

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
CAMPUS PARNAÍBA
COORDENAÇÃO DE LICENCIATURA EM FÍSICA
CURSO DE LICENCIATURA DE FÍSICA

DAVID DA SILVA COSTA

PROPRIEDADES DE TRANSPORTE EM NANOFITAS DE GRAFENO

PARNAÍBA

2017

DAVID DA SILVA COSTA

PROPRIEDADES DE TRANSPORTE EM NANOFITAS DE GRAFENO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação de Física do Campus Parnaíba do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí como requisito parcial para a obtenção do grau de Licenciado em Física.

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

PARNAÍBA

2017

A todos os meus familiares, principalmente aos meus pais, Socorro de Maria da Silva Oliveira e António Pereira Costa, que foram meus incentivadores e me ensinaram a lutar sempre em busca de meus objetivos, bem como à minha irmã Jéssica Aparecida da Silva Costa. Dedico também à minha noiva Ana Cássia Fontenele, pela força e companheirismo. Dedico, sobretudo, a Deus, meu incentivador espiritual.

PROPRIEDADES DE TRANSPORTE EM NANOFITAS DE GRAFENO

David da Silva Costa

Aprovado em 16 / 05 / 2017

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

Alexandro das Chagas de Sousa Nascimento

Prof. MSc. Alexandro das Chagas de Sousa Nascimento - (Orientador) - Presidente
IFPI/Campus Parnaíba-PI

Jeová Calisto dos Santos

Prof. MSc. Jeová Calisto dos Santos – Examinador
IFPI/Campus Parnaíba-PI

Gildario Dias Lima

Prof. Dr. Gildario Dias Lima – Examinador
UFPI/Campus Parnaíba-PI

Parnaíba PI

2017

Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus, pela vida, saúde, força e discernimento, pois, assim, pude superar os obstáculos desta jornada acadêmica.

Agradeço ao professor Alexandro Nascimento, pela competência, companheirismo, paciência, conhecimento e disposição em orientar-me nesta pesquisa, que muito contribuiu para minha experiência profissional.

Às Coordenações anteriores do Curso de Licenciatura em Física por todo apoio durante essa longa jornada de curso.

A todos os amigos que conheci na faculdade, em especial à Charliane Mello, Sália Sousa e Everton Lins, vocês foram peças fundamentais no meu crescimento, tanto pessoal quanto profissional. Ao meu amigo Ronan Viana, que foi fundamental, durante a produção do presente trabalho.

Agradeço especialmente à minha família, minha irmã Jessica Costa, minha mãe Socorro Oliveira, ao meu Pai Antônio Costa. Agradeço ainda a minha noiva e companheira de todos estes anos, Ana Cássia Fontenele, por ter lutado por mim e pelos meus objetivos desde o início desta longa jornada.

*“A imaginação é mais importante que o conhecimento.
O conhecimento é limitado. A imaginação envolve o
mundo”.*

-Albert Einstein-

Resumo

Grafeno, um alótropo do carbono de espessura atômica, cuja rede possui formato hexagonal, tem se tornado nos últimos anos um material bastante explorado tanto no que se refere a estudos teóricos como experimentais, sendo que este último se deve a trabalhos pioneiros por pesquisadores britânicos em 2004. Tomando estruturas de tamanho finito a partir de cortes em grafeno, pode-se obter as chamadas nanofitas de grafeno (GNRs - do inglês *Graphene Nanoribbons*) cuja propriedades podem variar conforme o tipo de borda e a largura dessas estruturas. Nesse contexto, o presente trabalho tem como finalidade estudar de forma teórica as propriedades de transporte em nanofitas de grafeno. Desse modo, este estudo ganha forma por meio da pesquisa bibliográfica, sendo necessário para tal, a explanação das propriedades básicas do carbono e dos seus processos de hibridização. Tendo em vista as dimensões nanométricas do grafeno, tornou-se necessário o uso da mecânica quântica para definir algumas de suas propriedades e algumas possíveis aplicações. Usamos um pacote livre em linguagem de programação Python, denominado Kwant, para construir estruturas nanométricas e obter relação de dispersão e condutância para nanofitas de grafeno com diferentes larguras e bordas. Os resultados obtidas são condizentes com aqueles reportados na literatura, onde verificamos que as propriedades de condução em nanofitas dependem de suas dimensões e tipos de borda.

Palavras-chave: Carbono, grafeno, nanofitas, relação de dispersão, condutância.

Abstract

Graphene, an allotrope from carbon of atomic thickness, whose lattice is hexagonal, has become in the last years a material quite exploited both in theoretical and experimental studies, thanks to pioneering works by British researchers in 2004. Taking finite-sized structures from graphene cuts, one can obtain the so-called graphene nanoribbons (GNRs) whose properties may vary depending on the type of edge and the width of these structures. In this context, the present work has the theoretical study of the transport properties in graphene nanoribbons. Thus, this study gains form through bibliographic research, being necessary to do so, the explanation of the basic properties of carbon and its hybridization processes. Considering the nanometric dimensions of graphene, it became necessary to use quantum mechanics to define some of its properties and some possible applications. We used a free package Python programming language, called Kwant, to construct nanometric structures and to obtain dispersion and conductance relation for graphene nanoribbons with different widths and edges. The results obtained are consistent with those reported in the literature, where we verified that the properties of conduction in nanoribbons depend on its dimensions and types of edge.

Key-words: Carbon, graphene, nanoribbons, dispersion, conductance.

Lista de Figuras

1	Grafeno é uma estrutura bidimensional que dá origem a outros materiais à base de carbono para todas as outras dimensionalidades. Pode ser cortado para gerar fullerenos (em 0-D), enrolados como nanotubos (em 1-D) ou empilhados para produzir grafite (3-D) [1].	2
1.1	Forma dos orbitais s e p	6
1.2	Configuração eletrônica do carbono no estado fundamental.	6
1.3	Representação da combinação dos orbitais $2s$ e $2p$, para formação dos orbitais sp	7
1.4	Forma estrutural da molécula de dióxido de carbono, CO_2	7
1.5	Representação da combinação dos orbitais $2s$ e $2p$, para formação dos orbitais híbridos do tipo sp^2	8
1.6	poliacetileno ($\text{HC}=\text{CH}$), os átomos de carbono formam uma cadeia <i>zigzag</i> com um ângulo de 120° . Todas as ligações entre os átomos são ligações do tipo σ , um orbital π por átomo de carbono se forma no plano.	8
1.7	Representação esquemática da geometria tetraédrica do metano.	9
1.8	Representação esquemática da formação do orbital híbrido sp^3	10
2.1	Rede hexagonal do grafeno [15].	11
2.2	Orbitais de valência do carbono. (a) Os três orbitais σ no grafeno dão origem a estrutura bidimensional e os orbitais π são perpendiculares ao plano. (b) Bandas π e σ próximas ao nível de Fermi. (c) Relação de dispersão nos vértices da zona de Brillouin [32].	12
2.3	(a) Rede cristalina hexagonal (na forma de favo de mel) feita de duas redes triangulares, uma a partir do átomo A (vermelho) e outra a partir do átomo B (azul), $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são os vetores da rede triangular e δ_i , $i = 1, 2$ e 3 , são os vetores que localizam os primeiros vizinhos de um átomo da rede.	13

