



INSTITUTO FEDERAL DO PIAUÍ – CAMPUS PARNAÍBA
COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA
CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA

GABRIEL TAVORA CORREIA

TRANSPORTE ELETRÔNICO EM JUNÇÕES BALÍSTICAS DE TRÊS TERMINAIS DE GRAFENO

PARNAÍBA – PI

2018

GABRIEL TAVORA CORREIA

TRANSPORTE ELETRÔNICO EM JUNÇÕES BALÍSTICAS DE TRÊS TERMINAIS DE GRAFENO

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Coordenação do Curso de Física do Instituto Federal do Piauí, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Me. Alexandro das Chagas de Sousa Nascimento.

Coorientador: Me. Francisco Ronan Viana Araújo.

PARNAÍBA – PI

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD

Correia , Gabriel Tavora

C824t Transporte eletrônico em junções balísticas de três terminais de grafeno /
Gabriel Tavora Correia . - 2018.
72 f.: il. color.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Campus Parnaíba Licenciatura em
Física, 2018.

Orientador : Prof Me. Alexandro das Chagas de Sousa Nascimento.

Coorientador : Prof Me. Francisco Ronan Viana Araújo.

1. Nanofitas de grafeno . 2. Elétrons - transporte balístico. 3. Programação
Python . I.Título.

CDD - 530

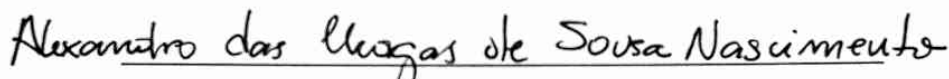
Elaborado por Micheline Angélica Aragão Gouveia CRB 3/1244

**Transporte Eletrônico em Junções Balísticas de Três
Terminais de Grafeno**

Gabriel Távora Correia

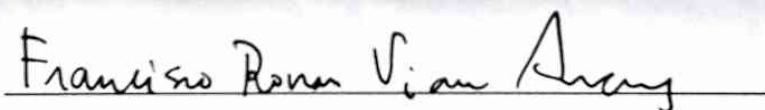
Aprovado em 20 / 12 / 2018

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado junto ao Curso de Licenciatura em Física
do IFPI/Campus Parnaíba, aprovado pela Banca Examinadora:



Prof. Me. Alexandre das Chagas de Sousa Nascimento (Orientador/presidente)

IFPI/Campus Parnaíba



Prof. Me. Francisco Ronan Viana Araújo – Examinador/Coorientador

IFPI/Campus São Raimundo Nonato



Prof. Dr. Gildário Dias Lima -Examinador

UFPI/Campus Ministro Reis Velloso

Parnaíba PI

2018

Dedico aos meus pais, Leny Távora Aragão
e Ricardo Santos Correia e à minha irmã,
Nicole Távora Correia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha mãe, por sempre me dar todo o amor e carinho possível e ser a fonte de toda motivação dessa jornada, ao meu pai por ser o meu melhor amigo e ter me dado as melhores condições possíveis para estudar e à minha irmã, por me revigorar todos os dias com seu sorriso encantador e seu jeito puro.

Agradeço também à minha companheira Morana Nunes, por todo apoio acadêmico e emocional, pelos bons momentos juntos, pela ajuda nas figuras, por todo esforço feito para me ajudar e por estar ao meu lado.

Agradeço ao meu primeiro professor de física, Cesar Araujo Frota, por ser um exemplo de professor, por ter me motivado a amar física e, além disso, pelo grande amigo que se tornou.

Agradeço ao amigo Luciano Frota, por ter me dado a primeira oportunidade de lecionar física.

Agradeço ao professor Gildário Dias, pelas inúmeras contribuições para minha formação acadêmica e pessoal, a se destacar um curso sobre série de Taylor que foi de extremo auxílio na graduação. Agradeço também por todas as conversas sobre física e por ser sempre paciente e motivado ao ensinar.

Agradeço ao professor Marcelo Wagner, que sempre esteve disponível para ensinar física, por suas inúmeras contribuições que não cabem nesse pequeno texto.

Sou grato também a todos os professores do IFPI, em especial aos professores Alexandro Nascimento, Itamar Viera e Bruno Sombra. Ao professor Alexandro pela oportunidade de trabalhar na área de matéria condensada e pela paciência durante a elaboração do trabalho. Ao professor Itamar pela dedicação e paciência que teve comigo durante todo o curso, por todos seus valiosos ensinamentos que tornaram a graduação muito mais proveitosa. Ao professor Bruno Sombra pela dedicação em ensinar, pela compreensão com os alunos e pelas inúmeras agradáveis conversas sobre os mais variados temas.

Agradeço também ao Ronan Viana pela enorme contribuição nesse trabalho.

Por fim, agradeço a todos os amigos que fiz no curso, em especial aos amigos Sandro Emerson, Jefferson Whercullis, Vitória Dutra e João Batista, por todas as noites mal dormidas juntos, por todas as conversas sobre física, games, animes, futebol, séries e qualquer outro tema discutido. Sou grato por ter compartilhado essa jornada com todos vocês.

“A ciência e a educação, quando desprovidas de consciência social ou preocupação ambiental e humana, não têm sentido.”
(Jacque Fresco)

RESUMO

Nanoestruturas de grafeno com vários terminais são elementos importantes para o desenvolvimento de futuros nanodispositivos e nanocircuitos eletrônicos. Neste trabalho, nós investigamos o transporte balístico de elétrons através de um dispositivo eletrônico baseado em grafeno com três terminais com a forma de um Y . Os sistemas físicos estudados são constituídos pela junção de três nanofitas de grafeno com bordas do tipo *armchair* sem potencial, com um potencial quadrado e com um potencial em formato triangular aplicado no *lead* de entrada, com o intuito de obter um direcionamento de elétrons para determinado *lead* de saída. Para o cálculo das propriedades de transporte, usamos um software livre baseado em linguagem de programação Python (Kwant), onde definimos a estrutura do nosso sistema e calculamos a condutância através dos *leads* em termos da energia de Fermi e do potencial aplicado. Os resultados mostram que é possível modificar a condutância nos *leads* de saída, mostrando que o dispositivo eletrônico proposto possui grande potencial para aplicações nanotecnológicas.

Palavras-chave: Grafeno. Nanofitas de grafeno. Junções balísticas. Transporte eletrônico.

ABSTRACT

Graphene nanostructures with many terminals are important elements for the development of future nanodevices and electronic nanocircuits. In this work, we investigate the ballistic transport of electrons through an electronic device based on graphene with three terminals in Y -shape. The physical system consists of the joining of three armchair graphene nanoribbons with a potential in triangular shape applied to the input lead, in order to obtain an electron targeting for a given output lead. For the computation of transport properties, we use free software based on the Python programming language (Kwant), where we define the structure of our system and calculate the conductance through the leads in terms of the Fermi energy and the applied potential. The results show that it is possible to modify the conductance in the output leads, showing that the proposed electronic device has great potential for nanotechnology applications.

Keywords: Graphene. Graphene nanoribbons. Ballistic junctions. Electronic transport.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

1.1	Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono. NTC:Nanotubo de Carbono	1
2.1	Rede do grafeno destacando a sub-rede A, os vetores $\vec{\delta}_i$ que localizam os três primeiros vizinhos de um determinado átomo e os vetores de base $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$	5
2.2	Primeira zona de Brillouin sub-rede A (ARAÚJO, 2017).	7
2.3	Elétrons sujeitos a um potencial periódico.	8
2.4	Primeira zona de Brillouin indicando a localização dos pontos de simetria (LIMA, 2018).	18
2.5	Aproximação <i>tight-binding</i> primeiros vizinhos (LIMA, 2018).	20
2.6	Aproximação <i>tight-binding</i> primeiros vizinhos	24
2.7	Elétron incidindo numa barreira de potencial de largura d com ângulo de incidência θ (ARAÚJO, 2017).	31
2.8	Gráfico da probabilidade de transmissão T do elétron em função do ângulo θ de incidência na barreira de potencial.	34
3.1	Folha de grafeno com as direções destacadas; (A) Nanofita <i>zigzag</i> ; (B) Nanofita <i>armchair</i>	36
3.2	Processo de sonicação (KOSYNKIN et al., 2009).	37
3.3	a) Sistema JBTT; b) Nanofita <i>zigzag</i> ; c) Nanofita <i>armchair</i>	40
3.4	Geometria de uma amostra para transporte coerente com muitos <i>leads</i> a) Geometria do caso geral, b) Junção em T, c) Quatro terminais de resistência longitudinal e d) Barra de Hall microscópica. Adaptado de (DAVIES, 1998).	44

4.1	JBTT de grafeno com potencial triangular. Os três braços formam um ângulo de 120° entre si para garantir que as bordas são do tipo <i>armchair</i> . Um elétron é lançado no lead 0 e é calculado sua condutância para os leads 1 e 2.	46
4.2	Estrutura de bandas da nanofita configuração em Y.	47
4.3	Nanofita configuração em Y sem potencial	48
4.4	condutância da nanofita configuração em Y sem potencial	48
4.5	JBTT com potencial quadrado ($\alpha = 90^\circ$).	49
4.6	Gráfico condutância <i>vs</i> energia ($\alpha = 90^\circ$)	50
4.7	Gráfico condutância <i>vs</i> potencial ($\alpha = 90^\circ$)	51
4.8	Nanofita configuração em Y com potencial triangular ($\alpha = 60^\circ$)	52
4.9	Gráfico Condutância <i>vs</i> Energia ($\alpha = 60^\circ$)	52
4.10	Gráfico Condutância <i>vs</i> Energia ($\alpha = 60^\circ$)	53

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Propriedades eletrônicas elementares do grafeno	4
2.1	Estrutura cristalina	4
2.2	Modelo <i>tight-binding</i> aplicado ao grafeno	7
2.3	Limite de baixas energias	25
2.4	Tunelamento de Klein	30
3	Nanofitas de Grafeno	35
3.1	Fabricação de nanofitas	36
3.2	Propriedades gerais	37
3.3	Nanofitas <i>armchair</i> no limite de Dirac	38
3.4	Junções balísticas de três terminais	40
3.5	Introdução ao Kwant	41
3.5.1	Método das diferenças finitas ou modelo <i>tight binding</i>	41
3.6	Formalismo de Landauer-Büttiker	43
4	Resultados e Discussões	46
4.1	JBTT sem potencial de <i>gate</i> ($\alpha = 0^\circ$)	47
4.2	JBTT com potencial retangular ($\alpha = 90^\circ$)	49
4.2.1	Condutância <i>vs</i> Energia	49
4.2.2	Condutância <i>vs</i> Potencial	50
4.3	JBTT com potencial triangular ($\alpha = 60^\circ$)	51
4.3.1	Condutância <i>vs</i> Energia	52
4.3.2	Condutância <i>vs</i> Potencial	53

Capítulo 1

Introdução

O carbono é o elemento químico simbólico da vida e está massivamente associado à química orgânica, suas características o tornam um elemento bastante versátil, podendo ser encontrado em diferentes formas alotrópicas como diamante, grafite, fulereno, nanotubos de carbono de paredes simples, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e grafeno (Figura 1.1). Este último, por sua vez, é o mais recente alótropo de carbono, também representante da família dos nanomateriais, conhecido como a unidade básica estrutural cujo empilhamento origina a estrutura do grafite (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013), além disso, possui um arranjo bidimensional de uma única camada de átomos de carbono com hibridização sp^2 situados nos vértices de um hexágono, assemelhando-se a uma colmeia de abelhas (PASTRANA-MARTÍNEZ et al., 2013).

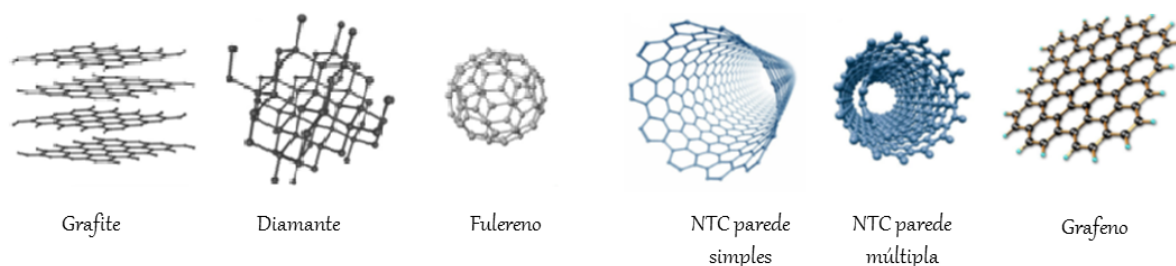


Figura 1.1: Representação esquemática de diferentes alotropos de carbono. NTC:Nanotubo de Carbono

Há mais de 50 anos o grafeno vem sendo estudado e era tido como impossível de ser obtido em sua forma livre. Em 1939, Pauling já discutia as propriedades do grafeno

([PAULING, 1940](#)) e em 1947 Russel Wallace ([WALLACE, 1947](#)) calculou sua estrutura eletrônica. Em 2004, por meio de sucessivas etapas de esfoliação de um pedaço de grafite 15 com o auxílio de uma fita adesiva (técnica denominada de clivagem micromecânica), foi isolado inicialmente por A. Geim e K. Novoselov que o descreveu como sendo filmes grafiticos monocristalinos, com poucos átomos de espessura (1 ou 3 camadas atômicas), mas que são estáveis sob condições normais, metálicas e de qualidade extraordinariamente alta. Os filmes são um semimetal bidimensional com uma pequena sobreposição entre as bandas de valência e condutância, e exibem um forte efeito de campo elétrico ambipolar, de modo que elétrons e buracos em concentrações de até 10^{13} por centímetro quadrado e com mobilidades à temperatura ambiente de aproximadamente 10.000 centímetros quadrados por segundo de voltagem pode ser induzido pela aplicação de tensão de porta ([NOVOSELOV et al., 2004](#)). Esse estudo ocasionou uma explosão nas pesquisas acerca do grafeno e outros compostos de carbono resultando em prêmio Nobel em 2010 para Geim e Novoselov. ([JESUS; FREIRE; GUIMARÃES, 2012](#)).

O grafeno, devido a sua estrutura única, apresenta diversas propriedades superiores em relação a outros materiais, como, por exemplo, alta condutividade elétrica (2×10^4 S/cm) e térmica (5.300 W/m·K, sendo mais de 10 vezes superior ao cobre), mobilidade elétrica mais alta que todos os materiais eletrônicos ($> 10^5$ cm²/V·s em 300 K) ([BOLOTIN et al., 2008](#)), muito maior que o Si (~ 1500 cm²/V·s). Área superficial específica com cerca de 2600 m²/g o dobro da área superficial de nanotubos de carbono e bastante superior à área superficial do grafite (10 m²/g), boa transparência, boa resistência mecânica e flexibilidade inerente ([WEI; KIVIOJA, 2013](#); [PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017](#)). Tais características fazem o grafeno se tornar um dos principais materiais para aplicação em transistores de efeito de campo de alta velocidade (FET - *Field Effect Transistor*) ([HOU et al., 2011](#); [LEMME et al., 2007](#)).

Quanto às propriedades óticas, o grafeno também possui características relevantes. Ele é praticamente transparente, absorvendo apenas 2,3 % da luz branca incidente. Isto faz dele um material com muito potencial para várias aplicações, como polímeros, sensores (fotodetectores em especial), transistores, dispositivos portáteis, assim como sistemas de armazenamento de energia ([SEGUNDO; VILAR, 2016](#)). Entretanto, tais propriedades (eletrônicas, térmicas e óticas) estão relacionadas com a forma de recorte da nanofita de grafeno, fato este que gera um campo ainda não tão explorado. Dessa forma,

se faz necessário compreender suas novas propriedades em diferentes configurações, em especial, junções balísticas de três ou mais terminais, uma vez que essa configuração possui potencial para ser o próximo passo de uma nova geração de transistores. Isso nos motivou a estudar o transporte eletrônico em junções balísticas de três terminais de grafeno.

O restante desse trabalho se organiza da seguinte forma: no Capítulo 2 iremos discutir as propriedades eletrônicas do grafeno, começando com sua estrutura cristalina depois analisando o método utilizado para o cálculo da estrutura eletrônica e por fim aplicando no limite de baixas energias. O Capítulo 3 trata de fazer uma análise acerca das nanofitas, sua fabricação, suas propriedades gerais, e do estudo das nanofitas no limite de Dirac. Após isso, aprofundamos na junção balística de três terminais, na explicação introdutória do funcionamento do Kwant, tunelamento de Klein e, para finalizar, o estudo do formalismo de Landauer-Büttiker. No Capítulo 4 discutimos os resultados obtidos computacionalmente por meio do pacote Kwant. No Capítulo 5 fazemos as considerações finais levando em conta os resultados obtidos e as futuras perspectivas.

Capítulo 2

Propriedades eletrônicas elementares do grafeno

2.1 Estrutura cristalina

O grafeno é constituído por uma camada de átomos de carbono arranjados em uma estrutura cristalina com forma de favos de mel (*honeycomb*), como pode ser vista na Fig. 2.1. Essa não é uma rede de Bravais, pois não possui vetores de translação primitivos $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ que possam ser linearmente combinados para gerar os sítios da rede cristalina de acordo com a expressão abaixo

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2, \quad (2.1)$$

onde n_1 e n_2 são escalares inteiros. Outra forma de perceber que a rede cristalina do grafeno não é uma rede de Bravais é que os pontos A e B não são equivalentes, pois o cristal quando visto de A não tem a mesma forma que quando visto de B.

