por célula primitiva com uma orbital p_z por átomo (h-BN)	60
4	CONCLUSÕES	62
A	EQUAÇÃO PARA OS VALORES PRÓPRIOS DE ENERGIA	68

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Esquema da rede cristalina do grafeno em cima. A rede consiste num plano de átomos de carbono que se organizam numa rede hexagonal que faz lembrar a estrutura de um favo de mel, daí advém o nome da rede favo de mel. Em baixo um esquema da estrutura da grafite de onde pode ser obtido o grafeno. Adaptado de [1]. 2
- Figura 2 Diferença entre o último e o primeiro níveis de energia da terceira banda electrónica presente na grafite e inexistente no grafeno em função do número de camadas de átomos de carbono. A linha a cheio representa o limite da grafite. Este gráfico foi produzido a partir de um cálculo da estrutura de bandas utilizando a aproximação do electrão fortemente ligado. A partir de 10 camadas a diferença entre o material e a grafite é inferior a 10% [2]. 3
- Figura 3 Diagrama de bandas electrónicas da rede do grafeno com ênfase na dispersão cónica junto do ponto K da rede recíproca do material. A banda de valência está apresentada a azul e a banda de condução está apresentada a vermelho. Este gráfico foi obtido nos cálculos efectuados neste trabalho e está de acordo com a revisão presente na bibliografia [3]. 4
- Figura 4 Biblioteca de materiais bidimensionais existente em 2013 de acordo com [4]. Com fundo azul encontram-se os materiais que se provou serem estáveis às condições ambiente, a verde os materiais provavelmente estáveis no ar, a cor-de-rosa os materiais instáveis no ar mas provavelmente estáveis num ambiente inerte e a cinzento materiais tridimensionais que foram já exfoliados até monocamadas. 5
- Figura 5 Esquema de uma montagem de uma estrutura de Van der Waals comparada com uma montagem de legos [4]. 6
- Figura 6 Esquema de uma estrutura de Van der Waals que consiste num empilhamento de seis bicamadas de grafeno e nitreto de boro intercaladas com uma respectiva imagem de microscopia de transmissão de electrões (TEM) [4]. 7

- Figura 7 Imagens dos filmes de grafeno obtidos pelo processo de [5]. À esquerda uma imagem óptica onde não é possível identificar o grafeno. À direita uma imagem SEM onde se pode visualizar bem no centro da imagem uma monocamada de grafeno. 8
- Figura 8 À esquerda fotografias de folhas de cobre com (baixo) e sem (cima) grafeno depositado. À direita uma imagem de filmes de grafeno após serem transferidos para um substrato de silício [6]. 9
- Figura 9 Esquema das diferentes redes segundo as quais o nitreto de boro cristaliza, sendo que a rede hexagonal é a única estável a temperatura e pressão ambiente. 10
- Figura 10 Três possíveis formas de empilhamento das camadas do nitreto de boro hexagonal reportadas, sendo a forma preferencial o empilhamento AA' [7]. 11
- Figura 11 Estrutura de bandas de multicamadas de nitreto de boro hexagonal empilhadas de três formas diferentes representadas na figura 10 [7]. 12
- Figura 12 Comparação entre a estrutura de bandas de uma monocamada de nitreto de boro hexagonal e de uma monocamada de grafeno [8]. 13
- Figura 13 Principais propriedades do nitreto de boro hexagonal. 13
- Figura 14 Esquema de uma bicamada de nitreto de boro com as duas possíveis terminações representadas. A terminação lateral é denominada *zig-zag* e a terminação em cima e baixo é denominada por *armchair* [9]. 15
- Figura 15 Comparação entre os modelos Monte-Carlo associados a cálculos DFT de dinâmica molecular com imagens obtidas por microscopia de transmissão electrónica de alta resolução em amostras de nitreto de boro sujeitas a irradiação de feixes de electrões com diferentes tensões de aceleração, 80, 120 e 200 kV, da esquerda para a direita [10]. 16
- Figura 16 Imagens obtidas através de microscopia de transmissão electrónica de alta resolução de duas amostras de nitreto de boro obtidas por esfoliação química e sujeitas a irradiação por feixe de electrões [9]. 17
- Figura 17 Imagens obtidas por microscopia de transmissão electrónica de alta resolução em amostras de nitreto de boro sujeitas a irradiação de feixes de electrões com tensões de aceleração de 120 kV [11]. 17
- Figura 18 Esquema das estruturas de defeitos de fronteira de grão encontradas e estudadas por [12]. 18

Figura 19	(a) Espectro obtido através de STS de amostras com defeitos de fronteira de grão e (b) LDOS obtidos por cálculos DFT por [12].	18
Figura 20	Esquema da rede de nitreto de boro hexagonal com os seis defeitos da rede mais comuns apresentados. Os círculos a laranja representam os átomos de boro, a azul os átomos de azoto e a verde os átomos de carbono.	19
Figura 21	Força de oscilador dos estados excitónicos dentro do hiato e comparação do espectro de absorção em função da energia do fóton obtido pelos cálculos do artigo [13] e obtidos experimentalmente por [14].	21
Figura 22	Espectro de fotoluminescência de amostras obtidas por [15] sob diferentes fluxos de amónia.	22
Figura 23	Função de autocorrelação para uma amostra de h-BN em mono e multi camadas obtida por [16].	23
Figura 24	Comparação dos espectros obtidos experimentalmente com o cálculo do tipo de defeitos que os autores sugerem existirem nas amostras estudadas. À esquerda os picos referentes aos átomos de boro e à direita os picos referentes ao átomo de azoto [17].	24
Figura 25	a) e b) são imagens de campo escuro anular de uma região da amostra onde é possível identificar um defeito V_B representado esquematicamente em c). Em d) encontram-se apresentados os espectros de perda de energia de electrões junto da borda para três posições definidas em c) [18].	25
Figura 26	Esquema onde são representadas as duas áreas distintas na aproximação da base de ondas planas aumentadas. A zona centrada nos átomos é denominada como zona dos átomos (MT) e a zona entre átomos é denominada intersticial.	30
Figura 27	Gráfico da estrutura de perda de energia perto do extremo (ELNES) publicado no artigo (à direita) e presente nos exemplos do programa ELK (à esquerda) [19].	35
Figura 28	Esquema da rede real de h-BN onde são apresentados os vectores da rede real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e os vectores que definem a posição dos primeiros vizinhos $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$.	37
Figura 29	Esquema da rede recíproca de h-BN onde são apresentados os vectores da rede recíproca \vec{G}_1 e \vec{G}_2 e os pontos de alta simetria da rede Γ , K e M.	38
Figura 30	Esquema da rede de h-BN utilizada nos cálculos DFT onde se encontra a célula de <i>Wigner-Seitz</i> representada.	38

Figura 31	Esquema da rede de h-BN utilizada nos cálculos DFT onde é demonstrada a natureza tridimensional do material utilizado.	39
Figura 32	Esquema da rede de h-BN construída para estudar a convergência da coordenada z .	40
Figura 33	Gráfico da convergência da energia total do sistema em função da distância à monocamada seguinte.	40
Figura 34	Gráfico da convergência das bandas de condução do sistema em função da distância à monocamada seguinte.	41
Figura 35	Esquema da rede cristalina do nitreto de boro na estrutura do diamante.	42
Figura 36	Gráfico da convergência em diferença de energias totais das redes hexagonais e de diamante do nitreto de boro no tamanho da base de ondas planas.	42
Figura 37	Gráfico da convergência da energia total do sistema em função do número de pontos k .	43
Figura 38	Gráfico da densidade de estados de uma monocamada de nitreto de boro hexagonal ilustrando as energias dos estados referentes aos electrões mais interiores dos átomos.	44
Figura 39	Gráfico da densidade de estados de uma monocamada de nitreto de boro hexagonal comparando o cálculo considerando os electrões das orbitais mais interiores dos átomos como estados de valência ou estados incluídos no cerne do átomo.	45
Figura 40	Gráfico do diagrama de bandas de uma monocamada de nitreto de boro hexagonal entre os pontos Γ e K da rede recíproca, comparando a utilização ou não de orbitais locais para descrever os electrões mais interiores e utilizando a aproximação do efeito <i>core-hole</i> .	45
Figura 41	Gráfico do diagrama de bandas de uma monocamada de nitreto de boro hexagonal. O hiato energético está localizado junto do ponto K , onde a dispersão é parabólica e o seu valor é de 4.6 eV.	46
Figura 42	Gráfico da estrutura de perda de energia perto do extremo (ELNES) para uma monocamada de nitreto de Boro comparando o espectro normal com o espectro utilizando a aproximação $Z+1$.	47
Figura 43	Esquema da supercélula 3×3 da rede de nitreto de boro construída.	48
Figura 44	Esquema da supercélula 3×3 da rede de nitreto de boro com defeito v_B à esquerda e v_N à direita.	48

- Figura 45 Diagrama de bandas de uma monocamada de h-BN com e sem defeitos. Da esquerda para a direita está apresentado o diagrama de uma célula unitária, uma supercélula 3×3 sem defeitos, uma célula 3×3 com defeito v_B e uma célula 3×3 com defeito v_N . O ponto Γ e ponto K da rede recíproca encontram-se sobrepostos. 49
- Figura 46 Gráfico do ELNES para uma supercélula 3×3 de nitreto de boro hexagonal com e sem defeitos onde se encontra apresentado o pico referente ao átomo de boro. 50
- Figura 47 Gráfico do ELNES para uma supercélula 3×3 de nitreto de boro hexagonal com e sem defeitos onde se encontra apresentado o pico referente ao átomo de azoto. 50
- Figura 48 Cadeia linear de átomos com constante de rede a . 53
- Figura 49 Cadeia linear de átomos com o esquema das orbitais s envolvidas nos integrais de salto t . As circunferências maiores representam as orbitais s e as circunferências menores representam os electrões. 53
- Figura 50 Cadeia linear de átomos com o esquema das orbitais s e p_x envolvidas nos integrais de salto. As circunferências a vermelho representam as orbitais s e as circunferências menores representam os electrões. As orbitais p_x estão representadas a azul. Igualmente está indicada a polarização, positiva ou negativa, dos lóbulos das orbitais. 54
- Figura 51 Gráfico das bandas de energia de uma cadeia linear de átomos com duas orbitais por célula unitária na direcção k_x , tomando as seguintes condições: $\epsilon_s = \epsilon_p = 0$ eV e $V_{ss} = V_{pp} = V_{sp} = 1$ eV. 55
- Figura 52 Esquema da rede cristalina do grafeno. O vector $\vec{r}_2 = a\vec{u}_x$ representa a posição 2 da célula unitária, considerando o centro da célula unitária o primeiro átomo. Temos ainda $\vec{a}_1 = \frac{3a}{2}\vec{u}_x + \frac{\sqrt{3}a}{2}\vec{u}_y$ e $\vec{a}_2 = \frac{3a}{2}\vec{u}_x - \frac{\sqrt{3}a}{2}\vec{u}_y$, os quais representam os vectores da rede, e $\vec{a}_3 = \sqrt{3}a\vec{u}_y$ representa o vector para os segundos vizinhos. Também estão indicados os vectores $\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}\vec{u}_x + \frac{\sqrt{3}a}{2}\vec{u}_y$ e $\vec{\delta}_3 = \frac{a}{2}\vec{u}_x - \frac{\sqrt{3}a}{2}\vec{u}_y$ usados para escrever a relação de dispersão dos electrões no grafeno. 56
- Figura 53 Esquema da rede recíproca da rede do grafeno. A sombreado encontra-se representada a primeira zona de Brillouin. Os vectores $\vec{G}_1 = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\vec{u}_x + \frac{3}{2}\vec{u}_y \right)$ e $\vec{G}_2 = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\vec{u}_x - \frac{3}{2}\vec{u}_y \right)$ são rodados 30° dos vectores da rede real e representam os vectores da rede recíproca do grafeno. Encontram-se, também apresentados alguns pontos de alta simetria segundo os quais iremos representar as bandas de energia dentro da primeira zona de Brillouin. 58

- Figura 54 Diagrama de bandas de energia da rede do grafeno segundo o percurso $\Gamma\text{K}\text{M}\Gamma$ utilizando como parâmetros $t = -2.7$ eV, $t' = -27$ meV e $t_0 = 0$ eV. A curva a vermelho representa a banda de valência e a curva a azul a banda de condução. 59
- Figura 55 Gráfico do diagrama de bandas de uma monocamada de nitreto de boro hexagonal obtido nos cálculos de primeiros princípios e a vermelho as bandas de valência e condução obtidas a partir do modelo de aproximação do electrão fortemente ligado utilizando como parâmetros $t = 2.33$ eV e $E_g = 3.92$ eV. 60
- Figura 56 Gráfico a três dimensões das bandas de energia da rede do grafeno na vizinhança do ponto K (à direita) e ao longo de toda a primeira zona de Brillouin (à esquerda) utilizando como parâmetros $t = 2.33$ eV, $E_g = 3.92$ eV e $E_0 = 0$ eV. A banda de valência está apresentada a azul e a banda de condução está apresentada a vermelho. 61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Energias de formação em eV por átomo de monocamadas de nitreto de boro com defeitos para ambientes ricos em Azoto (N) ou ricos em Boro (B). Adaptado de [20]	20
Tabela 2	Tabela com o resumo dos ficheiros necessários para descrever um material e principais parâmetros descritos.	32
Tabela 3	Tabela com as definições dos valores para os integrais de salto entre os primeiros vizinhos.	54

INTRODUÇÃO

1.1 MATERIAIS BIDIMENSIONAIS: UMA NOVA ERA DA FÍSICA

O estudo de monocamadas de nitreto de boro hexagonal enquadra-se no ramo da física que estuda os materiais bidimensionais. Este tipo de materiais não despertou o interesse da comunidade científica durante muitos anos. No entanto, recentemente, com o isolamento de uma folha de grafeno o paradigma mudou e o número de publicações cresceu. Os estudos começaram pelo grafeno mas rapidamente se expandiu para outros materiais com estruturas semelhantes.

Grafeno é o nome que foi atribuído a uma monocamada plana de átomos de carbono agregados numa rede do tipo favo de mel, como se encontra esquematizado na parte superior da figura 1 e pode ser obtido através da grafite que é a sua forma em multicamadas, como se pode ver na parte inferior da figura 1. Antes do seu isolamento pensava-se que os materiais deste tipo, com apenas duas dimensões, não deveriam existir. Segundo o teorema de Mermin-Wagner, as flutuações térmicas destroem a ordem de longo alcance em cristais bidimensionais [21]. Esta afirmação foi sustentada por diversos físicos, como Landau [22], que consideraram que tal tipo de materiais seriam termodinamicamente instáveis a temperaturas finitas [23]. Estas instabilidades resultam de flutuações térmicas pelo que desaparecem a temperatura nula. Na realidade, mesmo a temperaturas finitas é possível negligenciar estas flutuações térmicas se o tamanho do cristal for reduzido [24].

Foi em 2004 que se conseguiu pela primeira vez obter uma monocamada de grafite e se mostrou que, além de estável, este material possuía incríveis propriedades como cristal [25]. Nesta altura deu-se uma enorme revolução dentro da física da matéria condensada, abrindo portas a um novo ramo de investigação à nanoescala (a escala de distância interatómica típica dos materiais sólidos são as décimas de nanómetros). Este novo ramo da física focou-se, nos primeiros tempos, no estudo do grafeno proporcionando uma avalanche de publicações de trabalhos teóricos e experimentais efectuados sobre este novo material. O principal foco de investigação experimental era a produção de amostras de grafeno de alta qualidade em diferentes tipos de substratos e a sua caracterização, de forma a tornar possível, posteriormente, a sua aplicação em larga escala na indústria nanotecnológica.

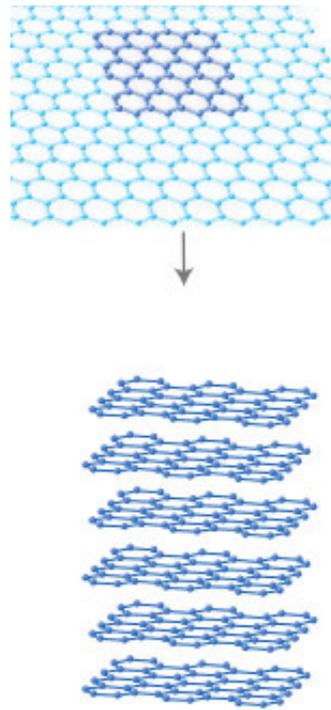


Figura 1: Esquema da rede cristalina do grafeno em cima. A rede consiste num plano de átomos de carbono que se organizam numa rede hexagonal que faz lembrar a estrutura de um favo de mel, daí advém o nome da rede favo de mel. Em baixo um esquema da estrutura da grafite de onde pode ser obtido o grafeno. Adaptado de [1].

Com o início da investigação experimental sobre o grafeno surgiu a dúvida relativamente ao número de camadas que o material pode ter e as suas propriedades serem aproximadas ao grafeno e não à grafite. Foi estabelecido que filmes com uma espessura menor que dez átomos de carbono poderiam ser considerados grafeno [2]. Este pressuposto baseou-se em cálculos do diagrama de bandas de filmes finos com um número variável de camadas, utilizando a aproximação do electrão fortemente ligado. À medida que o número de camadas aumenta surge uma terceira banda electrónica no hiato entre a banda de valência e condução, típica da grafite e inexistente no grafeno. No gráfico da figura 2 encontra-se representada a diferença entre o máximo e mínimo dessa terceira banda electrónica em função do número de camadas utilizadas para o cálculo e o limite da grafite. Para um número de camadas superior a 10, a diferença entre o material e a grafite é inferior a 10%, pelo que deixa fazer sentido considerar-se como sendo grafeno os materiais com esse número de camadas.

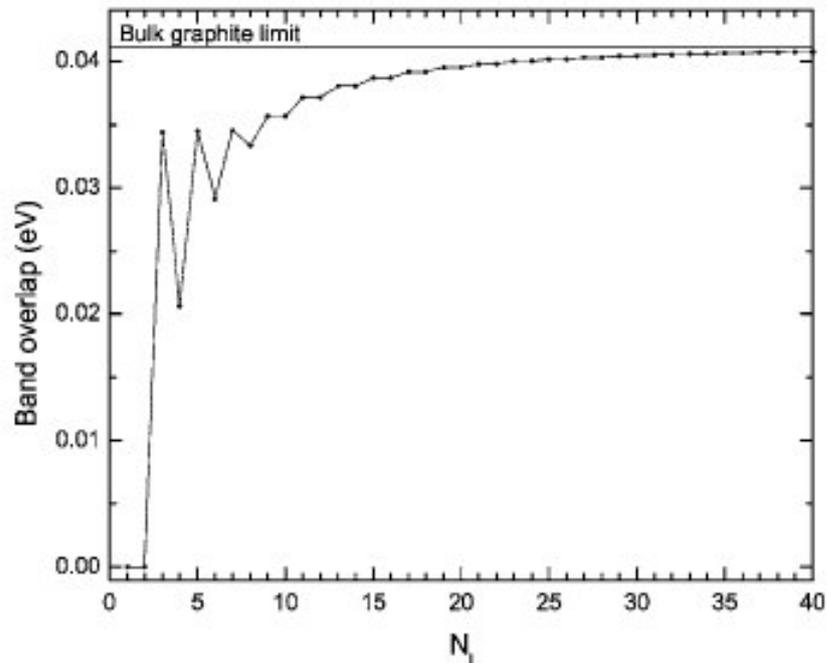


Figura 2: Diferença entre o último e o primeiro níveis de energia da terceira banda electrónica presente na grafite e inexistente no grafeno em função do número de camadas de átomos de carbono. A linha a cheio representa o limite da grafite. Este gráfico foi produzido a partir de um cálculo da estrutura de bandas utilizando a aproximação do electrão fortemente ligado. A partir de 10 camadas a diferença entre o material e a grafite é inferior a 10% [2].

1.1.1 Propriedades do Grafeno

As propriedades que fizeram deste material um objecto de intenso estudo na última década foram a sua mobilidade electrónica ($2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [26]) muito superior à dos semicondutores comuns como, por exemplo, o arseneto de gálio, GaAs, ($6000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), o seu módulo de Young (1 TPa [27]) comparável com o do aço (210 TPa), a sua elevada condutividade térmica (3000 W mK^{-1} [28]) quando comparada com outros materiais como, por exemplo, o silício (150 W mK^{-1}), a sua absorção óptica baixa (2.3% [29]) que torna este material transparente, impermeabilidade a qualquer gás [30], habilidade de aguentar densidades de corrente mais altas que o cobre [31] e, ainda, o facto de poder ser funcionalizado quimicamente [32], isto é, quimicamente é possível abrir o hiato energético entre as duas bandas electrónicas do material. Todas estas propriedades fazem com que este material tenha sido apelidado de *miracle material*, mas estas características foram obtidas, apenas, para as amostras de melhor qualidade produzidas em laboratório. Espera-se que num futuro próximo seja possível controlar a tal ponto o crescimento dos filmes de grafeno de forma a obter todas estas características de alta performance em amostras produzidas a nível in-

dustrial e nessa altura será possível aplicar o grafeno nos dispositivos que utilizamos no dia-a-dia.

Apesar de todo o potencial de aplicações deste material, existem alguns dispositivos nos quais o grafeno não é passível de ser aplicado, como são exemplos os dispositivos para a tecnologia *MOSFET* e os dispositivos opto-electrónicos. Estes dispositivos necessitam da existência de um hiato energético óptico entre as bandas de valência e condução do material para o seu funcionamento. O grafeno não apresenta qualquer tipo de hiato energético no seu diagrama de bandas electrónicas, como mostra a figura 3. Apesar de ser possível, como já foi dito, obter um hiato energético artificial entre as bandas electrónicas do grafeno funcionalizando quimicamente o filme fino, esse processo não é de todo o mais indicado visto que faz com que se perca algumas das propriedades mais interessantes do material. Desta forma, tem sido proposta a conjugação do grafeno com outros materiais bidimensionais que possuem hiatos energéticos ópticos na sua estrutura electrónica.

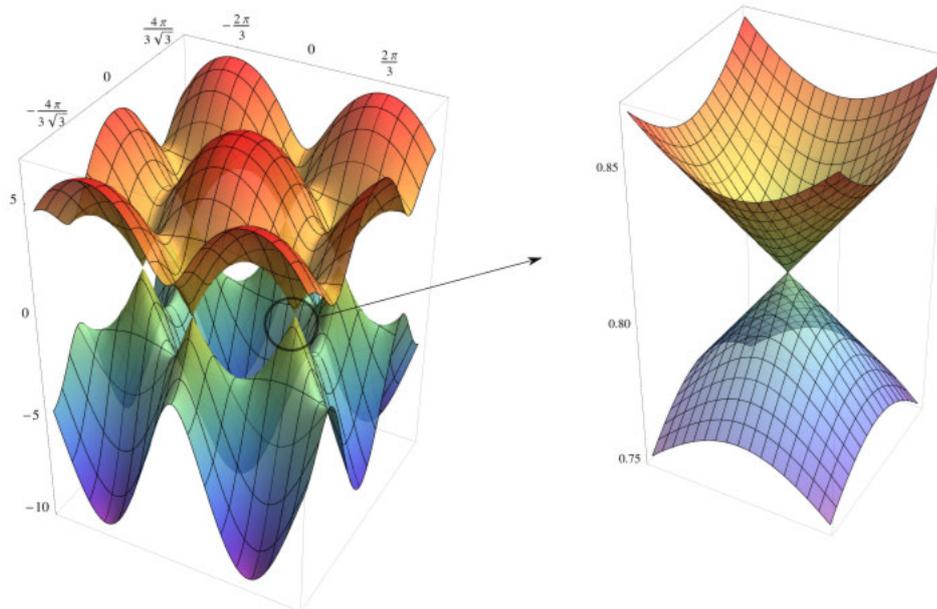


Figura 3: Diagrama de bandas electrónicas da rede do grafeno com ênfase na dispersão cónica junto do ponto K da rede recíproca do material. A banda de valência está apresentada a azul e a banda de condução está apresentada a vermelho. Este gráfico foi obtido nos cálculos efectuados neste trabalho e está de acordo com a revisão presente na bibliografia [3].

1.1.2 Materiais bidimensionais com hiato energético: o exemplo do *h*-BN

Após a descoberta do grafeno, como já foi dito, houve um enorme desenvolvimento na investigação de materiais de duas dimensões. Os mesmos físicos que isolaram o grafeno pela primeira vez, repetiram a sua técnica obtendo novos cristais bidimensionais, entre eles

monocamadas de dissulfeto de molibdênio e de nitreto de boro hexagonal [5]. Estes materiais, juntamente com a grafite, são largamente utilizados como lubrificantes sólidos, o que requer alta estabilidade térmica e química, pelo que foram os primeiros a ser investigados na sua forma bidimensional.

Mais tarde, em 2013, já tinham sido isolados uma série de materiais com duas dimensões e foi feita a uma tabela tentando agrupar os materiais conhecidos por famílias, existindo a família dos materiais não metálicos (por exemplo o grafeno), a família dos dicalcogenetos de metais de transição (por exemplo o dissulfeto de molibdênio) e a família dos óxidos de metais (por exemplo o dióxido de titânio), como se pode ver na figura 4.

Família grafeno	Grafeno	h-BN (Grafeno branco)	BCN	Fluorografeno	Óxido de grafeno
Calcogenetos 2D	MoS ₂ , WS ₂ , MoSe ₂ , WSe ₂		Dicalcogenetos semicondutores: MoTe ₂ , WTe ₂ , ZrS ₂ , ZrSe ₂ , ...		Dicalcogenetos metálicos: NbSe ₂ , NbS ₂ , TiS ₂ , NSe ₂ , ...
					Semicondutores por camadas: GaSe, GaTe, InSe, Bi ₂ Se ₃ , ...
Óxidos 2D	Micas, BSCCO	MoO ₃ , WO ₃	Tipo perovskita: LaNb ₂ O ₇ , Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ , Ca ₂ Ta ₂ TiO ₁₀ , ...		Hidróxidos: Ni(OH) ₂ , Eu(OH) ₂
	Óxidos de cobre em camadas	TiO ₂ , MnO ₂ , V ₂ O ₅ , TaO ₃ , RuO ₂ , ...			Outros

Figura 4: Biblioteca de materiais bidimensionais existente em 2013 de acordo com [4]. Com fundo azul encontram-se os materiais que se provou serem estáveis às condições ambiente, a verde os materiais provavelmente estáveis no ar, a cor-de-rosa os materiais instáveis no ar mas provavelmente estáveis num ambiente inerte e a cinzento materiais tridimensionais que foram já exfoliados até monocamadas.

Além dos materiais presentes na figura 4 foram, também, isolados o siliceno [33], germaneno [34], estaneno [35] e o fosforeno preto [36]. De notar que todos os semicondutores bidimensionais conhecidos até hoje, exceptuando o grafeno, possuem um hiato energético entre as bandas de valência e condução.