2.4	Espectro de energia para a folha de grafeno com hopping entre os primeiros e segundos vizinhos.	17
3.1	(a) Esquema de um processo de abertura de nanotubo para fabricação de nanofita, abaixo temos imagens de AFM de nanotubos puro, parcialmente aberto e totalmente aberto, respectivamente [27]; (b) Imagem AFM de nanofitas de grafeno em substrato Si/SiO ₂ [28]; (c) Imagem de alta resolução de uma amostra temperada, a formação de bordas do tipo <i>zig-zag</i> e <i>armchair</i> bem definidas [29] e (d) Imagens SEM de dispositivos feitos por técnica de litografia e gráficos de condutância das nanofitas como função de uma voltagem de <i>gate</i> com comprimentos de $W = 24$ e 49 nm para diferentes temperaturas [30].	21
3.2	(a) Direções <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> a partir de uma rede hexagonal do grafeno. Nanofitas com bordas <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> são mostradas nos esquemas (b) e (c), respectivamente.	22
3.3	(a) Rede hexagonal do grafeno com duas direções de confinamento eletrônico ($\vec{a}$ e $\vec{z}$) para nanofitas <i>zigzag</i> e <i>armchair</i> , respectivamente. (b) A primeira zona de Brillouin é enrolada na primeira zona retangular de Brillouin (vermelho), definido pelas direções $\vec{a}^*$ e $\vec{z}^*$ [35].	23
3.4	(a) Relação de dispersão para a nanofita do tipo <i>zigzag</i> . (b) Relação de dispersão para nanofita do tipo <i>armchair</i> [32].	24
3.5	Estruturas de nanofitas de grafeno com (a) bordas <i>zigzag</i> (b) bordas <i>armchair</i> . O retângulo tracejado representa a célula unitária.	25
3.6	Estrutura de bandas para nanofitas <i>zigzag</i> de diferentes larguras (a) $N=5$, (b) $N=25$ e (c) $N=75$	26
3.7	Estrutura de bandas para nanofitas <i>armchair</i> de diferentes larguras (a) $N = 5$, (b) $N = 25$ e (c) $N = 47$	28
4.1	(a) Transporte difuso, l é o livre caminho médio. (b) Transporte balístico. .	31
4.2	Condutor bidimensional (cor cinza) de comprimento L e espessura W conectado a dois contatos (S e D) aos quais é imposto uma diferença de potencial V	32

4.3	Um dispositivo acoplado a dois contatos (S e D) através de dois conectores (<i>leads</i>). A aplicação de uma diferença de potencial, $V = (\mu_1 - \mu_2)/e$, faz com que os elétrons atravessem o dispositivo, com probabilidade T , gerando uma corrente elétrica.	33
4.4	(a) <i>Set-up</i> experimental. A partir de um contato do tipo ponto quântico (QPC), fluxo de elétrons são detectados. (b) Condutância de uma constricção, destacada no canto superior esquerdo da figura, como função de sua espessura (controlada por uma voltagem de <i>gate</i>), V_g . Degraus de múltiplos inteiros de $2e^2/h$ são claramente visíveis [48].	36
5.1	Dispersão eletrônica para nanofitas <i>zigzag</i> com $N = 6$	38
5.2	Dispersão eletrônica para nanofitas <i>zigzag</i> com $N = 9$	39
5.3	Dispersão eletrônica para nanofitas <i>zigzag</i> com $N = 22$	39
5.4	Dispersão eletrônica para nanofitas <i>armchair</i> com $N = 5$	40
5.5	Dispersão eletrônica para nanofitas <i>armchair</i> com $N = 6$	40
5.6	Dispersão eletrônica para nanofitas <i>armchair</i> com $N = 9$	41
5.7	Dispersão eletrônica para nanofitas <i>armchair</i> com $N = 22$	41
5.8	Condutância em função energia E estabelecida por uma diferença de potencial ΔU entre os <i>leads</i> esquerdo e direito para uma nanofita <i>armchair</i> metálica, $N = 23$	42
5.9	Condutância em função energia E estabelecida por uma diferença de potencial ΔU entre os <i>leads</i> esquerdo e direito para uma nanofita <i>armchair</i> semicondutora, $N = 21$	43
5.10	Condutância em função energia E estabelecida por uma diferença de potencial ΔU entre os <i>leads</i> esquerdo e direito para uma nanofita <i>armchair</i> semicondutora, $N = 46$	43

Sumário

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	viii
Introdução	1
1 Hibridização em estruturas de carbono	5
1.1 Orbitais atômicos: processo de hibridização	5
1.1.1 Hibridização sp	7
1.1.2 Hibridização sp^2	8
1.1.3 Hibridização sp^3	9
2 Propriedades eletrônicas do grafeno	11
2.1 Orbitais na rede do grafeno	11
2.2 Rede recíproca	12
2.3 Modelo <i>tight-binding</i> para o grafeno	14
2.4 Pontos de Dirac	17
2.5 Abertura de <i>gaps</i> no grafeno	18
3 Propriedades eletrônica em nanofitas de grafeno	20
3.1 Bordas <i>armchair</i> e <i>zigzag</i>	21
3.2 Propriedades eletrônicas das Nanofitas	23
3.3 Modelo <i>tight-binding</i> para nanofitas	24
3.3.1 Nanofita <i>zigzag</i>	25

3.3.2 Nanofita <i>armchair</i>	27
4 Metodologia computacional e sistemas mesoscópicos	30
4.1 Transporte em sistemas mesoscópicos	30
4.2 A fórmula de Landauer	33
4.3 Metodologia computacional	36
5 Resultados e Discussões	38
5.1 Dispersão eletrônica	38
5.2 Condutância	42
6 Conclusões e Perspectivas	44
Apêndice	50

Introdução

O carbono, devido à flexibilidade de suas ligações, é o elemento básico de toda a química orgânica. Sistemas à base de carbono apresentam um variado número de diferentes estruturas com uma grande variedade de propriedades físicas. Assim como o diamante e o grafite, que são conhecidos desde épocas remotas, outras estruturas descobertas recentemente, como fulereno e nanotubos, têm atraído a atenção de pesquisadores em todo o mundo [1, 2]. Essas estruturas apresentam-se na forma 3-D (diamante e grafite), 0-D (fulerenos) e 1-D (nanotubos). Grafeno é o nome dado a uma monocamada plana de átomos de carbono em uma rede hexagonal bidimensional e é a base para produzir a maioria dos outros materiais gráfiticos de todas as dimensionalidades, como pode ser mostrado na Fig. 1.