Para resolver isso, o grafeno pode ser representado por uma rede de Bravais triangular formada pela superposição de duas sub-redes de Bravais triangulares denominadas sub-redes A e B, de acordo com pode ser observado na Fig. 2.1.

Sendo $a \approx 1.42 \text{ \AA}$ (NETO et al., 2009) a distância carbono-carbono, os vetores de base da rede direta do grafeno são, portanto,

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}). \quad (2.2)$$

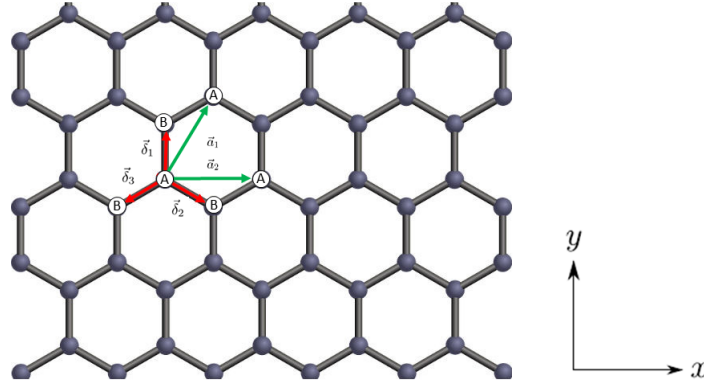


Figura 2.1: Rede do grafeno destacando a sub-rede A, os vetores $\vec{\delta}_i$ que localizam os três primeiros vizinhos de um determinado átomo e os vetores de base $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$.

Dessa forma, a rede direta mantém uma propriedade muito importante para o desenvolvimento de seu estudo, a periodicidade. Seja $e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})}$ uma função de onda plana tridimensional, esta função de onda não terá a mesma periodicidade da rede de Bravais (não será invariante pelas mesmas operações de simetria) para qualquer vetor de onda $\vec{k}$. Mas para um conjunto discreto de vetores $\vec{k} = \vec{G}$ a função de onda terá a mesma periodicidade da rede de Bravais. A rede recíproca é definida, portanto, como: o conjunto de vetores de onda $\vec{G}$ tais que as correspondentes ondas planas $e^{i(\vec{G} \cdot \vec{r})}$ tem a mesma periodicidade da rede de Bravais. A onda plana $e^{i(\vec{G} \cdot \vec{r})}$ é, portanto, invariante pelas mesmas operações de simetria de translação da rede de Bravais. Matematicamente,

$$T_R e^{i(\vec{G} \cdot \vec{r})} = e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = e^{i(\vec{G} \cdot \vec{r})}, \quad (2.3)$$

para todos os pontos $\vec{R}$ da rede. Onde T_R é o operador de simetria de translação que leva um ponto da rede em outro ponto da mesma rede. É importante notar que para a Eq. 2.3 ter validade, devemos ter

$$e^{i(\vec{G} \cdot \vec{R})} = 1 \quad (2.4)$$

e, portanto,

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m, \quad m \text{ inteiro.} \quad (2.5)$$

A rede recíproca associada a uma dada rede cristalina deve, então, satisfazer a condição (2.5). Cada rede de Bravais R tem sua rede recíproca G correspondente. A rede direta é definida como um conjunto de pontos no espaço real, cuja dimensão é $[L]$, e a rede recíproca é definida como o conjunto de pontos do espaço dos vetores de onda de

dimensão $1/[L]$, denominado também de espaço recíproco ou espaço k .

A rede recíproca é uma rede de Bravais e, para demonstrar isso, devemos mostrar que os vetores

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (2.6)$$

da rede recíproca satisfazem a condição (2.5). Onde $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ e $\vec{b}_3$ são os vetores de base da rede recíproca calculados pelas seguintes relações:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}. \quad (2.7)$$

Antes de calcular o produto escalar da (2.5) note que,

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (2.8)$$

onde δ_{ij} é a delta de Kronecker, definida da seguinte maneira:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } i = j \\ 0, & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (2.9)$$

Portanto, a (2.5) fica,

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi(n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3). \quad (2.10)$$

Como o termo dentro dos parênteses é um valor inteiro, fica demonstrado que a rede recíproca é uma rede de Bravais só que gerada a partir dos vetores $\vec{b}_i$. E, mais especificamente, os vetores primitivos da rede recíproca do grafeno podem ser escritos como:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}). \quad (2.11)$$

Há, nessa rede recíproca, dois pontos de interesse particular para a física do grafeno, esses pontos são os pontos $\vec{K}$ e $\vec{K}'$:

$$\vec{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3a\sqrt{3}}\right), \quad \vec{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3a\sqrt{3}}\right). \quad (2.12)$$

Esses dois pontos são denominados pontos de Dirac e localizam-se na primeira

zona de Brillouin, de acordo com a figura (2.2). A relevância desses pontos é que nas suas proximidades a energia do elétron varia linearmente com o vetor de onda $\vec{k}$. Esse comportamento leva em conta a simetria do sistema e é, portanto, robusto para processos de salto de longo alcance (KATSNELSON, 2007).

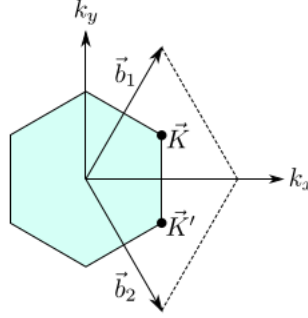


Figura 2.2: Primeira zona de Brillouin sub-rede A (ARAÚJO, 2017).

A partir da rede direta do grafeno, Fig. 2.1, é possível definir os vetores que identificam os três primeiros vizinhos de um dado átomo de carbono, são eles:

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad \text{e} \quad \vec{\delta}_3 = a(-1, 0) \quad (2.13)$$

Faremos na próxima seção uma descrição das propriedades eletrônicas do grafeno a partir do método *tight-binding*. Esse método é particularmente interessante pois nos possibilitará obter soluções analíticas aproximadas para os autovalores do operador Hamiltoniano. Em outras palavras, encontrar com boa aproximação as energias possíveis para os elétrons no grafeno.

2.2 Modelo *tight-binding* aplicado ao grafeno

Nesta seção, explicaremos o método *tight-binding* para um sólido cristalino com enfoque na aplicação no grafeno. Para entendermos melhor a importância do método de aproximação, vamos, inicialmente, ter uma noção do caso mais geral. O operador Hamiltoniano que descreve o comportamento dos elétrons num cristal pode ser escrito, no sistema internacional de unidades (SI), da seguinte forma:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{p_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{j' \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|} - \sum_{j,i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.14)$$

Nessa expressão, m_i é massa do i -ésimo elétron e M_j a massa do j -ésimo núcleo, $\vec{r}_i$ e $\vec{R}_j$ são suas respectivas posições, $\vec{p}_i$ e $\vec{P}_j$ seus momentos lineares, e é a carga do elétron e Z_j é o número atômico do núcleo. Os cinco termos dessa expressão representam, respectivamente, (1) a energia cinética dos elétrons, (2) a energia cinética dos núcleos, (3) a interação coulombiana núcleo-núcleo, (4) a interação coulombiana elétron-núcleo e, finalmente, (5) a interação coulombiana elétron-elétron. Esse Hamiltoniano envolve explicitamente todas as partículas da amostra assim como todas as interações que elas fazem, e é praticamente impossível de ser resolvido da forma que está. Percebe-se, portanto, a necessidade de uma simplificação do problema sem, no entanto, fugir muito da descrição da realidade. Podemos fazer algumas considerações, a primeira é que os íons em um cristal perfeito são dispostos em um arranjo periódico e regular Fig. 2.3, pode-se considerar, portanto, que o potencial médio sentido por cada elétron do cristal é periódico, ou seja,

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (2.15)$$

para todos os vetores $\vec{R}$ da rede. Na verdade, sabemos que não há periodicidade perfeita num cristal, logo essa hipótese trata-se de uma idealização. Um cristal sempre contém impurezas e mesmo em um cristal puro, há probabilidade proporcional à temperatura de um íon estar mal posicionado ou de haver lacunas (ASHCROFT; MERMIN, 1976). Pode-se considerar os átomos fixos, desprezando os fônons e a temperatura apesar dos íons não serem estacionários de fato, mas oscilam em torno de um ponto de equilíbrio. Outra consideração é que podemos calcular os estados eletrônicos num cristal a partir de orbitais de átomos isolados. Os elétrons estão, portanto, tão fortemente ligados aos núcleos atômicos da estrutura cristalina, que eles ficam praticamente confinados numa região de dimensões lineares pequenas quando comparado com distâncias inter-nucleares.

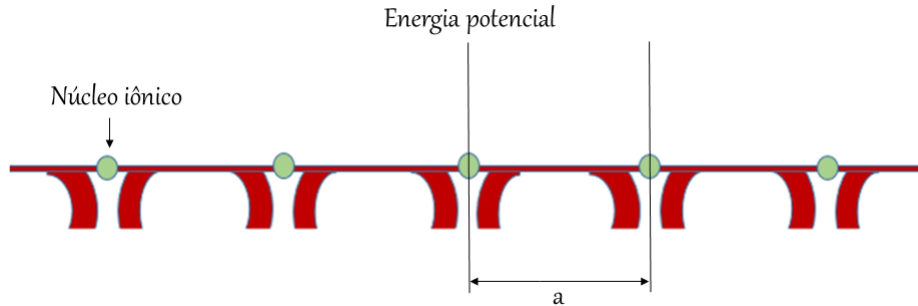


Figura 2.3: Elétrons sujeitos a um potencial periódico.

Logo, despreza-se também a interação de um átomo com seu vizinho. Fazendo todas essas suposições, a equação de Schrödinger para um único elétron fica,

$$H\Psi(\vec{r}) = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad (2.16)$$

em que $V(\vec{r})$ é o potencial cristalino. No entanto, o Hamiltoniano total nesse caso só leva em consideração um único átomo, onde as interações do elétron com todos os outros átomos é desprezado. Para melhorar a aproximação vamos admitir um termo de correção $\Delta U(\vec{r})$ periódico ao Hamiltoniano do sólido, obtendo então $H = H_{at} + \Delta U(\vec{r})$ onde este diz respeito a todas as correções do potencial atômico suficientes para produzir o potencial periódico total do cristal. Então, não apenas o potencial, mas o próprio Hamiltoniano irão satisfazer a condição de periodicidade

$$H(\vec{r} + \vec{R}) = H(\vec{r}). \quad (2.17)$$

As propriedades de simetria do Hamiltoniano fornecem a informação a respeito de possíveis autovalores e autovetores da equação (2.16). Os estados estacionários da equação (2.16) apresentam uma propriedade muito importante como consequência geral da periodicidade do potencial $V(\vec{r})$, expresso pelo teorema de Bloch (KITTEL et al., 1976),

Teorema 2.2.1 (Teorema de Bloch) *Os autoestados Ψ do Hamiltoniano de um elétron $H = [\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})]$, onde $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(r)$ para todo $\vec{R}$ da rede, podem ser representados na forma de uma onda plana multiplicada por uma função que tenha a periodicidade da rede.*

Ou seja,

$$\Psi_{nk}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk}(\vec{r}), \quad (2.18)$$

em que,

$$u_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{nk}(\vec{r}) \quad (2.19)$$

para todo $\vec{R}$ na rede de Bravais. Para verificar que tal função realmente satisfaz o teorema de Bloch e, conseqüentemente, pode ser usado para representar o estado de um elétron no cristal, vamos definir um operador translação T_R , que operando em uma função $f(r)$

qualquer resulta em:

$$T_R f(r) = f(r + R). \quad (2.20)$$

Aplicando então, o operador translação T_R em $H\Psi$, temos

$$\begin{aligned} T_R H\Psi &= H(\vec{r} + \vec{R})\Psi(\vec{r} + \vec{R}) \\ &= H\Psi(\vec{r} + \vec{R}) \\ &= HT_R\Psi. \end{aligned}$$

Fica claro, então, que os operadores Hamiltoniano e translação comutam:

$$T_R H = H T_R \quad (2.21)$$

Sempre que um operador está relacionado com uma simetria do Hamiltoniano, eles comutam. Temos também que deve ser verdade que dois operadores de translação devem comutar e suas aplicações consecutivas devem levar numa translação igual a soma das translações,

$$T_R T'_R \Psi = T'_R T_R \Psi = \Psi(\vec{r} + \vec{R} + \vec{R}') \quad (2.22)$$

de outra forma,

$$T_R T'_R = T'_R T_R = T_{R+R'} \quad (2.23)$$

Mas, a (2.21) nos permite usar o fato que, na mecânica quântica, se dois operadores comutam, podemos escrever os autoestados dos operadores de forma a serem autoestados simultâneos:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.24)$$

$$T_R \Psi = c(\vec{R})\Psi. \quad (2.25)$$

Pela (2.23) podemos dizer que o autovalor $c(\vec{R})$ tem a seguinte propriedade:

$$c(\vec{R} + \vec{R}') = c(\vec{R})c(\vec{R}'). \quad (2.26)$$

A (2.26) nos leva a escrever o autovalor $c(\vec{R})$ como uma exponencial qualquer,

escolhida, por conveniência, da seguinte maneira

$$c(\vec{a}_i) = e^{2\pi i x_i}. \quad (2.27)$$

Então, sendo $\vec{R}$ dado pela (2.1) e, generalizando para o caso tridimensional, aplicando na (2.26), temos

$$c(\vec{R}) = c(\vec{a}_1)^{n_1} + c(\vec{a}_2)^{n_2} + c(\vec{a}_3)^{n_3}. \quad (2.28)$$

Logo, os autovalores $c(\vec{R})$ podem ser escritos da seguinte forma

$$c(\vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}, \quad (2.29)$$

onde $\vec{k}$ é um vetor da rede recíproca definido da seguinte forma

$$\vec{k} = x_1 \vec{b}_1 + x_2 \vec{b}_2 + x_3 \vec{b}_3. \quad (2.30)$$

Substituindo a (2.29) na (2.25), obtemos que

$$T_R \Psi = \Psi(\vec{r} + \vec{R}) = c(\vec{R}) \Psi = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi(\vec{r}), \quad (2.31)$$

onde $\vec{R}$ e $\vec{R}'$ são vetores da rede de Bravais que satisfazem a condição de contorno periódica de Born-von Karman (MINTMIRE; WHITE, 1995)

$$\Psi(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = \Psi(\vec{r}), \quad i = 1, 2, 3... \quad (2.32)$$

N tanto é o número de células primitivas do cristal, como também a quantidade de vetores de onda existentes na primeira zona de Brillouin da rede recíproca. Note que o teorema de Bloch para $\vec{R} = N_i \vec{a}_i$ fornece

$$\Psi_{nk}(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = e^{iN_i \vec{k} \cdot \vec{a}_i} \Psi_{nk}(\vec{r}) \quad (2.33)$$

Comparando a (2.33) com a (2.32), tem-se que

$$e^{iN_i \vec{k} \cdot \vec{a}_i} = 1 \quad (2.34)$$

Logo, pela (2.18) temos que a condição de contorno é válida, pois fica fácil ver que, nesse caso, $\Psi_{nk}(\vec{r})$ é de fato periódica. Portanto, Ψ_{nk} é uma autofunção do operador T_R , com autovalor $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$.

A ideia central do método *tight-binding* é aproximar $\Psi(\vec{r})$ por uma combinação linear de orbitais dos átomos que compõem o cristal. Essa abordagem é chamada de LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Cada nível atômico $\Psi_{jk}(\vec{r})$ irá originar n níveis no potencial periódico com funções de onda $\Psi_{jk}(\vec{r} - \vec{R})$ para cada um dos N sítios localizados nas posições $\vec{R}$ da rede. De modo que devemos encontrar as N combinações destes estados degenerados, que represente a função de Bloch. Logo, pelo método *tight-binding* podemos supor que a função de Bloch $\Phi_{jk}(\vec{r})$ é dada em termos do j -ésimo orbital atômico. Como primeira aproximação, vamos considerar o termo de correção $\Delta U(\vec{r})$ nulo, dessa forma, a função de Bloch $\phi_{jk}(\vec{r})$ é dada por Saito, Dresselhaus e Dresselhaus (1998)

$$\Phi_{jk}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (j = 1, 2, \dots, n), \quad (2.35)$$

onde para cada um dos n orbitais atômicos, tomamos a contribuição dos N átomos correspondentes, localizados por $\vec{R}$, distribuídos no cristal por um fator de fase $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$. O termo $\frac{1}{\sqrt{N}}$ está relacionado à normalização da função de onda sobre as N células do cristal. Na aplicação para o grafeno, cada tipo de átomo diferente da rede deve corresponder a uma equação de Bloch diferente, todas porém, na forma da (2.35). Sabemos, então, que a função de onda $\Phi_{jk}(\vec{r})$ dada pela (2.35) satisfaz o teorema de Bloch para um dado vetor de onda $\vec{k}$. Porém, $\Phi_{jk}(\vec{r})$ continua representando apenas as características eletrônicas dos níveis atômicos, necessitando de alterações para de fato representar os elétrons no cristal como um todo.