1.1.3 Estruturas de Van der Waals

As propriedades dos materiais constituídos por multicamadas variam de acordo não só com o número de camadas mas também com a forma como as camadas se estruturam de forma a formar o cristal, como é o caso, por exemplo, da bicamada de grafeno [37]. Considerando este princípio, pode-se pensar em construir dispositivos compostos por camadas de materiais bidimensionais de acordo com o seu propósito final. Desta forma surgiu um novo campo de investigação que estuda a sobreposição de camadas de materiais bidimensionais formando umas heteroestruturas que foram apelidadas de Van der Waals [4], devido às ligações fracas entre as diferentes camadas. Na figura 5 encontra-se representado o princípio básico de construção destas estruturas, que tal como a imagem sugere pode ser comparado

a uma montagem de legos, sobrepondo cada camada de forma controlada e criando uma estrutura completamente diferente das conhecidas.

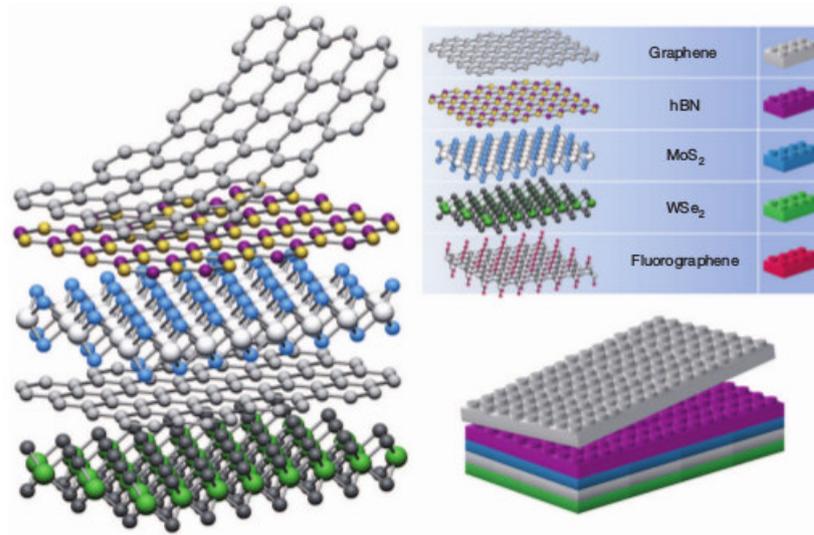


Figura 5: Esquema de uma montagem de uma estrutura de Van der Waals comparada com uma montagem de legos [4].

Pensa-se, então, ser possível controlar esta construção de dispositivos com dimensões de dezenas de nanômetros de tal forma que será possível funcionalizar cada heteroestrutura especificamente para a aplicação pretendida [24]. Imagine-se, por exemplo, a construção de uma heteroestrutura supercondutora à temperatura ambiente que consistiria em camadas de grafeno intercaladas com um material bidimensional dielétrico, como é o caso do hBN. Esta estrutura, representada na figura 6, seria superficialmente semelhante aos óxidos de cobre supercondutores, mas com o aperfeiçoamento das técnicas de crescimento das estruturas de Van der Waals poder-se-ia obter uma precisão nanométrica, o que levaria a um aumento substancial da temperatura crítica, podendo obter-se um regime supercondutor à temperatura ambiente [4].

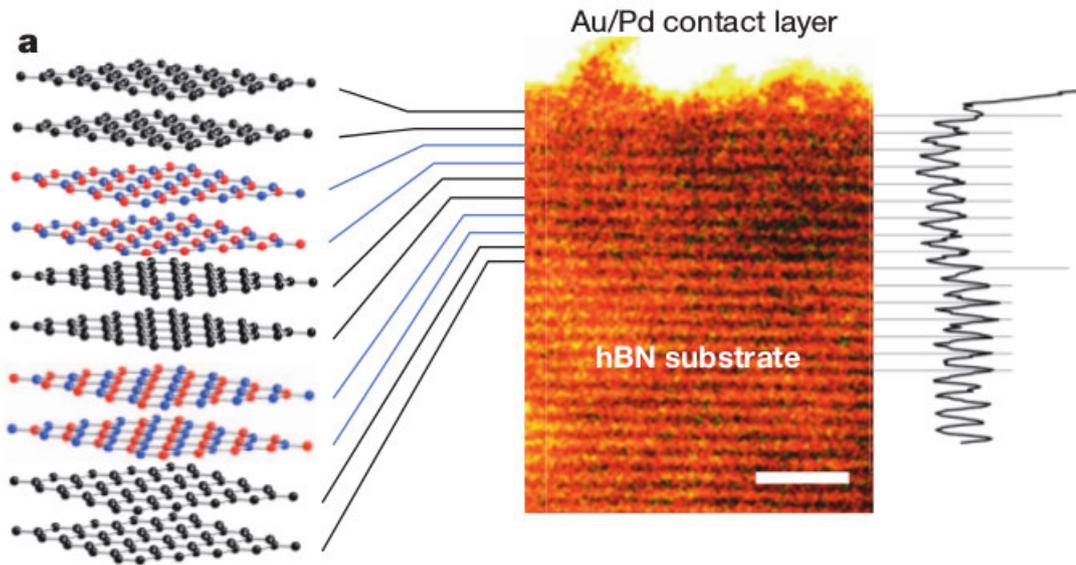


Figura 6: Esquema de uma estrutura de Van der Waals que consiste num empilhamento de seis bicamadas de grafeno e nitreto de boro intercaladas com uma respectiva imagem de microscopia de transmissão de electrões (TEM) [4].

1.1.4 Processos de síntese de materiais bidimensionais

Nos dias de hoje conhecem-se alguns métodos para obter experimentalmente este tipo de materiais. Espera-se que no futuro o conhecimento dos processos de síntese destes materiais seja tal que, dependendo do tipo de características pretendidas, alguns métodos possam ser preferidos em detrimento de outros. Podemos dividir os processos de síntese em dois grupos. Quando os cristais são obtidos a partir de um material tridimensional consideramos como sendo um método *top-down*. Quando se produzem cristais a partir de deposição dos átomos camada a camada consideramos um método *bottom-up*.

Para servir de exemplo escolhemos um método de cada grupo para ser descrito neste trabalho. Por razões históricas o método *top-down* escolhido neste trabalho é a clivagem micromecânica que foi a técnica utilizada aquando da primeira obtenção de uma folha de grafeno. Neste momento os métodos mais utilizados para obtenção de cristais bidimensionais são os métodos *bottom-up* onde se enquadram os métodos através de deposição por vaporização química (CVD), como é exemplo a técnica de *Hot wall CVD*.

Clivagem micromecânica

Este método de síntese de materiais bidimensionais apareceu primeiramente com o grafeno. Pelo que a descrição deste processo será baseada num processo de produção de grafeno

por *Novoselov et al*, [5] mas pode ser de uma forma análoga aplicada a outros materiais bidimensionais como é o caso do nitreto de boro hexagonal.

Esta técnica consiste em exfoliar um material tridimensional de elevada pureza e monocristalino, ou seja, a sua estrutura cristalina seja contínua sem defeitos de fronteiras de grão, para que se possa isolar o material bidimensional pretendido. No caso do grafeno, o material utilizado é a grafite pirolítica.

Através de técnicas de *dry etching*, produz-se uma espécie de mesas na superfície do cristal com cerca de $5\ \mu\text{m}$ de altura. Deposita-se por cima destas mesas um material foto-resistente molhado e coloca-se num forno. Este passo permite que o material foto-resistente adira às mesas tornando possível posteriormente separá-las do resto do material.

Depois de separadas do resto do material, utiliza-se *scotch tape* (fita cola) repetidamente de modo a reduzir a espessura do material preso ao material foto-resistente.

Quando se fica apenas com monocamadas presas ao material foto-resistente, mistura-se em acetona, separando o material foto-resistente do material bidimensional que foi exfoliado. Como o grafeno adere bastante bem a bolachas de silício, esse será o substrato para o qual são transferidas as monocamadas de grafeno. Uma limpeza em propanol com ultrasons permite remover os flocos com mais de 10 nm de espessura.

Estes flocos de grafeno podem não ser visíveis por imagens ópticas, mas através de microscopia por espalhamento de electrões (SEM) são claramente visíveis, como mostra a figura 7.

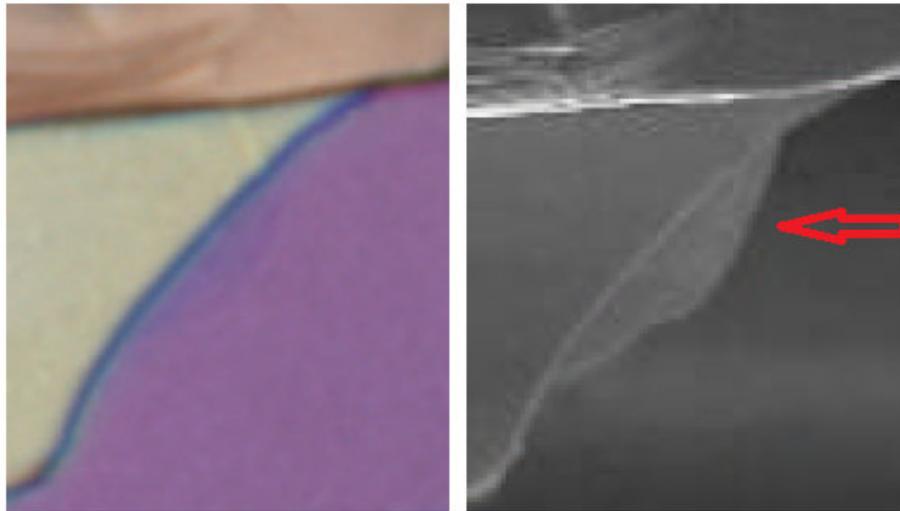


Figura 7: Imagens dos filmes de grafeno obtidos pelo processo de [5]. À esquerda uma imagem óptica onde não é possível identificar o grafeno. À direita uma imagem SEM onde se pode visualizar bem no centro da imagem uma monocamada de grafeno.

Hot-wall CVD

Esta técnica de crescimento de filmes finos, que consiste numa montagem CVD dentro de um tubo de sílica aquecido, foi utilizada por *Li et al* [6] para crescer grafeno.

O primeiro passo é colocar uma folha de cobre com uma espessura entre 12.5 e 50 μm dentro de um tubo de sílica fundida e aquecê-lo até uma temperatura de aproximadamente 1000 °C. Este será o substrato onde se depositará o material.

Para garantir um grau de pureza e cristalinidade elevado, retira-se o ar de dentro do tubo e substitui-se por hidrogénio até uma pressão de 40 mTorr.

Depois de estabilizada a montagem, introduz-se CH_4 com uma corrente de 35 sccm até uma pressão máxima de 500 mTorr. Para finalizar este processo arrefece-se o forno até à temperatura ambiente, obtendo-se um filme de cobre com uma camada de grafeno depositada como mostra a figura 8.

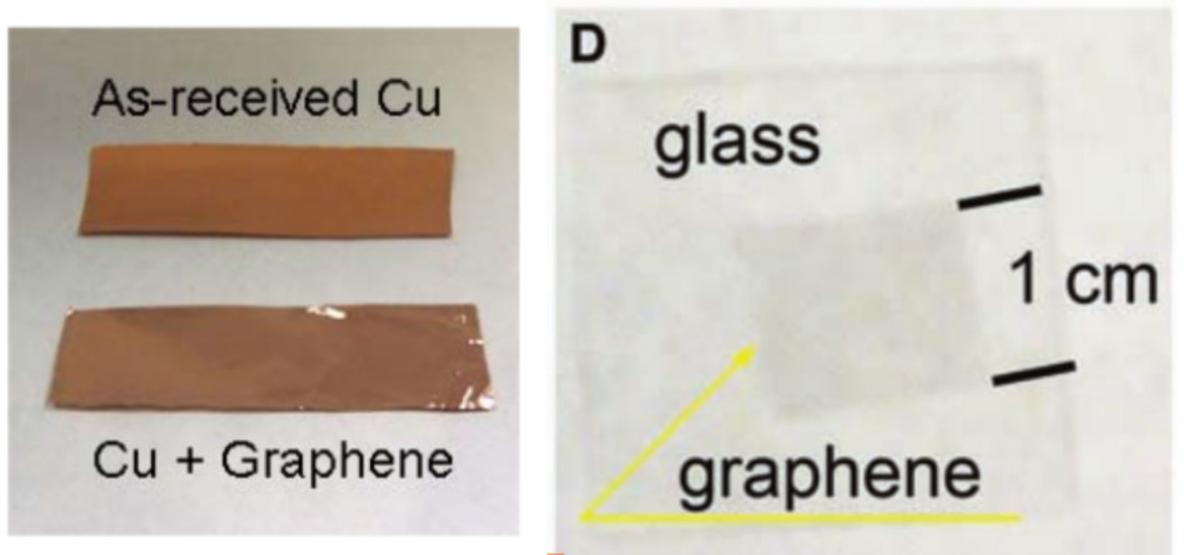


Figura 8: À esquerda fotografias de folhas de cobre com (baixo) e sem (cima) grafeno depositado. À direita uma imagem de filmes de grafeno após serem transferidos para um substrato de silício [6].

Depois de crescidos os filmes de grafeno sob um substrato de cobre é necessário transferi-los para outro substrato conforme a aplicação pretendida, sendo que normalmente, o substrato final é o silício.

Utiliza-se um processo de *wet etching* que consiste em colocar as amostras numa solução de nitrato de ferro que dissolve o filme de cobre e coloca-se o substrato de silício em contacto com o filme de grafeno que imediatamente se agarra ao substrato, como mostra a figura 8.

1.2 NITRETO DE BORO HEXAGONAL (H-BN)

Neste momento são conhecidas três estruturas segundo as quais o nitreto de boro pode cristalizar. São elas a estrutura hexagonal (h-BN), a estrutura cúbica (c-BN) e a estrutura da *Wurtzite* (w-BN), que estão representadas na figura 9. Destas a única estável à temperatura e pressão ambiente é a estrutura hexagonal [38].

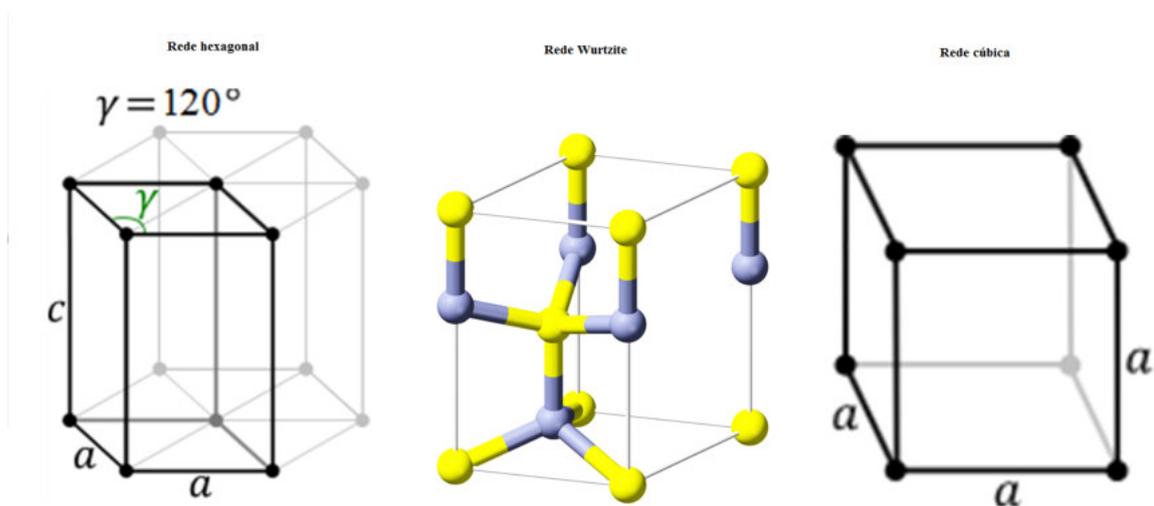


Figura 9: Esquema das diferentes redes segundo as quais o nitreto de boro cristaliza, sendo que a rede hexagonal é a única estável a temperatura e pressão ambiente.

De forma análoga à grafite, esta estrutura cristalina consiste em camadas de átomos, unidos por ligações covalentes fortes, ligadas por forças fracas de Van der Waals mantendo a coesão entre os diferentes planos [39]. Como neste material os átomos constituintes são o boro e o azoto, as ligações intra planares são parcialmente iónicas, o que confere o seu grande hiato energético comparativamente ao grafeno. Os valores para este hiato reportados experimentalmente variam entre 3.6 e 7.1 eV, sendo que alguns artigos o reportam como sendo directo e outros como indirecto [14].

A grande discrepância entre valores obtidos para o hiato energético de nanoestruturas de h-BN é atribuída, além de a defeitos, ao tipo de empilhamento das camadas. Como mostra a figura 10, as monocamadas de nitreto de boro hexagonal podem sobrepor-se segundo três formas de empilhamento possíveis, sendo a estrutura preferencial o empilhamento AA' [7]. No entanto amostras obtidas a partir de esfoliação química mostram que é possível obter cristais bidimensionais com um empilhamento semelhante ao do grafeno (AB) [9] e alguns autores sugerem mesmo que o empilhamento AB, cuja simetria de grupo é D_{6h}^4 , é o mais estável para o nitreto de boro hexagonal [13].

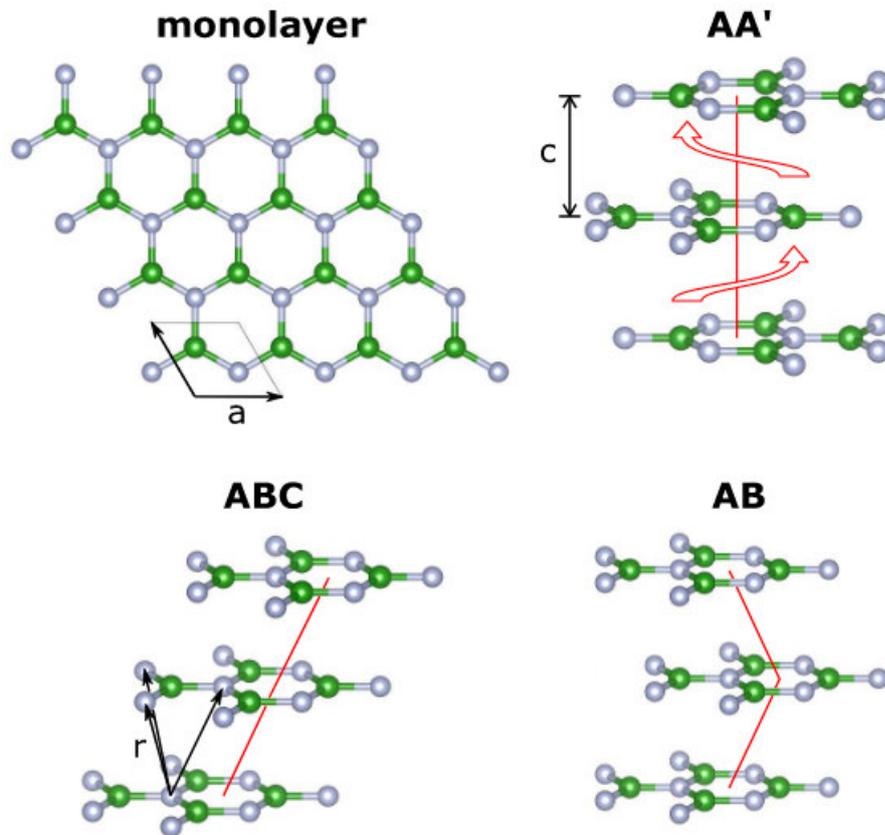


Figura 10: Três possíveis formas de empilhamento das camadas do nitreto de boro hexagonal reportadas, sendo a forma preferencial o empilhamento AA' [7].

Dependendo do empilhamento entre as camadas, o material apresenta diferentes estruturas electrónicas. Na figura 11 apresenta-se o diagrama de bandas para os três tipos de empilhamento de camadas de nitreto de boro reportados e representados na figura 10. Estes diagramas foram obtidos através de cálculos de primeiros princípios para multicamadas de h-BN [7].

A figura 12 apresenta o diagrama de bandas de uma monocamada de nitreto de boro hexagonal e uma comparação com o grafeno. Como podemos ver para uma monocamada o hiato energético entre as bandas de valência e condução é directo e situa-se no ponto K da rede recíproca, sendo a dispersão das bandas parabólica.

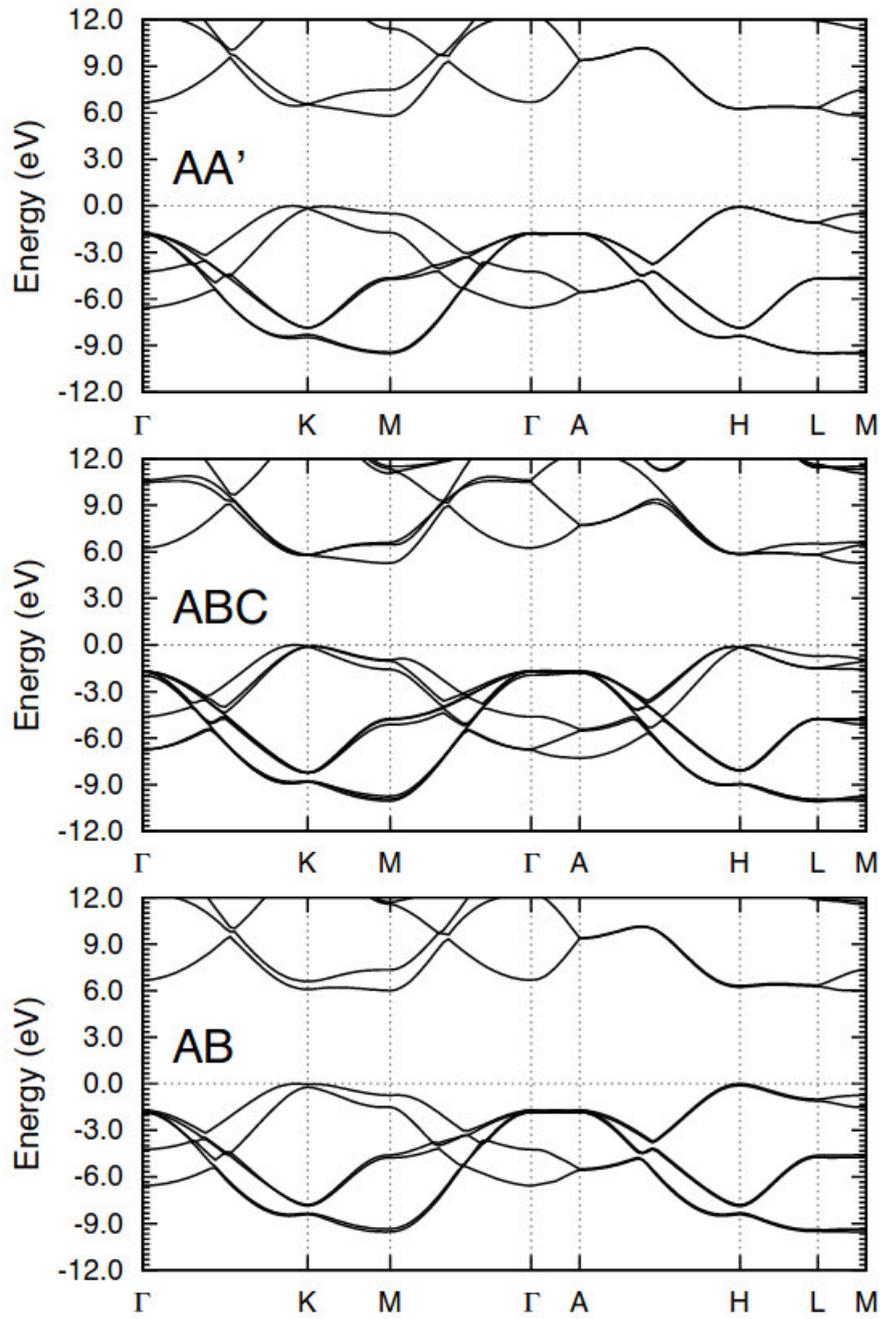


Figura 11: Estrutura de bandas de multicamadas de nitreto de boro hexagonal empilhadas de três formas diferentes representadas na figura 10 [7].

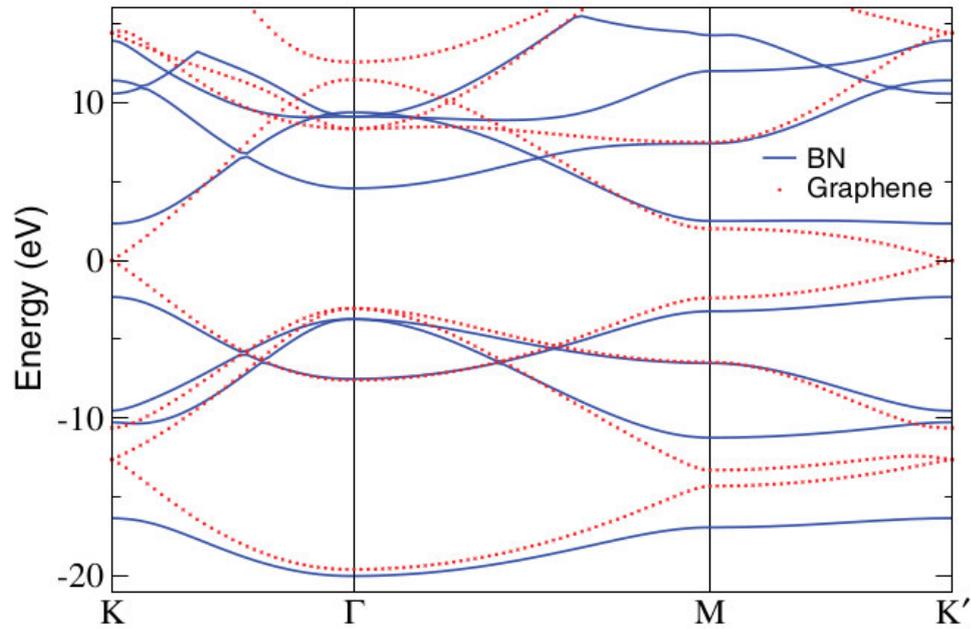


Figura 12: Comparação entre a estrutura de bandas de uma monocamada de nitreto de boro hexagonal e de uma monocamada de grafeno [8].

As principais propriedades deste material, apresentadas no diagrama da figura 13, intensificam o interesse em utilizá-lo em muitas aplicações industriais. Por exemplo, a sua alta força de rotura dieléctrica, alta resistividade de volume, inércia química e estabilidade a altas temperaturas permite a sua utilização em revestimentos resistentes à oxidação e a altas temperaturas para aplicações aeroespaciais. Equipamentos híbridos com grafeno são, também, uma possibilidade devido à isomorfidade entre as duas redes, sendo a incompatibilidade de rede pequena, na ordem dos 1.7 % [40].