Estudos teóricos no grafeno remontam desde o trabalho de Wallace em 1947, em que utiliza-se o modelo *tight-binding* como primeira parte da solução das bandas de energia do grafite, pois este é constituído de planos hexagonais ligados fracamente entre si [3]. Acreditava-se desde então que estruturas bidimensionais como o grafeno eram impossíveis de existirem de forma isolada na natureza até a descoberta em 2004 pelos cientistas russos, Konstantin Novoselov e Andre Geim, ambos da Universidade de Manchester, na Inglaterra [4]. Esses pesquisadores usaram uma técnica extremamente simples, usando fita adesiva para esfoliar camadas de grafite e obter monocamadas de grafeno. Essa descoberta alavancou a pesquisa científica referente a esse fantástico material, podendo ser encontrados estudos das mais diversas propriedades. No ano de 2010, Geim e Novoselov foram agraciados com o prêmio Nobel de Física pelo feito [5, 6].

De todos os alótropos de carbono, grafeno tem um interesse particular na indústria da nanoeletrônica, pois é um dos materiais mais promissores para a fabricação de dispositivos eletrônicos devido às suas excelentes propriedades térmicas, ópticas e elétricas. A alta mobilidade de elétrons a temperatura ambiente (em torno de 10.000 a 15.000 cm²/Vs

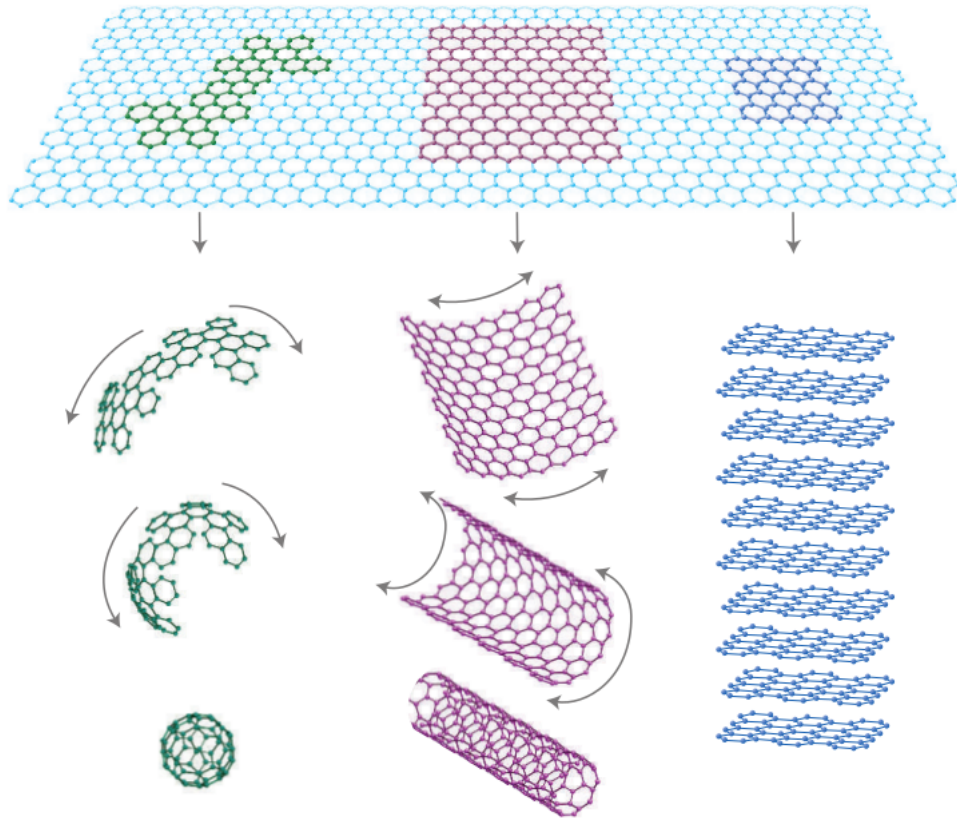


Figura 1: Grafeno é uma estrutura bidimensional que dá origem a outros materiais à base de carbono para todas as outras dimensionalidades. Pode ser cortado para gerar fulerenos (em 0-D), enrolados como nanotubos (em 1-D) ou empilhados para produzir grafite (3-D) [1].

em substrato de silício) e um forte efeito de campo elétrico que torna a densidade de portadores de cargas ajustável, no intervalo de $n < 10^4 \text{cm}^{-2}$, torna o grafeno um forte candidato para futuras aplicações em transistores de efeito de campo de alta velocidade (FET - *Field Effect Transistor*). Os transistores de efeito de campo a base de grafeno mais estudado são os que possuem dois contatos (*Source* e *Drain*) conectados a nanofitas (fitas de grafeno) entre dois dielétricos denominados *Back gate* (contato inferior) e *Top gate* (contato superior) sendo controlado através de 4 conectores.

O grafeno também é propício para a produção de fotodetectores, uma vez que sua absorção de luz é cerca de 2,3% da luz branca incidente sobre o alótropo. Esse fato é consequência do grafeno possuir uma estrutura de banda única. Os fótons absorvidos pelo grafeno, em grande parte, geram pares de elétrons e buracos. Assim os portadores de carga poderiam ser multiplicados e submetido a uma diferença de potencial produzindo uma corrente detectável através de uma amostra. No entanto, tais pares não contribuem

na produção de corrente no dispositivo, uma vez que possuem tempo de vida curto. Porém uma foto corrente pode ser detectada na interface grafeno-eletrodo. Um pequeno campo elétrico, que pode ser intensificado pela voltagem de *gate*, é gerada pela diferença entre a função trabalho do eletrodo e o nível de Fermi, produzindo, assim uma separação de pares.

Em relação à sua transmitância, o grafeno deixa passar 98% da luz, sendo transparente e em sua maioria com propriedades semicondutoras, assemelhando-se ao óxido de índio e estanho, materiais utilizados nas células solares, conhecidas também como células fotovoltaicas. Tais células são compostas de camadas de semicondutores capazes de produzir um campo, perpendicular as camadas, quando exposto à luz. No entanto, o índio e o estanho são materiais raros e de elevado custo, o que torna a produção de células solares muito caras. Assim as propriedades elétricas, óticas e mecânicas do grafeno, ligados a sua abundância o tornam um substituto promissor, não apenas para o índio e o estanho mas também para diversos outros materiais.

