

Investigação das propriedades eletrônicas de nanofitas de Grafeno e de Nitreto de Boro utilizando o modelo *Tight-Binding*

Electronic properties investigation of Graphene and Boron Nitride nanoribbons utilizing the *Tight-Binding* model

Anderson Gomes Vieira¹, Renata Magalhães Moraes², Fabrício Moraes de Vasconcelos³,
Dayvison Weber Maia^{*2,4} 

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, 65725-000, Pedreiras, MA, Brasil.

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, 65075-441, Santa Inês, MA, Brasil.

³Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, 64760-000, São João do Piauí, PI, Brasil.

⁴Universidade Federal do Piauí, Departamento de Física, 64049-550, Teresina, PI, Brasil.

Recebido em 05 de junho de 2023. Revisado em 14 de agosto de 2023. Aceito em 24 de agosto de 2023.

As propriedades eletrônicas de nanomateriais constituídos de Carbono têm atraído a atenção da comunidade científica nas últimas décadas. Os detalhes estruturais desses sistemas são de fundamental importância para descrever suas propriedades. Com o objetivo de oferecer uma revisão de fundamentos que permita o ingresso em áreas de pesquisa que se relacionam à nanociência, este trabalho se dedica a investigar as propriedades eletrônicas de sistemas físicos unidimensionais de forma sistemática e pedagógica. Utilizamos um simples modelo *Tight – Binding* para obter a estrutura de bandas desses sistemas e descrever seus comportamentos eletrônicos. A princípio, descrevemos a metodologia utilizada, demonstrando sua simplicidade para o entendimento de conceitos introdutórios em nanociência. Em seguida, determinamos a banda de energia de uma cadeia linear de átomos, considerando um único sítio por célula unitária. Com a finalidade de oferecer uma extrapolação desse sistema, aplicamos nosso modelo às nanofitas de Grafeno e de Nitreto de Boro, que podem ser interpretadas como interpenetrações de cadeias lineares, exibindo N sítios por célula unitária. Por fim, apesar da simplicidade do modelo proposto, demonstramos que os cálculos apresentados mostram consistência com formalismos mais robustos, como o DFT.

Palavras-chave: Propriedades eletrônicas, modelo *Tight-Binding*, nanofitas de Grafeno, nanofitas de Nitreto de Boro.

The electronic properties of Carbon based nanomaterials have been attracted the attention of the scientific community for decades. The structural details of these systems are of fundamental importance to describing their properties. With the objective of offering a fundamental review that allows entry into research areas related to nanoscience, this work is dedicated to investigating the electronic properties of one-dimensional physical systems in a systematic and pedagogical way. We use a simple *Tight – Binding* model to obtain the band structure of these systems and describe their electronic behavior. At first, we describe the methodology used, demonstrating its simplicity for understanding introductory concepts in nanoscience. Then, we determine the energy band of a linear chain of atoms, considering only one site per unit cell. In order to offer an extrapolation of this system, we apply our model to Graphene and Boron Nitride nanoribbons, which can be interpreted as the interpenetration of linear chains, displaying N sites per unit cell. Finally, despite the simplicity of the proposed model, we demonstrate that the presented calculations show consistency with more robust formalisms, such as the DFT.

Keywords: Electronic properties, *Tight-Binding* model, Graphene nanoribbons, Boron Nitride nanoribbons.

1. Introdução

Novos paradigmas para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos funcionais têm sido largamente investigados pela comunidade científica. O Silício, material base utilizado na construção destes dispositivos, apresenta um limite quanto à sua miniaturização [1]. Esta

característica está relacionada às flutuações quânticas que estão associadas a efeitos de interferência, podendo gerar dificuldades no empacotamento de um número cada vez maior de transistores em um chip de circuito integrado (CI), tais como uma maior dissipação de energia. Para contornar esta particularidade, novos materiais têm sido propostos na literatura, visando abrir um novo leque de possibilidades para a aplicação em dispositivos que permitam, em princípio, atingir escalas cada vez

*Endereço de correspondência: dayvison.maia@ifma.edu.br

menores, podendo resultar em um maior poder de processamento de dados e armazenamento de memória, dentre outras características [1].

Neste contexto, as nanoestruturas de Carbono ocupam um papel importante no desenvolvimento de novos materiais com potencial aplicação tecnológica [2]. Dentre os diversos alótropos de Carbono, o Grafeno é um material bidimensional constituído por átomos em um arranjo hexagonal que foi isolado experimentalmente pela primeira vez em 2004, pela dupla de pesquisadores Geim e Novoselov [3] – feito que laureou os cientistas com o prêmio Nobel em Física de 2010. Este sistema apresenta propriedades eletrônicas, de transporte, de condutividade térmica, químicas e eletroquímicas que o tornam um material promissor para a aplicação em novos segmentos tecnológicos, como no desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia e sensores [4–7].

Quanto às propriedades eletrônicas, o Grafeno pode ser definido como um semicondutor de *gap* nulo em temperatura ambiente [8]. Esta particularidade está associada à característica deste material conduzir elétrons livremente, podendo limitar sua aplicação em dispositivos eletrônicos que necessitam de um maior controle quanto ao fluxo de elétrons. Algumas modificações podem ser propostas para produzir variações nas suas propriedades físicas, como a dopagem substitucional (que consiste na substituição de átomos de Carbono por outros de outra natureza [9, 10]), a inserção de vacâncias [11, 12] e o confinamento quântico, que será detalhado a seguir.

O confinamento quântico pode ser idealizado por um “corte” em uma das dimensões de um sistema físico 2D, produzindo uma estrutura unidimensional cuja largura pode ser definida por um parâmetro L , e é usualmente chamada de nanofita. Aplicado ao Grafeno, é possível obter sistemas físicos semicondutores ou metálicos, a depender da direção cristalográfica de “corte” do sistema 2D [13–15]. Adotando a direção D_1 da Figura 1, são geradas as nanofitas de borda do tipo *armchair* (aGNRs), que exibem comportamento semicondutor, de modo que o *gap* de energia pode ser modulado pela largura do

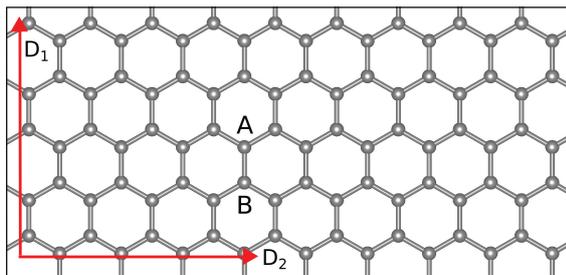


Figura 1: Estrutura geométrica de uma rede *honeycomb*. Para o Grafeno, os sítios A e B representam átomos de Carbono e, para o Nitreto de Boro, os sítios A e B representam átomos de Nitrogênio e Boro, respectivamente.

sistema. Para a direção D_2 , formam-se as nanofitas de borda do tipo *zigzag* (zGNR), apresentando um perfil metálico para as propriedades eletrônicas.