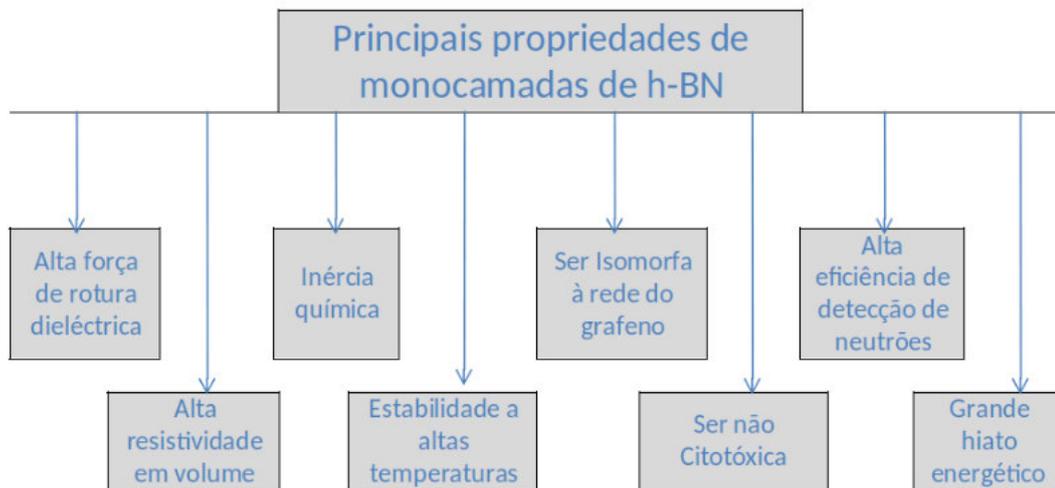


Figura 13: Principais propriedades do nitreto de boro hexagonal.

Autores sugerem, também, que nanotubos de h-BN são não citotóxicos, o que possibilita a aplicação em dispositivos na área da saúde [41].

Outra aplicação potencial do h-BN é na área de detectores de neutrões de estado sólido. Detectores de neutrões com eficiência de detecção aprimorada são altamente procurados para uma variedade de aplicações, incluindo detecção de materiais físséis, terapia de neutrões, imagens médicas, o estudo de ciências de materiais, sondagem de estruturas de proteínas e exploração de petróleo. Actualmente, a maior eficiência para a detecção de materiais físséis é realizada usando tubos de He-3 (*tralphium*). No entanto, os sistemas baseados em tubos de He-3 são volumosos, difíceis de configurar, requerem operação em alta tensão e são difíceis de transportar via transporte aéreo, além da escassez significativa de He-3 na terra. Assim, há uma necessidade urgente de desenvolver detectores de neutrões de estado sólido. Medições experimentais em filmes de h-BN indicaram um coeficiente de absorção de neutrões térmicos de $0,00361 \mu\text{m}^{-1}$. Uma irradiação contínua com um feixe de neutrões térmicos gerou uma considerável resposta de corrente nos detectores de h-BN, correspondendo a uma eficiência de conversão efectiva de aproximadamente 80% para os neutrões absorvidos. Estes resultados indicam que os semicondutores h-BN permitiriam o desenvolvimento de detectores de neutrões térmicos de estado sólido essencialmente ideais, nos quais tanto a captura como a colecta de portadores são realizadas no mesmo semicondutor h-BN. Estes detectores de estado sólido têm o potencial de substituir os detectores de gás He-3, que enfrenta a questão muito grave da escassez na terra [15, 42, 43].

Estas propriedades da rede do nitreto de boro hexagonal podem ser manipuladas através da introdução de defeitos locais na rede do material. Nas próximas secções são apresentados alguns defeitos reportados e discute-se as suas potencialidades e técnicas de caracterização.

1.2.1 Forma e terminação de cristais em h-BN

Muitos artigos têm sido publicados de forma a perceber qual a terminação preferencial de filmes de nitreto de boro e estudar a possível manipulação dessa mesma terminação. A terminação das redes hexagonais pode ser em *zig-zag* ou em *armchair*. Em *zig-zag* a rede termina com uma linha de átomos de uma das espécies químicas, enquanto que na terminação *armchair* a linha de fronteira do cristal contém as duas espécies químicas, como se vê na figura 14. O tipo de terminação e a espécie de átomo que termina a estrutura em *zig-zag* pode influenciar a estrutura electrónica do material possibilitando o aparecimento de estados localizados na sua estrutura.

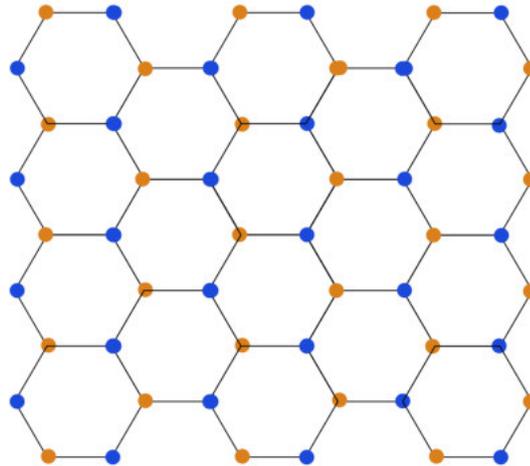


Figura 14: Esquema de uma bicamada de nitreto de boro com as duas possíveis terminações representadas. A terminação lateral é denominada *zig-zag* e a terminação em cima e baixo é denominada por *armchair* [9].

Os primeiros estudos de microscopia de transmissão electrónica de alta resolução mostraram uma peculiar forma triangular em nanoestruturas de nitreto de boro que nunca foram observadas no grafeno. Esta forma triangular foi atribuída a terminações *zig-zag* em átomos de azoto. Pensa-se que estes defeitos podem governar as propriedades electrónicas e magnéticas dos sistemas constituídos por nitreto de boro hexagonal, pelo que é necessário conhecer o mecanismo preciso de formação destes defeitos de forma a manipular as propriedades de nanocamadas de nitreto de boro através da engenharia de irradiação de feixe de electrões [10].

A fim de perceber o efeito do dano causado através de irradiação de um feixe de electrões em amostras de nitreto de boro hexagonal e o seu mecanismo de formação e evolução das nanoestruturas, compararam-se imagens obtidas através de microscopia de transmissão electrónica de alta resolução com resultados obtidos por cálculos de primeiros princípios de dinâmica molecular associados a um método Monte-Carlo cinético, como mostra a figura 15. As conclusões retiradas por este trabalho sugerem que as energias limite para os átomos de boro e azoto serem ejetados da rede são diferentes e desta forma explica-se a formação das formas triangulares com terminação em átomos de azoto. A formação e evolução destes defeitos pode ser bem explicada pelo modelo utilizado, o que possibilita a utilização desse modelo para estudos posteriores de dinâmica molecular de outro tipo de defeitos na rede de h-BN. Esses novos estudos podem focar-se em utilizar ambientes ricos noutras espécies possibilitando o aparecimento de outros defeitos, nomeadamente a substituição de átomos de boro ou azoto por átomos de carbono [10].

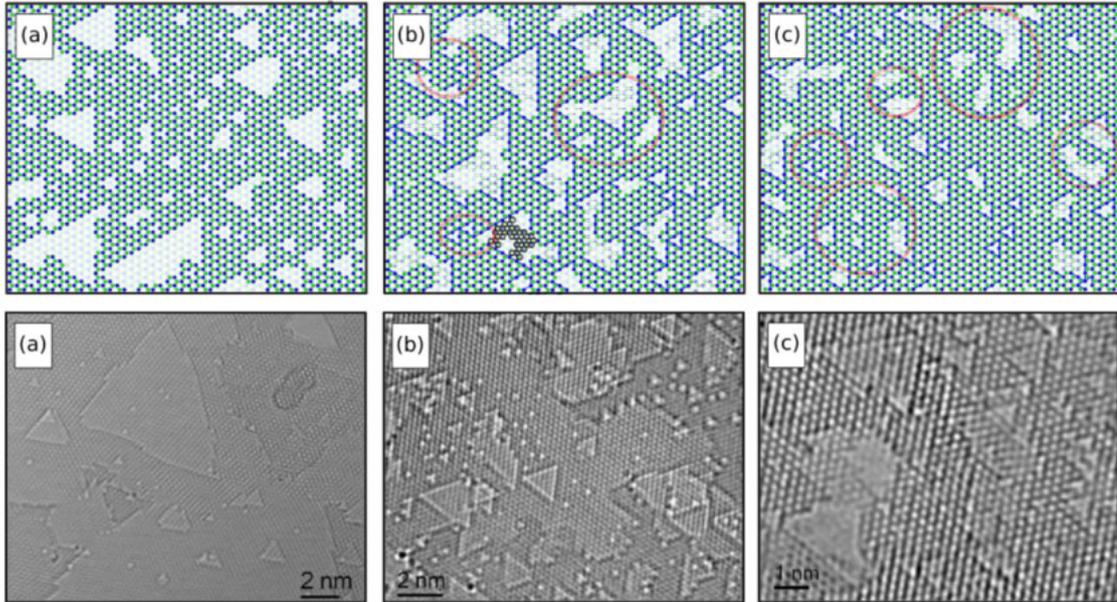


Figura 15: Comparação entre os modelos Monte-Carlo associados a cálculos DFT de dinâmica molecular com imagens obtidas por microscopia de transmissão electrónica de alta resolução em amostras de nitreto de boro sujeitas a irradiação de feixes de electrões com diferentes tensões de aceleração, 80, 120 e 200 kV, da esquerda para a direita [10].

Foi reportado que o nitreto de boro tem tendência para formar nanoestruturas triangulares com terminação em *zig-zag* por átomos de azoto. No entanto, através de imagens de microscopia de transmissão electrónica de alta resolução de amostras obtidas a partir de esfoliação química sujeitas a uma irradiação de feixe de electrões (com energia suficiente para remover átomos de boro mas não de azoto) verificou-se ao longo do tempo uma evolução dos defeitos, como mostra a figura 16. Para algumas amostras os defeitos evoluem para padrões triangulares com terminações *zig-zag* por átomos de azoto como já reportado noutros estudos, enquanto que outras amostras mostram uma evolução para padrões hexagonais que ao longo do tempo se ajustam de uma terminação puramente *zig-zag* para uma terminação *armchair*, o que prova a reconfiguração estrutural das terminações durante o processo de *sputtering* [9].

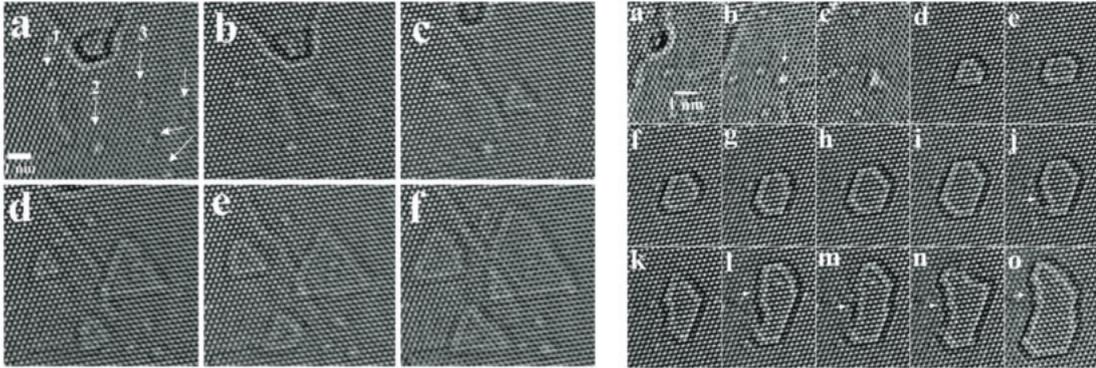


Figura 16: Imagens obtidas através de microscopia de transmissão electrónica de alta resolução de duas amostras de nitreto de boro obtidas por esfoliação química e sujeitas a irradiação por feixe de electrões [9].

Outros trabalhos onde se produziu nitreto de boro hexagonal através de irradiação de electrões com energia controlada observaram-se defeitos em forma de triângulos e as terminações em *zig-zag* por átomos de azoto [11], como mostra a figura 17.

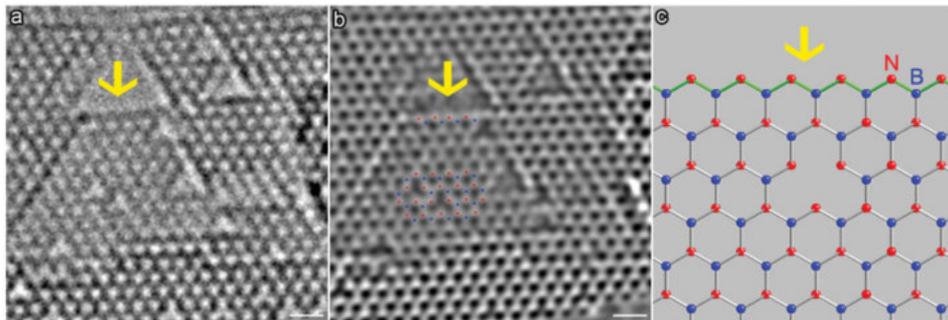


Figura 17: Imagens obtidas por microscopia de transmissão electrónica de alta resolução em amostras de nitreto de boro sujeitas a irradiação de feixes de electrões com tensões de aceleração de 120 kV [11].

1.2.2 Estruturas de fronteira entre grãos em h-BN

Alguns estudos mostraram que filmes produzidos através de métodos de deposição química de vapores a baixa pressão ou a pressão atmosférica possuíam uma estrutura policristalina que proporciona as chamadas fronteiras de grão. Estas estruturas são, usualmente, deslocções entre duas redes cristalinas perfeitas e alteram as propriedades do material. Em redes planares como é o caso do nitreto de boro, estas estruturas caracterizam-se pelas figuras geométricas que os átomos formam na zona da fronteira entre as duas redes. Para o nitreto de boro previu-se através de estudos que o defeito mais estável (aquele com menos energia) seria o par quadrado-octógono (4|8), no entanto experimentalmente existem mais estudos a reportar o par pentágono-heptágono (5|7), como mostra a figura 18.

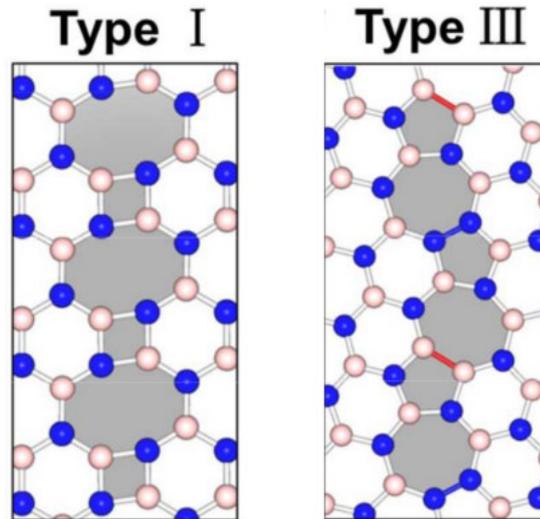


Figura 18: Esquema das estruturas de defeitos de fronteira de grão encontradas e estudadas por [12].

Com base nestas informações estudaram-se, através de cálculos de primeiros princípios, estas duas estruturas e verificou-se que o hiato energético do material era diminuído na presença destes defeitos, como se pode observar pelos cálculos de densidade de estados local apresentado na figura 19. Estas previsões teóricas foram comprovadas experimentalmente através de medições de microscopia de varrimento efeito túnel de resolução atômica (STM) em amostras obtidas por deposição química de vapores em vácuo num substrato de cobre e estão, também, apresentadas na figura 19. Estes resultados permitem, além de reportar diferenças na estrutura electrónica do nitreto de boro nas regiões com este tipo defeitos, manipular as suas propriedades electrónicas inerentes através de engenharia de fronteira de grão [12].

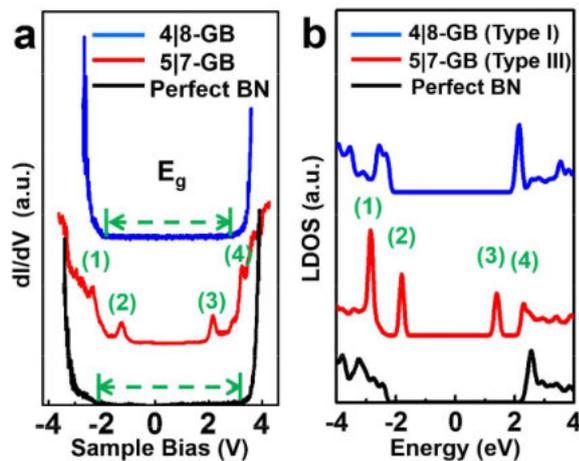


Figura 19: (a) Espectro obtido através de STS de amostras com defeitos de fronteira de grão e (b) LDOS obtidos por cálculos DFT por [12].

1.2.3 Defeitos dentro da rede do h-BN

A existência de defeitos na rede dos materiais influencia bastante as suas propriedades eletrônicas e ópticas. Após a descoberta de magnetismo espontâneo em sistemas de carbono puros elevou-se o interesse em estudar defeitos que consistem na substituição de átomos da rede por átomos de carbono e, através de estudos de primeiros princípios de dinâmica molecular, mostrou-se que estes são os defeitos mais estáveis para monocamadas de nitreto de boro, sendo a remoção dos átomos da rede atribuída ao processo de colisão de elétrons *knock on* [44].

A estabilidade de outros defeitos foi, também, considerada noutros trabalhos baseados em cálculos de primeiros princípios. Na figura 20 encontram-se esquematizados os defeitos da rede estudados por [20]. Os defeitos estudados são a substituição de um átomo de Boro por um de Azoto (B_N) e vice-versa (N_B), um buraco de Azoto (v_N) e um buraco de Boro (V_B) além da substituição de átomos de boro e azoto por carbono (C_B , C_N , respectivamente).

Na tabela 1 encontram-se resumidos os resultados dos estudos da estabilidade dos defeitos apresentados na figura 20 para ambientes ricos em boro e ambientes ricos em azoto. Estes resultados comprovam a estabilidade maior de defeitos de substituição de átomos da rede por átomos de carbono.

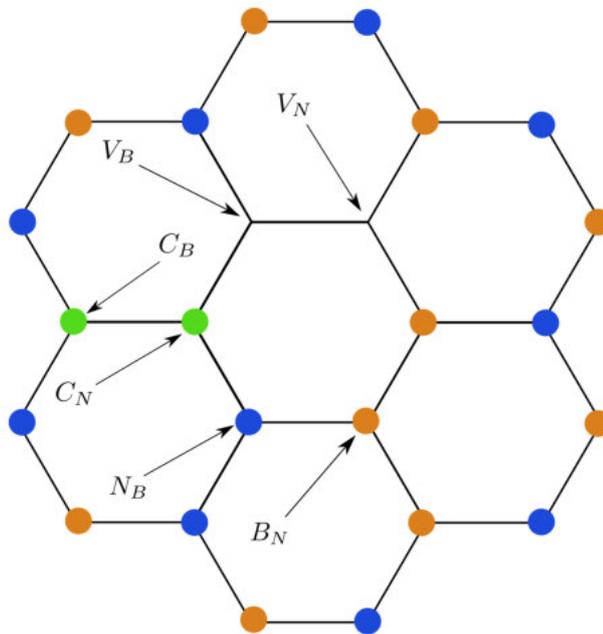


Figura 20: Esquema da rede de nitreto de boro hexagonal com os seis defeitos da rede mais comuns apresentados. Os círculos a laranja representam os átomos de boro, a azul os átomos de azoto e a verde os átomos de carbono.

A substituição de átomos de carbono por átomos da rede perfeita origina estados magnéticos do tipo aceitador ou dador dentro do hiato das bandas [45].

Defeito	$\frac{E}{n(B)}$	$\frac{E}{n(N)}$
	Rico em N	Rico em B
N_B	0.1	0.21
B_N	0.17	0.06
C_N	0.1	0.04
C_B	0.03	0.08
V_B	0.15	0.21
v_N	0.16	0.11

Tabela 1: Energias de formação em eV por átomo de monocamadas de nitreto de boro com defeitos para ambientes ricos em Azoto (N) ou ricos em Boro (B). Adaptado de [20]

Além de remoção ou substituição de átomos da rede, existem ainda os defeitos provocados por absorção de átomos à superfície (adsorção). Enquanto uma monocamada de h-BN é não magnética com um hiato grande, quando se cobre essa camada com bastantes átomos externos ela pode tornar-se magnética metálica e até com estados meio metálicos. Quando coberta com poucos átomos externos a estrutura de bandas mantém-se bastante similar à estrutura da rede perfeita, sendo estes defeitos considerados estados localizados ou estados de ressonância dentro da banda contínua [45].

Todos estes estados originados através de impurezas locais que surgem dentro do hiato electrónico levam a interessantes propriedades electrónicas que proporcionam potenciais aplicações electrónicas e ópticas para as monocamadas de h-BN. No entanto, do ponto de vista experimental, a dificuldade em crescer este material com parâmetros controlados tem sido um impedimento para a validação das suas propriedades fundamentais previstas pelos cálculos de primeiros princípios reportados.

A fim de corrigir esta lacuna no conhecimento deste material e dos seus defeitos, muitos estudos têm sido feitos aliando cálculos teóricos de primeiros princípios a evidências experimentais para os validar [46].

Alguns autores focam-se em métodos de criação de defeitos em amostras de h-BN, sugerindo que defeitos de buracos de boro, V_B , podem ser criados através de bombardeamento de iões mais energéticos devido à sua menor estabilidade comparativamente a outros defeitos, mostrando, também, que a interpretação das transições ópticas através pares dador aceitador (DAP) ou quasi-DAP é consistente com as transições estimuladas entre estados de electrões e buracos na rede de h-BN. Isto foi deduzido através das posições relativas dos níveis energéticos a meio do hiato energético [47].

1.2.4 Transições associadas a pares dador-aceitador em h-BN

Estudos experimentais, mostram que em cristais com nível de cristalinidade alta de pequeno tamanho podem ser observados uma série de picos finos de emissão acima de 5.77 eV, como mostra a figura 21, os quais através de comparações com estudos teóricos são associados a transições de excitões livres. Destes resultados deduz-se que exista uma grande energia de ligação de excitões da ordem dos 740 meV [13, 14].

Em amostras de h-BN crescidas epitaxialmente através de deposição por vaporização química de metais orgânicos (MOCVD) foram detectadas linhas de emissão perto dos 5.5 e 5.3 eV sendo associadas a excitões ligados ou presos e quasi pares de dador aceitador (q-DAP), respectivamente. Outras linhas de emissão largamente observadas experimentalmente são na ordem dos 4.1 eV e são reportadas como transições DAP [15]. Na figura 21 encontram-se apresentados os espectros de fotoluminescência de amostras crescidas sob diferentes fluxos de amónia, onde se pode observar a existência dos picos associados a DAP, a q-DAP e, ainda, a excitões ligados.

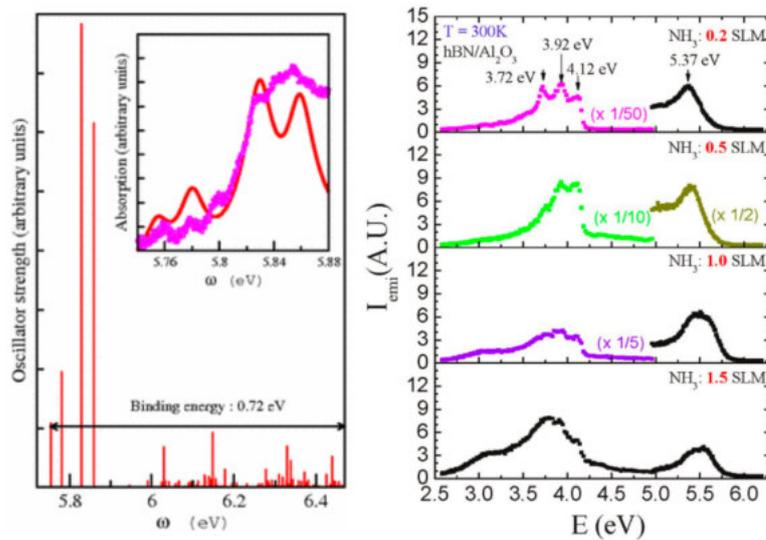


Figura 21: Força de oscilador dos estados excitônicos dentro do hiato e comparação do espectro de absorção em função da energia do fóton obtido pelos cálculos do artigo [13] e obtidos experimentalmente por [14].

A fim de perceber o papel de defeitos relacionados com buracos de azoto nestas transições DAP observadas, o gráfico da figura 22 apresenta a intensidade do pico de emissão perto dos 4.1 eV em função do fluxo amónia. É notório, a partir do gráfico, que o pico decresce exponencialmente com o aumento do fluxo de amónia atribuindo-se, desta forma, a transição DAP observada a níveis de energia originados por defeitos de buracos de azoto ou substituição de átomos de azoto por átomos de carbono [15].

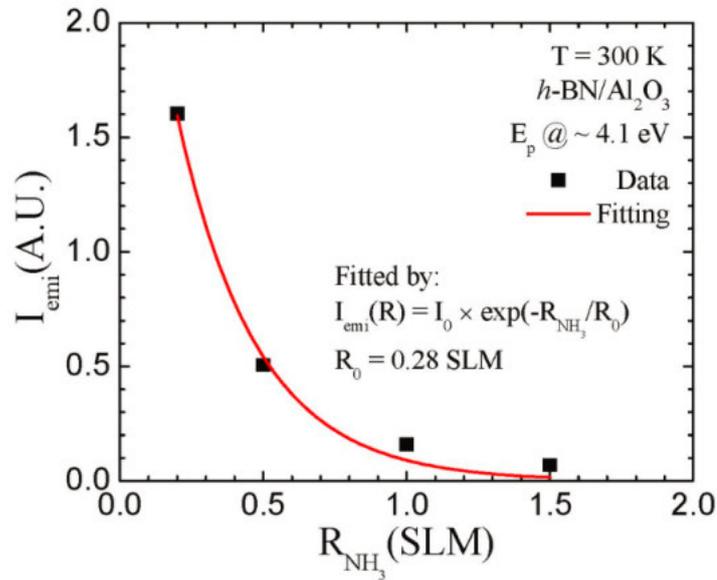


Figura 22: Espectro de fotoluminescência de amostras obtidas por [15] sob diferentes fluxos de amônia.

1.2.5 Emissão de fótons únicos em h-BN

O conceito de fóton existe há muito tempo, desde a sua utilização para explicação do efeito fotoelétrico, e a sua detecção experimental é também antiga. No entanto, apenas recentemente, apareceram os emissores de fótons ou *photon guns*. Por definição denominamos como emissor de fóton único um material que emite apenas um fóton a cada instante. A este processo dá-se o nome de *antibunching*, que pode ser originado de diversos mecanismos, e que garante que a probabilidade de obter dois fótons ao mesmo tempo permanece negligenciável [48].

Experimentalmente, Hanbury Brown e Twiss sugeriram um método de detecção que consiste na medição da função de autocorrelação em função do tempo de atraso. Idealmente, no caso da emissão de um único fóton esta função deve ser zero para um tempo de atraso zero [49].

Com a vasta possibilidade de aplicações no mundo quântico deste tipo de materiais que emitem um fóton a cada instante a investigação permitiu que novos materiais sejam testados para verificar se possuem este tipo de propriedades. Nestes novos materiais encaixam os materiais bidimensionais, como é o caso dos dicalcogenetos de metais de transição ou o h-BN. A característica que mais chamou a atenção no h-BN foi a sua emissão a temperatura ambiente que pode revolucionar esta área. Esta emissão é associada a defeitos que originam estados dentro do hiato energético do material e a sua emissão de fótons únicos tem sido reportado como a mais brilhante até ao momento [50].