Apesar do grafeno ter um comportamento metálico, pode-se obter, usando algumas técnicas específicas, nanofitas de grafeno com propriedades semicondutoras de diversos formatos, podendo ser usados em circuitos ou na fabricação de nanodispositivos, tais como anéis quânticos [7], pontos quânticos [8, 9] e transistores [10].

Simulações de transporte de carga dentro de dispositivos baseados nesta nova tecnologia exploram técnicas estabelecidas para estruturas de baixa dimensionalidade [11, 12]. O fluxo de corrente através de uma nanofita formada entre dois contatos metálicos tem sido estudado usando várias técnicas.

O presente trabalho trata-se de uma pesquisa teórica com o objetivo de estudar as características básicas do grafeno e, principalmente, obter resultados para o processo de transporte quântico em nanofitas de grafeno usando cálculos numéricos com a ajuda de um pacote livre com linguagem de programação Python (conhecido como Kwant) que vem sendo recentemente usado por vários pesquisadores.

Para alcançar os objetivos traçados, dividimos o trabalho da seguinte forma: o **Capítulo 1** é voltado para o elemento carbono e para o processo de hibridização sofrido por seus orbitais na formação de suas estruturas. No **Capítulo 2** são estudadas as propriedades eletrônicas do grafeno, determinando a relação de dispersão da energia usando a abordagem *tight-binding* e a descrição do comportamento dos elétrons em baixas ener-

gias. O **Capítulo 3** é dedicado para as nanofitas de grafeno onde são verificadas como a relação de dispersão dessas nanofitas dependem de alguns fatores geométricos como a dimensão e o tipo de borda. O **Capítulo 4** será apresentado o modelo e a metodologia empregada para estudo das propriedades eletrônicas das nanofitas submetidas a uma diferença de potencial. Os resultados são apresentados no **Capítulo 5**, onde são discutidos à luz da teoria estudada. Por fim, este trabalho encerra-se com as considerações finais e perspectiva de trabalhos futuros no **Capítulo 6**.

Capítulo 1

Hibridização em estruturas de carbono

O quarto elemento mais abundante no universo e o sexto na crosta terrestre, o carbono, é um elemento conhecido desde a pré-história. Mais conhecido em sua forma simples como o carvão e em suas três formas alotrópicas, o grafite, o carbono amorfo e o diamante. Devido à capacidade que possui de formar ligações com ele mesmo e com outros elementos, o carbono é um dos elementos mais versáteis da tabela periódica em termos de números de compostos que podem ser criados. Neste capítulo descreveremos os três tipos de hibridização, ou seja, o processo pelo qual orbitais subatômicos se combinam para formação de novos orbitais de menor energia.

1.1 Orbitais atômicos: processo de hibridização

O carbono é um elemento não-metal, tetravalente, de número atômico 6. A sua união com outros elementos ocorre pela chamada ligação covalente (compartilhamento de elétron entre átomos) [13], mas uma característica muito importante que ocorre com alguns átomos e que faz com que o carbono forme diversas ligações é a capacidade da formação de orbitais híbridos. A hibridização é um processo pelo qual orbitais atômicos se combinam para formação de novos orbitais de menor energia total. Um orbital nada mais é que uma região espacial onde um elétron com um determinado valor de energia, tem maior probabilidade de ser encontrado. As órbitas atômicas e os níveis de energia são representados pelas letras s , p , d , e f . A Figura 1.1 apresenta as formas espaciais dos

orbitais mais simples s e p .

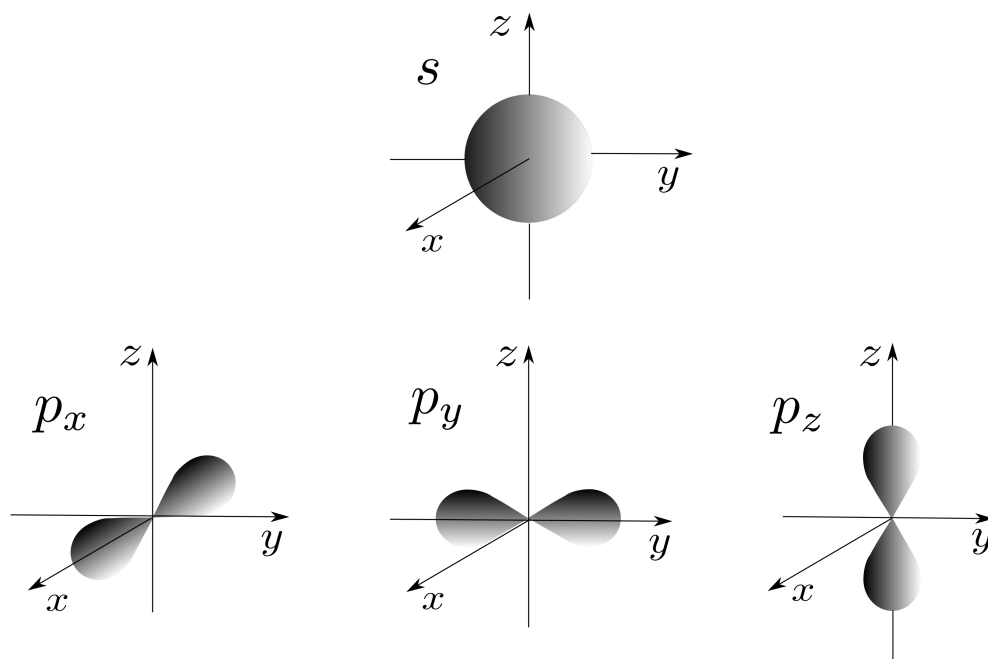


Figura 1.1: Forma dos orbitais s e p .

O orbital s possui apenas uma única configuração espacial com simetria esférica, enquanto o orbital p dá origem a três configurações: p_x , p_y e p_z por conta das três configurações de alinhamento com os respectivos eixos espaciais.

No estado fundamental (energia mais baixa) a configuração eletrônica do carbono é dada por $1s^2 2s^2 2p^2$ (Fig. 1.2). Os dois elétrons presentes no orbital $1s$ estão fortemente ligados ao núcleo e, portanto, não estão disponíveis para formação de ligações químicas, por outro lado, os quatro elétrons de valência ($2s$ e $2p$) são os principais responsáveis pelas ligações químicas. Esses elétrons serão rearranjados de tal forma que as ligações químicas irão induzir um decréscimo da energia do sistema. Esse processo de rearranjo é conhecido como hibridização, onde apenas os elétrons $2s$ e $2p$ são afetados.