De forma similar ao Grafeno, o Nitreto de Boro é um material bidimensional constituído de átomos de Boro e Nitrogênio em um arranjo hexagonal. Este sistema exibe um largo *gap* de energia em torno do nível de Fermi (≈ 4.0 eV), conferindo-lhe propriedades eletrônicas de um material isolante. De maneira análoga às nanofitas de Grafeno, é possível realizar o confinamento quântico nesta estrutura, gerando as nanofitas de Nitreto de Boro (BNNRs – do inglês *Boron Nitride Nanoribbons*) [16, 17]. A exemplo das GNRs, as BNNRs podem apresentar diferentes configurações de borda (aBNNR, para as bordas obtidas pela direção D_1 da Figura 2 e zBNNR, para a direção D_2) e o *gap* de energia das estruturas resultantes de borda do tipo *armchair* (aBNNRs) pode ser modulado pela largura das nanofitas.

Neste trabalho, foram realizadas simulações computacionais utilizando o modelo *Tight-Binding* (TB) para investigar as propriedades eletrônicas de sistemas físicos unidimensionais. A escolha do modelo está relacionada ao caráter pedagógico que o mesmo oferece, quando comparado a metodologias mais abrangentes, como o DFT (do inglês *Density Functional Theory*). Acessando fundamentos da física do estado sólido, que serão apresentados na próxima seção, é possível compreender as propriedades eletrônicas de tais sistemas e interpretá-las de forma pedagógica.

O DFT, para além de um modelo de primeiros princípios – *ab initio*, representa a teoria que descreve o problema eletrônico de maneira mais completa (elementar). As interações do sistema são obtidas por meio de termos coulombianos clássicos e sem análogos clássicos,

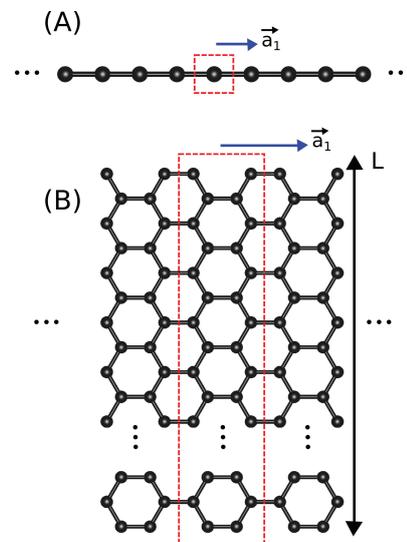


Figura 2: Estrutura geométrica de uma cadeia linear de átomos em (A) e de uma aGNR de largura L e N sítios de base em (B). A direção periódica de ambos os sistemas é definida pela direção do vetor \vec{a}_1 .

que obedecem uma construção teórica que parte de dois teoremas fundamentais: i) o potencial externo sentido pelos elétrons é funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental e ii) a energia do estado fundamental é mínima para sua densidade exata [18]. Além disso, a base utilizada na solução do problema engloba todos os orbitais de cada átomo, diferente do TB que modula a interação eletrônica por meio de parâmetros e considera como base de solução apenas um único orbital por átomo. Um dos pacotes computacionais que podem ser utilizados para o desenvolvimento de cálculos através do formalismo DFT é o SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [19], que foi desenvolvido por pesquisadores espanhóis. É importante notar que o custo computacional e de desenvolvimento algébrico dos métodos referentes a este modelo são expressivamente maiores que no TB, exatamente por conta da simplicidade deste último.

As discussões e procedimentos que serão apresentados tem o objetivo de servir de base para que estudantes de graduação e pós-graduação de física e áreas correlatas possam não apenas reproduzir os cálculos propostos, mas também revisitar conceitos básicos sobre física do estado sólido e dominar uma metodologia bastante útil e largamente explorada na literatura, que pode ser utilizada no estudo de propriedades eletrônicas de outros sistemas físicos, incluindo sistemas moleculares (0D), 2D e 3D [20, 21].

Na próxima seção, será apresentada a metodologia do trabalho, revisitando conceitos relacionados à estrutura cristalina e mecânica quântica, para aplicar tais conceitos à investigação das propriedades eletrônicas de sistemas 1D. Em seguida, serão apresentados os resultados obtidos, finalizando com a seção de conclusões.

2. Metodologia

Nesta seção, será discutido os métodos pertinentes ao modelo que foi utilizado para a investigação das propriedades eletrônicas dos sistemas físicos de interesse. Iniciaremos determinando suas estruturas cristalinas, seguido da apresentação do operador Hamiltoniano que permite, com algumas aproximações que serão detalhadas, escrever as interações entre os átomos como função dos elétrons do sistema (Hamiltoniano eletrônico) e, finalmente, apresentaremos o modelo utilizado para obter os resultados que serão apresentados. O foco principal é apresentar de forma clara e objetiva a metodologia que será utilizada, de modo a proporcionar que o leitor consiga revisitar conceitos de física do estado sólido já bem consolidados na literatura com uma abordagem simples e adequada.

2.1. Estrutura cristalina

Diferentemente do Grafeno e do Nitreto de Boro, que são sistemas que apresentam uma estrutura cristalina bidimensional (com dois átomos por célula unitária),

as nanofitas que serão discutidas possuem estruturas cristalinas unidimensionais [22]. Estes sistemas são caracterizados por possuir uma das dimensões infinita e outra finita, de largura representada por um parâmetro L . Tais estruturas podem ser obtidas experimentalmente através de pelo menos duas rotas químicas diferentes, que são: *Top-Down*, que parte do “corte” da estrutura bidimensional em uma das dimensões (fixando uma largura finita) [23] e *Bottom-up*, que é realizada através da agregação de precursores moleculares por meio de um substrato químico [24].

A rede cristalina que define as nanofitas são determinadas por interpenetrações de redes de *Bravais* 1D – cadeia linear de átomos, de modo que o número de sítios por célula unitária (agrupamento de átomos que forma uma unidade básica) depende da largura do sistema. Para exemplificar, apresentamos na Figura 2 um sistema cristalino simples (cadeia de átomos) cuja célula unitária é composta por um único sítio de base (ver Figura 2(A)) e outro sistema, também 1D, que possui um número N de sítios de base (ver Figura 2(B)). As células unitárias de ambas as estruturas podem ser visualizadas pelo retângulo de linhas pontilhadas em vermelho. Observe que o vetor \vec{a}_1 , para ambos os casos, localiza as células unitárias ao longo da direção periódica do sistema – vetor primitivo da rede cristalina. Em geral, o vetor que descreve uma rede cristalina pode ser definido matematicamente como $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, de modo que n_1 , n_2 e n_3 correspondem a números inteiros e \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 denotam os vetores primitivos. Considerando um sistema 1D ($\vec{a}_2 = \vec{a}_3 = \vec{0}$) na direção do eixo x , podemos escrever o vetor da rede como:

$$\vec{R} = ma\hat{x}, \quad (1)$$

de modo que $\vec{a}_1 = a\hat{x}$ e $m = 1, 2, 3, \dots$, em que a é a largura da célula unitária.

A rede recíproca associada a um sistema cristalino pode ser obtida pela relação $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ [25], onde δ_{ij} representa o delta de Kronecker, que tem valor unitário para i e j iguais e zero para i e j diferentes. Assumindo que o vetor da rede recíproca, para um caso geral, tenha o seguinte perfil $\vec{K} = k_1\vec{b}_1 + k_2\vec{b}_2 + k_3\vec{b}_3$, com k_1 , k_2 e k_3 representando números inteiros e \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 denotando os vetores primitivos da rede em questão, podemos utilizar a relação anterior e determinar o vetor da rede recíproca para um sistema 1D, desta forma

$$\vec{K} = k\hat{x}, \quad (2)$$

com $k_1 = k$.