Na figura 23 apresenta-se a função de autocorrelação medida através do método de Hanbury e Twiss para uma amostra de h-BN bidimensional e para uma amostra de h-BN em multi-camadas. Através dos dados do gráfico verifica-se que a função de autocorrelação a um tempo de atraso nulo curva para valores abaixo de 0.5, o que sugere uma grande probabilidade de ter acontecido a emissão de fóton único em ambas as amostras [16]. O quociente entre a linha de emissão de fóton único e a emissão total é denominada por factor de Debye-Waller e dá uma estimativa da relação entre o sinal e o ruído, sendo que para este material os valores obtidos foram de 0.82 (dos valores mais altos para emissores quânticos). O rácio de emissão de 4.2×10^6 contagens por segundo equivale ao maior brilho reportado para um emissor quântico no espectro visível e similar aos valores mais altos obtidos para todo o espectro [16].

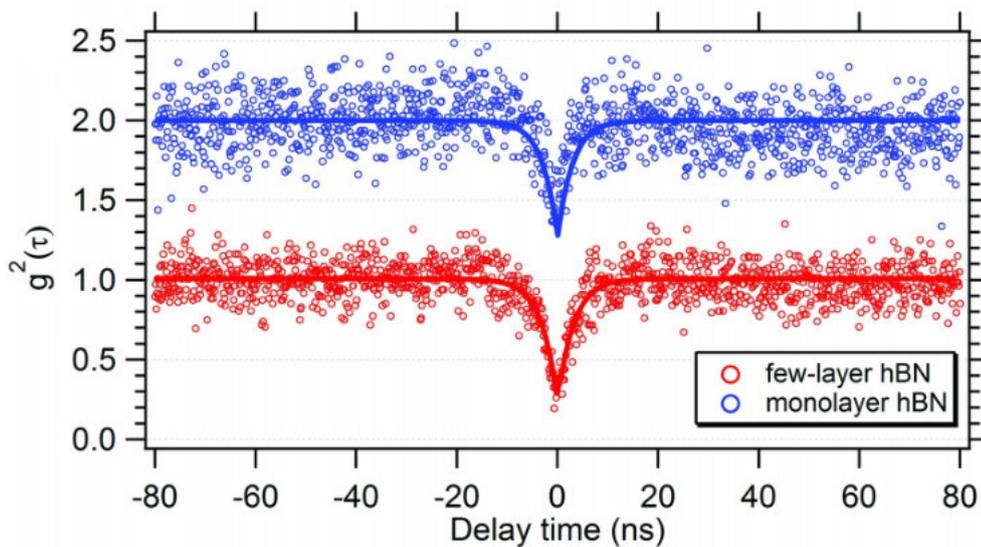


Figura 23: Função de autocorrelação para uma amostra de h-BN em mono e multi camadas obtida por [16].

Através de comparação dos resultados experimentais com cálculos DFT, os autores sugerem que o defeito presente nas amostras que exibiram a emissão de fótons únicos era $N_B V_N$, isto é um buraco de azoto junto com uma substituição de um boro por um azoto. A estabilidade do defeito verificou-se ser maior para um material em multi-camadas e associou-se a instabilidade em monocamadas ao contacto do defeito com o ambiente envolvente [16].

1.2.6 Caracterização de defeitos da rede em amostras de h-BN

Recentemente algumas publicações sugerem a caracterização dos defeitos na rede de h-BN através de técnicas de espectroscopia de transições electrónicas de electrões das camadas mais interiores do átomo para estados não ocupados das bandas de condução. Dentro das

técnicas utilizadas experimentalmente para obter este espectro, as mais populares são a espectroscopia de absorção de raios X e a espectroscopia de perda de energia de electrões. Aqui reportamos dois estudos efectuados em amostras de h-BN utilizando estas técnicas.

A fim de perceber os defeitos existentes nas amostras, os autores associam resultados obtidos por cálculos de primeiros princípios a medições do espectro junto a borda de absorção de raios X (XANES). Na figura 24 encontra-se apresentada essa comparação entre espectros de amostras obtidas experimentalmente de amostras tridimensionais e bidimensionais de h-BN e resultados de cálculos de primeiros princípios com defeitos na rede. Através desta comparação os autores concluíram que nas amostras produzidas estavam presentes defeitos que consistiam num buraco de boro e três hidrogénios no seu lugar ($v_B - H_3$), e substituição de átomos de boro por carbono e azoto por oxigénio (C_B e O_N , respectivamente) [17].

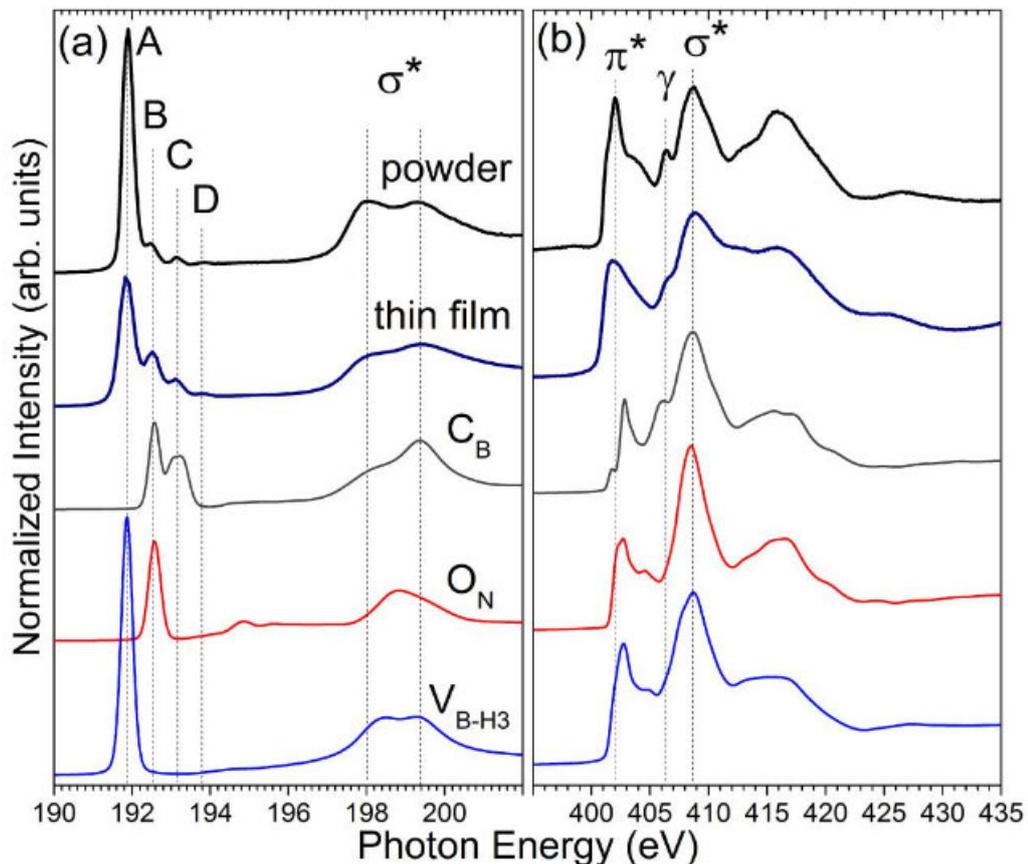


Figura 24: Comparação dos espectros obtidos experimentalmente com o cálculo do tipo de defeitos que os autores sugerem existirem nas amostras estudadas. À esquerda os picos referentes aos átomos de boro e à direita os picos referentes ao átomo de azoto [17].

Este tipo de análise é bastante poderosa do ponto de vista da quantificação relativa de defeitos numa determinada amostra visto que pelas relações entre intensidades dos picos é possível prever a quantidade de determinado defeito na amostra. No entanto não é possível

perceber a localização espacial dos defeitos. Para isso é bastante útil a estrutura junto da borda da perda de energia de electrões (ELNES), cuja resolução atómica permite sondar a espécie atómica de cada átomo individual.

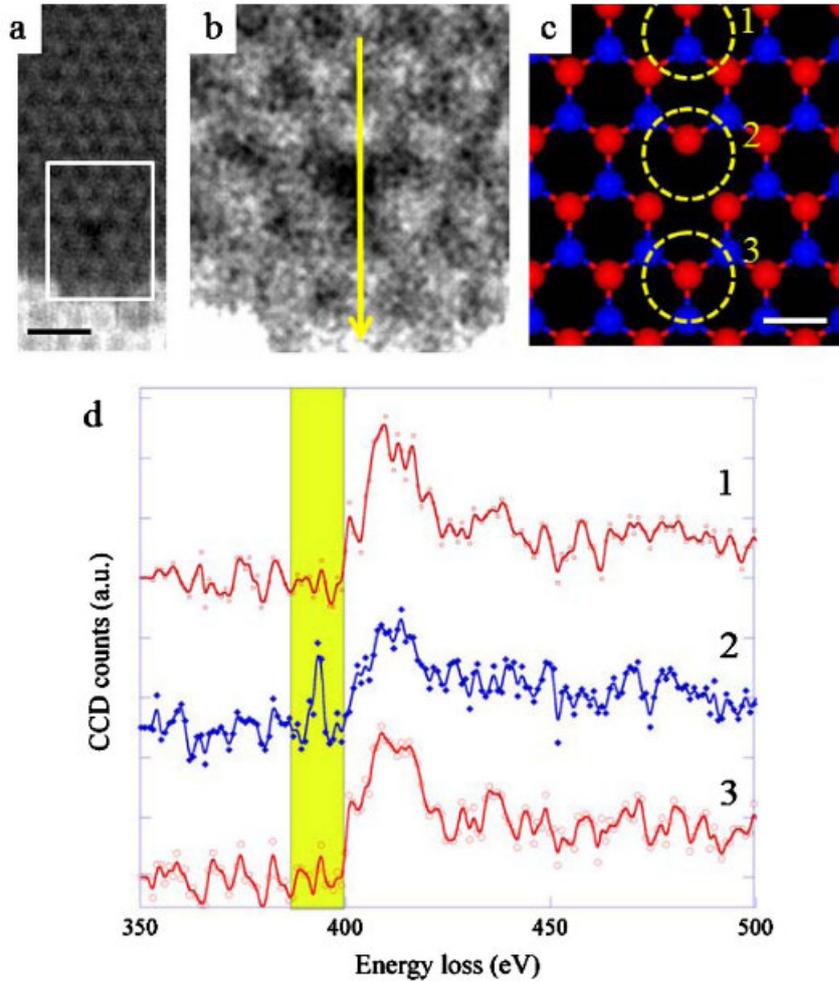


Figura 25: a) e b) são imagens de campo escuro anular de uma região da amostra onde é possível identificar um defeito V_B representado esquematicamente em c). Em d) encontram-se apresentados os espectros de perda de energia de electrões junto da borda para três posições definidas em c) [18].

Para ilustrar esta técnica os autores utilizaram um pó de h-BN obtido comercialmente e *descascaram* essa amostra camada a camada com o uso de um microscópio electrónico de varrimento em transmissão até obterem algumas regiões de cristais de h-BN em monocamada. Utilizando a técnica de imagem de campo escuro anular identificaram as posições dos átomos na rede e mostraram a existência de um defeito de buraco de boro (v_B). Na figura 25 mostram-se estas imagens obtidas por imagem de campo escuro anular e um esquema representativo da rede observada. Colocando a sonda de 0.1 nm por cima de cada um dos átomos de azoto identificados na figura 25 obtiveram três diferentes espectros de

perda de energia de electrões junto da borda (ELNES) onde é possível ver que o átomo vizinho do defeito possui um pico extra em relação aos restantes átomos de azoto [18].

O futuro desta técnica passa por associar espectros obtidos por cálculos de primeiros princípios para defeitos específicos na rede a espectros obtidos experimentalmente, como neste caso.

1.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

Para descrever um sistema electrónico em mecânica quântica, utiliza-se uma função de onda electrónica, $\Psi(\vec{r})$, a partir da qual podemos obter todas as suas propriedades electrónicas. Esta função, de acordo com a teoria não relativista é obtida através da equação de Schrödinger, que para um electrão individual toma a seguinte forma

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (1)$$

onde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ é a constante de Planck dividida por 2π , m é a massa do electrão, $V(\vec{r})$ é o potencial ao qual o electrão se encontra sujeito e $\psi(\vec{r})$ é a função de onda de um electrão individual. Nesta equação o primeiro termo da serve para descrever a energia cinética do electrão enquanto o segundo serve para descrever a energia potencial do electrão.

A equação 1 é possível de resolver analiticamente e a sua solução é conhecida para diversos potenciais a que o electrão possa estar sujeito. Um exemplo de uma solução a esta equação é por exemplo um electrão sujeito a um potencial nulo que é descrito por ondas planas. No entanto, à medida que aumentamos o número de electrões no sistema a equação de Schrödinger vai-se tornando mais complexa até ao ponto em que se torna impossível de resolver analiticamente. No âmbito da teoria de muitos corpos e para um sistema com um número N de electrões escrevemos a equação 1 como

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V(\vec{r}_i) \right) + \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (2)$$

onde $U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ é o termo que descreve a interacção de Coulomb entre os diferentes electrões do sistema. Semelhante à equação 1, nesta equação 2 o primeiro termo serve para descrever a energia cinética de cada electrão e o segundo termo o potencial externo a que este se encontra sujeito. Se ignorássemos o termo da interacção entre os diferentes electrões do sistema, a equação 2 poderia ser convertida num conjunto de equações mais simples com dependência em apenas uma variável cada. No entanto com adição deste terceiro termo que serve para descrever a interacção de Coulomb a equação 2 torna-se uma equação não separável e impossível de resolver analiticamente.

A solução para este problema da mecânica quântica de sistemas com muitos electrões veio com a teoria do funcional de densidade (DFT). Esta teoria tem como objectivo simplificar a equação 2 através de algumas aproximações e pressupostos que a transformam numa série de equações auto-consistentes. Dependendo da complexidade do sistema, a solução numérica destas equações pode ser obtida à custa de mais ou menos recursos computacionais.

O primeiro pressuposto da teoria DFT é conhecido como o teorema de *Hohenberg-Kohn* e afirma que a função de onda de um sistema complexo de muitos corpos pode ser descrita unicamente pela densidade do sistema, $n(\vec{r})$, a qual depende unicamente de uma variável vectorial.

1.3.1 O teorema de Hohenberg-Kohn

Como foi dito anteriormente, o teorema de *Hohenberg-Kohn* afirma que a função de onda de um sistema dependente de N variáveis vectoriais, $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, tem informação equivalente à contida na função da densidade do sistema, $n(\vec{r})$, dependente de uma variável vectorial. Isto é, existe um funcional da densidade universal, $F[n(\vec{r})]$, independente do potencial externo, $V(\vec{r})$, que permite definir a energia do estado fundamental do sistema através da minimização da seguinte equação [51]

$$E[n(\vec{r})] = \int V(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n(\vec{r})], \quad (3)$$

onde

$$F[n] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle,$$

é o valor médio da soma dos operadores \hat{T} e \hat{U} que se referem à energia cinética e ao potencial de Coulomb, respectivamente.

Com base neste pressuposto de que a densidade do sistema contém toda a informação necessária para descrever as suas propriedades, Kohn e Sham desenvolveram uma teoria em que é pressuposto que existem umas quaisquer funções matemáticas (diferentes das funções de onda do sistema) que multiplicadas dão a densidade do sistema. Desta forma propuseram um conjunto de equações que resolvidas de forma auto-consistente permitem obter a densidade do sistema. A estas equações deu-se o nome de equações de *Kohn-Sham*.

1.3.2 As equações de Kohn-Sham

As equações de *Kohn-Sham* foram estudadas no âmbito da teoria de *Hohenberg-Kohn* para sistemas cuja densidade variava pouco ou para sistemas com grande densidade electrónica. Para este tipo de sistemas estas aproximações podem ser consideradas exactas [52].

Começamos por definir um potencial efectivo, $V_{ef}(\vec{r})$, definido a partir de um potencial externo, $V(\vec{r})$, de um potencial de Coulomb, $U(\vec{r})$ e de um potencial para os termos de troca e correlação, $\mu_{tc}[n(\vec{r})]$

$$V_{ef}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + U(\vec{r}) + \mu_{tc}[n(\vec{r})], \quad (4)$$

onde

$$U(\vec{r}) = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}',$$

onde q é a carga do electrão, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e

$$\mu_{tc}[n(\vec{r})] = \frac{dE_{tc}[n(\vec{r})]}{dn(\vec{r})}.$$

Definido este potencial efectivo escrevemos a equação de Schrödinger como

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}), \quad (5)$$

sendo

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2.$$

Estas equações (4) e (5) devem ser resolvidas de uma forma auto-consistente de forma a obter a solução para o estado fundamental do sistema. A partir de uma densidade de teste calcula-se o potencial efectivo e depois de obter o segundo calcula-se a densidade. Este processo repete-se até se obter uma convergência entre estas funções. Nesta altura obtemos a energia para o estado fundamental do sistema.

De salientar que as funções de onda utilizadas nesta teoria para obter a densidade real do sistema não são as funções de onda electrónicas reais. São sim umas funções matemáticas de uma variável que multiplicadas devolvem a densidade real do sistema. Utilizando as funções de onda reais do sistema esta teoria não resultava porque não seria possível separar a equação (2) em equações de um electrão (5).

Esta teoria necessita de uma função para aproximar a energia de troca e correlação sendo que a apresentada originalmente por *Kohn-Sham* foi mais tarde denominada como a aproximação local de densidade, dada por

$$E_{tc}^{LDA}[n(\vec{r})] \approx \int n(\vec{r}) \epsilon_{tc}[n(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (6)$$

onde $\epsilon_{tc}[n(\vec{r})]$ é a energia de troca e correlação por electrão num gás electrónico uniforme com densidade $n(\vec{r})$.

À medida que esta teoria foi estudada e desenvolvida surgiram novas aproximações para este termo, sendo que a utilizada no âmbito deste trabalho é conhecida como uma aproximação de gradiente generalizado.

1.3.3 Aproximação de gradiente generalizado

A diferença fundamental entre os dois tipos de aproximação aqui apresentados assenta no facto de que a aproximação local de densidade é calculada dependendo apenas da densidade em cada ponto do espaço, ao passo que a aproximação do gradiente generalizado utiliza o gradiente da densidade nesse ponto, como podemos ver na equação (7)

$$E_{tc}^{GGA}[n(\vec{r})] \approx \int f[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (7)$$

Desta forma é possível combater os problemas da primeira aproximação como a sobreestimação da energia de ligação entre moléculas e sólidos [53].

A aproximação utilizada neste trabalho é a deduzida por *Perdew-Burke-Ernzerhof* [54].

1.3.4 Método da base de ondas planas aumentadas linearizadas com orbitais locais (LAPW+LO)

Para resolver as equações auto-consistentes da teoria DFT é necessário escolher o tipo de base, isto é o tipo de funções utilizadas para resolver as equações. Existem diferentes abordagens a este problema, mas as mais utilizadas são as funções de onda planas, sendo que as zonas mais próximas dos núcleos são aproximadas por pseudopotenciais. Estas abordagens funcionam bastante bem e com um custo moderado de recursos computacionais para tratar propriedades electrónicas relativas a electrões afastados do núcleo. No entanto se pretendermos estudar propriedades electrónicas cujos electrões facilitadores são os das camadas mais internas, estes têm de ser aproximados por funções de onda em vez de pseudopotenciais e para descrever correctamente os potenciais destes electrões é necessário um número muito elevado de ondas planas, o que requer um custo computacional enorme e inacessível na maior parte dos problemas.

Para colmatar esta dificuldade foram propostas diferentes técnicas que permitem o tratamento com precisão dos electrões das bandas mais interiores. Estas técnicas são denominadas como cálculos utilizando todos os electrões (*all-electrons*). O método utilizado neste trabalho foi um desenvolvimento da teoria proposta por Slater denominada como método das ondas planas aumentadas (APW) [55]. Esta teoria pressupõe que o potencial ao qual os electrões se encontram sujeitos varia dependendo da região onde estes se encontram. Dividiu, então, o espaço em duas regiões: a zona do átomo (em inglês *Muffin-tin*, MT), delimitada por um raio, R_{MT} , e uma zona entre os átomos, intersticial. Na primeira zona

o potencial varia rapidamente e as funções podem ser aproximadas por funções esféricas relembrando as funções atômicas. Na segunda zona o potencial é quase constante e dessa forma as funções de onda que solucionam a equação de Schrödinger para um potencial constante são as funções de onda planas. A partir destas considerações escreve-se a função de onda como

$$\psi(\vec{r}) = \begin{cases} \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}}, & |\vec{r}| > R_{MT} \\ \sum_{l,m} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\vec{r}), & |\vec{r}| < R_{MT} \end{cases}, \quad (8)$$

onde Ω é o volume da célula unitária, $c_{\vec{G}}$ e A_{lm} são coeficientes de expansão, Y_{lm} são harmônicos esféricos e u_l é uma solução da equação radial

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0,$$

sendo E_l um parâmetro que descreve o valor próprio de energia para cada banda em cada ponto \vec{k} .

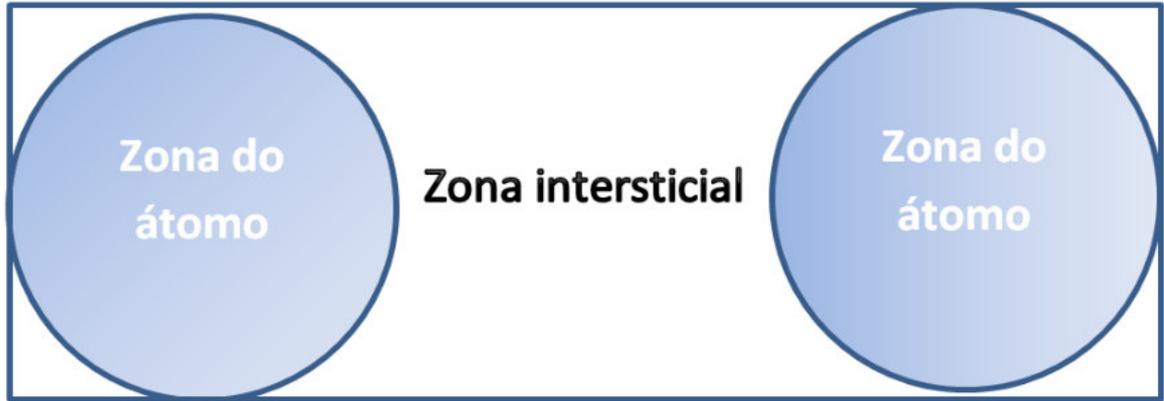


Figura 26: Esquema onde são representadas as duas áreas distintas na aproximação da base de ondas planas aumentadas. A zona centrada nos átomos é denominada como zona dos átomos (MT) e a zona entre átomos é denominada intersticial.

O primeiro problema deste método advém precisamente da escolha de E_l como um parâmetro fixo e não um coeficiente variacional. Isto resulta numa equação secular com soluções não ortogonais entre si, o que resulta numa matriz nada trivial para resolver a equação. A energia de cada banda em cada ponto k não pode ser obtida através de uma simples diagonalização, o que torna o cálculo extremamente dispendioso em termos computacionais e impossibilita o uso de potenciais simetrias do sistema.

Outro problema deste método consiste na dificuldade na extensão deste método para potenciais cristalinos genéricos fora do âmbito da aproximação de potenciais esféricos dentro

da região próxima do átomo. Para potenciais não esféricos, as orbitais atômicas experienciam diferentes potenciais efectivos que podem ser estruturalmente diferentes da média esférica utilizada para determinar a função radial.

Ainda mais um problema deste método assenta no facto de para alguns valores de E_l a função radial desvanece na fronteira entre as duas regiões. Isto leva a grandes incertezas numéricas no cálculo e a uma incerteza na correcta avaliação dos valores próprios de energia das bandas.

Devido a estes problemas foram várias as modificações propostas a este método de forma a resolvê-los. Uma dessas modificações é o método utilizado neste trabalho denominado como o método das ondas planas aumentadas linearizadas. Neste método as funções da base e as suas derivadas são contínuas através de um acoplamento entre uma função radial num E_l fixo somada à sua derivada em relação a E_l .

As funções radiais são, então, definidas exactamente da mesma forma como no método de Slater sendo que as suas derivadas em relação à energia, $\dot{u}_l(r) = \frac{\partial u_l(r)}{\partial E}$ são definidas através da equação

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{u}_l(r) = ru_l(r),$$

no caso não relativista. Escrevemos as funções de onda para este método como

$$\psi(\vec{r}) = \begin{cases} \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}}, & |\vec{r}| > R_{MT} \\ \sum_{l,m} [A_{lm}u_l(r) + B_{lm}\dot{u}_l(r)] Y_{lm}(\vec{r}), & |\vec{r}| < R_{MT} \end{cases}, \quad (9)$$

onde analogamente a A_{lm} , B_{lm} são também coeficientes de expansão.

As exigências de continuidade deste método potenciam a resolução dos problemas do método de ondas planas aumentadas mas com o custo do aumento do número de ondas planas necessárias para obter essas condições. O método proposto para resolver este aumento foi a utilização de orbitais locais para descrever a região perto do átomo. Estas orbitais locais são definidas apenas na região perto do átomo e são nulas na zona intersticial. Desta forma deixam de existir condições extra para as ondas planas na região entre os átomos e daí leva a redução das ondas planas necessárias para a convergência do sistema. Este esquema de orbitais locais pode ser implementado de uma forma simples num código que utiliza como funções da base o método de ondas aumentadas linearizadas pelo que torna estes dois métodos complementares para utilização conforme a conveniência para o cálculo pretendido.

1.3.5 Programa Elk

O programa utilizado para os cálculos de primeiros princípios neste trabalho, *Elk*, é um programa DFT que utiliza todos os electrões dos átomos, mesmo os das camadas mais internas. Tornando-se uma ferramenta com um leque de aplicações mais vasto que outros programas que utilizam pseudopotenciais para descrever os electrões das camadas internas do átomos. Como qualquer programa de cálculos DFT, o objectivo primário do Elk é resolver as equações de *Kohn Sham* para os diferentes campos externos aplicados. Este processo é feito em dois passos: primeiro resolve a equação variacional contendo apenas o campo eléctrico e o potencial escalar, utilizando posteriormente a base obtida para resolver a segunda equação variacional contendo os campos magnéticos o vector potencial e o acoplamento spin-orbita.

Para correr um cálculo com este programa utiliza-se um ficheiro de entrada constituído por parâmetros chave como o tipo de cálculo que se pretende, os vectores da rede real, o tipo de átomos constituintes e a posição dos mesmos. Os átomos são definidos através de outros ficheiros de entrada denominados de espécies onde se definem funções que descrevem os electrões de cada camada. É possível descrever os electrões através de orbitais locais ou através da solução da equação de *Dirac*. Os primeiros são considerados como sendo de valência e os segundos como estando dentro do *core*. A última forma de definição não permite que os electrões entrem nos cálculos a efectuar após o ciclo de auto-consistência. Desta forma, para cálculos em que se consideram transições de estados fundamentais é necessário ter atenção de alterar o ficheiro de espécie do átomo e modificar o tipo de funções utilizadas para os descrever.