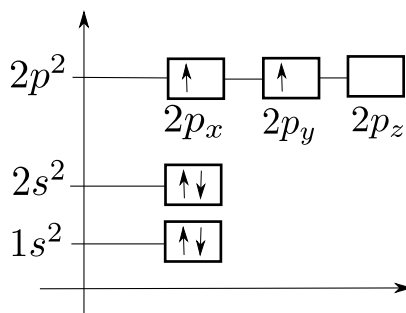


Figura 1.2: Configuração eletrônica do carbono no estado fundamental.

Nas subseções seguintes apresentaremos o processo de formação dos orbitais através da hibridização tipo sp , sp^2 e sp^3 e as possíveis estruturas de carbono originadas desses orbitais.

1.1.1 Hibridização sp

A primeira forma de hibridização que iremos descrever é a sp , onde os elétrons da última camada não se encontram emparelhados, isto é, não estão relacionados com elétrons de *spin* inverso, como ocorre com os quatro primeiros. Nesse caso, há a combinação do orbital $2s$ com um orbital $2p$, por exemplo, $2p_x$ como é mostrado na Figura 1.3.

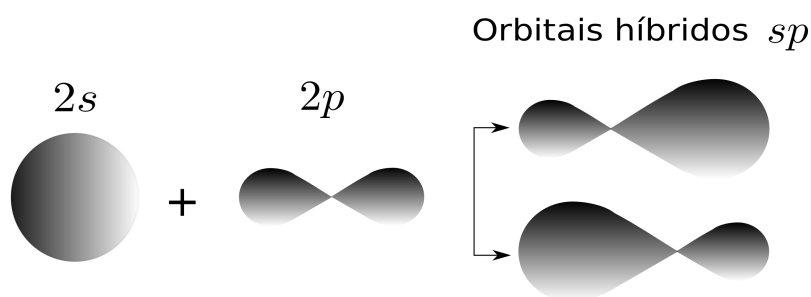


Figura 1.3: Representação da combinação dos orbitais $2s$ e $2p$, para formação dos orbitais sp .

A função de onda resultante da combinação entre os orbitais $2s$ e $2p$ é alongada na direção x positiva ou na direção x negativa como mostrado na Fig. 1.3. Essa forma assimétrica na função de onda é desejada para formar uma ligação química. O átomo de carbono forma ligações de modo mais simples com elementos que possam suprir sua camada com dois elétrons, como exemplo obtemos a molécula de dióxido de carbono (CO_2), representado na Fig. 1.4, que a fim de minimizar o efeito de repulsão, os orbitais híbridos organizam-se na forma linear onde cada ligação forma com a vizinhança um ângulo de 180° .

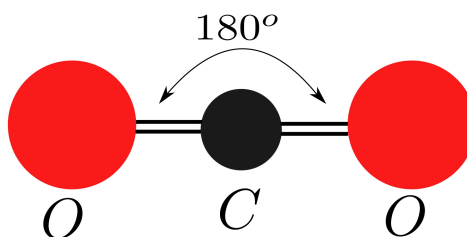


Figura 1.4: Forma estrutural da molécula de dióxido de carbono, CO_2 .

1.1.2 Hibridização sp^2

A hibridização do carbono tipo sp^2 ocorre quando ele apresenta uma ligação dupla e duas ligações simples, ou seja, uma ligação do tipo π e três ligações sigma σ . Neste processo, o orbital $2s$ combina-se com dois orbitais $2p$ originando três novos, os quais se organizam de forma trigonal plana como representado na Fig. 1.5, isto é, um dos elétrons emparelhado no subnível $2s$, ganha energia e pula para um subnível vazio $2p_z$ (Fig. 1.2), nesse processo os átomos se alinham de maneira planar formando entre os orbitais, ângulos de 120° [14].

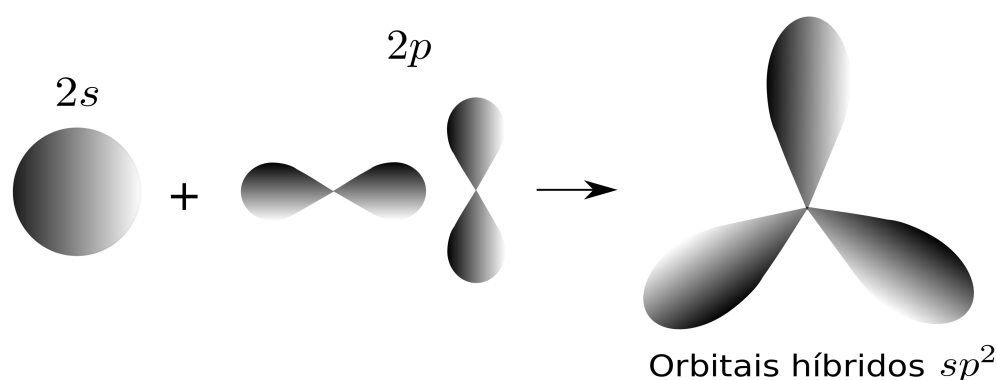


Figura 1.5: Representação da combinação dos orbitais $2s$ e $2p$, para formação dos orbitais híbridos do tipo sp^2 .

Um exemplo de hibridização sp^2 é o poliacetileno ($\text{HC}=\text{CH}$), um polímero orgânico com alta condutividade elétrica, como mostrado na Fig. 1.6, onde átomos de carbono formam uma cadeia *zigzag* com um ângulo de 120° .

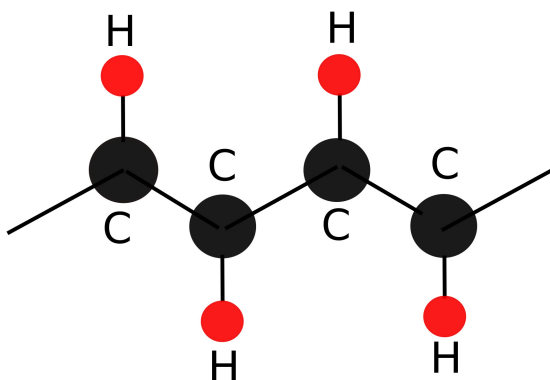


Figura 1.6: poliacetileno ($\text{HC}=\text{CH}$), os átomos de carbono formam uma cadeia *zigzag* com um ângulo de 120° . Todas as ligações entre os átomos são ligações do tipo σ , um orbital π por átomo de carbono se forma no plano.