O valor de k pode ser determinado pela relação dada anteriormente, de modo que $k = 2n\pi/a$, com $n = 1, 2, 3, \dots$ localizando as células unitárias da rede recíproca. A célula de Wigner-Seitz deste sistema tem largura $2\pi/a$ e contém toda a informação eletrônica do sistema físico (1ª zona de *Brillouin*, para $m = 1$), como será mostrado posteriormente nesta seção.

É importante notar que a rede recíproca de uma rede cristalina unidimensional de largura a é também uma rede cristalina unidimensional, de modo que o tamanho da célula unitária é dado por $2\pi/a$. Ou seja, quanto maior for o tamanho do espaço real, menor será o tamanho do espaço recíproco. Vamos agora discutir sobre as interações entre os átomos que constituem este tipo de sistema físico.

2.2. Operador Hamiltoniano

Nesta subseção, iremos descrever o operador Hamiltoniano do sistema físico de interesse e apresentar algumas aproximações necessárias para reduzir o problema às configurações dos elétrons da rede. O operador Hamiltoniano, que está associado às interações entre as partículas do sistema, pode ser descrito por:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \vec{\nabla}_{\vec{R}_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_I \sum_i \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_I \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \end{aligned} \quad (3)$$

com \hbar sendo a constante de Planck dividida por 2π , M_I e m_e as massas dos íons e elétrons, respectivamente, e ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo [22]. O primeiro e segundo termos são referentes à energia cinética dos íons e elétrons, nesta ordem. O terceiro, quarto e quinto termos representam as interações entre os íons-elétrons, íons-íons e elétrons-elétrons, respectivamente.

Para reduzir o problema às interações eletrônicas, faz-se necessário a utilização da aproximação de Born-Oppenheimer, que tem o objetivo de desacoplar o movimento dos elétrons e dos núcleos a partir da relação entre suas massas ($M_I \gg m_e$). Portanto, a menos de uma constante aditiva que está relacionada à interação íon – íon, podemos escrever o Hamiltoniano eletrônico do sistema por

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_I \sum_i \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \end{aligned} \quad (4)$$

Outra aproximação importante para simplificar o problema que estamos discutindo é a aproximação de elétrons independentes [25]. A interação sentida pelos elétrons da rede pode ser substituída por um potencial periódico $U(\vec{r})$, de modo que esta periodicidade implica na utilização de autoestados eletrônicos que atendam ao teorema de Bloch, que pode ser representado matematicamente por $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})$, com \vec{r} e \vec{k} vetores

quaisquer das redes direta e recíproca, respectivamente, e $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ denotando uma densidade de energia potencial associada ao potencial periódico $U(\vec{r})$ para o n -ésimo sítio da rede. Esta forma funcional satisfaz a condição de periodicidade dada por $|\psi_n(\vec{r})|^2 = |\psi_n(\vec{r} + \vec{R})|^2$, onde \vec{R} é obtido pela equação 1, no caso de sistemas 1D.

Finalmente, podemos determinar um operador Hamiltoniano mais simples para nosso problema de interesse, que pode ser escrito por

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 + U(\vec{r}). \quad (5)$$

2.3. Modelo *Tight-Binding*

O *Tight-Binding* (ligação forte em tradução livre) pode ser definido como um modelo aproximativo que permite obter as interações dos elétrons do sistema a partir de parâmetros geométricos relacionados à rede cristalina que o define [26–29]. Além de ser largamente utilizado para a investigação de sistemas físicos atômicos e moleculares [30–33], sua simplicidade permite, a partir de um baixo custo computacional e matemático, explorar pedagogicamente sistemas físicos de natureza quântica. Desta forma, a compreensão deste modelo é extremamente útil para a formação de pesquisadores da física e áreas correlatas.

Os estados eletrônicos acessíveis aos elétrons do sistema podem ser descritos por funções de onda obtidas por meio da combinação linear dos orbitais atômicos – método LCAO (do inglês *linear combination of atomic orbitals*) [27]. Em nossa discussão, consideraremos apenas uma das componentes do orbital p perpendicular ao plano do sistema como base de solução. Esta aproximação reproduz satisfatoriamente bem a estrutura de bandas mais próxima do nível de Fermi em sistemas físicos com estados de hibridização atômica sp^2 (como o Grafeno e o Nitreto de Boro e as nanofitas que podem ser geradas a partir destas estruturas). Podemos então escrever as funções de base, que atendem ao teorema de Bloch, utilizando a notação de Dirac, como

$$|\Phi_j^{\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} |\phi_j^{\vec{r}-\vec{R}}\rangle, \quad (6)$$

de modo que $|\phi_j^{\vec{r}-\vec{R}}\rangle$ representa o orbital atômico no sítio j (componente do orbital p perpendicular ao plano do sistema), o índice $j = 1, 2, \dots, N$ está relacionado aos N orbitais presentes em uma célula unitária, \vec{k} e \vec{r} são vetores quaisquer das redes recíproca e direta, respectivamente, e \vec{R} é o vetor da rede direta.

Dada a equação 6, podemos obter os autoestados eletrônicos, que podem ser escritos por $|\Psi_i^{\vec{k}}\rangle = \sum_{j'=1}^n C_{ij'} |\Phi_{j'}^{\vec{k}}\rangle$. Uma consequência importante do teorema de Bloch pode ser representada matematicamente por $|\Phi_j^{\vec{k}}\rangle = |\Phi_j^{\vec{k}+\vec{K}}\rangle$. Esta igualdade mostra que os estados fisicamente distinguíveis podem ser inseridos

em uma mesma célula unitária da rede recíproca que, por convenção, chamamos de 1ª zona de Brillouin [25].

A solução estacionária para este tipo de problema é obtida pela equação de Schrödinger independente do tempo [27], dada por

$$\hat{H}|\Psi_i^{\vec{k}}\rangle = \epsilon_i(\vec{k})|\Psi_i^{\vec{k}}\rangle, \tag{7}$$

de modo que os autoestados devem ser escritos em termos da base dada pela equação 6. Os valores de energia são obtidos por meio do valor esperado do operador \hat{H} , isto é, $\epsilon_i(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi_i^{\vec{k}} | \hat{H} | \Psi_i^{\vec{k}} \rangle}{\langle \Psi_i^{\vec{k}} | \Psi_i^{\vec{k}} \rangle}$, de modo que $\frac{\partial \epsilon_i(\mathbf{k})}{\partial C_{ij}^*} = 0$, ou seja, as energias são obtidas minimizando-as com relação aos coeficientes C_{ij} .