Perceba no entanto, que é mais plausível considerar que $\Delta U(\vec{r})$ é expressivo mesmo quando Φ_j é pequeno, mas não nulo. Já podemos, então, corrigir o potencial atômico antes mesmo da função de onda atômica ser totalmente desprezível quando se aproxima das dimensões da constante de rede. Dessa forma, a equação que descreve o cristal pode até ser similar a função de Bloch dada pela (2.35)

$$\Psi_{jk} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (j = 1, 2, \dots, n). \quad (2.36)$$

Mas agora as $\psi_j(\vec{r})$ já não são exatamente as funções atômicas com níveis de energia bem estabelecidos, e sim funções a serem determinadas, pois $\psi_j(\vec{r})$ é $\varphi_j(\vec{r})$ considerando o fato de correção $\Delta U(\vec{r})$ não nulo. Para achar essas novas funções vamos considerar que, $\Delta U \Psi_j(\vec{r})$ é muito pequeno e diferente de zero, as $\psi_j(\vec{r})$ podem, então, ser escritas como uma combinação linear das funções atômicas localizadas

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{jj'} \varphi_{j'}(\vec{r}), \quad (2.37)$$

onde $C_{jj'}$ são coeficientes complexos a serem determinados. Aplicando a (2.37) na (2.36), temos

$$\begin{aligned} \Psi_{jk} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_{j'=1}^n C_{jj'} \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}) \\ &= \sum_{j'} C_{jj'} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}), \end{aligned} \quad (2.38)$$

onde, pela (2.35), temos

$$\Psi_{jk}(\vec{r}) = \sum_{j'} C_{jj'}(\vec{k}) \Phi_{j'}(\vec{r}). \quad (2.39)$$

Percebe-se então, que as autofunções $\Psi_{jk}(\vec{r})$ do sólido são combinações lineares dos orbitais atômicos $\varphi_{jk}(\vec{r})$, já que as autofunções são combinações lineares das funções de Bloch $\Phi_{jk}(\vec{r})$ e essas são combinações lineares dos orbitais $\varphi_{jk}(\vec{r})$.

Para mostrar que as funções representadas pela (2.39) são funções de Bloch, basta mostrar que elas respeitam a condição do teorema de Bloch dada pela prova do teorema na equação (2.31)

$$\begin{aligned} \Psi_{jk}(\vec{r} + \vec{R}) &= \sum_{j'=1}^n C_{jj'}(\vec{k}) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \varphi_{j'}(\vec{r} + \vec{R} - \vec{R}') \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j'=1}^n C_{jj'}(\vec{k}) \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' + \vec{R} - \vec{R})} \varphi_{j'}(\vec{r} - (\vec{R}' - \vec{R})) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_{j'=1}^n C_{jj'}(\vec{k}) \sum_{\vec{R}' - \vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R})} \varphi_{j'}(\vec{r} - (\vec{R}' - \vec{R})) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Psi_{jk}(\vec{r} + \vec{R}) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_{j'=1}^n C_{jj'}(\vec{k}) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R''}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}'') \\
&= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_{j'=1}^N C_{jj'}(\vec{k}) \Phi_k(\vec{r}) \\
&= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi_{jk}(\vec{r}).
\end{aligned} \tag{2.40}$$

Onde $\vec{R}$, $\vec{R}'$ e $\vec{R}''$ pertencem a rede de Bravais que satisfazem a condição de contorno periódica de Born-von Karman.

Com a expressão das autofunções do sólido (2.39), e sabendo que o Hamiltoniano desse é H , podemos representar o i -ésimo autovalor dos elétrons no cristal por

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle} = \frac{\int \Psi_i^* H \Psi_i d\vec{r}}{\int \Psi_i^* \Psi_i d\vec{r}}. \tag{2.41}$$

Substituindo a (2.39) na (2.41), temos

$$\begin{aligned}
E_i(\vec{k}) &= \frac{\int \sum_{j=1}^n C_{ij}^*(\vec{k}) \Phi_{jk}^*(\vec{r}) H \sum_{j'=1}^n C_{ij'}(\vec{k}) \Phi_{j'k}(\vec{r}) d\vec{r}}{\int \sum_{j=1}^n C_{ij}^*(\vec{k}) \Phi_{jk}^*(\vec{r}) \sum_{j'=1}^n C_{ij'}(\vec{k}) \Phi_{j'k}(\vec{r}) d\vec{r}} \\
&= \frac{\sum_{j=1, j'=1}^n C_{ij}^*(\vec{k}) C_{ij'}(\vec{k}) \int \Phi_{jk}^*(\vec{r}) H \Phi_{j'k}(\vec{r}) d\vec{r}}{\sum_{j=1, j'=1}^n C_{ij}^*(\vec{k}) C_{ij'}(\vec{k}) \int \Phi_{jk}^*(\vec{r}) \Phi_{j'k}(\vec{r}) d\vec{r}} \\
&= \frac{\sum_{j=1, j'=1}^n C_{ij}^*(\vec{k}) C_{ij'}(\vec{k}) \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle}{\sum_{j=1, j'=1}^n C_{ij}^*(\vec{k}) C_{ij'}(\vec{k}) \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle}.
\end{aligned} \tag{2.42}$$

É importante notar que $\langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle$ e $\langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle$ podem ser vistos como elementos de matrizes quadradas hermitianas. É comum denominar essas matrizes como matriz de transferência e matriz de *overlap*, onde seus elementos são definidos, respectivamente, como

$$H_{jj'} \equiv \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle \quad (j, j' = 1, 2, \dots, n) \tag{2.43}$$

$$S_{jj'} \equiv \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle \quad (j, j' = 1, 2, \dots, n) \tag{2.44}$$

De modo que a (2.44) representa a sobreposição dos orbitais $\varphi_{jk}(\vec{r})$. Podemos ainda substituir as funções de Bloch $\Phi_{jk}(\vec{r})$ dadas pela (2.35) na equação (2.43). Dessa

forma, os elementos da matriz de transferência ficam

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}) \middle| H \middle| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}') \right\rangle \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R})} \langle \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}) | H | \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}') \rangle \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R})} t_{RR'},
 \end{aligned} \tag{2.45}$$

onde definimos a integral

$$t_{RR'} \equiv \langle \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}) | H | \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}') \rangle, \tag{2.46}$$

como integral de transferência ou parâmetro de *hopping* que no geral tem valor tabelado via parametrização dos resultados de primeiros princípios para cada cristal.

De maneira análoga, substituindo as funções de Bloch $\Phi_{jk}(\vec{r})$ da equação (2.35) na (2.44), obtemos

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}) \middle| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}') \right\rangle \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R})} \langle \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}) | \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}') \rangle \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R})} s_{RR'},
 \end{aligned} \tag{2.47}$$

onde,

$$s_{RR'} \equiv \langle \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}) | \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}') \rangle, \tag{2.48}$$

é a integral de *overlap*. Em geral, na aplicação do método *tight-binding*, tanto para a integral de transferência quanto para a integral de *overlap*, ao olharmos da perspectiva dos átomos $\vec{R}(\vec{R}')$, podemos considerar somente a contribuição dos átomos mais próximos $\vec{R}'(\vec{R})$, de maneira que, para melhorar os resultados, pode-se considerar átomos mais distantes ou segundos vizinhos e assim por diante. No entanto, o método é tão mais eficaz quanto melhor for seu resultado para o menor número de vizinhos próximos possíveis.

Logo, a (2.42) fica

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{j,j'}^n H_{jj'} C_{ij}^*(\vec{k}) C_{ij'}(\vec{k})}{\sum_{j,j'}^n S_{jj'} C_{ij}^*(\vec{k}) C_{ij'}(\vec{k})} \quad (2.49)$$

Sabemos que os elétrons buscam sempre o estado de menor energia, portanto os coeficientes da (2.39) serão otimizados quando as energias E_i forem mínimas. Fixando, então, $C_{ij'}$, C_{ij}^* e C_{ij} juntamente com os elementos $H_{jj'}$ e $S_{jj'}$ fixos, podemos expressar esse fato matematicamente em relação ao coeficiente C_{ij}^* (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998), fazendo

$$\frac{\partial E_i(\vec{k})}{\partial C_{ij}^*(\vec{k})} = 0 \quad (2.50)$$

Assim, de acordo com a (2.49) e (2.50), temos,

$$\frac{\sum_{j'=1}^n H_{jj'} C_{ij'}(\vec{k})}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'} C_{ij}^*(\vec{k}) C_{ij'}(\vec{k})} - \frac{\sum_{j,j'=1}^n H_{jj'} C_{ij}^*(\vec{k})}{\left(\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'} C_{ij}^*(\vec{k}) C_{ij'}(\vec{k})\right)^2} \sum_{j'=1}^n S_{jj'} C_{ij'}(\vec{k}) = 0. \quad (2.51)$$

Multiplicando ambos os lados da (2.51), por $\sum_{j=1,j'=1}^n S_{jj'} C_{ij}^*(\vec{k}) C_{ij'}(\vec{k})$ e substituindo a equação correspondente a $E_i(\vec{k})$ pela equação (2.49), obtemos:

$$\sum_{j'=1}^n H_{jj'} C_{ij'}(\vec{k}) = E_i(\vec{k}) \sum_{j'=1}^n S_{jj'} C_{ij'}(\vec{k}). \quad (2.52)$$

Definindo um vetor coluna

$$C_i \equiv \begin{pmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ \vdots \\ C_{in} \end{pmatrix} \quad (2.53)$$

temos que a expressão à esquerda da igualdade na (2.52) representa a j -ésima linha da matriz coluna HC_i , e semelhantemente, a expressão à direita, que acompanha $E_i(\vec{k})$ representa a j -ésima linha de uma matriz coluna SC_i . De maneira que a equação (2.52) pode ser reescrita na forma:

$$HC_i = E_i(\vec{k}) SC_i,$$

ou seja,

$$[H - E_i(\vec{k})S]C_i = 0. \quad (2.54)$$

Se a matriz inversa $[H - E_i(\vec{k})S]^{-1}$ existisse, teríamos então

$$[H - E_i(\vec{k})S][H - E_i(\vec{k})S]^{-1}C_i = 0,$$

que implica em

$$C_i = 0. \quad (2.55)$$

Substituindo esse resultado na (2.39) resulta na função de onda trivial. Obviamente esse caso não é nada interessante. O que nos interessa, portanto, é o caso em que essa matriz inversa não exista. Nesse caso, recorrendo aos teoremas da Álgebra Linear, sabe-se que uma matriz não invertível tem determinante nulo, então,

$$\det[H - E_i(\vec{k})S] = 0 \quad (2.56)$$

Esta equação é denominada de Equação Secular. Note que ela é uma equação de grau n e suas soluções fornecem os n autovalores de $E_i(\vec{k})$, ($i = 1, 2, \dots, n$) que queríamos.

Vamos agora, encontrar a estrutura de bandas do grafeno pelo cálculo *tight-binding* considerando apenas a contribuição dos primeiros vizinhos. O objetivo é mostrar que nos pontos K e K' da primeira zona de Brillouin o *gap* é nulo e que para baixas energias a relação de dispersão é linear em respeito ao momento, mostrando que os elétrons no grafeno podem ser tratados como férmions de Dirac sem massa. Os autoestados do elétron no grafeno são, de acordo com a expressão (2.39) são dados por uma combinação linear das funções de Bloch Φ_A e Φ_B que correspondem às redes triangulares A e B, respectivamente. Podemos então reescrever a (2.35) da seguinte forma:

$$\Phi_j(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_\alpha}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_\alpha} \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_\alpha) \quad (\alpha = A, B). \quad (2.57)$$

Os vetores de base da rede real, $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, estão representados na Fig. 2.1 e são expressos pela (2.2). a constante da rede real, $a = |a_1| = |a_2| = l\sqrt{3}$ pode ser encontrada em termos da distância carbono-carbono. Os vetores primitivos da rede recíproca, dados

pela expressão (2.7), são:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right). \quad (2.58)$$

A constante de rede da rede recíproca é $b = |\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$.

A primeira zona de Brillouin do grafeno, mostrado na Fig. 2.4, tem borda delimitada pelos pontos K_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5$ e 6) cujas coordenadas são

$$\begin{aligned} \vec{K}_1 &= \left(\frac{2\pi\sqrt{3}}{3a}, \frac{2\pi}{3a} \right), & \vec{K}_2 &= \left(\frac{2\pi\sqrt{3}}{3a}, -\frac{2\pi}{3a} \right), & \vec{K}_3 &= \left(0, -\frac{4\pi}{3a} \right), \\ \vec{K}_4 &= \left(-\frac{2\pi\sqrt{3}}{3a}, -\frac{2\pi}{3a} \right), & \vec{K}_5 &= \left(-\frac{2\pi\sqrt{3}}{3a}, \frac{2\pi}{3a} \right), & \vec{K}_6 &= \left(0, \frac{4\pi}{3a} \right), \end{aligned} \quad (2.59)$$

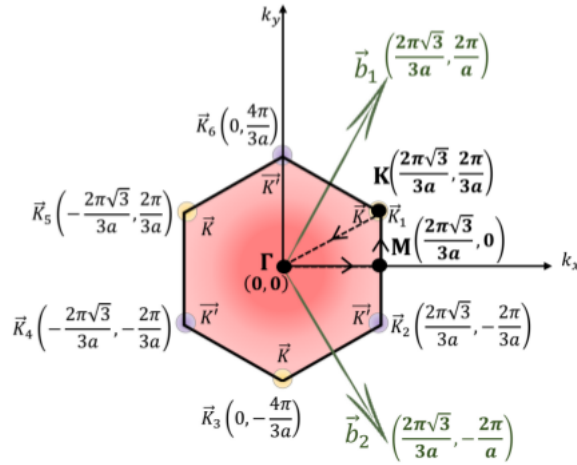


Figura 2.4: Primeira zona de Brillouin indicando a localização dos pontos de simetria (LIMA, 2018).

Note que há dois tipos de vetores, a saber $K(\vec{K}_1, \vec{K}_3, \vec{K}_5)$ e $K'(\vec{K}_2, \vec{K}_4, \vec{K}_6)$, que não se conectam por nenhum vetor da rede recíproca, o que justifica o fato de serem ditos não equivalentes. A primeira zona de Brillouin está representada na Fig. 2.4 com os pontos de maior simetria destacados. $\Gamma = (0,0)$, no centro da zona, $K = (2\pi\sqrt{3}/3a, 2\pi/3a)$ em um dos vértices e $M = (2\pi\sqrt{3}/3a, 0)$ no centro de uma das arestas. Agora podemos encontrar os elementos da matriz de transferência e da matriz de *overlap*. A matriz de transferência será uma matriz 2×2 , pois temos dois átomos na célula unitária

$H_{\alpha\beta}(\alpha, \beta = A, B)$. Ficando então

$$H = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix}, \quad (2.60)$$

onde o elemento H_{AA} corresponde a $\alpha = \beta = A$ e diz respeito às contribuições de todos os orbitais π dos átomos do tipo A, localizados por $\vec{R}_A$. Substituindo então a (2.57) na (2.43), temos

$$\begin{aligned} H_{AA}(\vec{r}) &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_A}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_{A'}}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{A'}} \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_{A'}) \right\rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A, \vec{R}_{A'}}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{A'} - \vec{R}_A)} \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_{A'}) \rangle. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Temos, portanto, que a única contribuição para H_{AA} ocorre quando $R_A = R_{A'}$. Dessa forma podemos reescrever a (2.61) da seguinte forma:

$$H_{AA}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A}^N \langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \rangle = \epsilon_{2p}, \quad (2.62)$$

onde ϵ_{2p} seria a energia que um elétron teria em um átomo isolado, o que faz sentido, pois estamos considerando apenas a contribuição do orbital de um único átomo. De forma análoga encontraríamos $H_{BB} = \epsilon_{2p}$. Vamos então calcular os elementos da diagonal secundária da matriz H. O elemento H_{AB} pode ser interpretado como a contribuição de todos os átomos do tipo B a um átomo do tipo A. Temos então

$$\begin{aligned} H_{AB}(\vec{r}) &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_A}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_B}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_B} \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \right\rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A, \vec{R}_B}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Só os átomos B mais próximos do átomo A serão considerados, pois estamos considerando a aproximação *tight-binding* para primeiros vizinhos (SENA et al., 2012). Esses átomos estão localizados pelos vetores $\vec{R}_{B1}$, $\vec{R}_{B2}$ e $\vec{R}_{B3}$. Dessa forma, temos pela

equação (2.65) que

$$\begin{aligned} H_{AB}(\vec{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A}^N (e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B1}} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B2}} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B3}}) \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle \\ &= t(e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B1}} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B2}} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B3}}), \end{aligned} \quad (2.64)$$

onde definimos t como a integral de transferência, ou seja,

$$t \equiv \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle. \quad (2.65)$$

De forma similar ao que fizemos na forma geral do método de *tight-binding* anteriormente. t é também denominado parâmetro de *hopping* entre os orbitais π das sub-redes A e B, na aproximação para os primeiros vizinhos.

Costuma-se definir também a soma dos fatores da (2.64) como o fator geométrico $f(\vec{k})$ (NETO et al., 2009; SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998),

$$f(\vec{k}) = \sum_{\beta=1}^3 e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B\beta}}, \quad (2.66)$$

o qual pode ser expresso em termos das coordenadas $\vec{R}_{B1}$, $\vec{R}_{B2}$ e $\vec{R}_{B3}$ que podem ser decompostos nos eixos x e y da rede de Bravais. A partir da Fig. 2.5, vemos que

$$\vec{R}_{B1} = \left(\frac{a}{\sqrt{3}}, 0 \right), \quad \vec{R}_{B2} = \left(\frac{-a}{2\sqrt{3}}, \frac{-a}{2} \right), \quad \vec{R}_{B3} = \left(\frac{-a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2} \right) \quad (2.67)$$

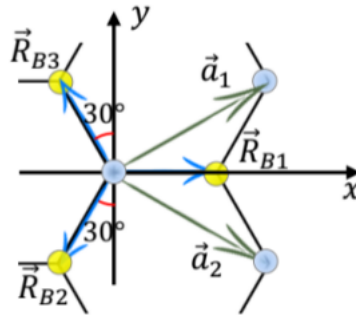


Figura 2.5: Aproximação *tight-binding* primeiros vizinhos (LIMA, 2018).