1.1.3 Hibridização sp^3

Como os sistemas em geral tendem para estados de menores energias, as ligações formadas dos subníveis híbridos sp^3 , constituídos também da excitação de elétrons, formam a maioria das ligações. É comum nas moléculas onde o carbono realiza 4 ligações σ com outros quatro átomos (independente do elemento), como, por exemplo, na molécula de metano (CH_4). Possuem forma tetraédrica onde cada ligação forma ângulo de $109,5^\circ$ - Fig. 1.8

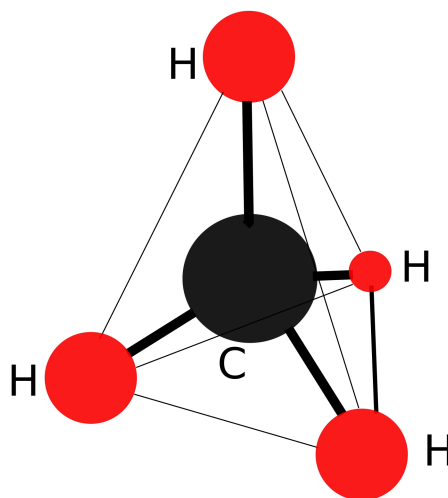


Figura 1.7: Representação esquemática da geometria tetraédrica do metano.

Na molécula do metano, por exemplo, cada elétron da camada sp^3 do carbono reage com os elétrons de cada átomo de hidrogênio, formando, assim, quatro ligações covalentes do tipo σ , como ilustrado na Fig. 1.8. Quando um átomo de carbono se liga a outros quatro átomos através de ligações σ , recebe inicialmente energia do meio exterior, fazendo com que um dos elétrons localizados no subnível s seja deslocado para o orbital vazio do subnível p . Em seguida os três orbitais do subnível p se unem-se ao orbital do tipo s , resultando em 4 novos orbitais, denominados orbitais híbridos sp^3 , como mostrado na Fig. 1.8.

Os nanomateriais formados pelo processo de hibridização do carbono possuem uma rica característica, o polimorfismo na formação de vários alótropos, como é o exemplo do: fulereno (0D), o terceiro alótropo mais instável após o diamante e o grafite; os nanotubos, que são constituídos de uma ou mais fitas de grafeno enroladas (1D); o grafite e nanodiamantes (3D) e, por fim, as nanofitas de grafeno (2D). São exemplos selecionados devido às suas incríveis versatilidades e diferentes propriedades físicas e químicas. Nos próximos

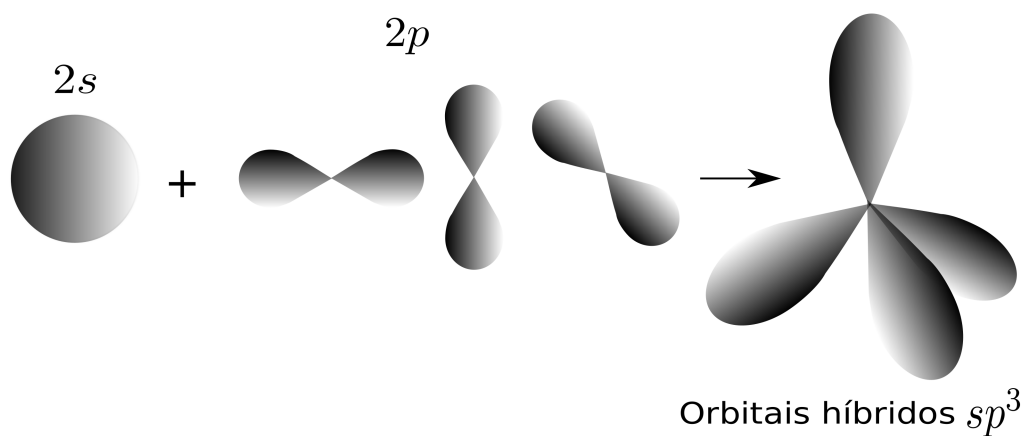


Figura 1.8: Representação esquemática da formação do orbital híbrido sp^3 .

capítulo iremos focar no grafeno e consequentemente em nanofitas obtidas a partir desse alótropo que, devido à estrutura hexagonal formada pelos átomos de carbono, implica que a ligação química entre eles é formada pela hibridização sp^2 dos orbitais sp . Também ficará mais claro a definição de ligação σ e π .

Capítulo 2

Propriedades eletrônicas do grafeno

Neste capítulo estudaremos a rede hexagonal do grafeno e sua relação de dispersão, comentaremos sobre os pontos de Dirac e finalizaremos com as diversas possibilidades de abertura de *gap* de energia para possíveis aplicações tecnológicas.

2.1 Orbitais na rede do grafeno

Como foi descrito na Introdução, grafeno é uma rede bidimensional de átomos de carbono arranjados periodicamente em uma rede do tipo “favo de mel” (Fig. 2.1) [15]. Essa estrutura atômica é definida por dois tipos de ligações, do tipo σ e π , formadas a partir da hibridização sp^2 , como descrevemos no Capítulo 1. As ligações σ são fortemente covalentes e determinam a estabilidade energética e as propriedades elásticas do grafeno.

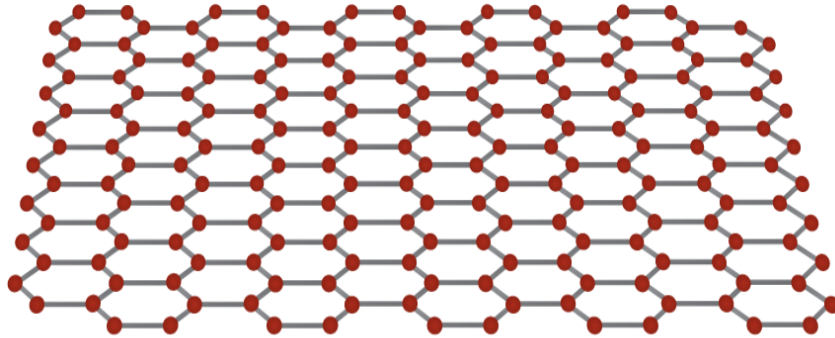


Figura 2.1: Rede hexagonal do grafeno [15].

Em termos de orbitais, o átomo de carbono possui quatro orbitais de valência ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, aqui escolhemos z na direção perpendicular ao plano da rede), os orbitais s , p_x e p_y combinam para formar os orbitais σ (ligante ou ocupado) e σ^* (antiligante ou desocupado). O orbital remanescente p_z está situado fora do plano da rede hexagonal e as interações laterais entre os orbitais p_z vizinhos dão origem aos orbitais π (ligantes) e π^* (antiligantes), Fig. 2.2(a).