Podemos reescrever a equação 7, utilizando o método LCAO descrito anteriormente, como

$$\sum_j^N H_{j'j}(\vec{k})C_{ij} - \epsilon_i(\vec{k}) \sum_j^N S_{j'j}C_{ij} = 0, \tag{8}$$

tal que $H_{j'j}(\vec{k}) = \langle \Phi_{j'}^{\vec{k}} | \hat{H} | \Phi_j^{\vec{k}} \rangle$ e $S_{j'j}(\vec{k}) = \langle \Phi_{j'}^{\vec{k}} | \Phi_j^{\vec{k}} \rangle$, este último sendo a matriz de *overlap*, que está associada ao tipo de base considerada no problema – para uma base ortogonal, temos que esta matriz corresponde à identidade. Este resultado conduz à equação de autovalores e autovetores dada por $(H - \epsilon_i(\vec{k})S)C_i = 0$, de modo que a base de solução do problema pode ser representada pelo vetor coluna

$$C_i = \begin{pmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ \vdots \\ C_{in} \end{pmatrix}.$$

Utilizando a equação 6, podemos escrever os termos $H_{j'j}(\vec{k})$ e $S_{j'j}(\vec{k})$ com relação à base de solução no espaço direto. Após algumas evoluções algébricas nos vetores de rede temos

$$H_{j'j}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle \phi_{j'}^{\vec{0}} | \hat{H} | \phi_j^{\vec{R}} \rangle, \tag{9}$$

de modo que o vetor $\vec{0}$ denota a célula unitária de referência e

$$S_{j'j}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle \phi_{j'}^{\vec{0}} | \phi_j^{\vec{R}} \rangle. \tag{10}$$

Considerando $j' \neq j$ podemos definir $\langle \phi_{j'}^{\vec{0}} | \hat{H} | \phi_j^{\vec{R}} \rangle = \gamma_i$, com $j, j' = 1, 2, \dots, N$ (tal que N representa o número de sítios por célula unitária) e $i = 1, 2, 3$ (vizinhos de primeira, segunda e terceira ordem, respectivamente). Este termo é conhecido como integral de *hopping* e é obtido a partir dos parâmetros geométricos da rede que define o sistema físico de interesse. Para $j' = j$ temos

$\langle \phi_{j'}^{\vec{0}} | \hat{H} | \phi_j^{\vec{R}} \rangle = \beta_l$, com $l = 1, 2, 3$ (1 para átomos de Carbono, 2 para átomos de Nitrogênio e 3 para átomos de Boro). Este termo é chamado de energia de sítio e está relacionado à interação no próprio sítio, devido as demais partículas do átomo. Na seção de resultados, será discutido com maiores detalhes sobre estes termos.

Finalmente, substituindo os termos dados pelas equações 9 e 10 na equação 8, podemos escrever

$$\left\{ \begin{pmatrix} H(k_1) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & H(k_2) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & H(k_n) \end{pmatrix} - \epsilon_i(\vec{k}) \begin{pmatrix} S(k_1) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & S(k_2) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & S(k_n) \end{pmatrix} \right\} \begin{pmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ \vdots \\ C_{in} \end{pmatrix} = 0,$$

de modo que para bases ortogonais, que serão consideradas em nossas discussões, os termos $S(k_n)$ passam a ser a identidade. Isto mostra que nosso problema se reduz à diagonalização de n matrizes (com n correspondendo ao número de pontos k s considerados) de tamanho $N \times N$, onde N representa o número de sítios por célula unitária. Portanto, temos as seguintes equações seculares para resolver numericamente

$$|H - \epsilon_i(\vec{k})I| = \begin{cases} |H(\vec{k}_1) - \epsilon(\vec{k}_1)I| = 0 \\ |H(\vec{k}_2) - \epsilon(\vec{k}_2)I| = 0 \\ \vdots \\ |H(\vec{k}_n) - \epsilon(\vec{k}_n)I| = 0 \end{cases}. \tag{11}$$

As parametrizações que serão consideradas neste trabalho para as integrais de *hopping* são descritos geometricamente na Figura 3. Consideramos para as GNRs a interação com até o terceiro vizinho mais próximo de cada sítio (as demais são computadas como zero) e com o primeiro vizinho mais próximo para as BNNRs, uma vez que este último se trata de um sistema físico governado por ligações com perfil iônico para os orbitais de base

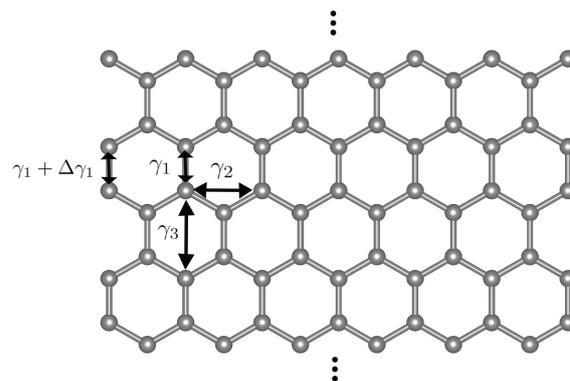


Figura 3: Representação das integrais de *hopping* para primeiros, segundos, terceiros vizinhos e para o efeito de borda.

considerados (orbitais π) [10, 16], que são fortemente localizadas no sítio. Além disso, consideramos os efeitos de borda dados por uma perturbação nos *hoppings* dos sítios que se localizam nas bordas da estrutura, no caso das GNRs, englobando este efeito também nas energias de sítio para as BNNRs.

O código computacional utilizado no desenvolvimento dos cálculos foi previamente desenvolvido pelo proponente e supervisor deste trabalho. A partir de um conjunto de parâmetros e arquivos de entrada, tais como as coordenadas geométricas da estrutura, vetor da rede e as interações as quais os elétrons estão sujeitos no sistema, é realizada uma diagonalização das matrizes que representam o Hamiltoniano, variando o valor dos pontos k dentro da primeira zona de *Brillouin*, como será demonstrado na seção seguinte. Deste forma, obtemos a estrutura de bandas pretendida.

3. Resultados e Discussão

A princípio, para aplicar o modelo proposto a sistemas físicos unidimensionais, iremos explorar a solução para o problema eletrônico de uma estrutura hipotética conhecida como cadeia linear de átomos – representada pela Figura 2(A). Em seguida, iremos extrapolar essa investigação para as nanofitas de Grafeno e Nitreto de Boro, que podem ser interpretadas como uma cadeia linear de átomos que possui um número N de sítios por célula unitária. O primeiro destes problemas pode ser resolvido analiticamente, como será demonstrado a seguir, ao passo que o segundo só pode ser resolvido por meio de técnicas numéricas, uma vez que, em geral, a solução passa pela diagonalização de uma matriz de tamanho $N \times N$, onde N representa o número de sítios por célula unitária.

3.1. Cadeia linear de átomos

O caso mais simples de um sistema unidimensional é a cadeia linear de átomos. Este sistema físico hipotético está representado na Figura 2(A), de modo que a célula unitária contém um único átomo com um orbital como base de solução. Os vetores da rede direta e recíproca são representados pelas equações 1 e 2, respectivamente.

Aplicando a equação 9, temos que o Hamiltoniano do sistema é dado por

$$H_{j'j}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}=-\vec{a}_1}^{\vec{a}_1} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle \phi_{j'}^{\vec{0}} | \hat{H} | \phi_j^{\vec{R}} \rangle, \quad (12)$$

onde os vetores $-\vec{a}_1$ e \vec{a}_1 indicam as células unitárias adjacentes à célula de referência e a somatória possui três termos, incluindo a célula unitária de referência, que denotamos por $\vec{0}$.