Substituindo os vetores da equação (2.67) na (2.66), e considerando que o vetor

da rede recíproca pode ser escrito como $k = (k_x, k_y)$, temos

$$f(\vec{k}) = e^{iak_x/\sqrt{3}} + 2e^{-iak_x/2\sqrt{3}} \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right). \quad (2.68)$$

Substituindo a expressão (2.66) na (2.64), temos que

$$H_{AB} = tf(\vec{k}). \quad (2.69)$$

Como a matriz (2.60) é hermitiana, temos que $H_{BA} = H_{AB}^* = tf^*(\vec{k})$. A (2.60) pode, portanto, ser reescrita da seguinte forma

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & tf(\vec{k}) \\ tf^*(\vec{k}) & \epsilon_{2p} \end{pmatrix} \quad (2.70)$$

Para encontrar a matriz de *overlap*

$$S = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix}, \quad (2.71)$$

usaremos um método análogo.

O elemento S_{AA} pode ser obtido aplicando a (2.57) na (2.44), portanto,

$$\begin{aligned} S_{AA}(\vec{r}) &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_A}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \middle| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}'_A}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'_A} \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}'_A) \right\rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A, \vec{R}'_A}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}'_A - \vec{R}_A)} \left\langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \middle| \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}'_A) \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Mas a aproximação *tight-binding* só considera as interações entre os primeiros vizinhos, o que só ocorre quando $\vec{R}_A = \vec{R}'_A$. A (2.72), fica então

$$S_{AA}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A}^N \left\langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \middle| \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \right\rangle = 1, \quad (2.73)$$

já que a função de onda $\varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A)$ é normalizada. Novamente, vamos calcular o outro termo da diagonal principal da matriz (dessa vez da matriz S) por analogia. Temos então que $S_{BB} = 1$. Vamos então calcular os elementos da diagonal secundária. De forma

similar ao caso anterior, o elemento S_{AB} pode ser encontrado aplicando a (2.57) na (2.44)

$$\begin{aligned} S_{AB}(\vec{r}) &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_A}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \middle| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_B}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_B} \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \right\rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A, \vec{R}_B}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} \left\langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \middle| \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.74)$$

Novamente pela aproximação *tight-binding* para os primeiros vizinhos, vamos considerar apenas as contribuições dos átomos B que são vizinhos mais próximos do átomo A, os quais são localizados por $\vec{R}_{B1}$, $\vec{R}_{B2}$ e $\vec{R}_{B3}$. Dessa forma, a (2.74) fica

$$\begin{aligned} S_{AB}(\vec{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A}^N (e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B1}} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B2}} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B3}}) \left\langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \middle| \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \right\rangle \\ &= sf(\vec{k}), \end{aligned} \quad (2.75)$$

onde $f(\vec{k})$ é o fato geométrico já citado na (2.66) e s é, por definição, a integral de *overlap*

$$s \equiv \left\langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \middle| \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \right\rangle. \quad (2.76)$$

Temos então que $S_{AB} = sf(\vec{k})$ e, como a matriz (2.71) também é hermitiana, temos de forma análoga que, $S_{BA} = S_{AB}^* = sf^*(\vec{k})$. A (2.71) pode então, ser reescrita, como

$$S = \begin{pmatrix} 1 & sf(\vec{k}) \\ sf^*(\vec{k}) & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.77)$$

Nosso objetivo agora é, portanto, resolver a equação secular expressa na (2.56). Aplicando as matrizes (2.70) e (2.77) na (2.56), obtemos

$$\det[H - ES] = \begin{vmatrix} \epsilon_{2p} - E & (t - Es)f(\vec{k}) \\ (t - Es)f^*(\vec{k}) & \epsilon_{2p} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (2.78)$$

Calculando o determinante acima e definindo $\sqrt{|f(\vec{k})|^2} = \omega(\vec{k})$, é possível encontrar a relação de dispersão eletrônica do grafeno para aproximação dos primeiros vizinhos como

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \mp t\omega(\vec{k})}{1 \mp s\omega(\vec{k})}, \quad (2.79)$$

onde E_- representa a banda de valência e E_+ representa a banda de condução (GRÜNEIS et al., 2008).

A função $\omega(\vec{k})$ pode ser obtida da equação (2.68)

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{3 + 4 \cos\left(\frac{ak_x\sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 2 \cos(ak_y)} = \sqrt{3 + g(\vec{k})}, \quad (2.80)$$

onde $g(\vec{k})$ é, por definição,

$$g(\vec{k}) \equiv 4 \cos\left(\frac{ak_x\sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 2 \cos(ak_y). \quad (2.81)$$

Se considerarmos $\epsilon_{2p} = 0$ e desprezarmos a integral de *overlap*, o hamiltoniano da (2.60) fica,

$$H = \begin{pmatrix} 0 & tf(\vec{k}) \\ tf^*(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.82)$$

dessa forma a expressão (2.81) fica

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \mp t\omega(\vec{k}) = \mp t\sqrt{3 + g(\vec{k})}. \quad (2.83)$$

Essa é a forma mais encontrada na literatura (SENA et al., 2012), (WALLACE, 1947).

O caso sem *overlap* é comumente denominado de *tight-binding* ortogonal onde

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.84)$$

Como a (2.81) é uma equação contínua e periódica na rede de Bravais, ela pode ser representada graficamente na primeira zona de Brillouin. Para tal, considerando $t = -2,8$ eV na equação (2.83), obtemos o gráfico da Fig 2.6.

Há seis pontos na zona de Brillouin. Esses pontos são denominados de pontos de Dirac e apresentam *gap* nulo, ou seja, não há necessidade de fornecer energia para o elétron saltar da banda de valência para a banda de condução, naqueles pontos. Esses pontos estão localizados em $E_{\pm}(\vec{k}) = 0$, então, para encontrar suas coordenadas, devemos

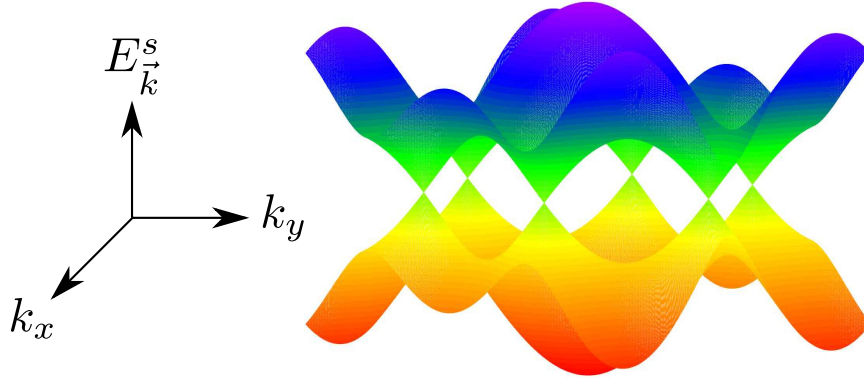


Figura 2.6: Aproximação tight-binding primeiros vizinhos

igualar a (2.83) a zero, o que resulta em

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{|f(\vec{k})|^2} = 0, \quad (2.85)$$

obtemos então

$$\begin{cases} \cos\left(\frac{k_x a}{\sqrt{3}}\right) + 2 \cos\left(\frac{k_x a}{2\sqrt{3}}\right) + \cos\left(\frac{k_y a}{\sqrt{2}}\right) = 0, \\ \sin\left(\frac{k_x a}{\sqrt{3}}\right) - 2 \sin\left(\frac{k_x a}{2\sqrt{3}}\right) + \cos\left(\frac{k_y a}{\sqrt{2}}\right) = 0. \end{cases} \quad (2.86)$$

Agora, elevando ambas ao quadrado e somando uma com a outra, obtemos o seguinte sistema

$$\begin{cases} 2 \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) = -\cos\left(\frac{3k_x a}{2\sqrt{3}}\right), \\ \sin\left(\frac{3k_x a}{2\sqrt{3}}\right) = 0, \end{cases} \quad (2.87)$$

onde, quando for nulo, implica em k_x nulo e $k_y = \pm 4\pi/3a$ e, quando igual a $\pm\pi$, implica em $k_x = \pm 2\pi\sqrt{3}/3a$ e $k_y = \pm 2\pi/3a$. Obtemos, dessa forma, os pontos de Dirac dados pela (2.59) e representados na Fig. 2.6 pelos pontos do hexágono formado na curva de nível de energia zero. Note que os pontos de Dirac localizam-se exatamente nos vértices da zona de Brillouin, nos pontos K e K' . Nas proximidades desses pontos notamos que as bandas formam um duplo cone, em formato de ampulheta. Perceba que 1/3 de cada duplo cone está dentro da primeira zona de Brillouin, onde as contribuições dos seis vértices formam 2 duplos cones não equivalentes, montados de forma completa a partir de translações dos vértices com vetores da rede recíproca. Calculando a banda de dispersão nas direções de maior simetria, definidas na Fig. 2.4, obtemos a Fig. 2.6, que mostra efetivamente que a relação de dispersão de energia apresenta *gap* nulo nos pontos de Dirac e uma simetria elétron-buraco (NETO et al., 2009), ou seja, $E_b(\vec{k}) = E_e(\vec{k})$.

2.3 Limite de baixas energias

Uma das características mais interessantes relativas ao grafeno diz respeito à física nas proximidades dos pontos de Dirac, ao tomarmos o limite para baixas energias. Esses pontos se encontram na primeira zona de Brillouin, de acordo como já mostrado na Fig. 2.6. Ao fazer essa aproximação, são perdidas informações microscópicas do sistema, passando assim, do discreto para o contínuo. Vamos, portanto, expandir em série de Taylor a função

$$S(\vec{k}) = \sum_{\vec{\delta}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} = 2e^{-ik_x a/2} \cos\left(\frac{k_y a \sqrt{3}}{2}\right) + e^{ik_x a}, \quad (2.88)$$

em torno dos pontos de Dirac, ou seja, tomando $\vec{k} = \vec{k} + \vec{q}$, com $\vec{q} \ll \vec{K}$. Tomando apenas o ponto $\vec{K}$, a expansão é dada portanto

$$S(\vec{k}) \approx S(\vec{K}) + q_x \frac{\partial S(\vec{k})}{\partial k_x} \Big| + q_y \frac{\partial S(\vec{k})}{\partial k_y} \Big| + O(q^2) \quad (2.89)$$

onde $q_x(y) = k_{x(y)} - K_{x(y)}$. O primeiro termo da (2.89), fica:

$$\begin{aligned} S(\vec{K}) &= 2e^{-iK_x a/2} \cos\left(\frac{K_y a \sqrt{3}}{2}\right) + e^{iK_x a} \\ &= 2 \left(\cos\left(\frac{K_x a}{2}\right) - i \sin\left(\frac{K_x a}{2}\right) \right) \cos\left(\frac{K_y a \sqrt{3}}{2}\right) + [\cos(K_x a) + i \sin(K_x a)] \\ &= 2 \left(\cos\left(\frac{\pi}{3}\right) - i \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) \right) \cos\left(\frac{\pi}{3}\right) + \left(\cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) + i \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) \right). \end{aligned}$$

Sabendo que

$$\cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) = -\cos\left(\frac{\pi}{3}\right) = -\frac{1}{2} \quad e \quad \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) = \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) = \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad (2.90)$$

teremos, então

$$S(\vec{K}) = 2 \left(\frac{1}{2} - i \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \frac{1}{2} + \left(-\frac{1}{2} + i \frac{\sqrt{3}}{2} \right) = 0. \quad (2.91)$$

Igualmente para $\vec{K}'$, que significa exatamente o ponto de cruzamento das bandas (KATSNELSON; KATSNELSON, 2012).

Tomando o segundo termo da (2.89), temos:

$$\begin{aligned}
 q_x \frac{\partial S(\vec{k})}{\partial k_x} &= q_x \left(-2i \frac{a}{2} e^{-ik_x a/2} \cos\left(\frac{k_y a \sqrt{3}}{2}\right) + i a e^{ik_x a} \right) * \\
 &= i a q_x \left(-e^{-i\pi/3} \cos\left(\frac{\pi}{3}\right) + e^{i2\pi/3} \right) \\
 &= i a q_x \left\{ -\left(\cos\left(\frac{\pi}{3}\right) - i \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) \right) \cos\left(\frac{\pi}{3}\right) + \left(\cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) + i \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) \right) \right\} \\
 &= i a q_x \left(-\left(\frac{1}{2} - i \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \frac{1}{2} + \left(-\frac{1}{2} + i \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \right) \\
 &= \frac{3}{2} i a q_x \left(-\frac{1}{2} + i \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \tag{2.92}
 \end{aligned}$$

ou ainda

$$q_x \frac{\partial S(\vec{k})}{\partial k_x} = \frac{3}{2} a q_x \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} - i \frac{1}{2} \right) = \frac{3}{2} a q_x \left(\cos\left(\frac{7\pi}{6}\right) + i \sin\left(\frac{7\pi}{6}\right) \right) = \frac{3}{2} a q_x e^{i7\pi/6}. \tag{2.93}$$

Finalmente, para o terceiro termo da (2.89):

$$\begin{aligned}
 q_y \frac{\partial S(\vec{k})}{\partial k_y} &= q_y \left(-2 \frac{a \sqrt{3}}{2} e^{-ik_x a/2} \sin\left(\frac{k_y a \sqrt{3}}{2}\right) \right) * \\
 &= -a \sqrt{3} q_y \left(e^{-i\pi/3} \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) \right) \\
 &= -a \sqrt{3} q_y \left\{ \left(\cos\left(\frac{\pi}{3}\right) - i \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) \right) \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) \right\} \\
 &= -a \sqrt{3} q_y \left(\left(\frac{1}{2} - i \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \\
 &= -a \frac{3}{2} q_y \left(\frac{1}{2} - i \frac{\sqrt{3}}{2} \right). \tag{2.94}
 \end{aligned}$$

ou ainda,

$$q_y \frac{\partial S(\vec{k})}{\partial k_y} = -\frac{3}{2} a i q_y \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} - i \frac{1}{2} \right) = -\frac{3}{2} a i q_y \left(\cos\left(\frac{7\pi}{6}\right) + i \sin\left(\frac{7\pi}{6}\right) \right) = -\frac{3}{2} a i q_y e^{i7\pi/6}. \tag{2.95}$$

Considerando apenas os resultados de primeira ordem, a expressão (2.89), fica

$$S(\vec{q}) \approx \frac{3}{2} a \alpha (q_x - i q_y), \tag{2.96}$$

onde $\alpha = e^{i7\pi/6}$

Os Hamiltonianos próximos dos pontos K e K' ficam, respectivamente, da seguinte forma

$$H_k(\vec{q}) \approx \frac{3}{2}a\gamma_0 \begin{pmatrix} 0 & \alpha(q_x - iq_y) \\ \alpha^*(q_x + iq_y) & 0 \end{pmatrix} \quad (2.97)$$

$$H'_k(\vec{q}) \approx \frac{3}{2}a\gamma_0 \begin{pmatrix} 0 & \alpha^*(q_x + iq_y) \\ \alpha(q_x - iq_y) & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.98)$$

onde é importante observar que

$$H_k = H_{k'}^T, \quad (2.99)$$

em que T representa o transposto da matriz $H_{k'}$. Definindo

$$v_F = \frac{3a|t|}{2} \quad (2.100)$$

a velocidade de Fermi dos elétrons nos pontos de Dirac. Fazendo uma transformação unitária, podemos excluir o termo de fase α , obtendo, finalmente

$$H_{K,K'}(\vec{q}) = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & q_x \pm iq_y \\ q_x \mp iq_y & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.101)$$

Esse é exatamente o Hamiltoniano de Dirac bidimensional para férmions relativísticos com termo de massa nula e velocidade de Fermi ($v_F \approx 1 \cdot 10^6 \text{m/s}$) ao invés da velocidade da luz c . Podemos, então, perceber o motivo de se referir aos portadores de carga do grafeno como férmions relativísticos sem massa. Essa analogia, junto com a natureza quiral dos estados eletrônicos, revelam importantes propriedades no processo de transporte do grafeno.

Se substituirmos

$$q_x \longrightarrow -i\frac{\partial}{\partial x}, \quad q_y \longrightarrow -i\frac{\partial}{\partial y}, \quad (2.102)$$

na (2.72), podemos escrever o Hamiltoniano no espaço real da seguinte forma :

$$H_K = -i\hbar v_F \sigma \cdot \vec{\nabla} = v_F \sigma \cdot \vec{p}, \quad (2.103)$$

onde $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ são as matrizes de Pauli que operam nos graus de liberdade das subredes A e B ao invés do spin, portanto, são denominados pseudospins. O autoestado $|\Psi_k\rangle = (\psi_A, \psi_B)$ é chamado pseudospinor, com ψ_A e ψ_B sendo as funções envelope associadas com a amplitude de probabilidade de encontrar um elétron na subrede A e B, respectivamente.