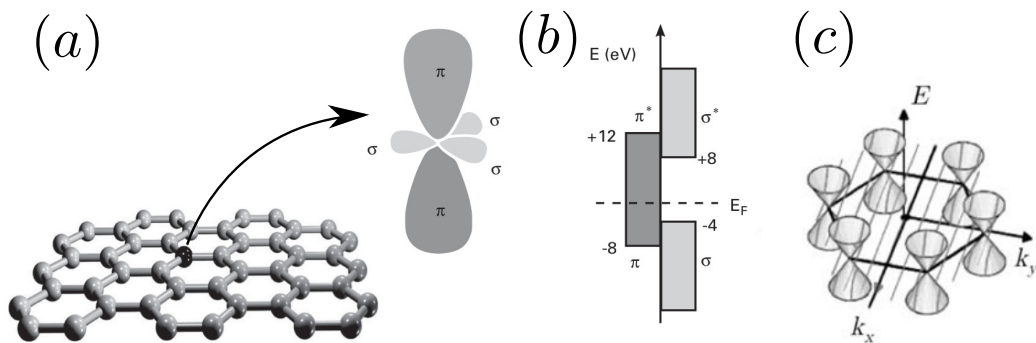


Figura 2.2: Orbitais de valência do carbono. (a) Os três orbitais σ no grafeno dão origem a estrutura bidimensional e os orbitais π são perpendiculares ao plano. (b) Bandas π e σ próximas ao nível de Fermi. (c) Relação de dispersão nos vértices da zona de Brillouin [32].

Analisando a estrutura de bandas, podemos ver que as bandas σ ligantes e antiligantes são separadas por um *gap* de energia relativamente grande (~ 12 eV), mostrada na Fig 2.2(b), e, portanto, as suas contribuições para as propriedades eletrônicas próximas à energia de Fermi (E_F) são normalmente desprezadas. Por outro lado, os orbitais π ligantes e antiligantes descrevem o comportamento eletrônico em baixas energias, tanto para o grafeno [3] quanto para o grafite [16], pois estes produzem bandas de valência e condução que cruzam o ponto de neutralidade de carga (nível de Fermi do grafeno não-dopado) nos vértices do hexágono da zona de Brillouin como mostrado na Fig 2.2(c).

2.2 Rede recíproca

Algumas redes caracterizam-se como rede de Bravais, tornando mais fácil seu estudo. Uma rede de Bravais é um arranjo infinito e ordenado com tal forma e orientação que parece exatamente o mesmo quando visto por qualquer ângulo. Podemos definir ma-

tematicamente como o conjunto de todos os pontos obtido pelos vetores posições $\vec{R}$, dado na forma:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad (2.1)$$

onde, n_1 , n_2 e n_3 pertencem ao conjunto dos números inteiros. Diz-se que $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ são os geradores da rede.

A célula unitária do grafeno não é uma rede de Bravais, ou seja, não possui a capacidade de definir, para um só sítio, vetores de base que possam ser combinados linearmente para gerar novos sítios da rede, tornando necessário estudarmos a célula unitária como uma rede triangular delimitadas pelos vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, portanto, a célula unitária do grafeno é composta por dois sítios, a partir de onde podemos criar vetores que descrevem todo o sistema.

A estrutura do grafeno formada de hexágonos pode ser obtida matematicamente através de uma estrutura de rede triangular formada pela composição de dois átomos A e B , identificados na Fig. 2.3(a) pelas cores vermelho e azul, respectivamente. As posições dos átomos de cores azul podem ser obtidas pela posição de um átomo unitário somado aos vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, o mesmo pode ocorrer para os átomos de cores vermelhas.

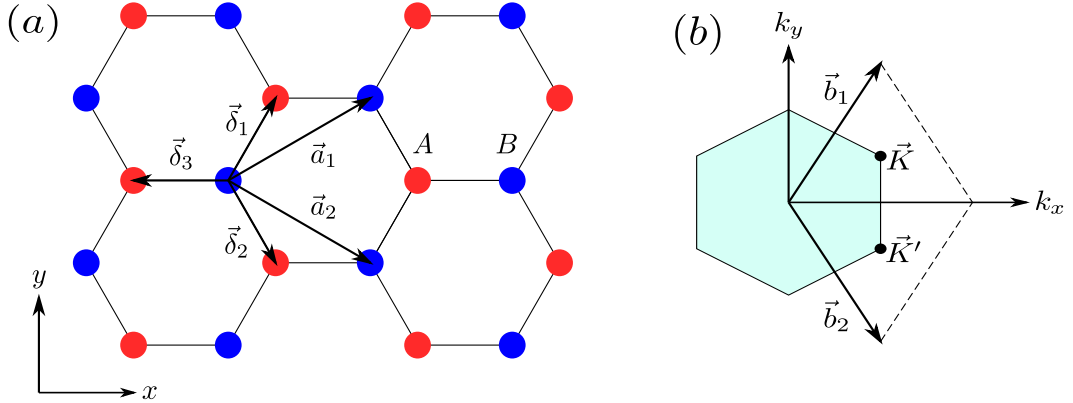


Figura 2.3: (a) Rede cristalina hexagonal (na forma de favo de mel) feita de duas redes triangulares, uma a partir do átomo A (vermelho) e outra a partir do átomo B (azul), $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são os vetores da rede triangular e δ_i , $i = 1, 2$ e 3 , são os vetores que localizam os primeiros vizinhos de um átomo da rede.

Em coordenadas cartesianas (eixos representados na Fig. 2.3(a)), os vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são representados por:

$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad (2.2)$$

onde $a = \sqrt{3}a_{cc}$ com $a_{cc} \approx 1,42 \text{ \AA}$ (distância entre dois carbonos adjacentes no grafeno).

Entretanto é importante se utilizar de uma nova rede, denominada recíproca, pois somente através dela podemos estudar as estruturas cristalinas e analisar as regiões formadas pelos sucessivos vizinhos de um ponto qualquer no espaço recíproco, denominada Zonas de Brillouin (ZB).

Os vetores da rede recíproca $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ estão relacionados com os vetores da rede real, $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ pela definição:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.3)$$

onde δ_{ij} é a delta de Kronecker ($\delta_{ij} = 1$ para $i = j$ e $\delta_{ij} = 0$ para $i \neq j$) [17].