Podemos modificar a equação anterior usando as equações 1 e 2, reescrevendo-a como $H_{j'j}(\vec{k}) = \sum_{m=-1}^{+1} e^{-ikam} \langle \phi_{j'}^{\vec{0}} | \hat{H} | \phi_j^{m\vec{a}_1} \rangle$, e, efetuando a soma

indicada, podemos obter a seguinte expressão

$$H_{j'j}(\vec{k}) = e^{ika} \langle \phi_{j'}^{\vec{0}} | \hat{H} | \phi_j^{-\vec{a}_1} \rangle + \langle \phi_{j'}^{\vec{0}} | \hat{H} | \phi_j^{\vec{0}} \rangle + e^{-ika} \langle \phi_{j'}^{\vec{0}} | \hat{H} | \phi_j^{\vec{a}_1} \rangle. \quad (13)$$

O primeiro e terceiro termos do segundo membro da equação 13 estão relacionados às integrais de *hopping* que, como já detalhado, são determinados a partir dos parâmetros associados à geometria do sistema físico de interesse. O segundo termo corresponde à energia de sítio, que atribuiremos um valor nulo por simplicidade. Nesta discussão, iremos considerar apenas a interação com vizinhos de primeira ordem, portanto, $\langle \phi_{j'}^{\vec{0}} | \hat{H} | \phi_j^{\vec{a}_1} \rangle = \langle \phi_{j'}^{\vec{0}} | \hat{H} | \phi_j^{-\vec{a}_1} \rangle = \gamma$. Pela equação 8, podemos determinar a banda de energia para este sistema como função de k , ou seja,

$$\epsilon(k) = 2\gamma \cos ka. \quad (14)$$

A Figura 4 apresenta a energia como função dos pontos k para o sistema, obtida a partir da relação anterior e utilizando um parâmetro $\gamma = -3.2$ eV. Consideramos o eixo dos pontos k entre os valores 0 e $2\pi/a$, representados pelos pontos Γ , que são equivalentes. Este intervalo engloba toda a 1ª zona de Brillouin. Uma propriedade importante de sistemas unidimensionais pode ser visualizada através da reta vermelha tracejada em X , situada perpendicularmente ao eixo dos pontos k , no ponto $k = \pi/a$. A banda de energia possui simetria de reflexão com relação a esta reta, situado na metade da 1ª zona de Brillouin. Esta propriedade pode ser extrapolada para um sistema 1D com N sítios de base, como as nanofitas. Por convenção, para um sistema 1D, costuma-se discretizar os pontos k no intervalo $\Gamma - X$ (primeira metade da 1ª zona de Brillouin)- utilizaremos esta convenção nos demais sistemas que serão apresentados.

3.2. GNRs

Para investigar sistematicamente as propriedades eletrônicas das GNRs, realizamos simulações para cada um

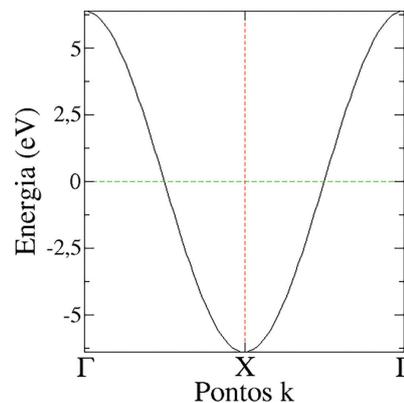


Figura 4: Banda de energia para a cadeia linear de átomos representada pela Figura 2(A). O nível de Fermi foi transladado para a origem por convenção.

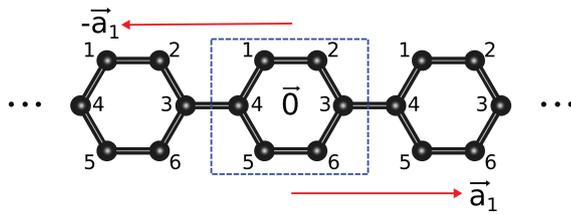


Figura 5: Representação geométrica para a determinação da matriz Hamiltoniana de uma aGNR de tamanho 3. A célula unitária denotada por $\vec{0}$ é a de referência e está destacada por um quadrado pontilhado em azul.

dos tipos de borda descritos na introdução. A largura das estruturas é dada pelo número de linhas de dímeros, para as bordas do tipo *armchair*, e linhas segmentadas para as bordas *zigzag*, conforme a Figura 6 (a distância entre dois sítios adjacentes da rede que foi considerada é de 1.42 Å). Para as aGNRs, simulamos larguras entre 3 e 18. No caso das zGNRs, realizamos as simulações englobando larguras de 3 a 10. Este mesmo procedimento foi adotado para as BNNRs, como será mostrado posteriormente.

Para exemplificar a construção da matriz Hamiltoniana, dada pela equação 9, iremos desenvolvê-la para uma aGNR de tamanho 3, conforme a Figura 5. Este sistema

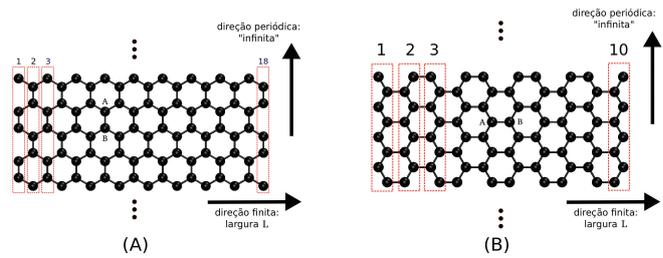


Figura 6: Representação geométrica das nanofitas de borda *armchair* (aGNRs e aBNNRs) (A) e *zigzag* (zGNRs e zBNNRs) em (B). Os sítios A e B são constituídos de átomos de Carbono para as GNRs e de átomos de Boro e Nitrogênio para as BNNRs.

contém 6 átomos na célula unitária de referência e, assim como a cadeia linear de átomos, os sítios da célula unitária interagem com os sítios das células adjacentes. Neste caso, aparecem três termos na somatória, incluindo as interações entre os átomos dentro da célula unitária de referência. Considerando a aproximação de vizinhos de até terceira ordem e desprezando os efeitos de borda, a matriz Hamiltoniana pode ser obtida, analogamente à equação 13, por

$$H = e^{ika} \begin{pmatrix} 0 & \gamma_3 & \gamma_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_2 & \gamma_1 & 0 & 0 & \gamma_2 \\ 0 & 0 & \gamma_2 & \gamma_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \beta_1 & \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \\ \gamma_1 & \beta_1 & \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 & \gamma_2 \\ \gamma_2 & \gamma_1 & \beta_1 & \gamma_3 & \gamma_2 & \gamma_1 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 & \beta_1 & \gamma_1 & \gamma_2 \\ \gamma_2 & \gamma_3 & \gamma_2 & \gamma_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ \gamma_3 & \gamma_2 & \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_1 & \beta_1 \end{pmatrix} + e^{-ika} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \gamma_3 & 0 & 0 & \gamma_2 & 0 & 0 \\ \gamma_2 & 0 & 0 & \gamma_1 & \gamma_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_2 & \gamma_3 & 0 \end{pmatrix},$$

tal que o primeiro termo do segundo membro é obtido a partir da interação dos átomos da célula unitária de referência e a célula localizada pelo vetor $-\vec{a}_1$, o segundo termo está relacionado à interação dos átomos na célula de referência e o terceiro termo leva em consideração a interação entre a célula de referência e a localizada pelo vetor \vec{a}_1 . Realizando a soma, obtemos a matriz Hamiltoniana do sistema, dada por