A diagonalização do Hamiltoniano (2.101) resulta nas seguintes autoenergias

$$E_{\pm} = \pm \hbar v_F q, \quad (2.104)$$

que, diferentemente de um gás de elétrons usual em 2D ($E = \hbar^2 q^2 / 2m$), é linear com o momento. A partir da (2.104), podemos encontrar os correspondentes autoestados.

Tomando o primeiro autovalor, $E_+ = +\hbar v_F k$,

$$H\Psi(x, y) = E_+\Psi(x, y). \quad (2.105)$$

Na forma matricial

$$-i\hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & \partial_x - i\partial_y \\ \partial_x + i\partial_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_A(x, y) \\ \Psi_B(x, y) \end{pmatrix} = \hbar v_F k \begin{pmatrix} \Psi_A(x, y) \\ \Psi_B(x, y) \end{pmatrix} \quad (2.106)$$

Teremos, portanto,

$$-i(\partial_x - i\partial_y)\Psi_B(x, y) = k\Psi_A(x, y) \quad (2.107)$$

$$-i(\partial_x + i\partial_y)\Psi_A(x, y) = k\Psi_B(x, y). \quad (2.108)$$

De maneira mais condensada

$$-iL^-\Psi_B(x, y) = k\Psi_A(x, y) \quad (2.109)$$

$$-iL^+\Psi_A(x, y) = k\Psi_B(x, y) \quad (2.110)$$

onde definimos o operador $L^{\pm} = (\partial_x \pm i\partial_y)$. Aplicando L^- na (2.110), obtemos,

$$-i(L^-L^+)\Psi_A(x, y) = kL^-\Psi_B(x, y). \quad (2.111)$$

Substituindo a (2.109) na (2.111) fica,

$$-i(L^-L^+)\Psi_A(x, y) = ik^2\Psi_A(x, y). \quad (2.112)$$

Portanto,

$$[(\partial_x^2 + \partial_y^2) + k^2]\Psi_A(x, y) = 0, \quad (2.113)$$

onde, $k^2 = k_x^2 + k_y^2$. Para verificarmos as soluções em x e y , propomos uma solução do tipo

$$\Psi_A(x, y) = \psi_A(x)\psi_A(y), \quad (2.114)$$

substituindo na (2.114), fica

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + k_x^2\right)\psi_A(x) = 0. \quad (2.115)$$

$$\left(\frac{d^2}{dy^2} + k_y^2\right)\psi_A(y) = 0. \quad (2.116)$$

As equações são semelhantes e possuem soluções análogas ao do oscilador harmônico

$$\psi_A(x) = Ae^{ik_x x} + Be^{-ik_x x}, \quad (2.117)$$

$$\psi_A(y) = Ce^{ik_y y} + De^{-ik_y y}. \quad (2.118)$$

Vamos tratar problemas onde as variações das funções se dão em apenas uma dada direção e na outra ela não se modifica. Se optarmos por deixar as funções invariantes na direção y , e considerarmos que a função de onda $\psi_A(y) > 0$, o termo $e^{-ik_y y}$ é desprezado, e temos, portanto,

$$\Psi_A(x, y) = (Ae^{ik_x x} + Be^{-ik_x x})e^{ik_y y}, \quad (2.119)$$

A constante C na equação (2.118) foi incorporada nas constantes A e B na expressão (2.117).

Vamos determinar $\Psi_B(x, y)$ a partir da (2.110). Substituindo a (2.119) na

(2.110), temos

$$-i(\partial_x + i\partial_y)[Ae^{ik_x x} + Be^{-ik_x x}]e^{ik_y y} = k\Psi_B(x, y) \quad (2.120)$$

$$-ik_x[iAe^{ik_x x} - iBe^{-ik_x x}]e^{ik_y y} + ik_y[Ae^{ik_x x} + Be^{-ik_x x}]e^{ik_y y} = k\Psi_B(x, y). \quad (2.121)$$

Mas, já sabemos que $k^2 = k_x^2 + k_y^2$, então podemos definir $k_x = k \cos \theta$ e $k_y = k \sin \theta$, de modo que

$$e^{\pm i\theta} = \frac{k_x \pm ik_y}{|k|}. \quad (2.122)$$

Teremos, então

$$\Psi_B(x, y) = \begin{pmatrix} \Psi_A(x, y) \\ \Psi_B(x, y) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (Ae^{ik_x x} + Be^{-ik_x x})e^{ik_y y} \\ (Ae^{i\theta}e^{ik_x x} - Be^{-i\theta}e^{-ik_x x})e^{ik_y y} \end{pmatrix}, \quad (2.123)$$

ou ainda

$$\Psi_B(x, y) = A \begin{pmatrix} 1 \\ e^{i\theta} \end{pmatrix} e^{i(k_x x + k_y y)} + B \begin{pmatrix} 1 \\ -e^{-i\theta} \end{pmatrix} e^{i(-k_x x + k_y y)}. \quad (2.124)$$

Para $E < 0$, vamos obter as mesmas equações (2.115) e (2.116). A única diferença é que, para isso, devemos fazer $k \rightarrow -k$. Isso resulta em fazer $e^{\pm i\theta} \rightarrow -e^{\pm i\theta}$ na (2.124). Assim, podemos usar a forma simplificada para as autofunções $E > 0$ e $E < 0$

$$\Psi(x, y) = A \begin{pmatrix} 1 \\ se^{i\theta} \end{pmatrix} e^{i(k_x x + k_y y)} + B \begin{pmatrix} 1 \\ -se^{-i\theta} \end{pmatrix} e^{i(-k_x x + k_y y)}. \quad (2.125)$$

em que $s = \text{sgn}(E)$, ou seja, $s = 1$ (para $E > 0$), $s = -1$ (para $E < 0$) e $s = 0$ para $E = 0$.

2.4 Tunelamento de Klein

O tunelamento de Klein ou paradoxo de Klein foi relatado pela primeira vez no contexto da eletrodinâmica quântica pelo físico sueco Oskar Benjamin Klein. Em 1929, O. B. Klein obteve um resultado diferente do esperado ao analisar a propagação de um elétron em uma barreira de potencial usando a equação de Dirac. Ele observou

que as autofunções correspondentes aos elétrons que entravam na barreira de potencial não sofriam amortecimento ou reflexões para casos específicos (KLEIN, 1929). Diferentemente do encontrado para partículas não relativísticas descritas pela equação de Schrödinger. Vamos então, analisar essa situação. Seja uma barreira de potencial representado pela Fig 2.7

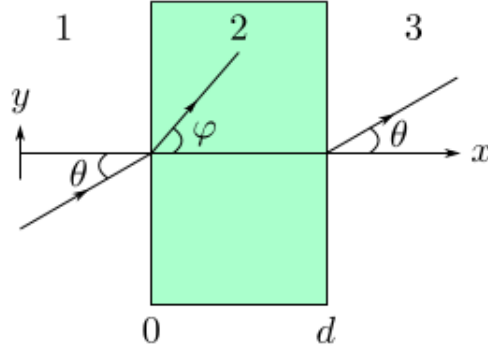


Figura 2.7: Elétron incidindo numa barreira de potencial de largura d com ângulo de incidência θ (ARAÚJO, 2017).

onde, matematicamente, podemos expressar por

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{se } x \leq 0 \quad \text{ou} \quad x \geq d \\ V_0, & \text{se } 0 < x < d. \end{cases} \quad (2.126)$$

Seja um pseudospinor escrito como:

$$\Psi_{\sigma, \vec{R}} = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (2.127)$$

Substituindo na (2.105) obtemos

$$v_F \begin{pmatrix} 0 & q_x - q_y i \\ q_x + q_y i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = E_{\pm}(\vec{q}) \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix}, \quad (2.128)$$

onde $E_{\pm}(\vec{q}) = sv_F q$, e $s = +1$ ($s = -1$) está relacionado à banda de condução (valência).

Temos, então:

$$A_2 = A_1 s e^{i\theta}, \quad \theta = \tan^{-1} \left(\frac{q_y}{q_x} \right), \quad (2.129)$$

onde $A_1 = \frac{1}{L\sqrt{2}}$ é o valor normalizado de A_1 . A (3.29) fica, portanto,

$$\Psi_{\sigma, \vec{R}} = \frac{1}{L\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ se^{i\theta} \end{pmatrix} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (2.130)$$

Muitos trabalhos discutem sobre o paradoxo de Klein no grafeno, entre eles vale citar (KATSNELSON; NOVOSELOV; GEIM, 2006) e (JR et al., 2010). Consideremos a incidência de um elétron se propagando no grafeno numa barreira de potencial. Um elétron que penetra numa barreira de potencial com um ângulo θ , sofre uma deflexão ao atravessar a barreira e o ângulo descrito passa a ser φ , de acordo com a Fig. 2.7

As autofunções nas regiões 1, 2 e 3, ficam:

$$\Psi_{\sigma, \vec{R}}^1 = \frac{1}{L\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ se^{i\theta} \end{pmatrix} e^{i(k_x x + k_y y)} + \frac{r}{L\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ se^{i(\pi-\theta)} \end{pmatrix} e^{i(-k_x x + k_y y)}, \quad (2.131)$$

$$\Psi_{\sigma, \vec{R}}^2 = \frac{a}{L\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ s'e^{i\varphi} \end{pmatrix} e^{i(\kappa_x x + k_y y)} + \frac{b}{L\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ s'e^{i(\pi-\varphi)} \end{pmatrix} e^{i(-\kappa_x x + k_y y)}, \quad (2.132)$$

$$\Psi_{\sigma, \vec{R}}^3 = \frac{t}{L\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ se^{i\theta} \end{pmatrix} e^{i(k_x x + k_y y)}, \quad (2.133)$$

onde $s = \text{sgn}(E)$, $s' = \text{sgn}(E - V_0)$ e:

$$\kappa_x = \sqrt{(E - V_0)^2 / v_F^2 - k_y^2}, \quad (2.134)$$

$$\tan \varphi = \frac{k_y}{\sqrt{(E - V_0)^2 / v_F^2 - k_y^2}}, \quad (2.135)$$

onde, nesse modelo, $\hbar = 1$. Conseguimos obter os coeficientes a , b , r e t a partir das condições de contorno para as autofunções em cada interface. No entanto, para nossa finalidade basta determinarmos o coeficiente de transmissão t . As condições de contorno úteis são

$$\Psi_{\sigma, (0, y)}^1 = \Psi_{\sigma, (0, y)}^2, \quad (2.136)$$

$$\Psi_{\sigma, (d, y)}^2 = \Psi_{\sigma, (d, y)}^3. \quad (2.137)$$

Aplicando a condição (2.136), temos

$$\begin{pmatrix} 1 \\ se^{i\theta} \end{pmatrix} + r \begin{pmatrix} 1 \\ se^{i(\pi-\theta)} \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 1 \\ s'e^{i\varphi} \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 1 \\ s'e^{i(\pi-\varphi)} \end{pmatrix}, \quad (2.138)$$

ou seja,

$$1 + r = a + b, \quad (2.139)$$

$$s[e^{i\theta} + re^{i(\pi-\theta)}] = s'[ae^{i\varphi} + be^{i(\pi-\varphi)}]. \quad (2.140)$$

Aplicando agora a condição (2.137), obtemos

$$a \begin{pmatrix} 1 \\ s'e^{i\varphi} \end{pmatrix} e^{ik_x d} + b \begin{pmatrix} 1 \\ s'e^{i(\pi-\varphi)} \end{pmatrix} e^{-ik_x d} = t \begin{pmatrix} 1 \\ s'e^{i\theta} \end{pmatrix} e^{ik_x d}. \quad (2.141)$$

Temos, portanto

$$ae^{ik_x d} + be^{-ik_x d} = [te^{ik_x d}], \quad (2.142)$$

$$s'[ae^{i(\varphi+k_x d)} + be^{i(\pi-\varphi-k_x d)}] = tse^{i\theta+k_x d}. \quad (2.143)$$

A partir das (2.139) e (2.142), encontramos uma expressão para t :

$$t = \frac{e^{-ik_x d}}{\cos(k_x d) + i \sin(k_x d)(\tan \varphi \tan \theta - ss' \sec \varphi \sec \theta)} \quad (2.144)$$

A probabilidade de transmissão do elétron da região 1 para a região 3 é dada por $T = t^* t$, fica, então

$$T = \frac{\cos^2 \varphi \cos^2 \theta}{\cos^2(k_x d) \cos^2 \varphi \cos^2 \theta + \sin^2(k_x d)(1 - ss' \sin \varphi \sin \theta)^2}. \quad (2.145)$$

É importante notar alguns casos na (2.145). Na situação de $\theta = 0^\circ$ (incidência perpendicular à barreira), a transmissividade é 1, ou seja, não há reflexão, independentemente da barreira de potencial. Para $k_x d = n\pi$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) ocorre o mesmo e o elétron sempre tunela. No limite em que a altura da barreira de potencial é muito maior que a energia do elétron ($|V_0| \gg E$), o ângulo de refração φ tende a zero e podemos

reescrever a (2.145) da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{\cos^2 \theta}{\cos^2(k_x d) \cos^2 \theta + \sin^2 k_x d} \\
 &= \frac{\cos^2 \theta}{\cos^2(k_x d) \cos^2 \theta + 1 - \cos^2(k_x d)} \\
 &= \frac{\cos^2 \theta}{1 - \cos^2(k_x d)(1 - \cos^2 \theta)} \\
 &= \frac{\cos^2 \theta}{1 - \cos^2(k_x d) \sin^2 \theta}
 \end{aligned} \tag{2.146}$$

Note que mesmo para $|V_0| \gg E$ a probabilidade de transmissão continua 100% para os casos de θ nulo e $k_x d = n\pi$, de acordo com a (2.146):

$$1 = \frac{\cos^2 \theta}{1 - \cos^2(k_x d) \sin^2 \theta} \Rightarrow k_x d = n\pi, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \tag{2.147}$$

O gráfico de T em função de θ , expresso na equação (2.145), está ilustrado na Fig. 2.8. Esse gráfico foi levantado para dois valores de barreira de potencial $V_1 = 200$ meV e $V_2 = 300$ meV, sendo $E = 80$ meV a energia do elétron incidente e largura de barreira de $d = 100$ nm. Valores similares àqueles colocados por Katsnelson, Novoselov e Geim (2006).

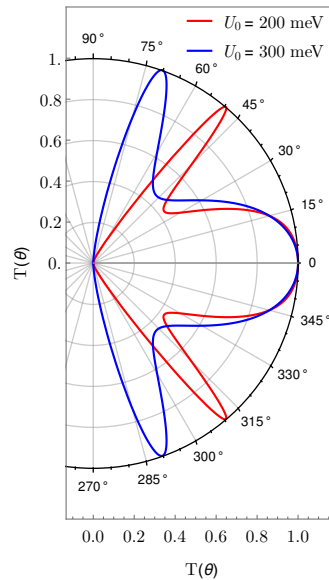


Figura 2.8: Gráfico da probabilidade de transmissão T do elétron em função do ângulo θ de incidência na barreira de potencial.

Como esperado, observamos transmissão máxima para valores normalmente incidentes.

Capítulo 3

Nanofitas de Grafeno

A partir da rede do grafeno, pode-se construir materiais como nanotubo de carbono, nanofitas e fulereno. Esses materiais possuem estrutura eletrônica diferente da do grafeno bidimensional, possibilitando o estudo de novos efeitos devidos às geometrias ou deformações diferentes. O estudo dessas propriedades tem contribuído para o surgimento de novos dispositivos eletrônicos (SON; COHEN; LOUIE, 2006; WAKABAYASHI et al., 2009). As nanofitas de grafeno ou GNRs (*Graphene nanoribbons*), são heteroestruturas unidimensionais, ou seja, possuem periodicidade ao longo de uma direção e são limitadas ao longo da direção perpendicular (LI et al., 2008). Podem ser obtidas “cortando” o grafeno em uma direção arbitrária estabelecendo uma direção finita (Fig. 3.1).

O corte pode ser feito para gerar diferentes geometrias de borda e, a partir desses formatos, o sistema pode adquirir propriedades eletrônicas diferentes. As duas formas de borda mais simples são as *armchair* e *zigzag* Fig. 3.1.

Como veremos mais na frente, o fato de confinar o grafeno a uma única direção, traz muitas propriedades novas. Por exemplo, as nanofitas possuem *gap* que variam de acordo com o número de linhas da nanofita. Esse *gap* decresce com o aumento da largura da nanofita e *gaps* apreciáveis surgem apenas com fitas de largura da ordem de nanômetros, o que é muito difícil de se obter na prática, dificultando suas aplicações eletrônicas.

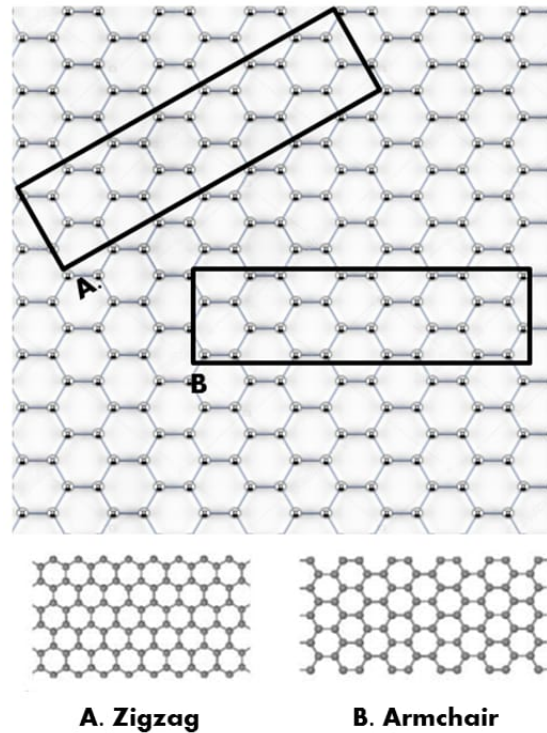


Figura 3.1: Folha de grafeno com as direções destacadas; (A) Nanofita *zigzag*; (B) Nanofita *armchair*

3.1 Fabricação de nanofitas

Existem algumas formas de se obter nanofitas de Grafeno, uma delas consiste na utilização de plasma para eliminar partes indesejadas do material e criar estruturas como nanofitas. É necessário, nesse processo, colocar uma máscara sobre o material delimitando as áreas que não serão eliminadas do substrato (HAN et al., 2007).