Ficheiros de entrada	Parâmetros descritos
Ficheiro de espécie	Definição dos átomos e escolha de orbitais para descrever cada electrão
Ficheiro de rede	Parâmetros da rede, parâmetros computacionais, posição dos átomos, cálculos pretendidos

Tabela 2: Tabela com o resumo dos ficheiros necessários para descrever um material e principais parâmetros descritos.

1.4 ESPECTROSCOPIA DE PERDA DE ENERGIA DE ELECTRÕES

A espectroscopia de perda de energia de electrões baseia-se na medição do espectro de energia de um feixe de electrões após este atravessar a amostra. Experimentalmente isto é conseguido através de microscópios de transmissão electrónica conjugados com espectrómetros que permitem a medição da energia perdida pelos electrões enquanto atravessam a amostra. Neste momento a resolução destes espectrómetros permite a medição de décimas de eV em aparelhos mais sofisticados. O feixe de electrões é bastante fino e consegue atingir

valores na ordem dos angstrom tornando este experimento numa medição com resolução atómica. Quando um electrão é transmitido através de uma amostra este pode ser disperso de forma elástica ou inelástica dependendo da diferença de energia cinética sofrida. Através do espectrómetro separam-se os electrões que perdem energia dos restantes, visto serem estes os interessantes para o âmbito da experiência. São os electrões que perdem energia ao passar pela amostra que possibilitam as transições electrónicas dentro das bandas do material.

O processo de perda de energia do electrão tem origem em transições electrónicas dentro da amostra em estudo. Isto é, um electrão com energia conhecida é direccionado para a amostra e ao passar pela amostra a energia perdida deve ser associada a uma transição entre um estado ocupado e um estado não ocupado da estrutura electrónica do material. Devido às diferenças de energia entre os estados de valência e os estados mais próximos do núcleo é usual dividir este espectro em regiões, sendo o espectro obtido pelas transições dos estados de valência denominado como espectro de baixa perda e o espectro obtido pelas transições dos estados mais perto do núcleo denominado como estrutura de perda de energia perto da borda (ELNES). Neste trabalho o foco é direccionado para o último, sendo que através do conhecimento deste espectro do ponto de vista teórico e a resolução atómica da sonda, este método permite como que uma impressão digital da amostra, proporcionando uma reconstrução do ponto de vista teórico da mesma [56, 57, 58].

1.4.1 *Estrutura de perda de energia perto da borda (ELNES)*

Como dito anteriormente esta estrutura é associada a transições electrónicas de estados ligados fortemente ao núcleo para estados não ocupados das bandas de condução. Para o caso de definições de nomenclatura salienta-se que picos de energia relacionados com transições de orbitais s são descritas pela letra K e transições de orbitais p são descritas pela letra L. Este espectro funciona como uma impressão digital da amostra em questão visto que através da posição em energia do pico podemos associá-lo a um determinado átomo porque as energias das orbitais mais próximas do núcleo são características de cada elemento químico. Além de identificar a espécie atómica esta técnica permite também identificar defeitos na rede. Este é um processo relativamente recente que carece ainda de uma biblioteca vasta que cubra todas as possibilidades de espectros relacionados com defeitos [59]. Um dos pontos deste trabalho propõe-se a estudar estruturas associadas a defeitos na rede do nitreto de boro hexagonal e compará-las com as estruturas da rede perfeita.

1.4.2 Cálculo do ELNES no programa ELK

Numa medição do espectro de perda de energia de electrões obtém-se a fracção de electrões que são espalhados num determinado ângulo sólido, Ω tendo perdido uma energia, dE . Esta secção eficaz diferencial parcial, $\frac{d\sigma}{d\Omega dE}$, pode ser expressa através da parte imaginária da função dieléctrica, ϵ [60],

$$\frac{d\sigma}{d\Omega dE} \propto \text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} \right]. \tag{10}$$

A parte imaginária da função dieléctrica, ϵ_i descreve as transições electrónicas reais e pode ser escrita através da seguinte equação [61]

$$\epsilon_i(\vec{q}, E) = \frac{4\pi e^2}{\Omega q^2} \sum_{n, \vec{k}} \left| \langle \psi_{\vec{k}}^n | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | c \rangle \right|^2 \delta(E_{\vec{k}}^n - E_{1s} - E), \tag{11}$$

onde q é a carga do electrão, Ω é o volume da célula unitária, $|\psi_{\vec{k}}^n\rangle$ e $E_{\vec{k}}^n$ são as funções e energias do estado final, respectivamente e a soma sobre \vec{k} é feita sobre toda a primeira zona de Brillouin e todos os estados inocupados, n .

De acordo com a equação 11 para o cálculo do ELNES no programa ELK deve ter-se em consideração o número de bandas vazias utilizadas e a correcta descrição dos estados interiores do átomo através de orbitais locais.

1.4.3 Aproximação Z+1

Como as funções de onda, $|\psi_{\vec{k}}^n\rangle$, e as energias, $E_{\vec{k}}^n$, dos estados finais são obtidas a partir do cálculo da estrutura electrónica dos materiais, a sua descrição não é a mais exacta. Isto porque as energias e funções dos estados finais sofrem alterações quando um electrão próximo do núcleo é ejectado para um estado mais afastado. Este efeito denomina-se como efeito *core-hole* e muitos estudos já foram efectuados sobre o assunto para descobrir a melhor forma de descrever este efeito.

A aproximação para descrever este efeito mais utilizada e conhecida é a aproximação Z+1. Esta aproximação é fácil de entender se pensarmos na grandeza de energias que intervêm neste tipo de transições dos estados mais fundamentais. Quando um electrão de uma orbital interior é excitado para um estado não ocupado o potencial a que os electrões mais afastados do núcleo estão sujeitos é alterado. Esta aproximação descreve esta alteração através da introdução de uma carga positiva no núcleo e, a fim de manter a neutralidade do átomo, acrescenta-se um electrão de valência ao átomo.

Claro que a descrição não é exacta mas partindo do pressuposto que os electrões mais afastados do núcleo serão afectados por um potencial de screening e não por cada elec-

trão individualmente e que este potencial é bastante semelhante para o mesmo número de diferenças de carga, esta aproximação torna-se válida [19].

Baseado na comparação de resultados de cálculos de primeiros princípios com medições experimentais feito por [19], neste trabalho decidiu-se utilizar esta mesma aproximação para considerar o efeito *core-hole*.

À direita da figura 27 estão apresentados os resultados da comparação entre os cálculos do ELNES considerando ou não o efeito e as medições experimentais. À esquerda da figura 27 encontra-se apresentado o resultado não tratado do cálculo de primeiros princípios considerando o efeito. Como se pode observar existe um desvio de energias da ordem dos 100 eV. Este desvio existe porque utilizando a aproximação de acrescentar uma carga positiva ao núcleo os estados mais interiores sofrem também uma alteração de energia e desta forma o cálculo do ELNES utiliza a energia errada destes estados. Como estes estados têm uma energia constante dentro de toda a primeira zona de Brillouin o ajuste dos picos para outros valores de energia é possível.

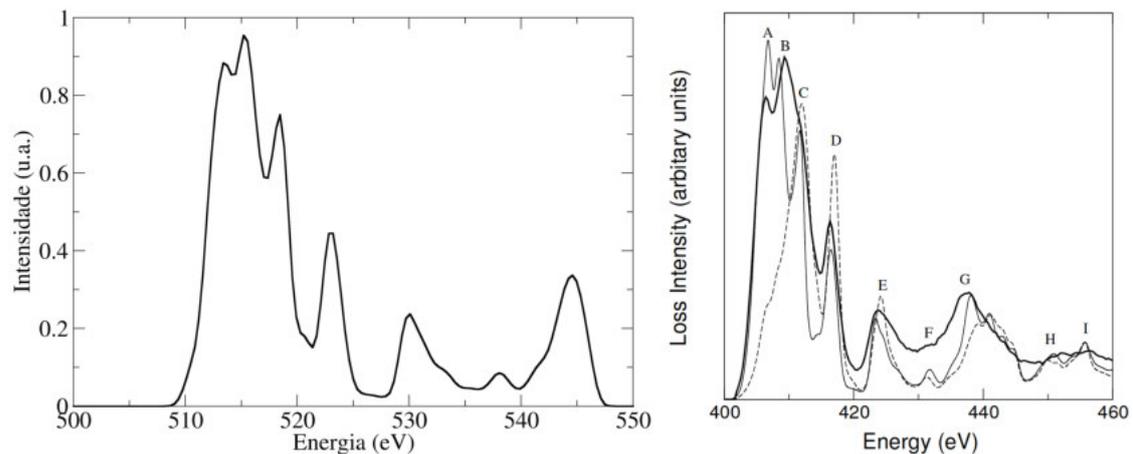


Figura 27: Gráfico da estrutura de perda de energia perto do extremo (ELNES) publicado no artigo (à direita) e presente nos exemplos do programa ELK (à esquerda) [19].

CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS PARA UMA MONOCAMADA DE H-BN

Este é o capítulo onde se pretende apresentar os resultados dos cálculos de primeiros princípios que permitiram chegar ao resultado final para a estrutura de perda de energia por electrões perto da borda (ELNES).

Começamos, como em qualquer código DFT, por fazer um estudo de convergência em determinados parâmetros chave do código. Após construir a célula unitária do cristal utilizando as distâncias obtidas pelo seu relaxamento em cálculos anteriores utilizando o programa *Quantum espresso*, estudou-se a sua convergência em relação ao tamanho da base de ondas planas e ao número de pontos k utilizados para definir a rede recíproca do cristal.

Como os códigos DFT são preparados para funcionar com estruturas periódicas nas três dimensões, no caso de cristais bidimensionais é necessário garantir que a interacção com a imagem da célula unitária proveniente de outra camada é mínima e não afectará os cálculos seguintes dentro de uma resolução pretendida.

Posteriormente e após a convergência destes parâmetros são apresentados e comparados os resultados obtidos para as densidades de estados (DOS) de uma célula unitária de uma monocamada de h-BN, descrevendo os electrões das camadas mais interiores através de orbitais locais e através de funções que os consideram dentro do núcleo atómico.

O diagrama de bandas do cristal é apresentado utilizando a descrição dos electrões mais próximos do núcleo através de orbitais locais e compara-se o hiato energético com os valores existentes na literatura.

Para finalizar os cálculos de propriedades electrónicas de uma célula unitária de uma monocamada de h-BN, apresenta-se o espectro de perda de energia de electrões junto da borda (ELNES) com e sem a aproximação $Z+1$.

A fim de avaliar a influência de alguns defeitos da rede no ELNES, construiu-se supercélulas de h-BN com e sem defeitos e estudou-se o ELNES para os átomos vizinhos do defeito. Estes gráficos foram sempre comparados com a referência dos átomos de boro e azoto sem defeitos nas proximidades.

2.1 CÉLULA UNITÁRIA

A rede cristalina de h-BN consiste em átomos de azoto e boro intercalados dispostos segundo uma simetria hexagonal, estando os átomos dos mesmos elementos químicos distanciados por uma distância a , como mostra a figura 28. A célula unitária deste tipo de redes é constituída por dois átomos e o vector que define a posição do segundo em relação ao primeiro é $\vec{\delta}_2 = \frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$, onde $\vec{a}_1 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\vec{u}_x + \frac{1}{2}\vec{u}_y\right)$ e $\vec{a}_2 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\vec{u}_x - \frac{1}{2}\vec{u}_y\right)$ são os vectores da rede real e definem o deslocamento para as células unitárias seguintes, como é apresentado no esquema da figura 28.

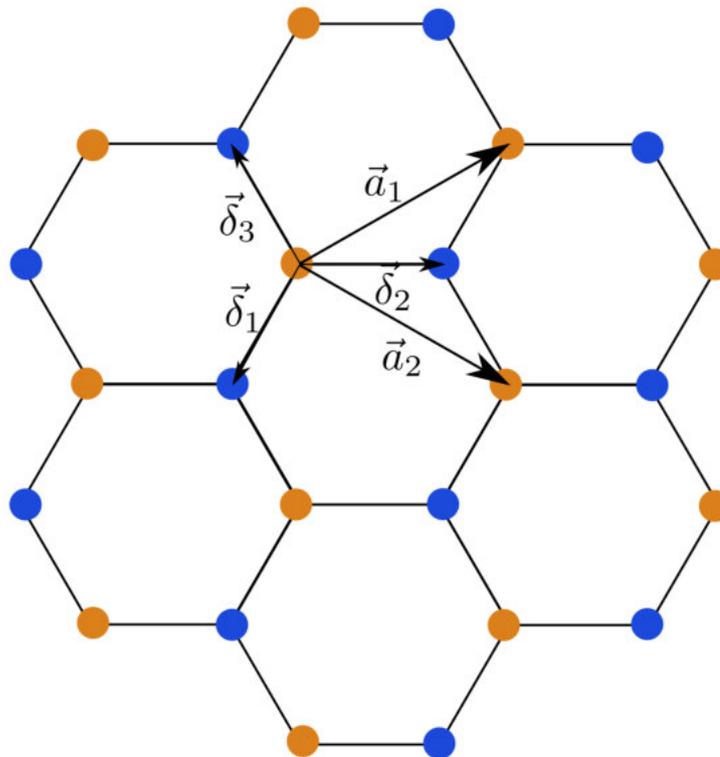


Figura 28: Esquema da rede real de h-BN onde são apresentados os vectores da rede real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e os vectores que definem a posição dos primeiros vizinhos $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$.

A rede recíproca da rede hexagonal é também uma rede hexagonal rodada 90° . Na figura 29 pode ver-se o esquema desta rede recíproca onde são apresentados os vectores da rede \vec{G}_1 e \vec{G}_2 definidos a partir dos vectores da rede real. Além dos vectores da rede recíproca são, também, apresentados os pontos de alta simetria da rede hexagonal Γ , K e M.

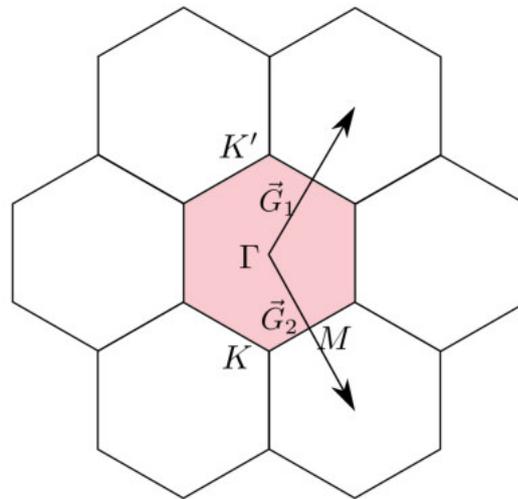


Figura 29: Esquema da rede recíproca de h-BN onde são apresentados os vetores da rede recíproca \vec{G}_1 e \vec{G}_2 e os pontos de alta simetria da rede Γ , K e M.

Para efeitos de cálculos de primeiros princípios é necessário construir a rede esquematizada na figura 28 no programa utilizado para os cálculos DFT. Utilizando as definições dos vetores da rede real e a posição dos átomos na célula unitária definidos anteriormente é criada a célula unitária no programa *Elk*. Na figura 30 está apresentada esta construção ilustrando 16 (4×4) células unitárias diferenciadas na imagem pelos paralelogramas. Na primeira célula unitária encontra-se a sombreada a chamada célula de *Wigner-Seitz*.

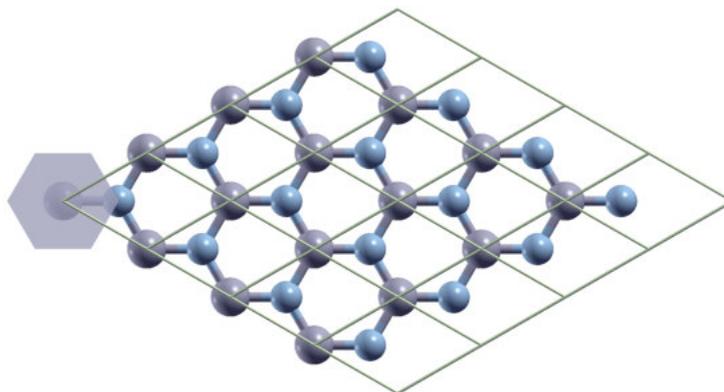


Figura 30: Esquema da rede de h-BN utilizada nos cálculos DFT onde se encontra a célula de *Wigner-Seitz* representada.

O parâmetro de rede a deve ser descoberto através da minimização da energia da rede, sendo este estudo denominado de relaxamento da rede. No entanto, neste trabalho, esse

relaxamento não foi efectuado no programa *Elk* e foi utilizado o valor obtido anteriormente pelos colegas Diogo Cunha, Pedro Cunha e João Novo de $a = 1.44914 \text{ \AA}$.

2.2 ESTUDOS DE CONVERGÊNCIA

A rede que se pretende estudar é bidimensional, como se vê pela figura 30. No entanto o programa utilizado funciona através de redes periódicas no espaço, sendo que a célula unitária construída se repete pelo espaço nas coordenadas x , y , e z . O problema que advém desta periodicidade é a replicação da célula na coordenada z , perpendicular ao plano representado na figura 30. Como ilustra a figura 31, a célula construída anteriormente é na realidade, numa vista tridimensional constituída por diversas camadas ao contrário da monocamada pretendida para estes estudos.

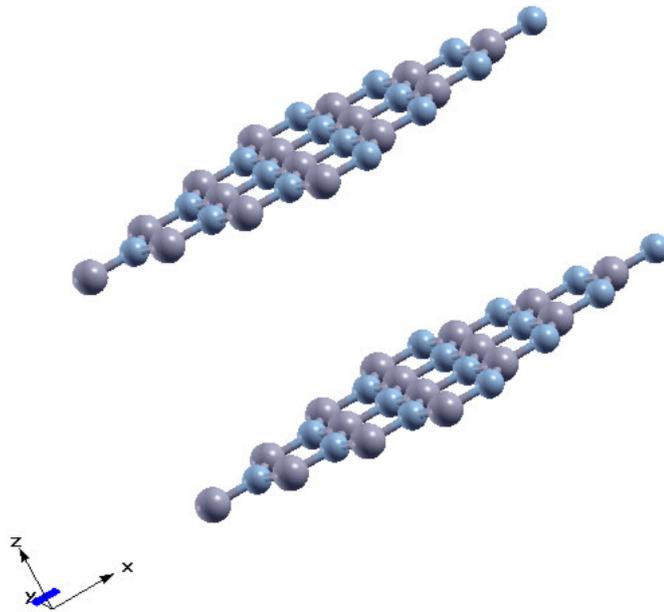


Figura 31: Esquema da rede de h-BN utilizada nos cálculos DFT onde é demonstrada a natureza tridimensional do material utilizado.

A forma encontrada para contornar este problema foi considerar uma distância entre camadas tal que as forças de interacção entre os átomos se tornem negligenciáveis e para efeitos de resultados seja semelhante a utilizar uma monocamada isolada. Desta forma e para estudar que distância entre camadas é necessária para que os efeitos das imagens em z se tornem negligenciáveis para os cálculos foi feito um estudo de convergência para esta distância z . A figura 32 ilustra o modo como esta convergência foi efectuada.

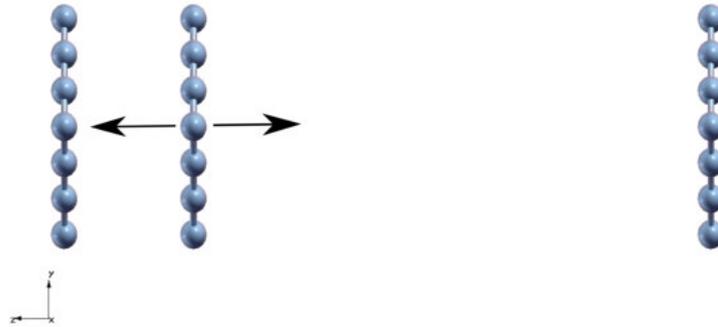


Figura 32: Esquema da rede de h-BN construída para estudar a convergência da coordenada z .

Como se observa na figura 32 fixou-se o tamanho da célula unitária de forma a fixar a posição da primeira camada para a sua imagem. Nos cálculos deste trabalho utilizou-se um tamanho de célula de 45 bohr e variou-se a distância entre a camada intermédia e a primeira camada de 5 bohr a 22 bohr. Na figura 33 está apresentada a energia total do sistema para cada uma das posições da camada intermédia.

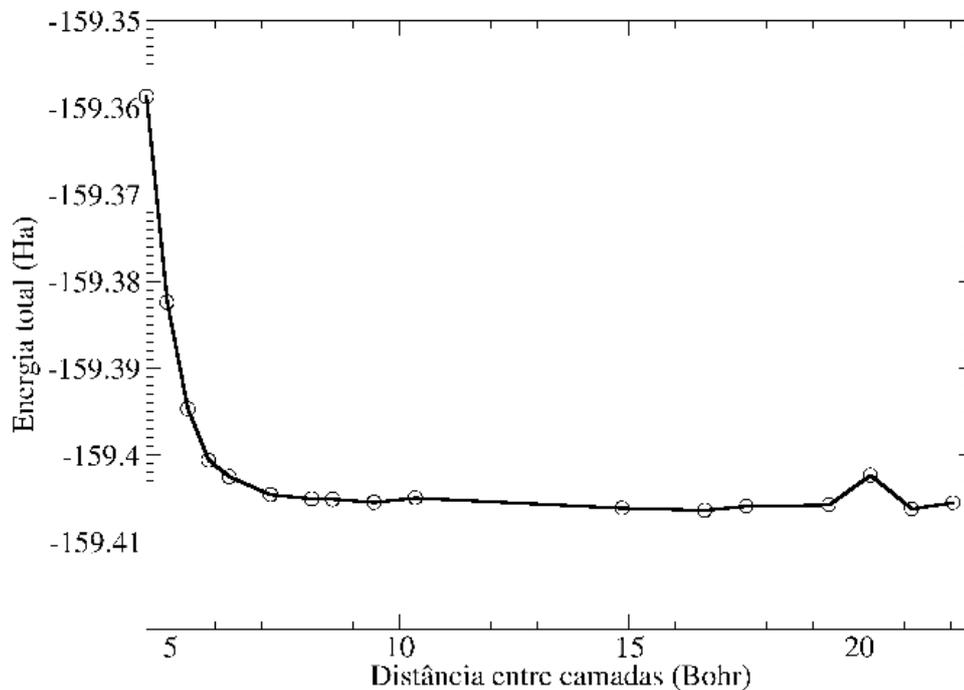


Figura 33: Gráfico da convergência da energia total do sistema em função da distância à monocamada seguinte.

Como se observa no gráfico da figura 33 a partir de uma distância de 8 bohr a energia total do sistema começa a convergir. Isto quer dizer que a partir dessa distância a interação

entre camadas começa a ter um peso insignificante na estrutura das bandas ocupadas do material. No entanto as bandas não ocupadas do material podem ainda não estar convergidas para uma distância de 8 bohr.

No gráfico da figura 34 encontra-se apresentado o diagrama de bandas do material para diferentes distâncias à monocamada seguinte. Como se observa as bandas ocupadas do material encontram-se correctamente convergidas a partir de uma distância de 10 bohr, como se esperava pelo estudo de convergência da energia total do sistema. No entanto algumas bandas de condução convergem apenas com valores mais altos de distância entre camadas. A partir de 20 bohr o hiato energético passa a ser directo e localizado no ponto K da rede recíproca, como se observa na figura 34. Desta forma, e nos restantes cálculos do trabalho, utilizou-se este valor de forma a minimizar os recursos computacionais requeridos.

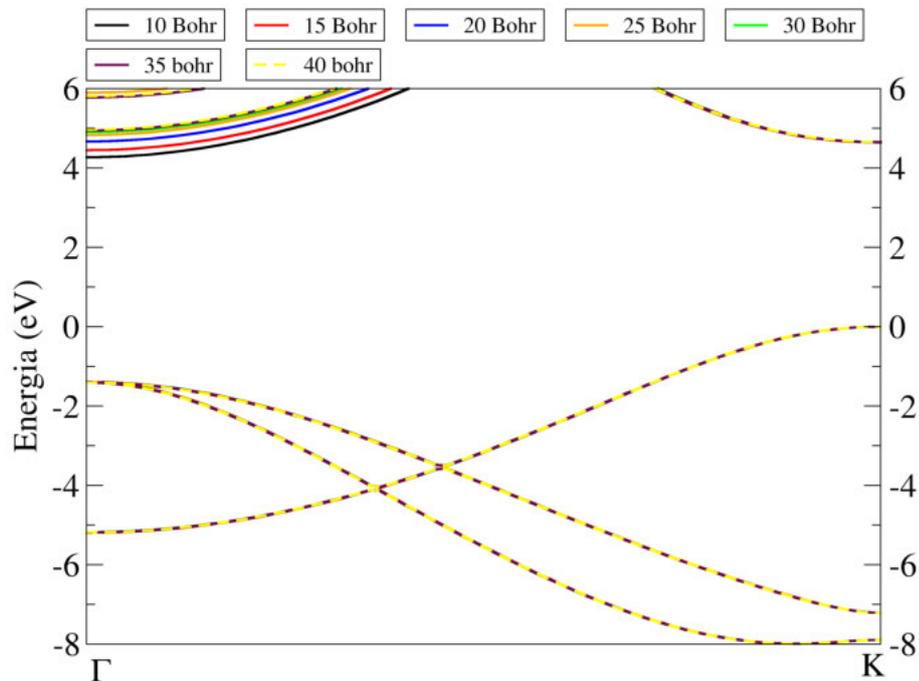


Figura 34: Gráfico da convergência das bandas de condução do sistema em função da distância à monocamada seguinte.

Decidido o tamanho da célula unitária a ser utilizado nos cálculos, continua-se o estudo de convergência do sistema face ao parâmetro computacional que limita o número de ondas planas, descrevendo desta forma um limite para o tamanho da base de funções utilizadas para descrever o sistema. Este valor pretende-se que seja o mais baixo possível para o qual a energia do sistema se encontre convergida, de forma a tornar os cálculos computacionais o menos pesados possíveis e os resultados ainda assim precisos o suficiente para as conclusões pretendidas.

Os cálculos efectuados neste trabalho relacionam diferenças de energia e não valores de energia absolutos e como a diferença de energia converge mais rapidamente que o valor absoluto de energia, decide-se estudar a convergência para uma diferença de energia total de dois sistemas de nitreto de boro. A rede utilizada para efectuar este estudo de convergência foi a rede do diamante. Construiu-se, então, a rede do diamante, ilustrada na figura 35.

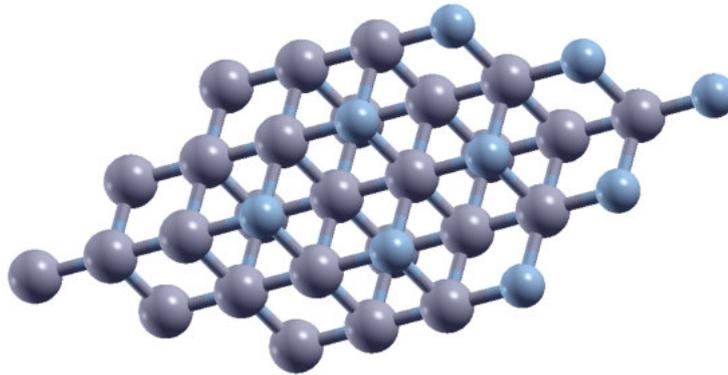


Figura 35: Esquema da rede cristalina do nitreto de boro na estrutura do diamante.