$$H = \begin{pmatrix} \beta_1 & Z^*\gamma_3 + \gamma_1 & Z^*\gamma_2 + \gamma_2 & \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \\ Z\gamma_3 + \gamma_1 & \beta_1 & \gamma_1 & Z\gamma_2 + \gamma_2 & \gamma_3 & \gamma_2 \\ Z\gamma_2 + \gamma_2 & \gamma_1 & \beta_1 & Z\gamma_1 + \gamma_3 & Z\gamma_2 + \gamma_2 & \gamma_1 \\ \gamma_1 & Z^*\gamma_2 + \gamma_2 & Z^*\gamma_1 + \gamma_3 & \beta_1 & \gamma_1 & Z^*\gamma_2 + \gamma_2 \\ \gamma_2 & \gamma_3 & Z^*\gamma_2 + \gamma_2 & Z^*\gamma_3 + \gamma_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ \gamma_3 & \gamma_2 & \gamma_1 & Z\gamma_2 + \gamma_2 & Z\gamma_3 + \gamma_1 & \beta_1 \end{pmatrix}, \tag{15}$$

com $Z = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1}$, γ_1, γ_2 e γ_3 correspondendo aos *hoppings* para primeiro, segundo e terceiro vizinhos, respectivamente, e β_1 denotando a energia de sítio para o átomo de Carbono.

Os valores dos parâmetros utilizados são $\gamma_1 = -3.2$ eV, $\gamma_2 = 0.0$ eV e $\gamma_3 = -0.3$ eV para as integrais de *hopping* para primeiro, segundo e terceiro vizinhos, respectivamente, e $\beta_1 = 0.0$ eV para a energia de sítio [34]. A energia de sítio possui valor nulo devido as GNRs serem constituídas unicamente de átomos de

Carbono, portanto, um valor diferente de zero não acrescenta nenhuma mudança na equação 11. Consideramos ainda uma perturbação nos *hoppings* de primeiro vizinho para os átomos que se situam nas bordas da estrutura, adicionando um valor de -0.2 eV.

Os demais casos são obtidos de forma semelhante, incluindo os sistemas físicos que apresentam topologia de bordas do tipo *zigzag* – zGNR. Temos matrizes, para os sistemas físicos investigados, que variam entre as dimensões 6x6 (caso detalhado na equação 15) até

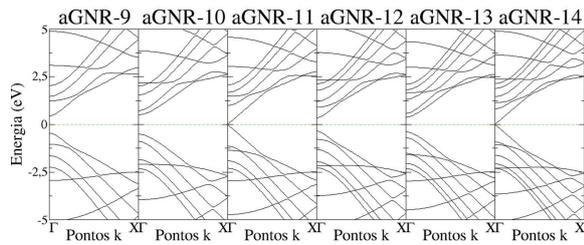


Figura 7: Bandas de energia para as aGNRs de largura 9, 10, 11, 12, 13 e 14. A linha verde tracejada representa o nível de Fermi, deslocado para a origem.

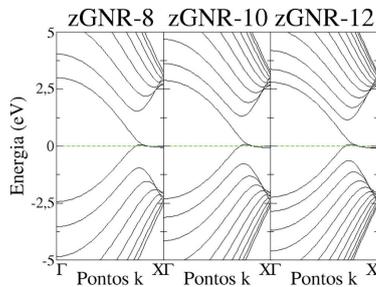


Figura 8: Bandas de energia das zGNRs de largura 8, 10 e 12. A linha verde tracejada representa o nível de Fermi, deslocado para a origem.

36×36 (para uma aGNR de tamanho 18). A construção da matriz Hamiltoniana para as BNNRs segue o mesmo desenvolvimento apresentado.

A Figura 7 apresenta algumas das bandas de energia obtidas para as aGNRs. Para este tipo de topologia de borda, observamos que os sistemas simulados apresentam um *gap* de energia em torno do nível de Fermi. Esta característica define o estado eletrônico da estrutura, que neste caso apresenta comportamento semicondutor. O valor do *gap* de energia pode variar de acordo com a largura da aGNR, mostrando que é possível modular esta grandeza a partir da geometria dos sistemas. É interessante notar que a quantidade de bandas de energia em cada gráfico da Figura 7 é dada pela quantidade de sítios na célula unitária do sistema, uma vez que estamos considerando uma única componente do orbital p para cada átomo da rede, além de não incluirmos o grau de liberdade associado ao *spin*. Assim, uma estrutura com 6 átomos na célula unitária, apresenta 6 bandas de energia.

A Figura 8 apresenta a estrutura de bandas das zGNRs para alguns dos casos simulados. Diferente das aGNRs, temos bandas cruzando o nível de Fermi. Esta característica reflete um comportamento eletrônico metálico. Este comportamento está associado à alta densidade de estados local dos átomos de borda [14], permitindo uma sobreposição de estados e, consequentemente, refletindo na propriedade eletrônica metálica.

Para comparar nossos resultados com os resultados obtidos por meio do método DFT, que é considerado mais abrangente e parte de uma descrição de primeiros princípios, simulamos as aGNRs com as larguras de

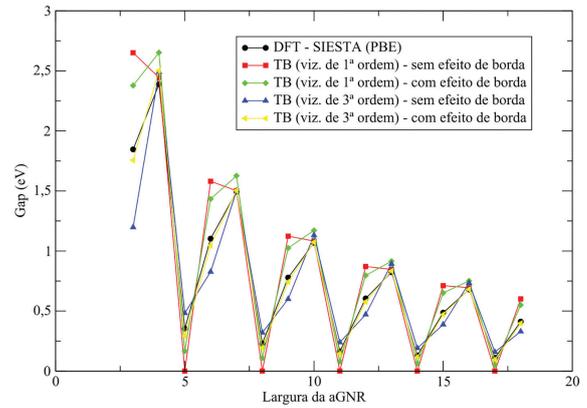


Figura 9: Dependência do *gap* de energia como função da largura das aGNRs.

3 a 18 por meio de quatro parametrizações distintas, para obter uma relação entre os *gaps* de energia dos sistemas como função de suas larguras. A princípio, consideramos apenas a interação com primeiros vizinhos, seguida da inclusão dos efeitos de borda no cálculo. Além disso, consideramos a interação com os três primeiros vizinhos, também seguida da inclusão dos efeitos de borda. A Figura 9 apresenta os resultados obtidos para o *gap* como função da largura das aGNRs.

Podemos observar que a parametrização com primeiros vizinhos (curva vermelha) não reproduz o comportamento observado pelo método DFT (curva preta), cujos *gaps* dos sistemas podem ser organizados em três diferentes famílias a partir de suas larguras, de modo que a ordem para esta grandeza é $3n - 1 < 3n < 3n + 1$ (com n representando um número inteiro). Com a inclusão dos efeitos de borda, curva verde, podemos observar que o comportamento descrito é satisfeito, ainda que os valores do *gap* diverjam dos valores obtidos por meio do DFT. Para a parametrização de terceiros vizinhos, podemos observar que com e sem a inclusão dos efeitos de borda (curva azul e amarela, respectivamente) o comportamento dos *gaps* com relação às larguras das nanofitas é satisfeito, no entanto, a melhor parametrização é a que considera os efeitos de borda. Isto mostra que tais efeitos são cruciais e refletem que os átomos das bordas estão sujeitos a um meio químico diferente dos centrais, uma vez que, a rigor, estes átomos devem ser hidrogenados para que a estrutura seja estável.