Uma maneira alternativa de se obter nanofitas é através do processo de abertura de nanotubos de carbono Fig. 3.2. Já existem métodos para que isso seja feito. Uma forma é se utilizar da suspensão de nanotubos de carbono em ácido sulfúrico seguido de um tratamento com permanganato de potássio, o que leva ao desembrulhamento do nanotubo (ZHANG et al., 2010). Outro método utiliza o processo de sonicação, que se trata de colocar inicialmente, o nanotubo em contato com o ar a 500°C num processo conhecido como calcinação que permite a remoção de impurezas e oxidação dos sítios com defeito seguido pela sonicação em que o nanotubo é desembrulhado dando origem à nanofita (JIAO et al., 2010).

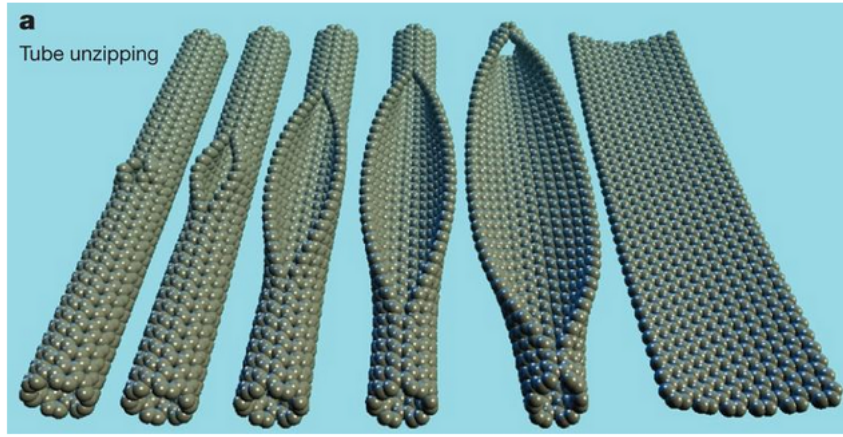


Figura 3.2: Processo de sonicação (KOSYNKIN et al., 2009).

3.2 Propriedades gerais

Diferentemente da folha de grafeno infinita, algumas nanofitas aprensetam um *gap* que está relacionado com o tipo de borda e com a espessura da fita. Definindo N como o número de linhas de átomos para as nanofitas com borda *armchair* e o número de linhas em *zigzag* para o segundo caso, podemos escrever então,

$$W_{am} = \frac{a\sqrt{3}}{2}(N - 1) \quad (3.1)$$

$$W_{zz} = \frac{3N}{2} - 1, \quad (3.2)$$

onde “a” é distância carbono-carbono, e W_{am} e W_{zz} são, respectivamente, as larguras das bordas *armchair* e *zigzag*. No caso *armchair* o topo da banda de valência e ponto mais baixo da banda de condução estão localizados no mesmo ponto $k = 0$. Uma característica importante de se ressaltar é que para essas nanofitas, a espessura determina se o sistema é metálico ou semicondutor (WAKABAYASHI et al., 2010). Geralmente o sistema é metálico para $N = 3M - 1$, com $M = 1, 2, 3, \dots$. No caso das nanofitas semicondutoras o *gap* decresce com o aumento da largura da fita, tendendo a zero quando a espessura é infinita, ou seja, quando se assemelha ao caso da folha infinita. No caso das nanofitas *zigzag*, estados de energia nula estão localizados nos pontos $k = \pm\pi$ (para $a = 1$). Os estados eletrônicos correspondentes a tais bandas, não presentes no caso das nanofitas *armchair*, aparecem nas bordas, mesmo que o sistema não tenha bordas perfeitamente *zigzag*. Cálculos numéricos têm demonstrado que um tipo de borda que não seja paralela à *armchair* suporta estados de energia nula (WAKABAYASHI et al., 2009).

Alguns aspectos relacionados às propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno podem ser melhor estudados de forma mais simples para o limite de baixas energias, desde que as condições de contorno sejam devidamente apropriadas para cada borda. Vamos agora derivar o espectro de energias e os estados eletrônicos para nanofitas de borda *armchair*.

3.3 Nanofitas *armchair* no limite de Dirac

O Hamiltoniano de Dirac em torno dos pontos K e K' são dados pela (2.101) e as funções de onda no espaço real para as subredes A e B, são, respectivamente

$$\Psi_A(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}\psi_A(\vec{r}) + e^{i\vec{K}'\cdot\vec{r}}\psi'_A(\vec{r}) \quad (3.3)$$

$$\Psi_B(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}\psi_B(\vec{r}) + e^{i\vec{K}'\cdot\vec{r}}\psi'_B(\vec{r}), \quad (3.4)$$

supondo uma nanofita de espessura W e infinita na direção x . Para esse caso, a situação mais geral toma a forma $\psi(x, y)e^{ik_x x}$, onde $\phi(y)$ é um espinor de componentes $\phi_A(y)\phi_B(y)$. Dessa forma, a equação de Dirac em torno do ponto $\vec{K}$, fica

$$\begin{pmatrix} 0 & k_x - \partial_y \\ k_x + \partial_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_A(y) \\ \phi_B(y) \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} \phi_A(y) \\ \phi_B(y) \end{pmatrix}, \quad (3.5)$$

onde $\epsilon = \frac{E}{\hbar v_F}$. A equação acima da origem a duas equações acopladas, assim como no caso de uma folha de grafeno infinito, que geram as duas equações

$$\partial_y^2 \phi_B = -(\epsilon^2 - k_x^2)\phi_B, \quad (3.6)$$

$$\phi_A = \frac{1}{\epsilon}(k_x - \partial_y)\phi_B. \quad (3.7)$$

As soluções para ϕ_B e ϕ'_B , são

$$\phi_B = Ae^{ik_n y} + Be^{-ik_n y}, \quad (3.8)$$

$$\phi'_B = Ce^{ik_n y} + De^{-ik_n y}, \quad (3.9)$$

onde $k_n = \sqrt{\epsilon^2 - k_x^2}$. As condições de contorno nas bordas da nanofita, localizadas em

$y = 0$ e em $y = W$, são (BREY; FERTIG, 2006)

$$\Psi_A(y = 0) = \Psi_A(y = W) = \Psi_B(y = 0) = \Psi_B(y = W) = 0, \quad (3.10)$$

desde que sítios de ambas as subredes estejam presentes em ambas as bordas da nanofita.

As condições de contorno aplicadas nas equações (3.3) e (3.4), nos fornecem

$$\phi_\mu(0) + \phi'_\mu(0) = 0, \quad (3.11)$$

$$e^{-iKW/\sqrt{3}}\phi_\mu(W) + e^{iKW/\sqrt{3}}\phi'_\mu(W) = 0, \quad (3.12)$$

onde $\mu = A, B$ e $K = 2\pi/3a$,

Substituindo as (3.8) e (3.9) nas (3.11) e (3.12), obtemos

$$A + B + C + D = 0, \quad (3.13)$$

$$Ae^{i(k_n - K/\sqrt{3})W} + Be^{-i(k_n + K/\sqrt{3})W} + Ce^{i(k_n + K/\sqrt{3})W} + DAe^{-i(k_n - K/\sqrt{3})W} = 0. \quad (3.14)$$

Essas condições de contorno dão as seguintes relações, $A = -D$ e $B = C = 0$. O que nos dá que $\sin[(k_n - K/\sqrt{3})W] = 0$, então

$$\epsilon = \pm \sqrt{k_x^2 + k_n^2} \quad (3.15)$$

$$\Psi_n(\vec{r}) = A \begin{pmatrix} 1 \\ e^{i\theta_n} \end{pmatrix} e^{i(k_x + K)x} \sin\left(\frac{n\pi}{W}y\right), \quad (3.16)$$

onde $k_n = n\pi/W + K/\sqrt{3}$, $\theta_n = \arctan(k_n/k_x)$ e $\Psi_n = (\Psi_A \ \Psi_B)^T$. As mesmas relações entre A, B, C e D, continuam satisfazendo as condições de contorno. O espectro de energias é diferente mas também possui um comportamento semicondutor. O *gap* corresponde à diferença de energia entre a banda de valência e banda de condução para $k_x = 0$ assumindo um valor inversamente proporcional a W , indo ao encontro do que já feito dito sobre a variação do *gap* em função da espessura da fita. Como dito anteriormente, o caso para *gap* nulo (comportamento metálico) ocorre quando as nanofitas possuem espessura da forma $N = 3M - 1$ para M natural. Dessa forma, para o caso metálico,

temos $k_n = n\pi/W$, com n inteiro.

3.4 Junções balísticas de três terminais

O sistema estudado é uma junção balística de três terminais (JBTT) representada na Fig 3.3. Este sistema constitui-se por três fitas metálicas *armchair* cujo ângulos entre elas é de 120° . O espaçamento angular foi escolhido para que o sistema seja naturalmente metálico ao longo de toda sua extensão. A largura das fitas também é relevante e deve ser considerada, pois a borda não pode ser *zigzag*. A borda tem muita influência na condutância do sistema. O sistema formado pelas três fitas terá os elétrons partindo do ramo central e sofrendo a influência de uma barreira de potencial uniforme ou não, antes que vá para uma das ramificações.

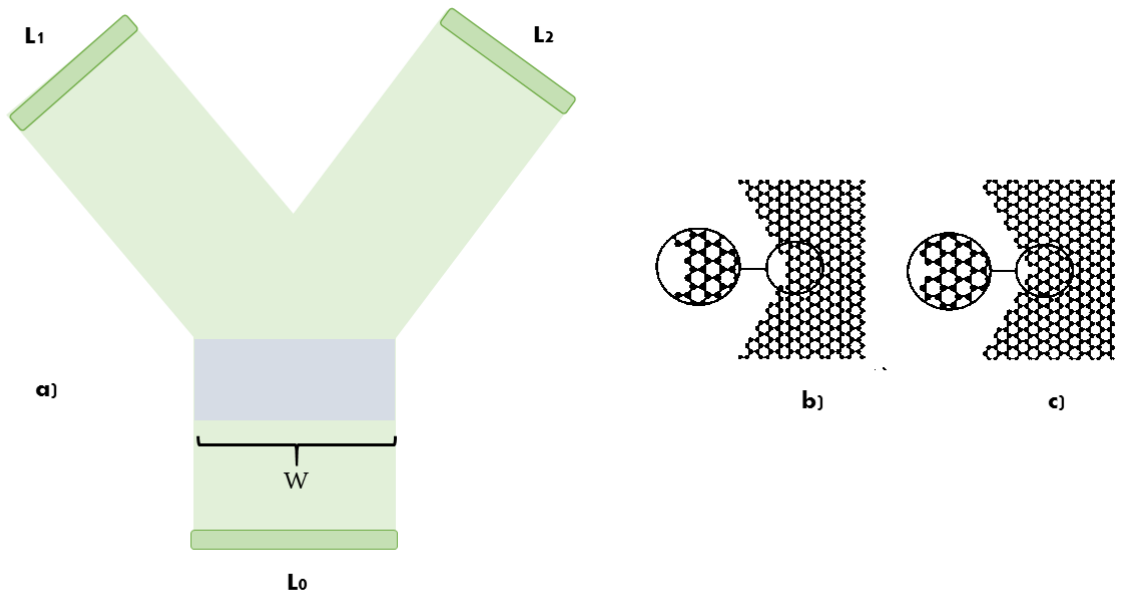


Figura 3.3: a) Sistema JBTT; b) Nanofita *zigzag* ; c) Nanofita *armchair*

O primeiro cientista a estudar uma JBTT foi *Palm et al* (PALM; THYLÉN, 1992) comparando com um ramo em Y ótico. Ele estudou a propagação de um pacote de ondas sobre uma JBTT feita de uma 2DEG formada entre camadas de *GaAs* e *AlGaAs*. Um dos jeitos de se operar uma JBTT é por meio de um modo passivo de duas entradas, que consiste em aplicar uma diferença de potencial entre os dois braços inferiores e mede-se qual a resposta sob o braço superior. Quando os coeficientes de transmissão são constantes

com respeito a energia, o potencial médio é a média do potencial aplicado entre os dois braços superiores. Na realidade, isso nem sempre é verdade, mas é possível mostrar que para uma pequena diferença de potencial V , o desvio da média desse potencial de saída V_s é:

$$V_c = -\frac{1}{2}\alpha V^2 + O(V^4), \quad (3.17)$$

onde o valor de α é dado por (CASTRO, 2015)

$$\alpha = -\frac{\int G_c \frac{\partial^2 f}{\partial E^2} dE}{\int G_c \frac{\partial f}{\partial E} dE} \quad (3.18)$$

3.5 Introdução ao Kwant

Nessa seção, vamos discorrer sobre o funcionamento do Kwant. O Kwant é um pacote livre de Python para cálculos numéricos para modelo *tight-binding* com ênfase em transporte quântico. Um dos métodos matemáticos utilizados pela Kwant é o método das diferenças finitas, vamos, portanto, entender o processo realizado por ele.

3.5.1 Método das diferenças finitas ou modelo *tight binding*

Um dos passos do Kwant é o de calcular os autovalores da matriz de transferência (2.60) afim de encontrar as bandas de energia da nanofita de grafeno. Para isso ele se utiliza do método das diferenças finitas, o qual vamos discorrer nessa seção.

Em 1-D, o operador Hamiltoniano pode ser representado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x). \quad (3.19)$$

Para obter a representação matricial desse operador, vamos considerar a quantidade $HF(x)$ onde $F(x)$ é uma função de x . Agora vamos escolher uma rede discreta onde os pontos são localizados por $x = aj$, com j inteiro. Podemos escrever

$$[HF]_{x=ja} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 F}{dx^2} \right]_{x=ja} + U_j F_j \quad (3.20)$$

Agora nós vamos usar o método das diferenças finitas para aproximar o operador derivada. Assumindo a muito pequeno, podemos escrever a primeira derivada como:

$$\frac{dF(x)}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{F(x + \Delta x) - F(x)}{\Delta x} \rightarrow \frac{F(j+1) - F(j)}{a} = \frac{1}{a} [F_{j+1} - F_j]. \quad (3.21)$$

Essa aproximação é tão mais válida quanto menor for o valor de a . Como para nós o valor de a é de fato muito pequeno (escala nanométrica) essa aproximação é bastante válida. Por analogia, a segunda derivada pode ser aproximada para

$$\frac{d^2 F}{dx^2} \rightarrow \frac{1}{a^2} [F_{j+1} - 2F_j + F_{j-1}]. \quad (3.22)$$

Com essa aproximação, podemos reescrever a (3.20) da seguinte forma

$$[HF]_{x=ja} = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} F_{j+1} + \frac{2\hbar^2}{2ma^2} F_j - \frac{\hbar^2}{2ma^2} F_{j-1} + U_j F_j. \quad (3.23)$$

Definindo

$$t \equiv \frac{\hbar^2}{2ma^2}, \quad (3.24)$$

a (3.23) fica,

$$[HF]_{x=ja} = (U_j + 2t)F_j - tF_{j-1} - tF_{j+1}. \quad (3.25)$$

Essa expressão pode ser reescrita como

$$[HF]_{x=ja} = \sum_i H(j, i) F_i, \quad (3.26)$$

onde

$$\begin{aligned} H(j, i) &= U_i + 2t \quad \text{se } i = j \\ &= -t \quad \text{se } i \text{ e } j \text{ forem vizinhos} \\ &= 0 \quad \text{outros sitios.} \end{aligned}$$

A (3.26) nos fornece a matriz que representa o operador Hamiltoniano para

uma cadeia linear 1-D

$$H = \begin{pmatrix} \dots & -t & 0 & 0 & 0 \\ -t & U_{-1} + 2t & -t & 0 & 0 \\ 0 & -t & U_0 + 2t & -t & 0 \\ 0 & 0 & -t & U_1 + 2t & -t \\ 0 & 0 & 0 & -t & \dots \end{pmatrix}, \quad (3.27)$$

onde cada sítio está conectado ao seus vizinhos mais próximos pela quantidade t (parâmetro de *hopping*), enquanto os valores na diagonal principal são a energia *onsite*. O Kwant diagonaliza essa matriz encontrando, assim, os autovalores de H .