Variando o tamanho da base de ondas planas através do parâmetro computacional $rgkmax$, calculou-se a energia total das duas redes e o gráfico da diferença entre elas em função do $rgkmax$ é apresentado na figura 36.

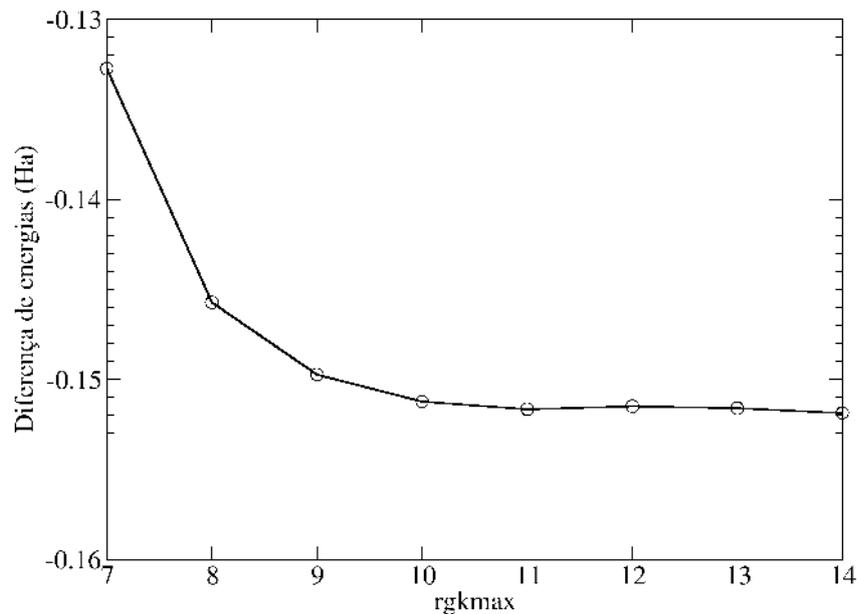


Figura 36: Gráfico da convergência em diferença de energias totais das redes hexagonais e de diamante do nitreto de boro no tamanho da base de ondas planas.

Analisando o gráfico da figura 36, verifica-se que a partir de um valor de $rgkmax$ de 11 as diferenças de energia começam a ser menores que a escala do gráfico. Tendo em conta a resolução pretendida para os cálculos seguintes escolhemos o valor de 11 para o $rgkmax$. Este parâmetro relaciona-se directamente com o vulgarmente conhecido valor de corte de energia cinética, E_{cut} dado por

$$E_{cut} = \frac{1}{2} \left(\frac{rgkmax}{2} \right)^2 ,$$

que para no caso de $rgkmax = 11$ é dado por $E_{cut} = 15.125$ Ha.

Depois de convergido o tamanho da base de ondas planas, procedeu-se ao estudo de convergência do número de pontos k . Como os cálculos que pretendemos efectuar são no plano xy variamos apenas o número de pontos k nas direcções x e y . E sendo estas direcções semelhantes consideramos o mesmo número para as duas. O gráfico da figura 37 mostra o resultado da energia total do sistema em função do número de pontos k em cada uma das direcções.

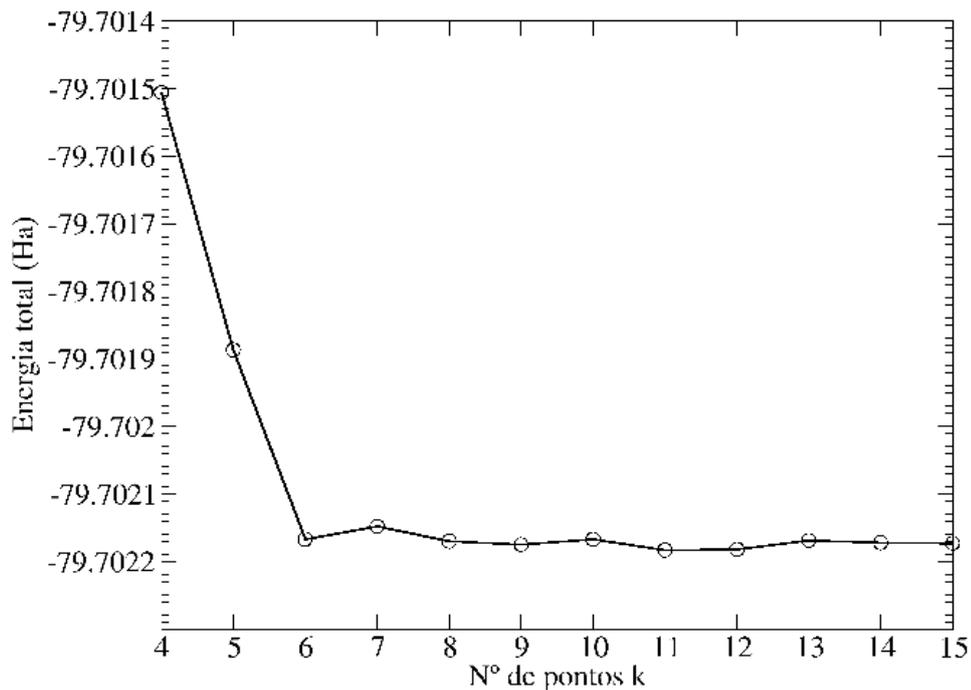


Figura 37: Gráfico da convergência da energia total do sistema em função do número de pontos k .

Pela análise da figura 37, observa-se que para um número de pontos k superior a 6 a energia total do sistema começa a convergir. Consideramos que para um número de pontos k igual a 15 em cada direcção a energia total do sistema se encontra devidamente convergida e definimos esse valor para os cálculos seguintes do trabalho.

2.3 PROPRIEDADES ELECTRÓNICAS DA REDE DE H-BN

Nesta secção são apresentadas as propriedades electrónicas de uma rede de nitreto de boro obtidos através da célula unitária do material. Depois de convergida a célula unitária tendo em conta os parâmetros computacionais previamente descritos, procedeu-se ao cálculo da densidade de estados, do diagrama de bandas e do ELNES de uma monocamada de nitreto de boro hexagonal.

Para o cálculo do ELNES, como foi introduzido anteriormente, os electrões interiores devem ser descritos através de orbitais locais. Para isso alterou-se os ficheiros de espécies e comparou-se os resultados da densidade de estados e do diagrama de bandas com os dois tipos de tratamento para esses electrões.

De forma a verificar que os electrões interiores estão a ser considerados no cálculo através de orbitais locais, a figura 38 apresenta o gráfico para a densidade de estados do sistema, onde se observa os picos relativos aos electrões das orbitais 1s do sistema, com as energias correctas.

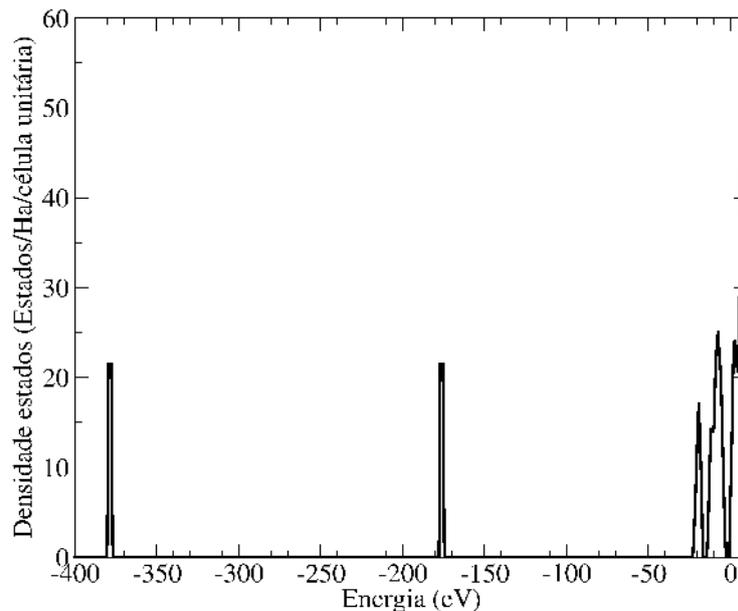


Figura 38: Gráfico da densidade de estados de uma monocamada de nitreto de boro hexagonal ilustrando as energias dos estados referentes aos electrões mais interiores dos átomos.

A figura 39 apresenta a densidade de estados do sistema onde se utilizaram orbitais locais para descrever os electrões interiores e onde não se utilizou. Como se observa para os estados de valência a densidade é igual começando a encontrar-se diferenças na densidade dos estados mais energéticos.

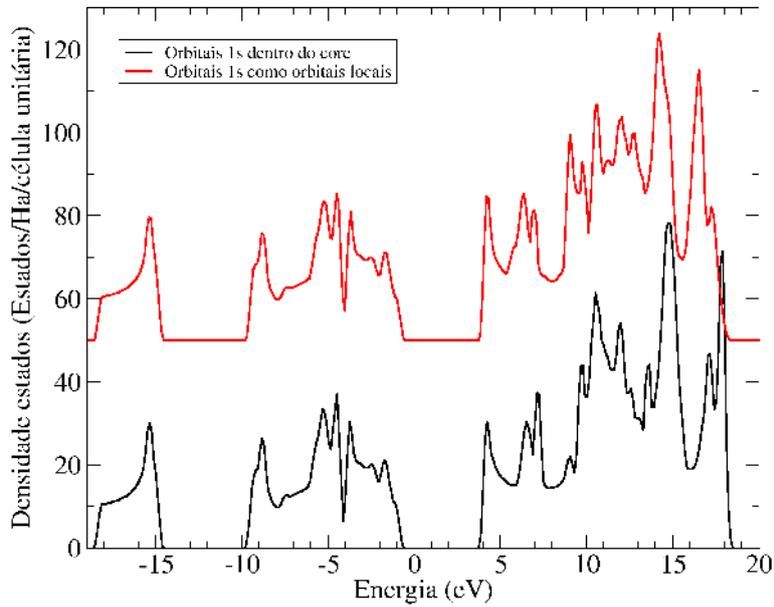


Figura 39: Gráfico da densidade de estados de uma monocamada de nitreto de boro hexagonal comparando o cálculo considerando os electrões das orbitais mais interiores dos átomos como estados de valência ou estados incluídos no cerne do átomo.

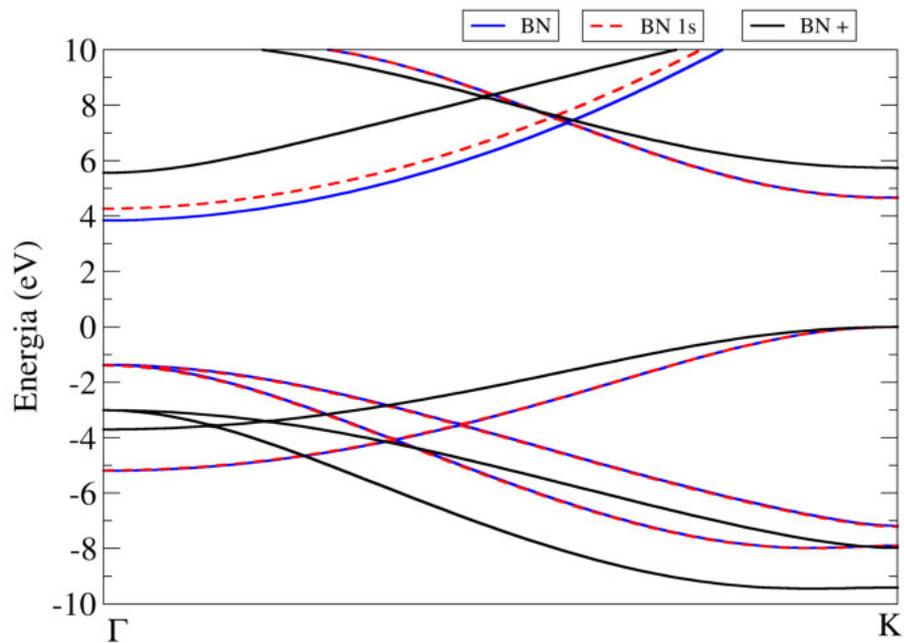


Figura 40: Gráfico do diagrama de bandas de uma monocamada de nitreto de boro hexagonal entre os pontos Γ e K da rede recíproca, comparando a utilização ou não de orbitais locais para descrever os electrões mais interiores e utilizando a aproximação do efeito *core-hole*.

Estas diferenças entre os dois espectros da figura 39 são atribuídas a pequenas alterações no comportamento da estrutura de determinadas bandas de condução do material. Na figura 40 encontra-se apresentado o diagrama de bandas do material entre os pontos Γ e K da rede recíproca utilizando ou não orbitais locais para descrever os electrões mais interiores. Como se observa existe uma pequena diferença em algumas bandas de condução do material apesar de a sua dispersão parecer ser semelhante.

O diagrama de bandas segundo o percurso Γ KM Γ apresentado na figura 41 mostra claramente a localização do hiato óptico do material. Como se observa junto do ponto K da rede recíproca existe um hiato óptico com energia de 4.6 eV e dispersão parabólica das bandas, o que concorda com os resultados apresentados na literatura e também na figura 12 deste trabalho.

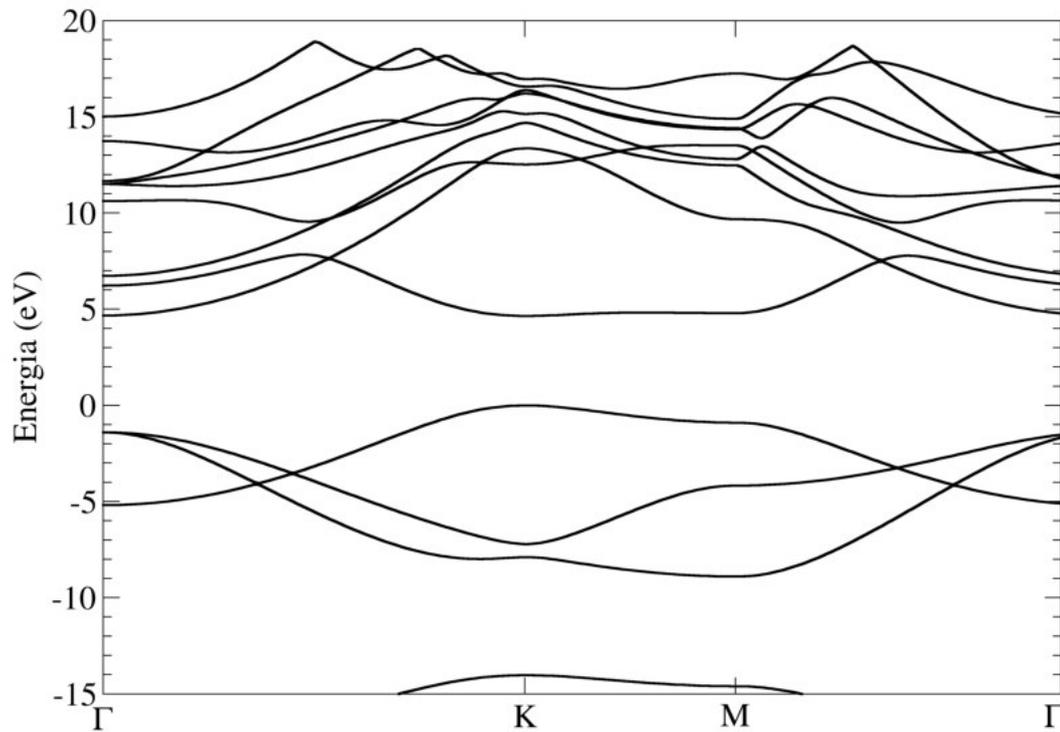


Figura 41: Gráfico do diagrama de bandas de uma monocamada de nitreto de boro hexagonal. O hiato energético está localizado junto do ponto K, onde a dispersão é parabólica e o seu valor é de 4.6 eV.

Na figura 40 mostrava-se, também, o diagrama de bandas utilizando a aproximação do efeito *core-hole*, onde eram patentes as alterações à estrutura das bandas de condução do material. Como discutido na literatura [19] esta aproximação é a melhor forma de descrever os resultados experimentais pelo que decidiu-se utilizar neste trabalho esta aproximação.

O espectro de perda de energia de electrões junto da borda (ELNES) foi calculado utilizando ou não a aproximação $Z+1$. Na figura 42 apresentam-se os dois espectros para

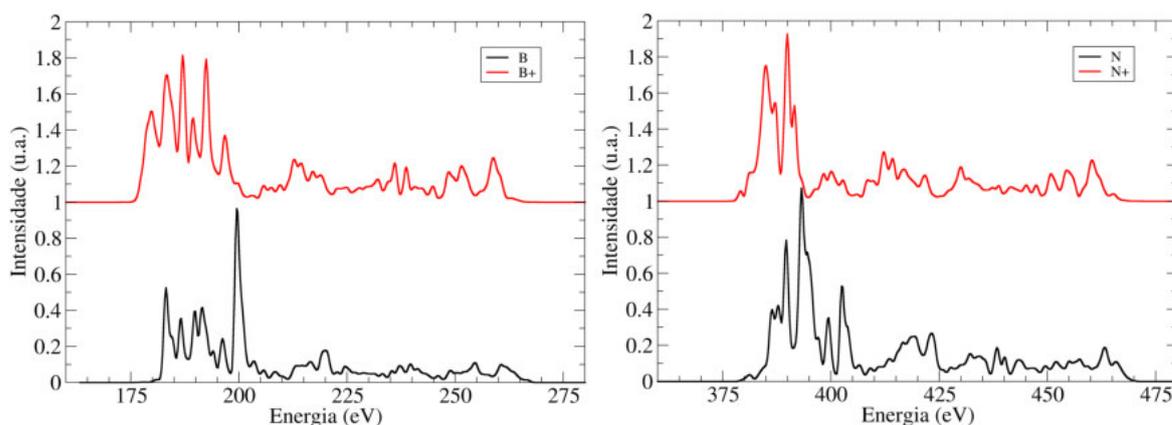


Figura 42: Gráfico da estrutura de perda de energia perto do extremo (ELNES) para uma monocamada de nitreto de Boro comparando o espectro normal com o espectro utilizando a aproximação $Z+1$.

comparação. Como foi discutido os espectros foram desviados para que a gama de energias fosse semelhante, no entanto e quando se comparar com resultados experimentais os picos devem ser ajustados às medições experimentais para uma correcta localização energética dos mesmos.

Novamente e como era deduzido a partir do diagrama de bandas da figura 40 os espectros da figura 42 apresentam diferenças, sendo que a melhor descrição, segundo discutido na literatura, deve ser aquela em que se considera o efeito *core-hole*.

2.4 PROPRIEDADES ELECTRÓNICAS DA REDE DE H-BN COM DEFEITOS

Depois de apresentadas a densidade de estados, a estrutura electrónica e o espectro de perda de energia de electrões junto da borda para uma monocamada perfeita de nitreto de boro hexagonal, nesta secção pretende-se introduzir defeitos na rede e verificar como é alterada a estrutura electrónica do material.

Como o objectivo é estudar as propriedades electrónicas derivadas da introdução de defeitos pontuais na rede e não se pretende obter resultados da interacção destes com as suas imagens constrói-se uma supercélula de nitreto de boro. Decidiu-se utilizar uma supercélula 3×3 porque quanto maior for o tamanho da célula maior será o tempo necessário para efectuar os cálculos cada vez mais exigentes. Por exemplo, para uma supercélula 4×4 de nitreto de boro, os ciclos de auto-consistência demoram tempos superiores a um mês.

Os defeitos estudados neste trabalho são o buraco de boro (v_B) e o buraco de azoto (v_N) e as distâncias entre átomos utilizadas para construir as redes foram obtidas de trabalhos de relaxamento destas redes por parte dos colegas Diogo Cunha, Pedro Cunha e João Novo. De salientar que as imagens da célula unitária das redes com defeitos não são afectadas em termos de distância entre átomos utilizando a supercélula 3×3 .

Na figura 43 apresenta-se o esquema da supercélula 3×3 sem defeitos.

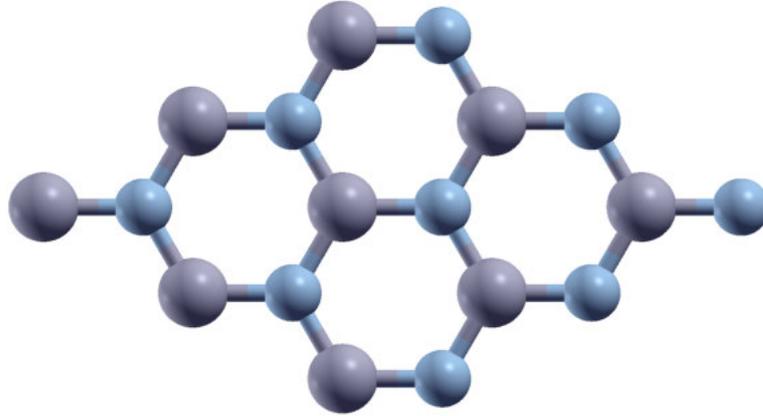


Figura 43: Esquema da supercélula 3×3 da rede de nitreto de boro construída.

Na figura 44 apresenta-se o esquema da rede com defeito v_B e na figura 44 o esquema da rede com defeito v_N .

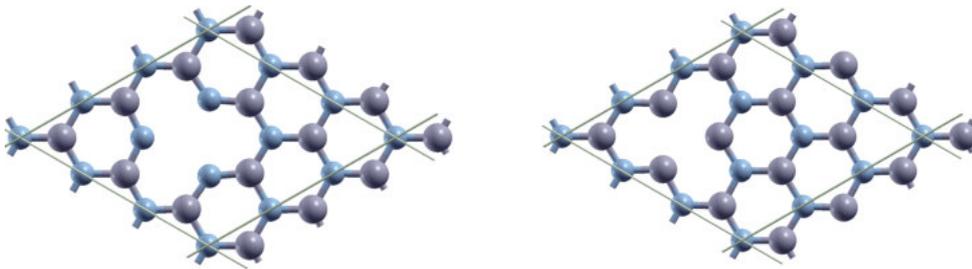


Figura 44: Esquema da supercélula 3×3 da rede de nitreto de boro com defeito v_B à esquerda e v_N à direita.

Após construídas as supercélulas pretende-se estudar a influência dos defeitos na estrutura electrónica. Para isso calcula-se o diagrama de bandas para as três super células apresentadas anteriormente. Na figura 45 encontram-se apresentados esses diagramas de bandas calculados para as redes com e sem defeito para comparação. Além destes diagrama está apresentado, também, o diagrama de bandas de uma célula unitária obtido anteriormente para mostrar a coerência dos cálculos efectuados. De salientar que no caso da supercélula o ponto K da rede recíproca encontra-se coincidente com o ponto Γ , como se pode deduzir da comparação entre o diagrama de bandas da supercélula sem defeitos e o diagrama de bandas da célula unitária.

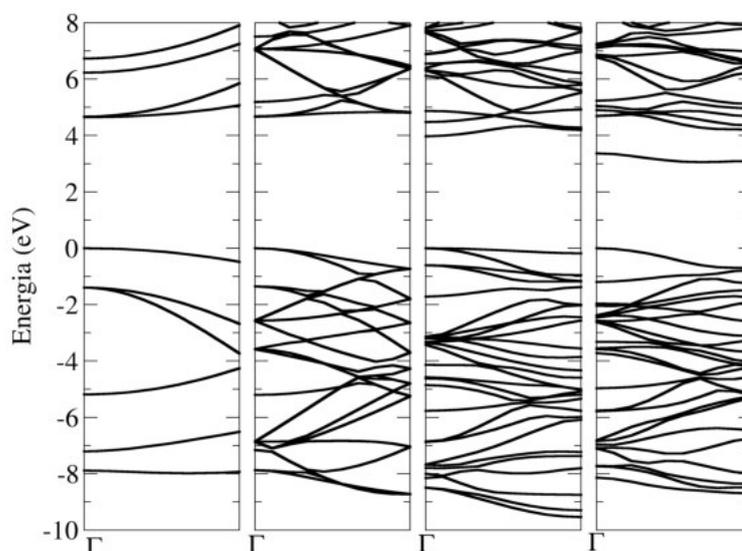


Figura 45: Diagrama de bandas de uma monocamada de h-BN com e sem defeitos. Da esquerda para a direita está apresentado o diagrama de uma célula unitária, uma supercélula 3×3 sem defeitos, uma célula 3×3 com defeito v_B e uma célula 3×3 com defeito v_N . O ponto Γ e ponto K da rede recíproca encontram-se sobrepostos.

Observa-se pelos diagramas de bandas da figura 45 que os defeitos, tanto de buracos de azoto como de buracos de boro, produzem estados localizados dentro do hiato energético do material, o que além de sugerir uma alteração das propriedades tanto electrónicas como ópticas do material quando na presença de defeitos, possibilita uma melhor caracterização dos defeitos, já que as transições electrónicas terão energias diferentes dependendo dos defeitos existentes.

Como sugerido utilizamos o espectro de energia perto da borda para diferenciar estes defeitos que produzem estados abaixo da banda de condução do material. Calculou-se o ELNES utilizando a aproximação $Z+1$ para cada um dos átomos vizinhos do defeito v_B ou v_N e para os átomos de boro e azoto em redes perfeitas. Nas figuras 46 e 47 encontram-se os resultados destes cálculos para os picos referentes aos átomos de boro e azoto, respectivamente.

Devido ao aparecimento de estados localizados dentro do hiato energético na estrutura de bandas electrónicas da rede de h-BN com os defeitos de buraco de boro e de azoto, como mostra a figura 45, era expectável o aparecimento de picos referentes a estes estados no ELNES. Pela análise das figuras 46 e 47 percebe-se que estes picos se tornam mais evidentes quando a sonda está por cima do átomo que compartilha a célula unitária com o defeito. Ou seja, se tivermos um defeito de buraco de boro, a melhor maneira de o identificar é sondar o átomo de azoto primeiro vizinho e analisar o seu espectro ELNES, ou vice versa.

Comparado as figuras 47 e 25 observa-se que no espectro ELNES medido no átomo de azoto primeiro vizinho do defeito v_B aparece um pico bem identificável nas energias mais baixas. Desta comparação podemos concluir que a simulação estará a funcionar correctamente.