Outro aspecto importante demonstrado por meio das simulações é refletido pela diminuição do *gap* com o aumento da largura para as três famílias de estruturas obtidas. Isto está relacionado à extrapolação de que, no limite em que as bordas tendem a infinito, o *gap* de energia tende a zero, restaurando o perfil eletrônico do Grafeno.

3.3. BNNRs

As simulações realizadas para as BNNRs foram obtidas de forma análoga ao que já foi apresentado para

as GNRs. Consideramos duas topologias de borda e variamos as larguras dos sistemas resultantes. Temos, portanto, aBNNRs com variações de largura englobando os tamanhos de 3 a 18 e, para as zBNNRs, larguras entre 3 e 10 (a distância entre dois átomos adjacentes da rede foi considerada como 1.45 Å). As estruturas resultantes podem ser visualizadas pela Figura 6, de modo que o sítio A representa átomos de Nitrogênio (cuja energia de sítio é dada por um parâmetro $\beta_2 = 4,78$ eV) e o sítio B átomos de Boro (com um parâmetro $\beta_3 = 0,28$ eV) [35]. Neste caso, consideramos que os efeitos de borda perturbam a energia de sítio dos átomos do sistema, uma vez que se trata de uma estrutura heterogênea. Os valores considerados são um acréscimo de 0.01 eV na energia de sítio dos átomos de Nitrogênio e 0.38 eV para os átomos de Boro [17]. O termo associado à integral de *hopping* é dado por um parâmetro $\gamma_1 = -1,95$ eV, com uma perturbação de $-0,35$ eV para os átomos nas bordas. É importante ressaltar que para este caso consideramos apenas a interação com primeiros vizinhos em nossa aproximação. Isto se deve ao caráter iônico das ligações entre os átomos da rede, de modo que as densidades eletrônicas associadas aos sítios são extremamente localizadas.

Para exemplificar a construção da matriz Hamiltoniana, podemos considerar a Figura 5, de modo que os átomos com a numeração par correspondem a Nitrogênio e com a numeração ímpar a Boro. Desta forma, a partir da equação 9, podemos obter a equação abaixo. Assim como nas GNRs, não consideraremos nesta exemplificação os efeitos de borda. Portanto,

$$H = e^{ika} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \beta_3 & \gamma_1 & 0 & \gamma_1 & 0 & 0 \\ \gamma_1 & \beta_2 & \gamma_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_1 & \beta_3 & 0 & 0 & \gamma_1 \\ \gamma_1 & 0 & 0 & \beta_2 & \gamma_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_1 & \beta_3 & \gamma_1 \\ 0 & 0 & \gamma_1 & 0 & \gamma_1 & \beta_2 \end{pmatrix} + e^{-ika} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Efetuando a soma indicada no segundo membro da equação anterior, obtemos a matriz Hamiltoniana para uma aBNNR de tamanho 3 – equação 16. É importante notar que este sistema se trata de uma heteroestrutura, apresentando diferentes energias de sítio para diferentes átomos da rede. A quantidade de termos nulos é reflexo da aproximação de vizinhos de primeira ordem, diferentemente da equação 15 que foi obtida para uma aGNR também de tamanho 3. Do ponto de vista computacional, a diagonalização das matrizes Hamiltonianas para as BNNRs exigem um custo menor quando comparada

às GNRs.

$$H = \begin{pmatrix} \beta_3 & \gamma_1 & 0 & \gamma_1 & 0 & 0 \\ \gamma_1 & \beta_2 & \gamma_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_1 & \beta_3 & Z\gamma_1 & 0 & \gamma_1 \\ \gamma_1 & 0 & Z^*\gamma_1 & \beta_2 & \gamma_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_1 & \beta_3 & \gamma_1 \\ 0 & 0 & \gamma_1 & 0 & \gamma_1 & \beta_2 \end{pmatrix}. \tag{16}$$

As Figuras 10 e 11 mostram as bandas de energia das aBNNRs e zBNNRs para algumas das larguras consideradas, respectivamente. Diferente das GNRs, em ambos os casos temos sistemas físicos com um largo *gap* de energia em torno do nível de Fermi, cerca de 4.0 eV. Esta característica confere às BNNRs um comportamento isolante, refletido pelo caráter iônico das ligações químicas nesta estrutura. Os parâmetros que estão diretamente relacionados a esta propriedade são o termo de *hopping*, que apresenta valor menor que o considerado para as GNRs, e a diferença entre as energias de sítios para os átomos de Boro e Nitrogênio, que, juntos, refletem a ionicidade das ligações na base orbital utilizada.

Visando investigar a dependência dos *gaps* de energia como função da largura das aBNNRs, realizamos duas simulações com parametrizações diferentes – ver Figura 12. Podemos observar que os cálculos DFT (curva preta) mostram um comportamento análogo ao descrito para as aGNRs (Figura 9), exibindo uma modulação do *gap* de energia como função das larguras dos sistemas, de modo a apresentar uma relação hierárquica em três diferentes famílias de estruturas. A relação em ordem

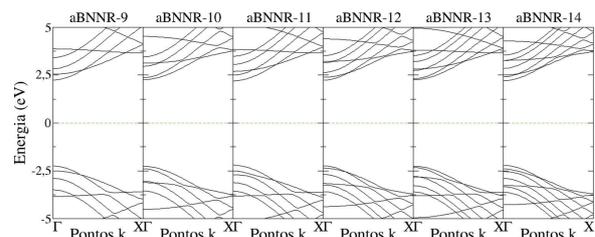


Figura 10: Bandas de energia para as aBNNRs de largura 9, 10, 11, 12, 13 e 14. A linha verde tracejada representa o nível de Fermi, deslocado para a origem.

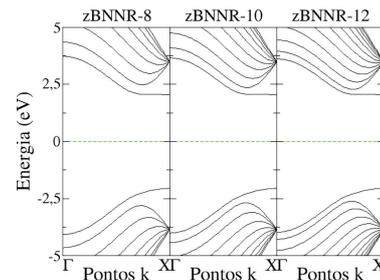


Figura 11: Bandas de energia das zBNNRs de largura 8, 10 e 12. A linha verde tracejada representa o nível de Fermi, deslocado para a origem.

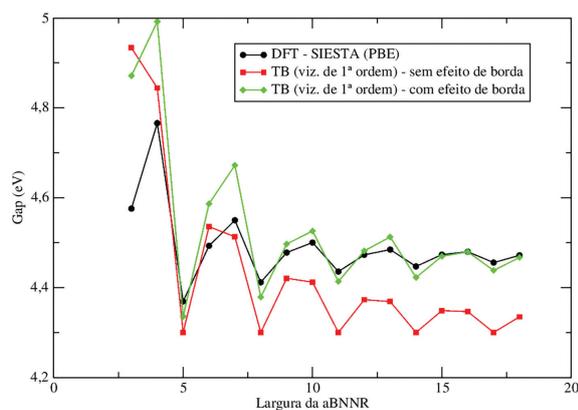


Figura 12: Dependência do *gap* de energia como função da largura das aBNNRs.

decrecente para o valor do *gap* é dada por $3n + 1 > 3n > 3n - 1$, com n inteiro. Com a consideração de primeiros vizinhos, sem a inclusão do efeito de borda (curva vermelha), os cálculos não reproduzem o comportamento descrito. No entanto, com a consideração dos efeitos de borda sobre as energias de sítio e termos de *hopping* (curva verde), obtivemos boa concordância com os cálculos de primeiros princípios. Isto mostra, assim como na discussão apresentada para as GNRs, que os efeitos de borda são cruciais para uma boa aproximação e correta determinação da relação entre as grandezas analisadas.