3.6 Formalismo de Landauer-Büttiker

Tipicamente, alguns leads são usados para injetar elétrons, outros para medir voltagem. Os leads podem ser denominados de “sondas de voltagem”. A geometria geral e algumas aplicações específicas estão representadas na figura 3.4. Assume-se que os leads estão conectados a voltímetros ideais que não possuem corrente. O caso (c) é importante e comumente usado para medir resistência. Uma corrente é passada ao longo do caminho reto e a tensão resultante é medida entre os dois braços laterais. Essa configuração é denominada quatro-sondas, e é mais utilizada pois é insensível às resistências dos contatos. De maneira alternativa a tensão entre dois contatos pode ser medida com a passagem de corrente com a medição de duas-sondas. Nós devemos perceber que esses dois resultados são surpreendentemente diferentes. Embora as matrizes S sejam importantes para observar os detalhes do problema, vamos utilizar a matriz t (DAVIES, 1998). Usando m e n para definir os leads e α e β para definir os modos de propagação em cada lead. Como usual, cada lead deve seção transversal constante e os estados devem ser normalizados a fluxo constante. A corrente interna em um lead é definida como positiva. Considere um determinado lead e modo, (m, α) , a saber. Nós estamos interessados apenas nos desvios do equilíbrio de modo que o excesso de corrente que colide com os leads é dado por: $I_{m\alpha}^{inc} = (-2e/h)\delta\mu_m$. A mudança na energia de Fermi $\delta\mu_m = -eV_m$, quando V_m é a tensão aplicada, então $I_{m\alpha}^{inc} = (2e^2/h)V_m$. E o mesmo vale para todos os N_m modos nesse lead.

A corrente total no lead n devido a injeção de elétrons de um lead diferente é

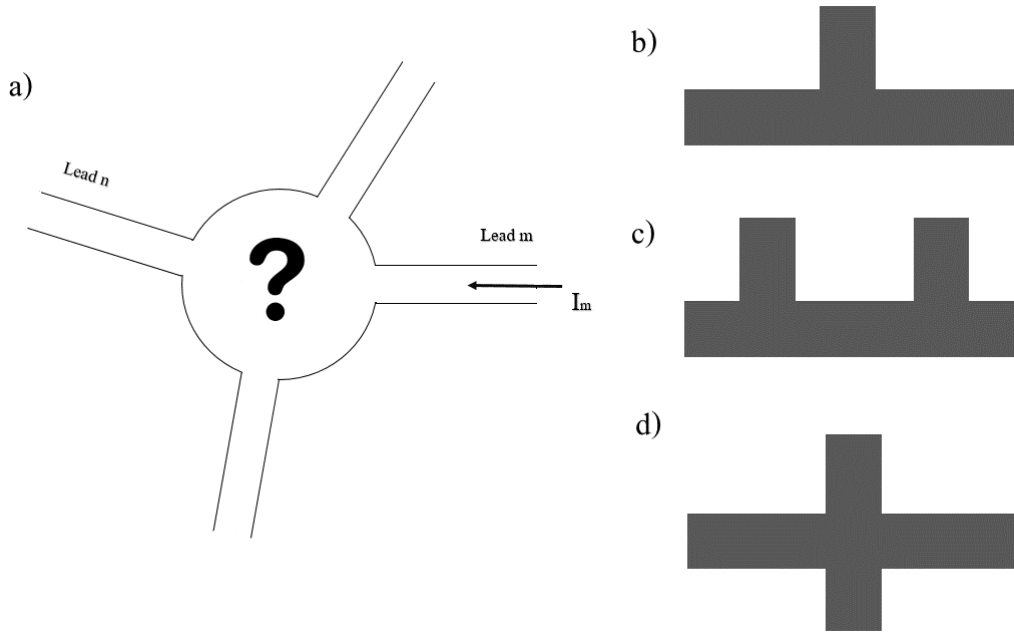


Figura 3.4: Geometria de uma amostra para transporte coerente com muitos *leads* a) Geometria do caso geral, b) Junção em T, c) Quatro terminais de resistência longitudinal e d) Barra de Hall microscópica. Adaptado de (DAVIES, 1998).

dada pela soma de todos os modos nos dois leads, podemos escrever, então,

$$I_{nm} = -\frac{2e^2}{h}V_m \sum_{\beta=1}^{N_n} \sum_{\alpha=1}^{N_m} |t_{n\beta,m\alpha}|^2. \quad (3.28)$$

Todas as expressões para correntes envolvem somas como esta nos modos em ambos os leads. Embora haja agora subscritos extras nos coeficientes de transmissão para rotular os condutores nós podemos deixar a notação mais clara inserindo coeficientes de transmissão e reflexão.

$$T_{nm} = \sum_{\beta=1}^{N_n} \sum_{\alpha}^{N_m} |t_{n\beta,m\alpha}|^2. \quad R_m = \sum_{\beta=1}^{N_m} \sum_{\alpha=1}^{N_m} |r_{m\beta,m\alpha}|^2. \quad (3.29)$$

A corrente líquida injetada no lead m é dada pela corrente incidente menos a corrente refletida. A corrente total incidente, somada em todos os modos de propagação, é $(2e^2/h)N_m V_m$, então a corrente líquida fica,

$$I_{mm} = (2e^2/h)(N_m - R_m)V_m. \quad (3.30)$$

A conservação da corrente impõe que isso seja igual a corrente total injetada do lead m *mais a corrente que deixa a amostra por meio de outros leads*. Ou seja,

$I_{mm} = \sum_{n, n \neq m} I_{n,m}$. Isto leva a uma regra de soma para os coeficientes de transmissão,

$$R_m + \sum_{n, n \neq m} T_{nm} = N_m. \quad (3.31)$$

Isso é uma generalização óbvia de $R + T = 1$. Nós temos que calcular agora a corrente devido aos elétrons injetados pelo lead m . Tudo o que resta é somar a contribuição de todos os leads. O lead n gera uma corrente $-(2e^2/h)T_{mn}V_n$ no lead m , então, a corrente total no lead m é

$$I_m = \frac{2e^2}{h} \left[(N_m - R_m)V_m - \sum_{n, n \neq m} T_{mn}V_n \right]. \quad (3.32)$$

Essa é a fórmula de Landauer—Büttiker para condutância em um sistema com muitos leads. Isso também pode ser escrito em termos de uma matriz quadrada de condutância cuja dimensão é dado pelo número de leads:

$$I_m = \sum_n G_{mn}V_n, \quad G_{mn} = \frac{2e^2}{h} [(N_m - R_m)\delta_{mn} - T_{mn}]. \quad (3.33)$$

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Todos os resultados obtidos computacionalmente foram através da aplicação do método *tight-binding* para primeiros vizinhos com a utilização do pacote Kwant em uma nanofita com formato em Y, como está ilustrado na Fig. (4.1). Definimos uma largura W fixa para as nanofitas de grafeno em todos os braços da JBTT, $W \approx 5,8$ nm. Essa largura é tal que o sistema apresenta comportamento metálico ao longo de toda a sua extensão. A região amarela na Fig. (4.1) indica um potencial de *gate* aplicado sobre o braço de entrada, onde iremos tomar três configurações distintas para o ângulo α .

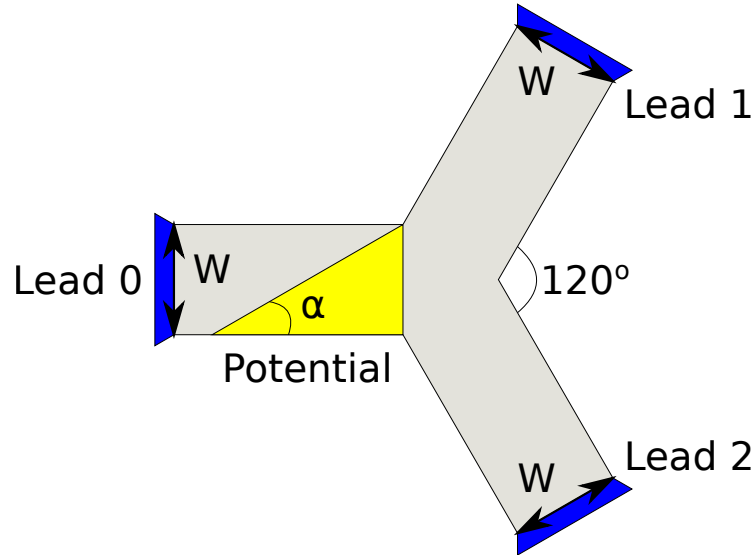


Figura 4.1: JBTT de grafeno com potencial triangular. Os três braços formam um ângulo de 120° entre si para garantir que as bordas são do tipo *armchair*. Um elétron é lançado no lead 0 e é calculado sua condutância para os leads 1 e 2.

Plotamos o espectro de bandas para todos os casos citados acima, representado na Figura (4.2), para demonstra o caráter metálico da nanofita. Podemos ver que no ponto

$E = 0$ eV não há *gap* entre a banda de valência e de condução.

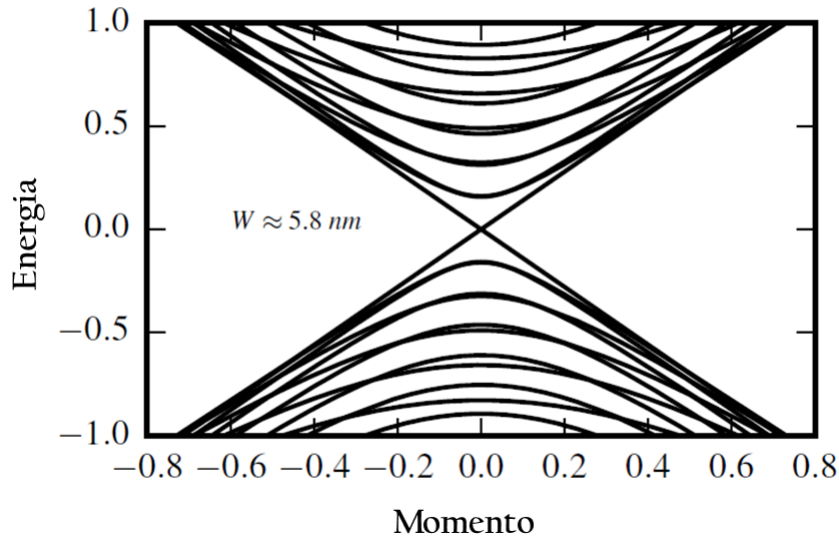


Figura 4.2: Estrutura de bandas da nanofita configuração em Y.

Nosso objetivo foi perceber como a condutância relativa a cada braço da nanofita é alterada em função do potencial elétrico aplicado na parte central da região de espalhamento. Foram realizadas três simulações, para uma nanofita sem potencial, com potencial quadrado e com potencial triangular. O que equivale a $\alpha = 0^\circ$, $\alpha = 90^\circ$ e $\alpha = 60^\circ$, respectivamente.

4.1 JBTT sem potencial de *gate* ($\alpha = 0^\circ$)

A primeira configuração observada foi a da nanofita quando não há potencial ($\alpha = 0^\circ$) como na Fig (4.3). Nesse caso, devido à simetria do sistema, o comportamento balístico esperado é o de que a condutância seja igual em ambos os *leads* de saída (L1 e L2), pois não há nada que gere uma preferência do elétron em relação a qualquer um dos braços.

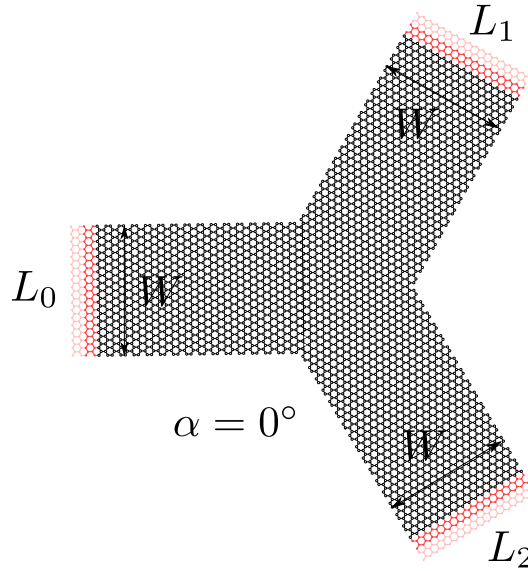


Figura 4.3: Nanofita configuração em Y sem potencial

O gráfico da Fig. (4.4) mostra esse comportamento, mas há uma terceira possibilidade que é a de reflexão, representada pela linha azul. Poderia ser esperado que o valor da condutância fosse de 50% para cada braço. Isso não ocorre (como o experimento pôde demonstrar) pelo fato de parte dos elétrons colidirem com a “quina” do Y. É, portanto, coerente que haja reflexão. Esse comportamento depende também, do tipo de “quina”. No nosso caso ela é do tipo *armchair* já que no caso *zigzag* o comportamento de reflexão é mais caótico.

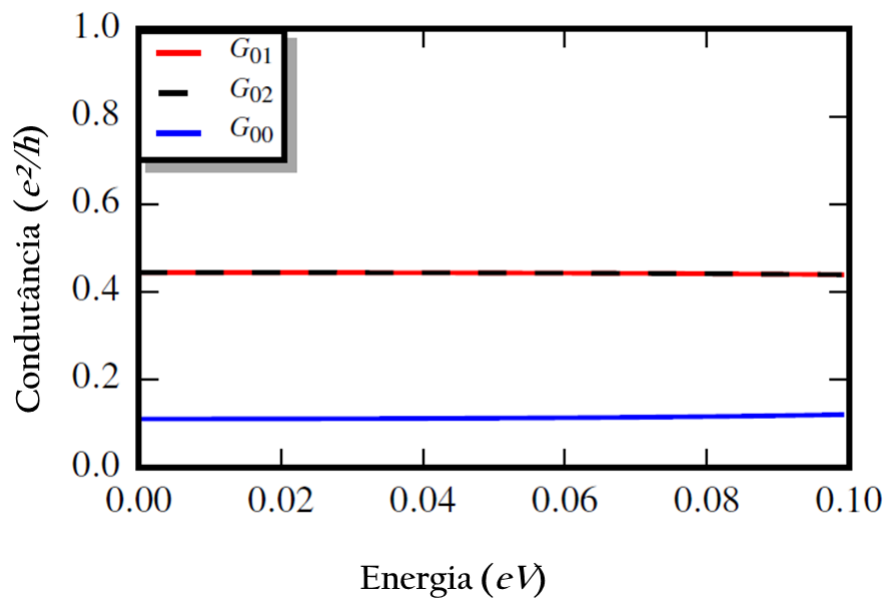


Figura 4.4: condutância da nanofita configuração em Y sem potencial

4.2 JBTT com potencial retangular ($\alpha = 90^\circ$)

Foi realizado também a simulação com uma JBTT em Y com um potencial retangular na região de espalhamento, o que significa $\alpha = 90^\circ$, de acordo com a Fig (4.5), onde o potencial está representado na cor amarela.

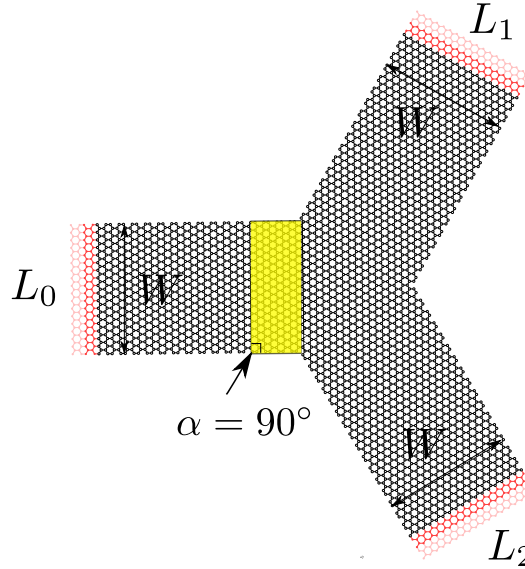


Figura 4.5: JBTT com potencial quadrado ($\alpha = 90^\circ$).

4.2.1 Condutância *vs* Energia

Nessa simulação nós observamos o comportamento da condutância em relação à energia de Fermi E_F para um potencial fixo $V = 0,8$ eV. Assim como para $\alpha = 0^\circ$ a condutância se divide igualmente entre os ramos, Fig. (4.6). Isso se deve à simetria da configuração. Os valores encontrados para condutância também se assemelham ao do caso anterior e isso se deve ao tunelamento de Klein, já estudado anteriormente.

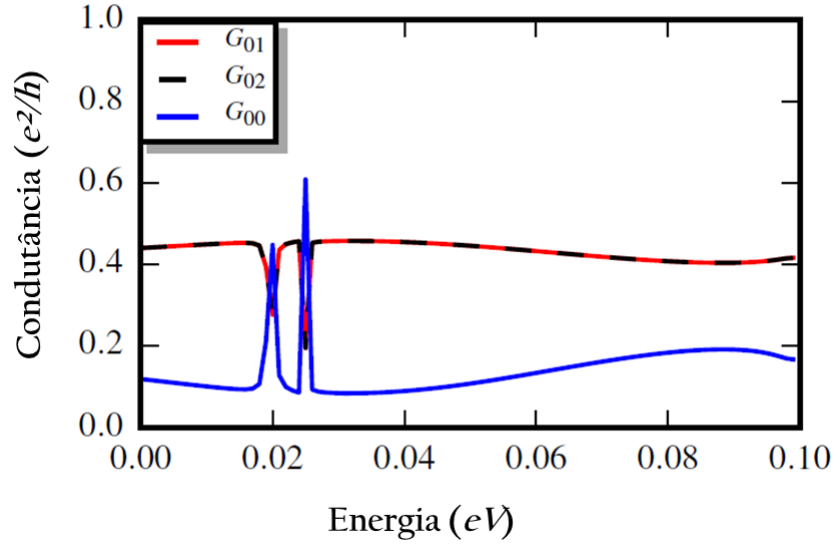


Figura 4.6: Gráfico condutância *vs* energia ($\alpha = 90^\circ$)

Há, no entanto, picos no ponto de energia $E = 0.02$ eV e outro na sua proximidade, diferentemente do que esperaríamos com base no tunelamento de Klein. Acredita-se que isso se deva a erros numéricos, que devem ser observados posteriormente. No geral, é importante perceber que a condutância nos contatos de saída sempre permanecem iguais, o que vai ao encontro do esperado devido à simetria tanto da configuração como do potencial.