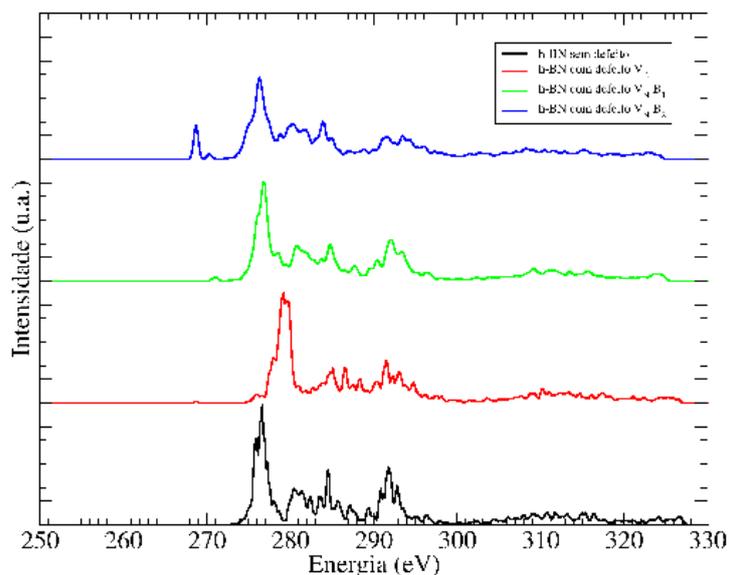


Figura 46: Gráfico do ELNES para uma supercélula 3x3 de nitreto de boro hexagonal com e sem defeitos onde se encontra apresentado o pico referente ao átomo de boro.

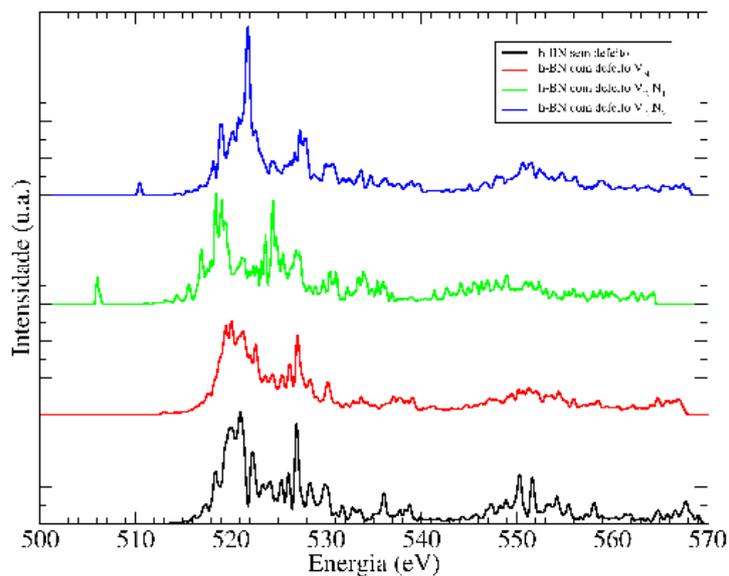


Figura 47: Gráfico do ELNES para uma supercélula 3x3 de nitreto de boro hexagonal com e sem defeitos onde se encontra apresentado o pico referente ao átomo de azoto.

 MODELO EFECTIVO PARA AS BANDAS ELECTRÓNICAS DO H-BN

Neste capítulo pretende-se obter um modelo efectivo para descrever a ultima banda de valência e a primeira banda de condução de uma monocamada de h-BN, nas proximidades do ponto K da rede recíproca. Para isso foi deduzida uma expressão de um problema aos valores próprios matricial utilizando a aproximação do electrão fortemente ligado.

Posteriormente e como forma de testar a expressão obtida calculou-se o diagrama de bandas de redes simples, como uma rede linear com uma ou duas orbitais por átomo e uma rede hexagonal com dois átomos semelhantes por célula unitária, como é o caso do grafeno. Utilizando a expressão obtida apresentou-se gráficos da dispersão cónica junto do ponto K da rede recíproca do grafeno.

Por fim, considera-se a rede do h-BN e apresenta-se o diagrama das duas bandas interessantes do material ao longo de toda a rede recíproca e junto do ponto K do material, onde se observa a dispersão parabólica e o hiato grande do material.

3.1 APROXIMAÇÃO DO ELECTRÃO FORTEMENTE LIGADO

Consideremos um sólido cristalino composto por N células primitivas. Em cada célula primitiva existe um dado número de átomos, cuja posição é dada pelo conjunto dos vectores posição \vec{r}_j , e em cada um dos átomos existe um certo número de orbitais, representadas pela letra α . Os átomos na célula primitiva podem ser idênticos ou distintos entre si. Os estados próprios electrónicos, $|\Psi\rangle$, podem escrever-se como uma combinação linear de funções de onda de Bloch associadas ao átomo j e à orbital α , $|B, j, \alpha\rangle$. Assim temos:

$$|\Psi\rangle = \sum_{j,\alpha} a(j, \alpha) |B, j, \alpha\rangle, \quad (12)$$

onde $a(j, \alpha)$ é a função de onda no espaço real e $|B, j, \alpha\rangle$ é escrito na base de Wannier da seguinte forma:

$$|B, j, \alpha\rangle = \sum_{n=1}^N e^{i(\vec{R}_n + \vec{r}_j) \cdot \vec{k}} |\vec{R}_n + \vec{r}_j, \alpha\rangle, \quad (13)$$

onde $\vec{R}_n + \vec{\tau}_j$ representa a posição do átomo j da célula unitária n na rede real do material. O vector \vec{k} pertence à primeira zona de Brillouin do cristal.

A forma mais transparente de escrever o hamiltoniano electrónico é usar a representação de Wannier. Nesta representação, o hamiltoniano escreve-se como:

$$\mathcal{H} = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1} \sum_{j,l,\alpha,\beta} t_{nmjl}^{\alpha\beta} |\vec{R}_n + \vec{\tau}_j, \alpha\rangle \langle \vec{R}_m + \vec{\tau}_l, \beta|, \quad (14)$$

onde $t_{nmjl}^{\alpha\beta}$ designa o integral de salto entre dois estados localizados nas células primitivas \vec{R}_n e \vec{R}_m e nos sítios $\vec{\tau}_j$ e $\vec{\tau}_l$ da correspondente célula primitiva.

Pretende-se, agora, resolver o seguinte problema aos valores próprios:

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (15)$$

Para um dado valor do vector de onda \vec{k} na primeira zona de Brillouin haverá um certo número de valores próprios de energia, que depende do número de átomos na célula primitiva e do número de orbitais que cada um dos átomos possui. Percorrendo toda a zona de Brillouin os valores próprios de energia dão origem às bandas electrónicas. A solução do problema aos valores próprios (15) é feito com todo o detalhe no apêndice A, reduzindo-se aquele à solução de um problema aos valores próprios matricial da forma:

$$\sum_{\vec{R},j,\alpha} t^{\alpha\beta}(\vec{R} + \vec{\tau}_j - \vec{\tau}_l) e^{i(\vec{R} + \vec{\tau}_j - \vec{\tau}_l) \cdot \vec{k}} a(j, \alpha) = E a(l, \beta), \quad (16)$$

onde $\vec{R} = \vec{R}_n - \vec{R}_m$. Este vector, quando diferente de zero, representa a posição das células primitivas adjacentes à célula primitiva na origem. Como os integrais de salto decaem exponencialmente com a distância, o número de vectores \vec{R} a serem considerados na soma é, em geral, bastante reduzido, bastando em muitos casos (mas nem sempre) incluir apenas as células primitivas primeiras vizinhas da célula primitiva na origem.

3.2 CÁLCULO DO DIAGRAMA DE BANDAS DE REDES ATÓMICAS SIMPLES

Nesta secção, e como um exercício introdutório de aplicação da equação (16), vamos calcular a estrutura de bandas de algumas redes cristalinas muito simples. Primeiro iremos considerar dois exemplos de redes unidimensionais: a mais simples possível com um átomo de um único tipo com uma orbital s . Em seguida, consideraremos o caso em que cada átomo possui uma orbital s e outra p_x . Finalmente, consideraremos a rede do grafeno, a qual é descrita por uma rede hexagonal com dois átomos por célula primitiva e uma orbital p_z por átomo de carbono.

3.2.1 Um átomo por célula primitiva com uma orbital s por átomo

De acordo com a figura 48 a rede cristalina em estudo é uma cadeia linear de átomos com constante de rede a .

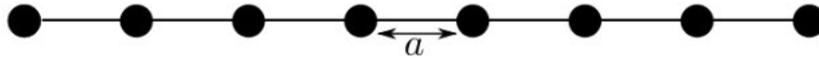


Figura 48: Cadeia linear de átomos com constante de rede a .

Partindo da equação (16), e considerando apenas um átomo por célula unitária que possui apenas uma orbital s , a referida equação reduz-se a:

$$\sum_{\vec{R}} t^{ss}(\vec{R}) e^{i\vec{R}\cdot\vec{k}} a(s) = E a(s). \tag{17}$$

Neste caso muito simples, ambos os somatórios em j e α desaparecem.

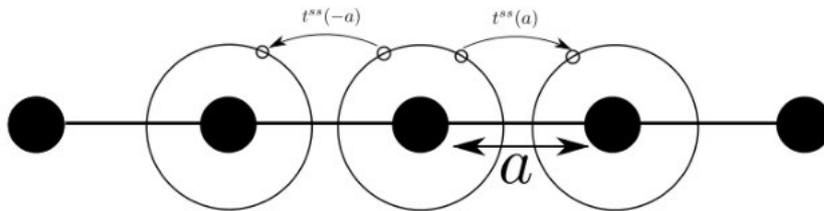


Figura 49: Cadeia linear de átomos com o esquema das orbitais s envolvidas nos integrais de salto t . As circunferências maiores representam as orbitais s e as circunferências menores representam os elétrons.

Como se percebe pela figura 49, os integrais de transferência não dependem da direcção do salto do electrão porque as orbitais s não têm polarização. Deste modo ficamos com $t^{ss}(-a) = t^{ss}(a)$ e, considerando apenas saltos entre átomos primeiros vizinhos, escrevemos a equação 17 como

$$\left(t^{ss}(0) + t^{ss}(a)e^{i\vec{k}} + t^{ss}(a)e^{-i\vec{k}} \right) a(s) = E a(s).$$

Resolvendo esta equação e utilizando a relação $2 \cos(x) = e^{ix} + e^{-ix}$ obtemos a expressão para a energia dada por

$$E = t(0) + 2t^{ss}(a) \cos(ka), \tag{18}$$

onde $t(0)$ é a energia local e $t^{ss}(a)$ se escreve normalmente como $-V_{ss}$.

3.2.2 Um átomo por célula primitiva com uma orbital s e uma orbital p_x por átomo

Tal como no primeiro caso, a rede cristalina pode ser esquematizada pela figura 48, contudo o tratamento não será tão simples como o anterior porque teremos de considerar duas orbitais por átomo, como mostra a figura 50.

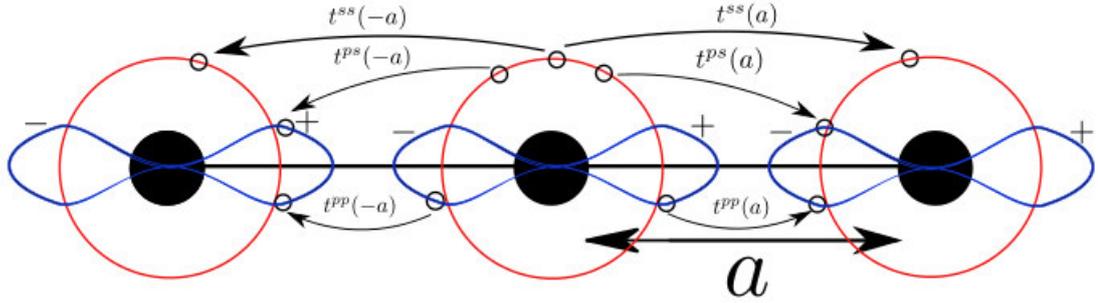


Figura 50: Cadeia linear de átomos com o esquema das orbitais s e p_x envolvidas nos integrais de salto. As circunferências a vermelho representam as orbitais s e as circunferências menores representam os electrões. As orbitais p_x estão representadas a azul. Igualmente está indicada a polarização, positiva ou negativa, dos lóbulos das orbitais.

Recorrendo novamente à equação (16), mas desta vez considerando duas orbitais por átomo, obtemos o seguinte sistema de equações:

$$\sum_{\vec{R}, \alpha=s,p} t^{\alpha s}(\vec{R}) e^{i\vec{R}\cdot\vec{k}} a(\alpha) = E a(s), \quad \sum_{\vec{R}, \alpha=s,p} t^{\alpha p}(\vec{R}) e^{i\vec{R}\cdot\vec{k}} a(\alpha) = E a(p). \quad (19)$$

Explicitando o somatório da primeira equação do sistema de equações anterior, e considerando apenas saltos entre primeiros vizinhos, obtemos a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} & \left[t^{ss}(0) + t^{ss}(a)e^{ika} + t^{ss}(-a)e^{-ika} \right] a(s) \\ & + \left[t^{ps}(0) + t^{ps}(a)e^{ika} + t^{ps}(-a)e^{-ika} \right] a(p) = E a(s). \end{aligned} \quad (20)$$

Da figura 50 e tendo em atenção o momento angular das orbitais, podemos estabelecer uma relação entre os diversos integrais de salto presentes na equação (20). Na tabela 3 apresentam-se essas relações.

$\vec{R} = \pm \vec{a}$	s	p_x
s	V_{ss}	$\mp V_{sp}$
p_x	$\pm V_{sp}$	V_{pp}

Tabela 3: Tabela com as definições dos valores para os integrais de salto entre os primeiros vizinhos.

Utilizando as relações fornecidas pela tabela 3 e definindo as energias locais como ϵ_s e ϵ_p , a equação (20) toma a forma:

$$[\epsilon_s + 2V_{ss} \cos(ka)] a(s) + 2iV_{sp} \sin(ka)a(p) = Ea(s). \tag{21}$$

De forma análoga podemos escrever a segunda equação do sistema de equações (19) como:

$$[\epsilon_p + 2V_{pp} \cos(ka)] a(p) - 2iV_{sp} \sin(ka)a(s) = Ea(p). \tag{22}$$

As equações (21) e (22) podem ser escritas em forma de matriz como:

$$E \begin{bmatrix} a(s) \\ a(p) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_s(k) & 2iV_{sp} \sin(ka) \\ -2iV_{sp} \sin(ka) & \epsilon_p(k) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a(s) \\ a(p) \end{bmatrix}, \tag{23}$$

onde $\epsilon_s(k) = \epsilon_s + 2V_{ss} \cos(ka)$ e $\epsilon_p(k) = \epsilon_p + 2V_{pp} \cos(ka)$. Desta forma, os valores próprios da energia deste sólido são obtidos dos valores próprios da matriz da expressão (23). Resolvendo o determinante dessa matriz e igualando a zero:

$$\begin{vmatrix} \epsilon_s(k) - E & 2iV_{sp} \sin(ka) \\ -2iV_{sp} \sin(ka) & \epsilon_p(k) - E \end{vmatrix} = 0,$$

obtemos, finalmente, a expressão para o diagrama de bandas de uma cadeia linear de átomos com duas orbitais por átomo, s e p_x :

$$E = \frac{\epsilon_s(k) + \epsilon_p(k)}{2} \pm \frac{1}{2} \epsilon_d(k), \tag{24}$$

onde $\epsilon_d(k) = \sqrt{[\epsilon_s(k) + \epsilon_p(k)]^2 - 4\epsilon_s(k)\epsilon_p(k) + 16V_{sp}^2 \sin^2(ka)}$

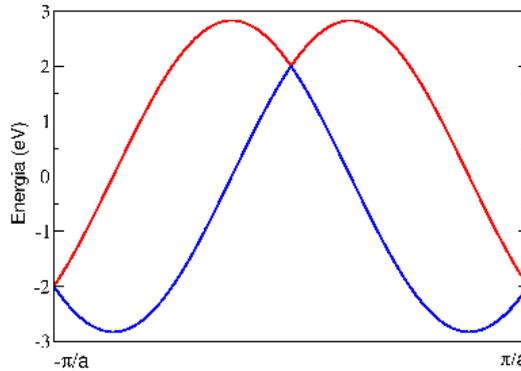


Figura 51: Gráfico das bandas de energia de uma cadeia linear de átomos com duas orbitais por célula unitária na direcção k_x , tomando as seguintes condições: $\epsilon_s = \epsilon_p = 0$ eV e $V_{ss} = V_{pp} = V_{sp} = 1$ eV.

Podemos, agora, fazer o gráfico para as duas bandas deste sólido dentro da primeira zona de Brillouin ($k \in [-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$) usando a equação (24), e considerando certos valores numéricos para os parâmetros da equação. Na figura 51 representam-se as duas bandas do sólido, calculadas usando a equação (24), para os parâmetros fornecidos na legenda.

3.2.3 *Dois átomos semelhantes por célula primitiva com uma orbital p_z por átomo (Grafeno)*

Neste problema consideramos como exemplo o grafeno. A sua rede é hexagonal, possuindo cada célula unitária dois átomos de carbono, como se ilustra na figura 52. Fazemos notar que cada um dos átomos de carbono contribui com uma orbital p_z .

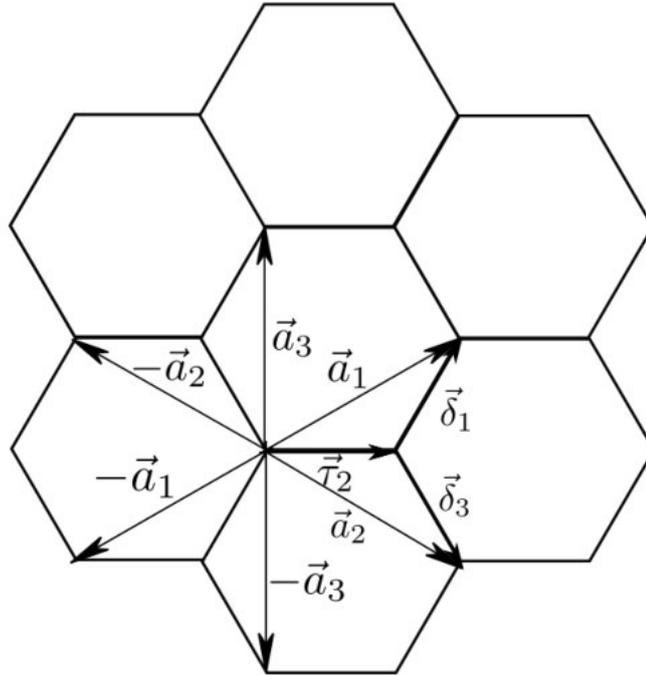


Figura 52: Esquema da rede cristalina do grafeno. O vector $\vec{\tau}_2 = a\vec{u}_x$ representa a posição 2 da célula unitária, considerando o centro da célula unitária o primeiro átomo. Temos ainda $\vec{a}_1 = \frac{3a}{2}\vec{u}_x + \frac{\sqrt{3}a}{2}\vec{u}_y$ e $\vec{a}_2 = \frac{3a}{2}\vec{u}_x - \frac{\sqrt{3}a}{2}\vec{u}_y$, os quais representam os vectores da rede, e $\vec{a}_3 = \sqrt{3}a\vec{u}_y$ representa o vector para os segundos vizinhos. Também estão indicados os vectores $\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}\vec{u}_x + \frac{\sqrt{3}a}{2}\vec{u}_y$ e $\vec{\delta}_3 = \frac{a}{2}\vec{u}_x - \frac{\sqrt{3}a}{2}\vec{u}_y$ usados para escrever a relação de dispersão dos electrões no grafeno.

Recorrendo novamente à equação (16) escrevemos o seguinte sistema de equações:

$$\sum_{\vec{R}, j=\vec{\tau}_1, \vec{\tau}_2} t(\vec{R} + \vec{\tau}_j - \vec{\tau}_1) e^{i(\vec{R} + \vec{\tau}_j - \vec{\tau}_1) \cdot \vec{k}} a(\vec{\tau}_j) = E a(\vec{\tau}_1), \tag{25}$$

$$\sum_{\vec{R}, j=\vec{\tau}_1, \vec{\tau}_2} t(\vec{R} + \vec{\tau}_j - \vec{\tau}_2) e^{i(\vec{R} + \vec{\tau}_j - \vec{\tau}_2) \cdot \vec{k}} a(\vec{\tau}_j) = Ea(\vec{\tau}_2). \quad (26)$$

Considerando a origem da célula unitária num dos átomos, ficamos com $\vec{\tau}_1 = 0$, como mostra a figura 52. Resolvendo o somatório em $j = \vec{\tau}_1, \vec{\tau}_2$, a equação (25) escreve-se como:

$$\sum_{\vec{R}} t(\vec{R}) e^{i\vec{R} \cdot \vec{k}} a(\vec{\tau}_1) + \sum_{\vec{R}' + \vec{\tau}_2} t(\vec{R}' + \vec{\tau}_2) e^{i(\vec{R}' + \vec{\tau}_2) \cdot \vec{k}} a(\vec{\tau}_2) = Ea(\vec{\tau}_1), \quad (27)$$

onde \vec{R} soma nos vectores de segundos vizinhos e $\vec{R}' + \vec{\tau}_2$ soma nos vectores de primeiros vizinhos do átomo na posição $\vec{\tau}_1$. Por outro lado, a equação (26) escreve-se como:

$$\sum_{\vec{R}} t(\vec{R}) e^{i\vec{R} \cdot \vec{k}} a(\vec{\tau}_2) + \sum_{\vec{R}' + \vec{\tau}_2} t(\vec{R}' + \vec{\tau}_2) e^{i(\vec{R}' + \vec{\tau}_2) \cdot \vec{k}} a(\vec{\tau}_1) = Ea(\vec{\tau}_2), \quad (28)$$

onde \vec{R} soma nos vectores de segundos vizinhos e $\vec{R}' + \vec{\tau}_2$ soma nos vectores de primeiros vizinhos do átomo na posição $\vec{\tau}_2$. Considerando a rede do grafeno no plano xy e sabendo que os lóbulos polarizados das orbitais p_z se encontram abaixo e acima do plano xy é fácil de perceber que os integrais de salto entre os diversos átomos da rede dependerá unicamente da distância entre eles. Definimos, então, o salto entre primeiros vizinhos como t e o salto entre segundos vizinhos como t' . Assim, a equação (27) reduz-se a:

$$Ea(\vec{\tau}_1) = \left[t_0 + f(\vec{k})t' \right] a(\vec{\tau}_1) + \phi(\vec{k})ta(\vec{\tau}_2), \quad (29)$$

onde t_0 é a energia local,

$$f(\vec{k}) = 2 \cos \left[\left(\vec{\tau}_2 + \vec{\delta}_1 \right) \cdot \vec{k} \right] + 2 \cos \left[\left(\vec{\tau}_2 + \vec{\delta}_3 \right) \cdot \vec{k} \right] + 2 \cos \left[\left(\vec{\delta}_3 - \vec{\delta}_1 \right) \cdot \vec{k} \right] \quad (30)$$

e

$$\phi(\vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{\tau}_2} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_3} \quad (31)$$

e a equação (28) reduz-se a:

$$Ea(\vec{\tau}_2) = t\phi^*(\vec{k})a(\vec{\tau}_1) + \left[t_0 + f(\vec{k})t' \right] a(\vec{\tau}_2). \quad (32)$$

De forma semelhante ao problema da secção anterior, as equações (29) e (32) podem ser escritas em forma matricial como:

$$E \begin{bmatrix} a(\vec{\tau}_1) \\ a(\vec{\tau}_2) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t_0 + f(k)t' & t\phi(\vec{k}) \\ t\phi^*(\vec{k}) & t_0 + f(k)t' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a(\vec{\tau}_1) \\ a(\vec{\tau}_2) \end{bmatrix}. \quad (33)$$

Como é habitual, a estrutura de bandas é determinada pelo anulamento do determinante da matriz, isto é, fazendo

$$\begin{vmatrix} t_0 + f(\vec{k})t' - E & \phi(\vec{k}) \\ t\phi^*(\vec{k}) & t_0 + f(\vec{k})t' - E \end{vmatrix} = 0,$$

de onde decorre:

$$E = t_0 + t'f(\vec{k}) \pm \frac{t}{2}|\phi(\vec{k})|, \tag{34}$$

com

$$|\phi(\vec{k})| = \sqrt{3 + 2 \cos [(\vec{\tau}_2 + \vec{\delta}_1) \cdot \vec{k}] + 2 \cos [(\vec{\tau}_2 + \vec{\delta}_3) \cdot \vec{k}] + 2 \cos [(\vec{\delta}_3 - \vec{\delta}_1) \cdot \vec{k}]}. \tag{35}$$

Neste caso, e diferentemente do problema anterior, o vector \vec{k} é descrito por duas coordenadas, $\vec{k} = k_x\vec{u}_x + k_y\vec{u}_y$. Antes de apresentar graficamente o diagrama de bandas do sólido, descritas pela equação (34), devemos construir a rede recíproca da rede da rede hexagonal.

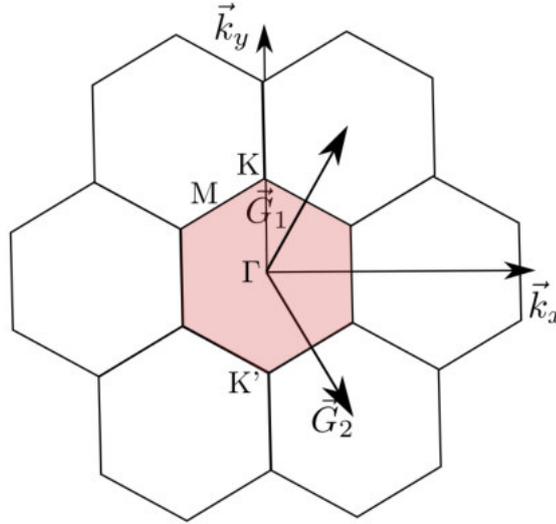


Figura 53: Esquema da rede recíproca da rede do grafeno. A sombreado encontra-se representada a primeira zona de Brillouin. Os vectores $\vec{G}_1 = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\vec{u}_x + \frac{3}{2}\vec{u}_y \right)$ e $\vec{G}_2 = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\vec{u}_x - \frac{3}{2}\vec{u}_y \right)$ são rodados 30° dos vectores da rede real e representam os vectores da rede recíproca do grafeno. Encontram-se, também apresentados alguns pontos de alta simetria segundo os quais iremos representar as bandas de energia dentro da primeira zona de Brillouin.

É usual em materiais bidimensionais, de rede hexagonal ou triangular, apresentar o diagrama de bandas percorrendo a direcção $\Gamma\text{K}\text{M}\Gamma$ na zona de Brillouin. As coordenadas desses pontos são:

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

Desta forma, e tendo calculado as coordenadas desses pontos, os quais se ilustram na figura 53, podemos apresentar, segundo esse percurso, as bandas de valência e de condução do grafeno, utilizando, para isso, a equação (34).