4. Considerações Finais

O modelo *Tight - Binding* se constituiu como uma poderosa ferramenta científica que pode, de maneira extremamente satisfatória, reproduzir resultados de métodos mais complexos para sistemas físicos governados por orbitais do tipo π (base utilizada) no intervalo de energia próximo ao nível de Fermi. Além disso, esta metodologia oferece, por conta de sua simplicidade, condições pedagógicas interessantes para a compreensão dos fenômenos associados às propriedades eletrônicas da matéria que envolvem os conceitos de física do estado sólido.

Demostramos que, apesar de serem constituídas de um mesmo arranjo cristalino, as GNRs e BNNRs possuem comportamentos eletrônicos diferentes (GNRs com perfil semiconductor ou metálico e BNNRs com propriedades de um isolante), devido à natureza distinta dos átomos que constituem esses sistemas. Esta diferença da espécie química dos átomos reflete o tipo de ligação que efetuam, sendo ligações covalentes para as GNRs e com um perfil mais iônico para as BNNRs. Além disso, mostramos que os efeitos de borda são cruciais para uma correta parametrização do modelo, de modo a reproduzir os cálculos DFT apresentados.

Outra propriedade importante é a modulação do *gap* de energia como função das larguras para as nanofitas

de borda do tipo *armchair*. Por fim, para larguras menores que $L = 8$ e nos casos dos sistemas de borda do tipo *armchair*, observamos que os valores dos *gaps* de energia entre o modelo proposto e os resultados DFT divergem mais significativamente, ainda que esta divergência seja observada na primeira casa decimal. Isto pode ser interpretado pelo acoplamento entre as bordas, que nestes casos é mais efetivo e não é reproduzido de forma tão satisfatória quanto para larguras maiores que $L = 7$.

Agradecimentos

D. W. M. e A. G. V. agradecem ao IFMA e à FAPEMA pelo suporte e apoio financeiro. F. M. V. agradece ao IFPI e ao IFMAKER (Campus São João) pelo suporte.

Material suplementar

O seguinte material suplementar está disponível online: Simulações – BNNRs, GNRs

Referências

- [1] S. Hassan, Humaira e M. Asghar, em: *2010 Second International Conference on Communication Software and Networks* (Singapore, 2010).
- [2] R. Van Noorden, *Nature* **469**, 14 (2011).
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva e A.A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [4] M. Pumera, *Chemical Record* **9**, 211 (2009).
- [5] V.B. Mohan, D. Liu, K. Jayaraman, M. Stamm e D. Bhattacharyya, *Advanced Materials Letters* **7**, 421 (2016).
- [6] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao e C.N. Lau, *Nano Letters* **8** 902 (2008).
- [7] K. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim e H. Stormer, *Solid State Communications* **146**, 351 (2008).
- [8] K. Novoselov, *Nature Materials* **6**, 720 (2007).
- [9] E. Cruz-Silva, F. Lopez-Urias, E. Munoz-Sandoval, B.G. Sumpter, H. Terrones, J.C. Charlier, V. Meunier e M. Terrones, *Acs Nano* **3**, 1913 (2009).
- [10] B. Huang, H. Lee, B.L. Gu, F. Liu e W. Duan, *Nano Research* **5**, 62 (2011).
- [11] O.V. Yazyev e S.G. Louie, arXiv:1007.1703 (2010).
- [12] R.G. Amorim, A. Fazzio, A. Antonelli, F.D. Novaes e A.J.R. Silva, *Nano Letters* **7**, 2459 (2007).
- [13] D. Gunlycke e C.T. White, *Physical Review B* **77**, 115116 (2008).
- [14] L. Pisani, J.A. Chan, B. Montanari e N.M. Harrison, *Physical Review B* **75**, 064418 (2007).
- [15] Y.W. Son, M.L. Cohen e S.G. Louie, *Physical Review Letters* **97**, 216803 (2006).
- [16] R. Chegel e S. Behzad, *Physica E, Low-dimensional Systems and Nanostructures* **64**, 158 (2014).
- [17] K. Zhao, M. Zhao, Z. Wang e Y. Fan, *Physica E, Low-dimensional Systems and Nanostructures* **43**, 440 (2010).

- [18] J.D.M. Vianna, A. Fazzio e. S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos* (Livraria da Física, São Paulo, 2004).
- [19] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon e D. Sanchez-Portal, arXiv:cond-mat/0111138 (2001).
- [20] W.P. Lima, F.R.V. Araújo, D.R. Costa, S.H.R. Sena e J.M. Pereira, *Brazilian Journal of Physics* **52**, 42 (2022).
- [21] D. Miyazaki, N. Menezes, A. Lima, A. Heilmann, F. Zanella, E. Burkarter, A. Mariano, F. Thomazi e C. Dartora, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **44**, e20210341 (2022).
- [22] R. Saito, G. Dresselhaus e M.S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes* (World Scientific, Singapore, 1998), v. 4.
- [23] H. Luo e G. Yu, *Chemistry of Materials* **34**, 3588 (2022).
- [24] Z. Chen, A. Narita e K. Müllen, *Advanced Materials* **32**, 2001893 (2020).
- [25] N.W. Ashcroft e N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976).
- [26] A. Uppstu, *Electronic properties of graphene from tight-binding simulations*. Tese de Doutorado, Aalto University, Espoo (2014).
- [27] R.M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).
- [28] C. Dartora, M.J. Jimenez e F. Zanella, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **37**, 3301 (2015).
- [29] F.R.V. Araújo, R.N.S. Magalhães, I.V. Sousa Jr., A.C.S. Nascimento e D.R. Costa, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **44**, e20220132 (2022).
- [30] E.C. Girao, E. Cruz-Silva, L. Liang, A.G. Souza Filho e V. Meunier, *Physical Review B* **85**, 235431 (2012).
- [31] P.V. Silva e E.C. Girao, *Journal of Physical Chemistry C* **125**, 11235 (2021).
- [32] E. Turco, S. Mishra, J. Melidonie, K. Eimre, S. Obermann, C.A. Pignedoli, R. Fasel, X. Feng e P. Ruffieux, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **12**, 8314 (2021).
- [33] E.C. Girão, L. Liang, E. Cruz-Silva, A.G. Souza Filho e V. Meunier, *Physical Review Letters* **107**, 135501 (2011).
- [34] C.T. White, J. Li, D. Gunlycke e J.W. Mintmire, *Nano Letters* **7**, 825 (2007).
- [35] R. Chen, C. Chang, F. Shyu e M. Lin, *Solid State Communications* **123**, 365 (2002).