4.2.2 Condutância *vs* Potencial

Nesse caso a condutância está variando com respeito ao potencial, como mostra a Fig. (4.7), sendo mantida fixa uma energia de Fermi $E_F = 10$ meV. Novamente já era esperado condutância igual para os dois braços e valores similares à situação passada, devido ao paradoxo de Klein.

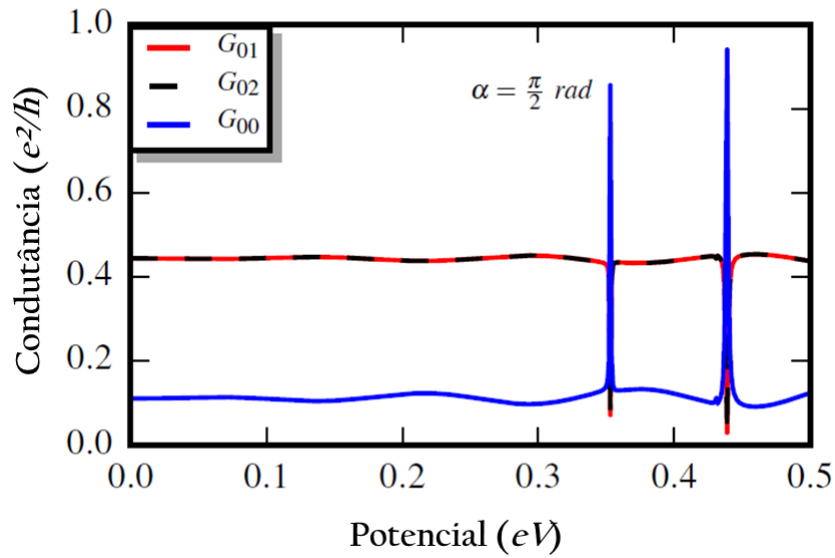


Figura 4.7: Gráfico condutância *vs* potencial ($\alpha = 90^\circ$)

Os picos para $V \approx 0.35 \text{ eV}$ e $V \approx 0.45 \text{ eV}$, também devem ter sido gerados por erros numéricos. Novamente é interessante perceber que a condutância nos *leads* de saída permanecem sempre iguais para qualquer valor de V observado.

4.3 JBTT com potencial triangular ($\alpha = 60^\circ$)

A configuração nova foi a JBTT em Y com uma barreira de potencial no formato triangular, cujo ângulo α da base do triângulo equivale a 60° . Essa nova configuração está representada na Fig (4.8), onde a barreira de potencial está destacada na cor amarela.

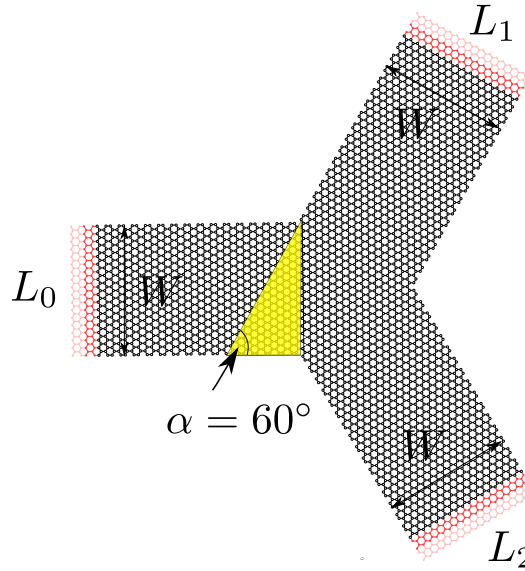


Figura 4.8: Nanofita configuração em Y com potencial triangular ($\alpha = 60^\circ$)

4.3.1 Condutância *vs* Energia

Ao aplicar um potencial triangular com ângulo $\alpha = 60^\circ$ na parte central da região de espalhamento obtemos o gráfico da Fig. (4.9) com condutância em função da energia para um potencial fixo $V \approx 0,8$ eV

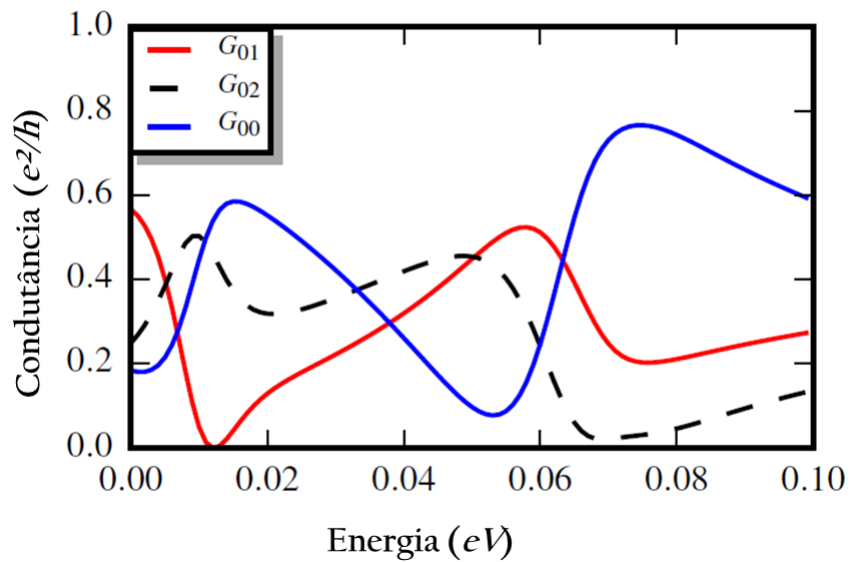


Figura 4.9: Gráfico Condutância *vs* Energia ($\alpha = 60^\circ$)

No ponto de energia $E \approx 0,015$ eV a probabilidade de transmissão para o *lead* 1 é praticamente nula, no entanto, a probabilidade de reflexão é muito próxima

à de transmissão no *lead* 2, o que atrapalha a certeza de condução. No ponto de menor probabilidade de reflexão, $E \approx 0,058$ eV, a condutância para o *lead* 1 e 2 são parecidas, o que dificulta o direcionamento do elétron.

4.3.2 Condutância *vs* Potencial

Dessa vez, mantendo a energia de Fermi E_F constante e igual a 10 meV, e variando a condutância em função do potencial, obtivemos gráfico da Fig (4.10) que possui alguns resultados interessantes.

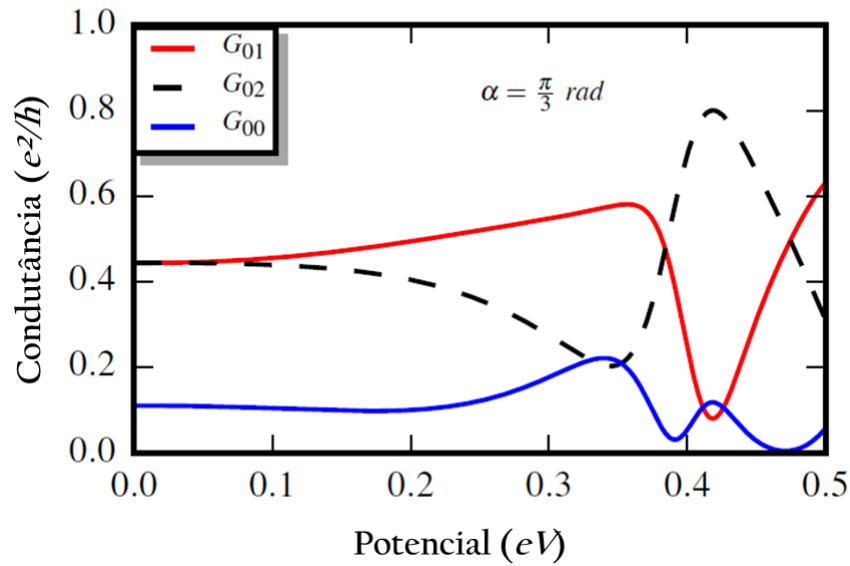


Figura 4.10: Gráfico Condutância *vs* Energia ($\alpha = 60^\circ$)

Até o ponto de $V \approx 0,1$ eV o comportamento da condutância é similar ao caso da barreira quadrada. Para $V \approx 0,43$ eV a probabilidade de transmissão no *lead* 2 é cerca de 80% maior, enquanto a probabilidade de transmissão para o *lead* 1 e de reflexão (retorno ao *lead* de entrada) se dividem com aproximadamente 10% cada. Esse comportamento é de particular interesse pois há uma evidência de que podemos selecionar para qual *lead* o elétron irá ser transportado. Isso pode ter aplicação em dispositivos chaveados, tais como diodos e transistores, podendo ser utilizado em portas lógicas que atualmente são a base da computação moderna e que vem necessitando de dispositivos com poder de processamento cada vez maiores.

Podemos notar também que, nesse caso, a condutância dos elétrons aparenta

um comportamento oscilatório em relação aos *leads* 1 e 2, mantendo-se sempre baixa para o *lead* 0. O que é positivo, pois isso dá evidências de que, variando o potencial V , podemos selecionar para qual contato queremos transportar o elétron mantendo sempre um índice de reflexão baixo. Os resultados aqui apresentados são de extrema importância para o desenvolvimento de sistemas mais complexos que podem ter aplicações práticas no campo da nanoeletrônica.

Capítulo 5

Considerações Finais

Neste trabalho, foi feita uma revisão de literatura sobre o grafeno, usamos a aproximação *tight-binding*, em primeira quantização, para calcular a estrutura de banda eletrônica desse material. Em seguida, derivamos um modelo contínuo nas proximidades do nível de Fermi, pontos K e K' , verificando que, nessa região, os elétrons se comportam como férmions de Dirac sem massa e que a energia é uma função linear do momento. Como aplicação, verificamos o tunelamento de Klein em uma barreira retangular aplicada ao grafeno, onde notamos a diferença marcante na transmissão em relação aos elétrons descritas pela equação de Schrödinger em sistemas não-relativísticos.

Fizemos um estudo sobre nanofitas de grafeno, sua fabricação e principais propriedades com ênfase nas junções balísticas de três terminais (JBTT). Fizemos ainda uma rápida introdução sobre o Kwant, pacote baseado em Python que vem ganhando importância no meio científico nos últimos anos no que se refere ao cálculo de transporte eletrônico em sistemas nanoestruturados e que foi utilizado para gerar os resultados obtidos nesse trabalho.

Estudamos, por meio de simulação computacional, as propriedades de transporte de uma nanofita em configuração Y com uma barreira triangular de ângulo α em relação à horizontal para diferentes valores de energia de Fermi e diferentes altura da barreira de potencial. Verificamos que, para sistemas sem potencial aplicado (equivalente a $\alpha = 0^\circ$), existe uma probabilidade igual de transmissão nos *leads* de saída como esperado. Podemos observar também uma pequena probabilidade de reflexão no *lead* de entrada devido à divisão central dos *leads* de saída. Para potencial retangular (fazendo $\alpha = 90^\circ$), nenhuma propriedade interessante surge devido ao tunelamento de Klein. Já

para potenciais com $\alpha = 60^\circ$ surgem efeitos interessantes, onde podemos verificar um direcionamento de elétrons para um dado *lead* de saída relativamente alto.

A JBTT em configuração Y do grafeno com potencial de *gate* aplicado em forma triangular possui interessantes propriedades que podem ser explorada em dispositivos eletrônico tais como retificadores de corrente e portas lógicas.

É importante que trabalhos futuros sejam realizados com sistemas de configurações diferentes como com larguras maiores e mais leads, simulando circuitos e dispositivos para futuras aplicações tecnológicas baseadas no grafeno.

Referências Bibliográficas

- ARAÚJO, F. R. V. Dissertação de Mestrado, *Transporte Eletrônico em Phased Arrays de Nanofitas de Grafeno*. Programa de Pós-Graduação em Física - UFC, Fortaleza-CE: [s.n.], 2017. [ix](#), [7](#), [31](#)
- ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976. [8](#)
- BOLOTIN, K. I. et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 146, n. 9-10, p. 351–355, 2008. [2](#)
- BREY, L.; FERTIG, H. A. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 73, n. 23, p. 2–6, 2006. ISSN 10980121. [39](#)
- CASTRO, L. V. Dissertação de Mestrado, *Transporte Balístico em Dispositivos de Grafeno Nanoestruturados*. Programa de Pós-Graduação em Física - UFC, Fortaleza-CE: [s.n.], 2015. [41](#)
- DAVIES, J. H. *The physics of low-dimensional semiconductors: an introduction*. [S.l.]: Cambridge university press, 1998. [ix](#), [43](#), [44](#)
- GRÜNEIS, A. et al. Tight-binding description of the quasiparticle dispersion of graphite and few-layer graphene. *Physical Review B*, APS, v. 78, n. 20, p. 205425, 2008. [23](#)
- HAN, M. Y. et al. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical review letters*, APS, v. 98, n. 20, p. 206805, 2007. [36](#)
- HOU, J. et al. Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 34, p. 15384–15402, 2011. [2](#)
- JESUS, K. A. de; FREIRE, E.; GUIMARÃES, M. J. O. Grafeno: aplicações e tendências tecnológicas. 2012. [2](#)
- JIAO, L. et al. Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 5, p. 321, 2010. [36](#)
- JR, J. P. et al. Klein tunneling in single and multiple barriers in graphene. *Semiconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 25, n. 3, p. 033002, 2010. [32](#)
- KATSNELSON, M.; NOVOSELOV, K.; GEIM, A. Chiral tunnelling and the klein paradox in graphene. *Nature physics*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 9, p. 620, 2006. [32](#), [34](#)

- KATSNELSON, M. I. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials today*, Elsevier, v. 10, n. 1-2, p. 20–27, 2007. [7](#)
- KATSNELSON, M. I.; KATSNELSON, M. I. *Graphene: carbon in two dimensions*. [S.l.]: Cambridge university press, 2012. [25](#)
- KITTEL, C. et al. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: Wiley New York, 1976. v. 8. [9](#)
- KLEIN, O. Die reflexion von elektronen an einem potentialsprung nach der relativistischen dynamik von dirac. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 53, n. 3-4, p. 157–165, 1929. [31](#)
- KOSYNKIN, D. V. et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 458, n. 7240, p. 872, 2009. [ix](#), [37](#)
- LEMME, M. C. et al. A graphene field-effect device. *IEEE Electron Device Letters*, IEEE, v. 28, n. 4, p. 282–284, 2007. [2](#)
- LI, T. S. et al. Transport properties of ab-stacked bilayer graphene nanoribbons in an electric field. *The European Physical Journal B*, Springer, v. 64, n. 1, p. 73–80, 2008. [35](#)
- LIMA, W. P. Monografia, *Modelo tight-binding aplicado ao cálculo da estrutura de bandas dos materiais bidimensionais grafeno e fosforeno*. Universidade da Integração Intenacional da Lusofonia Afro-Brasileira - Unilab, Acarape-CE: [s.n.], 2018. [ix](#), [18](#), [20](#)
- MINTMIRE, J.; WHITE, C. Electronic and structural properties of carbon nanotubes. *Carbon*, Elsevier, v. 33, n. 7, p. 893–902, 1995. [11](#)
- NETO, A. C. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, APS, v. 81, n. 1, p. 109, 2009. [4](#), [20](#), [24](#)
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. [2](#)
- PALM, T.; THYLÉN, L. Analysis of an electron-wave y-branch switch. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 60, n. 2, p. 237–239, 1992. [40](#)
- PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 90, p. 75–127, 2017. [2](#)
- PASTRANA-MARTÍNEZ, L. et al. Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono! *QUÍMICA*, v. 128, p. 21–27, 2013. [1](#)
- PAULING, L. *The nature of the chemical bond: and the structure of molecules and crystals; an introduction to modern structural chemistry*. [S.l.], 1940. [2](#)
- SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. *Physical properties of carbon nanotubes*. [S.l.]: World Scientific, 1998. [12](#), [16](#), [20](#)
- SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, n. 2, 2016. [2](#)

SENA, S. et al. The electronic properties of graphene and graphene ribbons under simple shear strain. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 24, n. 37, p. 375301, 2012. [19](#), [23](#)

SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 444, n. 7117, p. 347, 2006. [35](#)

WAKABAYASHI, K. et al. Electronic states of graphene nanoribbons and analytical solutions. *Science and Technology of Advanced Materials*, IOP Publishing, v. 11, n. 5, p. 054504, 2010. [37](#)

WAKABAYASHI, K. et al. Electronic transport properties of graphene nanoribbons. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 11, n. 9, p. 095016, 2009. [35](#), [37](#)

WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Physical Review*, APS, v. 71, n. 9, p. 622, 1947. [2](#), [23](#)

WEI, D.; KIVIOJA, J. Graphene for energy solutions and its industrialization. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 21, p. 10108–10126, 2013. [2](#)

ZARBIN, A. J.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis. *Química Nova*, Directory of Open Access Journals, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013. [1](#)

ZHANG, L. et al. Controlled synthesis of few-layered graphene sheets on a large scale using chemical exfoliation. *Carbon*, Elsevier, v. 48, n. 8, p. 2367–2371, 2010. [36](#)