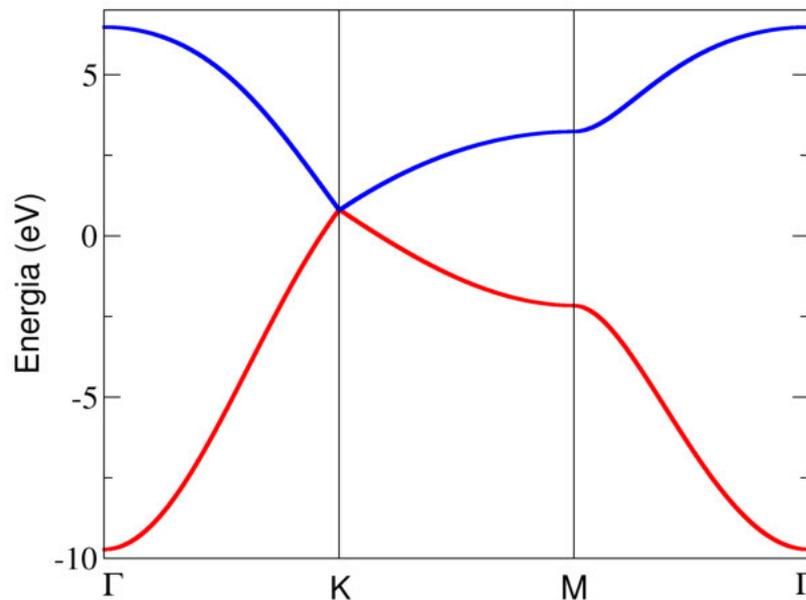


Figura 54: Diagrama de bandas de energia da rede do grafeno segundo o percurso $\Gamma\text{K}\text{M}\Gamma$ utilizando como parâmetros $t = -2.7 \text{ eV}$, $t' = -27 \text{ meV}$ e $t_0 = 0 \text{ eV}$. A curva a vermelho representa a banda de valência e a curva a azul a banda de condução.

Como mostra a figura 54, as bandas de condução e valência tocam-se no ponto K, daí a ausência de hiato energético neste material. É possível fazer um gráfico a três dimensões da relação de dispersão electrónica, na vizinhança do ponto K da rede recíproca, o qual possui propriedades electrónicas distintas de um semiconductor típico.

Na figura 3 estão apresentadas as bandas na vizinhança do ponto K utilizando como parâmetros $t = -2.7 \text{ eV}$, $t' = -27 \text{ meV}$ e $t_0 = 0 \text{ eV}$. Nesta zona a relação de dispersão é cónica e daí advêm as propriedades electrónicas que fazem deste material objecto de grande interesse nos últimos anos. Nesta zona da rede recíproca os electrões mimetizam comportamento relativista, daí decorrendo o nome dado ao ponto K: ponto de Dirac. A equação (34) pode ser apresentada a três dimensões, mostrando toda a primeira zona de Brillouin do material e os seus diversos pontos de Dirac, como se ilustra na figura 3.

3.2.4 Dois átomos diferentes por célula primitiva com uma orbital p_z por átomo (h-BN)

Nesta secção considera-se o caso de uma célula unitária constituída por dois átomos de elementos químicos diferentes, como é exemplo o nitreto de boro hexagonal.

A rede deste material é semelhante à do grafeno como podemos ver pela figura 28 onde estão apresentados os vectores da rede e os vectores que representam os saltos para os primeiros vizinhos. Recorrendo ao sistema de equações (27) e (28) obtido para o grafeno podemos escrever a expressão matricial

$$E \begin{bmatrix} a(\vec{\tau}_1) \\ a(\vec{\tau}_2) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t_B & t\phi(\vec{k}) \\ t\phi^*(\vec{k}) & t_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a(\vec{\tau}_1) \\ a(\vec{\tau}_2) \end{bmatrix}, \tag{36}$$

onde de forma diferente ao grafeno as energias locais t_B e t_N associam-se aos átomos de boro e azoto, respectivamente.

As energias da última banda de valência e da primeira banda de condução do h-BN para este modelo de aproximação de ligação forte considerando interacções entre primeiros vizinhos escrevem-se da seguinte forma

$$E = E_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{E_g^2 + 4t^2|\phi(\vec{k})|^2}, \tag{37}$$

onde $E_0 = \frac{t_B+t_N}{2}$ é a energia no meio do hiato e $E_g = t_B - t_N$ é o hiato energético.

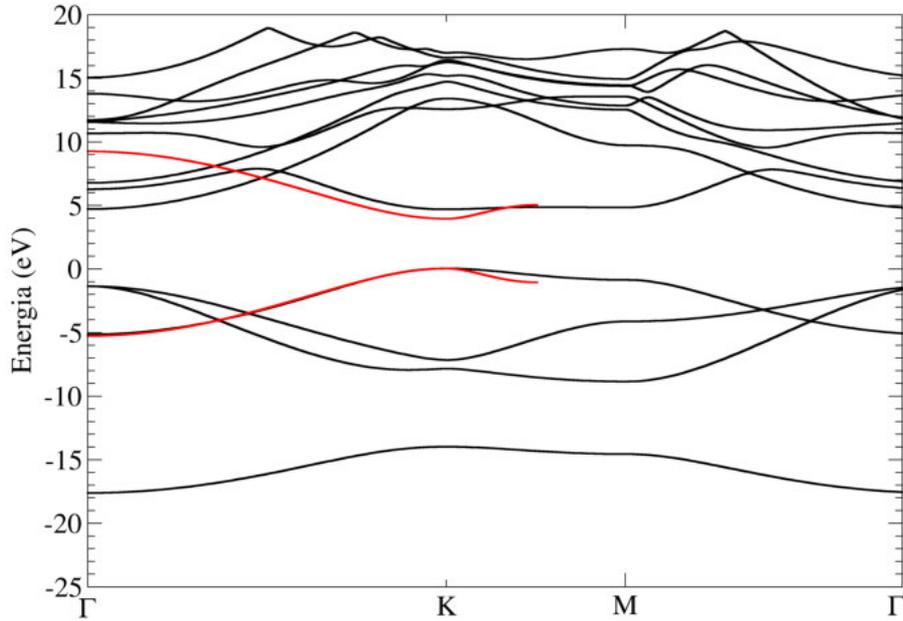


Figura 55: Gráfico do diagrama de bandas de uma monocamada de nitreto de boro hexagonal obtido nos cálculos de primeiros princípios e a vermelho as bandas de valência e condução obtidas a partir do modelo de aproximação do electrão fortemente ligado utilizando como parâmetros $t = 2.33$ eV e $E_g = 3.92$ eV.

Ajustando os parâmetros deste modelo ao diagrama de bandas obtido pelos cálculos de primeiros princípios obtemos o gráfico da figura 55, onde a vermelho se encontram apresentadas as bandas descritas pela equação 37.

Ao contrário do que acontece no grafeno, a dispersão junto do ponto K no nitreto de boro hexagonal é parabólica e o hiato entre as bandas é considerável, como mostra a figura 56. Estas características diferenciam este material do grafeno e possibilitam a sua aplicação em estruturas com grafeno.

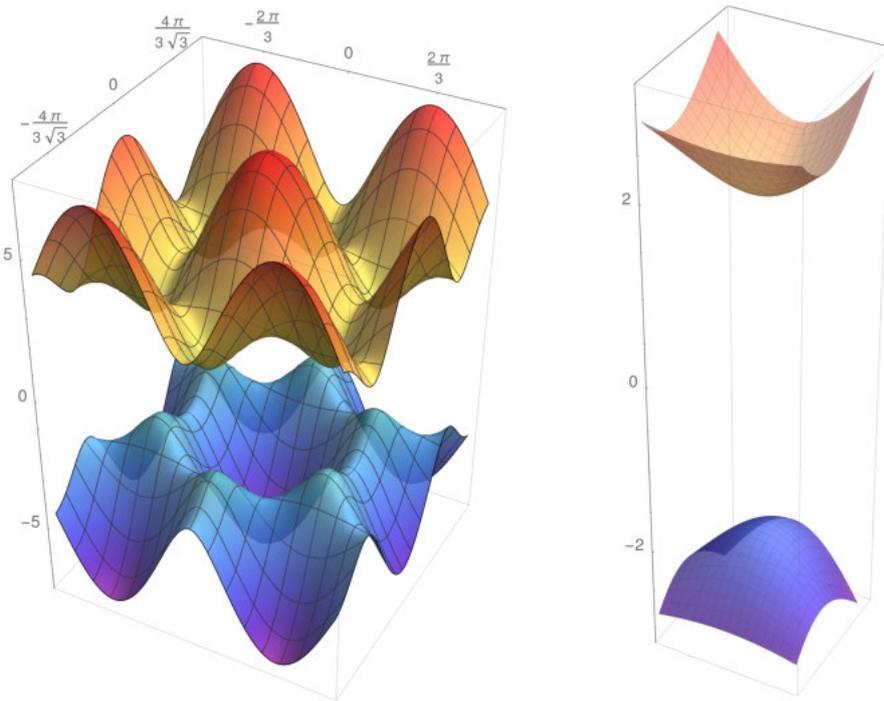


Figura 56: Gráfico a três dimensões das bandas de energia da rede do grafeno na vizinhança do ponto K (à direita) e ao longo de toda a primeira zona de Brillouin (à esquerda) utilizando como parâmetros $t = 2.33$ eV, $E_g = 3.92$ eV e $E_0 = 0$ eV. A banda de valência está apresentada a azul e a banda de condução está apresentada a vermelho.

De forma análoga ao que foi feito para o grafeno, a figura 56 mostra o diagrama de bandas tridimensional estendido para toda a primeira zona de Brillouin e mostra os diferentes pontos K e a sua localização na rede recíproca do material.

CONCLUSÕES

Através dos cálculos de primeiros princípios efectuados neste trabalho utilizando o software *ELK*, utilizando todos os electrões dos átomos foi possível reproduzir a estrutura electrónica do nitreto de boro hexagonal em monocamada. Isto permite a utilização deste software para o cálculo da estrutura de perda de energia de electrões junto da borda para este material. Os gráficos obtidos para uma célula unitária de h-BN no âmbito deste trabalho concordam com os espectros medidos experimentalmente existentes na literatura e apresentados neste trabalho. Desta forma é possível utilizar os cálculos de primeiros princípios efectuados através deste programa para estudar a estrutura electrónica da rede de h-BN com e sem defeitos.

No decorrer deste trabalho construíram-se redes de h-BN perfeita, com o defeito v_B e com o defeito v_N e calculou-se para cada uma delas a estrutura electrónica e o ELNES. Através destes gráficos verificou-se que os defeitos estudados são responsáveis pelo aparecimento de estados localizados dentro do hiato energético do material e que podem, além de proporcionar propriedades electrónicas e ópticas distintas para o material, possibilitar a caracterização de amostras através de ELNES.

Como se observa pelos gráficos de ELNES apresentados neste trabalho, os defeitos na rede estudados originam picos característicos na estrutura junto da borda que pode ser utilizada para identificar os defeitos na rede utilizando técnicas experimentais de espectroscopia de perda de energia de electrões (EELS).

Como trabalho futuro e baseado nos resultados promissores aqui apresentados sugere-se expandir este estudo para outro tipo de defeitos possíveis de ocorrer na rede de h-BN, como é o caso da substituição de átomos da rede por átomos de carbono, que tanta atenção tem despertado na comunidade científica devido ao aparecimento de magnetismo espontâneo em sistemas com átomos de carbono.

O modelo efectivo para as bandas interessantes do material calculado neste trabalho concorda com os resultados dos cálculos de primeiros princípios efectuados pelo que pode ser utilizado para calcular propriedades electrónicas e ópticas deste material como passos futuros.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nat Mater*, 6:183–191, 2007.
- [2] B. Partoens and F. M. Peeters. From graphene to graphite: Electronic structure around the k point. *Phys. Rev. B*, 74:075404, Aug 2006.
- [3] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81:109–162, Jan 2009.
- [4] A. K. Geim and I. V. Grigorieva. Van der waals heterostructures. *Nature*, 499:419–425, 2013.
- [5] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30):10451–10453, 2005.
- [6] Xuesong Li, Weiwei Cai, Jinho An, Seyoung Kim, Junghyo Nah, Dongxing Yang, Richard Piner, Aruna Velamakanni, Inhwa Jung, Emanuel Tutuc, Sanjay K. Banerjee, Luigi Colombo, and Rodney S. Ruoff. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932):1312–1314, 2009.
- [7] Lorenzo Sponza, Hakim Amara, Claudio Attacalite, Sylvain Latil, Thomas Galvani, Fulvio Paleari, Ludger Wirtz, and François Ducastelle. Direct and indirect excitons in boron nitride polymorphs: A story of atomic configuration and electronic correlation. *Physical Review B*, 98(12):125206, 2018.
- [8] RM Ribeiro and NMR Peres. Stability of boron nitride bilayers: Ground-state energies, interlayer distances, and tight-binding description. *Physical Review B*, 83(23):235312, 2011.
- [9] Jamie H Warner, Mark H Rummeli, Alicja Bachmatiuk, and Bernd Buchner. Atomic resolution imaging and topography of boron nitride sheets produced by chemical exfoliation. *ACS nano*, 4(3):1299–1304, 2010.
- [10] J Kotakoski, CH Jin, O Lehtinen, K Suenaga, and AV Krasheninnikov. Electron knock-on damage in hexagonal boron nitride monolayers. *Physical Review B*, 82(11):113404, 2010.

- [11] Chuanhong Jin, Fang Lin, Kazu Suenaga, and Sumio Iijima. Fabrication of a freestanding boron nitride single layer and its defect assignments. *Physical review letters*, 102(19):195505, 2009.
- [12] Qiucheng Li, Xiaolong Zou, Mengxi Liu, Jingyu Sun, Yabo Gao, Yue Qi, Xiebo Zhou, Boris I Yakobson, Yanfeng Zhang, and Zhongfan Liu. Grain boundary structures and electronic properties of hexagonal boron nitride on cu (111). *Nano letters*, 15(9):5804–5810, 2015.
- [13] B. Arnaud, S. Lebègue, P. Rabiller, and M. Alouani. Huge excitonic effects in layered hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. Lett.*, 96:026402, Jan 2006.
- [14] Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, and Hisao Kanda. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature materials*, 3(6):404, 2004.
- [15] X. Z. Du, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang. The origin of deep-level impurity transitions in hexagonal boron nitride. *Applied Physics Letters*, 106(2):021110, 2015.
- [16] Toan Trong Tran, Kerem Bray, Michael J Ford, Milos Toth, and Igor Aharonovich. Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers. *Nature nanotechnology*, 11(1):37, 2016.
- [17] Nicholas L McDougall, Jim G Partridge, Rebecca J Nicholls, Salvy P Russo, and Dougal G McCulloch. Influence of point defects on the near edge structure of hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 96(14):144106, 2017.
- [18] Kazu Suenaga, Haruka Kobayashi, and Masanori Koshino. Core-level spectroscopy of point defects in single layer h-bn. *Physical review letters*, 108(7):075501, 2012.
- [19] DN Jayawardane, Chris J Pickard, LM Brown, and MC Payne. Cubic boron nitride: Experimental and theoretical energy-loss near-edge structure. *Physical Review B*, 64(11):115107, 2001.
- [20] Sérgio Azevedo, J R Kaschny, Caio M C de Castilho, and F de Brito Mota. A theoretical investigation of defects in a boron nitride monolayer. *Nanotechnology*, 18(49):495707, 2007.
- [21] N. D. Mermin. Crystalline order in two dimensions. *Phys. Rev.*, 176:250–254, Dec 1968.
- [22] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Statistical Physics*. Number vol. 5. Elsevier Science, 2013.
- [23] R. Peierls. Quelques propriétés typiques des corps solides. *Annales de l'institut Henri Poincaré*, 5(3):177–222, 1935.

- [24] K. S. Novoselov. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland*. *Rev. Mod. Phys.*, 83:837–849, Aug 2011.
- [25] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [26] Alexander S. Mayorov, Roman V. Gorbachev, Sergey V. Morozov, Liam Britnell, Rashid Jalil, Leonid A. Ponomarenko, Peter Blake, Kostya S. Novoselov, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, and A. K. Geim. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano Letters*, 11(6):2396–2399, 2011.
- [27] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, and James Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887):385–388, 2008.
- [28] Alexander A. Balandin. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nat Mater*, 10:569–581, 2011.
- [29] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881):1308, 2008.
- [30] J. Scott Bunch, Scott S. Verbridge, Jonathan S. Alden, Arend M. van der Zande, Jeevak M. Parpia, Harold G. Craighead, and Paul L. McEuen. Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano Letters*, 8(8):2458–2462, 2008.
- [31] J. Moser, A. Barreiro, and A. Bachtold. Current-induced cleaning of graphene. *Applied Physics Letters*, 91(16):–, 2007.
- [32] Kian Ping Loh, Qiaoliang Bao, Priscilla Kailian Ang, and Jiaxiang Yang. The chemistry of graphene. *J. Mater. Chem.*, 20:2277–2289, 2010.
- [33] Li Tao, Eugenio Cinquanta, Daniele Chiappe, Carlo Grazianetti, Marco Fanciulli, Madan Dubey, Alessandro Molle, and Deji Akinwande. Silicene field-effect transistors operating at room temperature. *Nat Nano*, 10:227–231, 2015.
- [34] M E Dávila, L Xian, S Cahangirov, A Rubio, and G Le Lay. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. *New Journal of Physics*, 16(9):095002, 2014.
- [35] Feng feng Zhu, Wei jiong Chen, Yong Xu, Chun lei Gao, Dan dan Guan, Can hua Liu, Dong Qian, Shou-Cheng Zhang, and Jin feng Jia. Epitaxial growth of two-dimensional stanene. *Nat Mater*, 14:1020–1025, 2015.

- [36] Likai Li, Yijun Yu, Guo Jun Ye, Qingqin Ge, Xuedong Ou, Hua Wu, Donglai Feng, Xian Hui Chen, and Yuanbo Zhang. Black phosphorus field-effect transistors. *Nat Nano*, 9:372–377, 2014.
- [37] Masato Aoki and Hiroshi Amawashi. Dependence of band structures on stacking and field in layered graphene. *Solid State Communications*, 142(3):123 – 127, 2007.
- [38] C. Attacalite, M. Bockstedte, A. Marini, A. Rubio, and L. Wirtz. Coupling of excitons and defect states in boron-nitride nanostructures. *Phys. Rev. B*, 83:144115, Apr 2011.
- [39] F Ferreira, AJ Chaves, NMR Peres, and RM Ribeiro. Excitons in hexagonal boron nitride single-layer: a new platform for polaritonics in the ultraviolet. *arXiv preprint arXiv:1807.06413*, 2018.
- [40] Siby Thomas, K M Ajith, Sharat Chandra, and M C Valsakumar. Temperature dependent structural properties and bending rigidity of pristine and defective hexagonal boron nitride. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(31):315302, 2015.
- [41] Xing Chen, Peng Wu, Michael Rouseas, David Okawa, Zev Gartner, Alex Zettl, and Carolyn R Bertozzi. Boron nitride nanotubes are noncytotoxic and can be functionalized for interaction with proteins and cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(3):890–891, 2009.
- [42] TC Doan, S Majety, S Grenadier, J Li, JY Lin, and HX Jiang. Fabrication and characterization of solid-state thermal neutron detectors based on hexagonal boron nitride epilayers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 748:84–90, 2014.
- [43] J Li, R Dahal, S Majety, JY Lin, and HX Jiang. Hexagonal boron nitride epitaxial layers as neutron detector materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 654(1):417–420, 2011.
- [44] A M Ukpong and N Chetty. First principles molecular dynamics study of nitrogen vacancy complexes in boronitrene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(26):265002, 2012.
- [45] C Ataca and S Ciraci. Functionalization of bn honeycomb structure by adsorption and substitution of foreign atoms. *Physical Review B*, 82(16):165402, 2010.
- [46] Nasim Alem, Oleg V. Yazyev, Christian Kisielowski, P. Denes, Ulrich Dahmen, Peter Hartel, Maximilian Haider, Maarten Bischoff, Bin Jiang, Steven G. Louie, and A. Zettl. Probing the out-of-plane distortion of single point defects in atomically thin hexagonal boron nitride at the picometer scale. *Phys. Rev. Lett.*, 106:126102, Mar 2011.

- [47] T Bongani Ngwenya, Aniekan M Ukpong, and Nithaya Chetty. Defect states of complexes involving a vacancy on the boron site in boronitrene. *Physical Review B*, 84(24):245425, 2011.
- [48] Brahim Lounis and Michel Orrit. Single-photon sources. *Reports on Progress in Physics*, 68(5):1129, 2005.
- [49] R Hanbury Brown. R. hanbury brown and rq twiss, nature (london) 177, 27 (1956). *Nature (London)*, 177:27, 1956.
- [50] Igor Aharonovich, Dirk Englund, and Milos Toth. Solid-state single-photon emitters. *Nature Photonics*, 10(10):631, 2016.
- [51] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [52] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [53] Martin Fuchs. Comparison of exchange-correlation functionals: from lda to gga and beyond.
- [54] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [55] J. C. Slater. Wave functions in a periodic potential. *Phys. Rev.*, 51:846–851, May 1937.
- [56] Christopher James Pickard. *Ab initio electron energy loss spectroscopy*. PhD thesis, University of Cambridge, 1997.
- [57] Cheng-Ta Pan. *Electron Energy Loss Spectroscopy of Graphene and Boron Nitride with Impurities or Defects in the Transmission Electron Microscope*. PhD thesis, The University of Manchester (United Kingdom), 2014.
- [58] Ray F Egerton. Electron energy-loss spectroscopy in the tem. *Reports on Progress in Physics*, 72(1):016502, 2008.
- [59] Shang-Peng Gao, Chris J Pickard, Alexander Perlov, and Victor Milman. Core-level spectroscopy calculation and the plane wave pseudopotential method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(10):104203, 2009.
- [60] Philip M Platzman and Peter A Wolff. *Waves and interactions in solid state plasmas*, volume 13. Academic Press New York, 1973.
- [61] H Ehrenreich and Morrel H Cohen. Self-consistent field approach to the many-electron problem. *Physical Review*, 115(4):786, 1959.



EQUAÇÃO PARA OS VALORES PRÓPRIOS DE ENERGIA

Neste apêndice pretende resolver-se a equação aos valores próprios de energia:

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (38)$$

Para resolvermos a equação (38) devemos multiplicar no lado esquerdo de cada termo da equação a função de onda escrita na base de Bloch da seguinte forma:

$$\langle B, l, \beta | \mathcal{H} | \Psi \rangle = E \langle B, l, \beta | \Psi \rangle. \quad (39)$$

Utilizando as definições para a função de onda (12) e para o hamiltoniano (14) na base de Wannier, obtemos:

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = \sum_{m', l', \beta'} |\vec{R}_{m'} + \vec{\tau}_{l'}, \beta'\rangle \sum_{n, n', j, j', \alpha, \alpha'} t_{n'm'j'l'}^{\alpha'\beta'} a(j, \alpha) e^{i(\vec{R}_n + \vec{\tau}_j) \cdot \vec{k}} \langle \vec{R}_{n'} + \vec{\tau}_{j'}, \alpha' | \vec{R}_n + \vec{\tau}_j, \alpha \rangle,$$

onde podemos simplificar o segundo somatório utilizando as relações de ortogonalidade das funções de Wannier:

$$\sum_{n, n', j, j', \alpha, \alpha'} \langle \vec{R}_{n'} + \vec{\tau}_{j'}, \alpha' | \vec{R}_n + \vec{\tau}_j, \alpha \rangle = \delta_{nn'} \delta_{jj'} \delta_{\alpha\alpha'}. \quad (40)$$

Desta forma, utilizando a relação (40) ficamos com:

$$\sum_{n, n', j, j', \alpha, \alpha'} t_{n'm'j'l'}^{\alpha'\beta'} a(j, \alpha) e^{i(\vec{R}_n + \vec{\tau}_j) \cdot \vec{k}} \langle \vec{R}_{n'} + \vec{\tau}_{j'}, \alpha' | \vec{R}_n + \vec{\tau}_j, \alpha \rangle = \sum_{n, j, \alpha} t_{nm'jl'}^{\alpha\beta'} a(j, \alpha) e^{i(\vec{R}_n + \vec{\tau}_j) \cdot \vec{k}}.$$

Juntando à esquerda a função de Bloch obtemos:

$$\langle B, l, \beta | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \sum_{n, m, m', j, l', \alpha, \beta'} e^{i(\vec{R}_n + \vec{\tau}_j - \vec{R}_m - \vec{\tau}_l) \cdot \vec{k}} t_{nm'jl'}^{\alpha\beta'} a(j, \alpha) \langle \vec{R}_m + \vec{\tau}_l, \beta | \vec{R}_{m'} + \vec{\tau}_{l'}, \beta' \rangle.$$

E utilizando de novo as relações de ortogonalidade das funções de Wannier (40), o primeiro termo da equação (39) pode, então, ser escrito como:

$$\langle B, l, \beta | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \sum_{n, m, j, \alpha} e^{i(\vec{R}_n + \vec{\tau}_j - \vec{R}_m - \vec{\tau}_l) \cdot \vec{k}} t_{nmjl}^{\alpha\beta} a(j, \alpha). \quad (41)$$

Como o integral de troca, t , depende da distância entre os dois estados e não da posição individual de cada um deles independentemente podemos considerar o vector $\vec{R} = \vec{R}_n - \vec{R}_m$ e escrevemos $t_{nmjl}^{\alpha\beta} = t^{\alpha\beta}(\vec{R} + \vec{\tau}_j - \vec{\tau}_l)$.

Desta forma, os somatórios que percorrem as células unitárias transformam-se em $\sum_{n, m}^N = N \sum_{\vec{R}}$ e da equação (41) obtemos:

$$\langle B, l, \beta | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \sum_{\vec{R}, j, \alpha} t^{\alpha\beta}(\vec{R} + \vec{\tau}_j - \vec{\tau}_l) e^{i(\vec{R} + \vec{\tau}_j - \vec{\tau}_l) \cdot \vec{k}} a(j, \alpha) N. \quad (42)$$

Utilizando, novamente, as definições para a função de onda (12) na base de Wannier, obtemos:

$$\langle B, l, \beta | \Psi \rangle = \sum_{m, n, j, \alpha} e^{i(\vec{R}_n + \vec{\tau}_j - \vec{R}_m - \vec{\tau}_l) \cdot \vec{k}} a(j, \alpha) \langle \vec{R}_m + \vec{\tau}_l, \beta | \vec{R}_n + \vec{\tau}_j, \alpha \rangle.$$

E utilizando as relações de ortogonalidade das funções de Wannier (40) simplificamos a expressão acima da seguinte forma:

$$\sum_{m, n, j, \alpha} e^{i(\vec{R}_n + \vec{\tau}_j - \vec{R}_m - \vec{\tau}_l) \cdot \vec{k}} a(j, \alpha) \langle \vec{R}_m + \vec{\tau}_l, \beta | \vec{R}_n + \vec{\tau}_j, \alpha \rangle = \sum_m^N a(l, \beta) = Na(l, \beta).$$

Desta forma o lado direito da equação (39) fica:

$$E \langle B, l, \beta | \Psi \rangle = NEa(l, \beta). \quad (43)$$

E, assim, por fim, juntando as equações (42) e (43) de acordo com a equação (39) obtemos uma expressão para os valores próprios da equação (38) como sendo:

$$\sum_{\vec{R}, j, \alpha} t^{\alpha\beta}(\vec{R} + \vec{\tau}_j - \vec{\tau}_l) e^{i(\vec{R} + \vec{\tau}_j - \vec{\tau}_l) \cdot \vec{k}} a(j, \alpha) = Ea(l, \beta). \quad (44)$$