Portanto, conhecido os vetores primitivos da rede hexagonal, os vetores da rede recíproca são determinados pelas seguintes expressões:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \hat{z}}{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \hat{z}} = b \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (2.4)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\hat{z} \times \vec{a}_1}{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \hat{z}} = b \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (2.5)$$

com $b = 4\pi/(3a_{cc}) = 4\pi/a\sqrt{3}$. Esses vetores são mostrados na Fig. 2.3(b), onde destacamos a primeira zona de Brillouin. Observamos que a ZB também possui a forma hexagonal¹. Encontramos dois pontos não equivalentes que não podem ser conectados por nenhum dos vetores da rede recíproca, denotados por $\vec{K}$ e $\vec{K}'$ e localizados por:

$$\vec{K} = \frac{4\pi}{3a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad \text{e} \quad \vec{K}' = \frac{4\pi}{3a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad (2.6)$$

esses são chamados pontos de Dirac, cujo nome ficará mais claro adiante.

Uma vez conhecido todos os aspectos geométricos da rede hexagonal, principalmente no que tange à rede recíproca, podemos considerar a descrição da física dos elétrons π no grafeno, que determinam todas as propriedades de transporte de portadores de carga essenciais em regime de campos elétricos externos relativamente baixos, usando o modelo *tight-binding*.

2.3 Modelo *tight-binding* para o grafeno

Nessa seção iremos empregar a descrição matemática tradicional baseada na aproximação *tight-binding* simples para primeiros vizinhos [12].

¹Consequência da rede de Bravais triangular.

Os vetores que localizam os átomos vizinhos mais próximos de um determinado átomo, no espaço real (Fig. 2.3(a)), são dados por

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad \text{e} \quad \vec{\delta}_3 = -a(1, 0). \quad (2.7)$$

O Hamiltoniano para o grafeno pode ser escrito da seguinte forma

$$\hat{H} = t \sum_i \sum_j a(\vec{r}_i) b^\dagger(\vec{r}_i + \vec{\delta}_j) + b(\vec{r}_i) a^\dagger(\vec{r}_i + \vec{\delta}_j), \quad (2.8)$$

onde $t(\approx -3\text{eV})$, chamamos de energia de *hopping*, que descreve a energia associada ao salto de um elétron entre os orbitais. Os operadores a ($a^\dagger$) e b ($b^\dagger$) são os operadores de criação (aniquilação) que atuam sobre as subredes A e B , respectivamente.

O primeiro termo $ab^\dagger$ na Eq. 2.8 representa a criação de um elétron em um sítio A simultaneamente à aniquilação de elétron em B , ou seja, temos uma transferência de um elétron de um sítio B para um sítio A e, por analogia, o segundo termo da mesma expressão descreve o tunelamento de A para B .

O Hamiltoniano dado pela Eq. 2.8 está no espaço real, o próximo passo é migrar para o espaço dos momentos com o intuito de encontrar a relação de dispersão da energia $E(k)$, isso é feito por meio de uma transformada de Fourier definida como

$$a(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} a(\vec{k}) \quad (2.9)$$

$$b(\vec{r}') = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} b(\vec{k}'), \quad (2.10)$$

onde N_c é o número de células unitárias. Substituindo as Eqs. 2.9 e 2.10 no Hamiltoniano (Eq. 2.8), teremos

$$\begin{aligned} H_k &= \frac{t}{N_c} \sum_{i,j} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} [e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} e^{-i\vec{k}' \cdot (\vec{r}_i + \vec{\delta}_j)} a(\vec{k}) b^\dagger(\vec{k}') + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r}_i + \vec{\delta}_j)} a^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k}')] \\ &= \frac{t}{N_c} \sum_{i,j} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} [e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}_i} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{\delta}_j} a(\vec{k}) b^\dagger(\vec{k}') + e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}_i} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{\delta}_j} a^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k}')]. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Usando a identidade

$$\delta_{\vec{k}\vec{k}'} = \frac{1}{N_c} \sum_i e^{\pm i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}_i}, \quad (2.12)$$

onde $\delta_{\vec{k}\vec{k}'}$ é a função delta de Kronecker no espaço recíproco, teremos

$$\begin{aligned} H_k &= t \sum_j \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} [\delta_{\vec{k}\vec{k}'} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{\delta}_j} a(\vec{k}) b^\dagger(\vec{k}') + \delta_{\vec{k}\vec{k}'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{\delta}_j} a^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k}')] \\ &= t \sum_j \sum_{\vec{k}} [e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_j} a(\vec{k}) b^\dagger(\vec{k}) + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_j} a^\dagger(\vec{k}) b(\vec{k})]. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Para o estado quântico de uma partícula,

$$|\Psi(\vec{k})\rangle = (Aa^\dagger(\vec{k}) + Bb^\dagger(\vec{k}))|0\rangle, \quad (2.14)$$

onde $|0\rangle$ é o estado de vácuo e que $a(\vec{k})|0\rangle = b(\vec{k})|0\rangle = 0$. Tomando a equação de Schrödinger

$$H_k|\Psi(\vec{k})\rangle = E|\Psi(\vec{k})\rangle, \quad (2.15)$$

teremos, na forma matricial,

$$\begin{pmatrix} 0 & S_{AB}^*(\vec{k}) \\ S_{AB}(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}, \quad (2.16)$$

com

$$S_{AB}(\vec{k}) = t \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_j}. \quad (2.17)$$

Portanto, as bandas de energia podem ser determinadas a partir de (2.16), ou seja,

$$E^2(\vec{k}) = |S_{AB}(\vec{k})|^2 = t^2 |e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_3}|^2, \quad (2.18)$$

onde tomamos $j = 1, 2$ e 3 em (2.17). Substituindo os vetores $\vec{\delta}_1, \vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$ definidos em (2.7), finalmente encontramos a relação de dispersão

$$E_s(\vec{k}) = st \sqrt{3 + 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{2}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right)} \quad (2.19)$$

com $s = \pm 1$. Tal relação nos dá a estrutura de bandas do grafeno e descreve duas regiões permitidas para cada sinal da energia, conhecidas como banda de valência e de condução. A banda de valência, que corresponde às energias negativas ($s = -1$), abrange os estados ocupados por elétrons. Por outro lado, a banda de condução, com valores positivos da energia ($s = 1$), está completamente vazia. A correspondente autofunção pode ser escrita como

$$|\psi(k)\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ -s \frac{S_{AB}(\vec{k})}{|S_{AB}(\vec{k})|} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

Portanto, é importante destacar que a função de onda de Bloch do grafeno tem fase e amplitudes diferentes entre os sítios da subrede A e B . Essa intrínseca estrutura de fase determina várias propriedades do grafeno, por exemplo, a tunelamento de Klein [18].

No espectro de energia ² representado na Fig. 2.4, é possível observar que as duas bandas se tocam dentro de uma região denominada Zona de Brillouin. Há, na realidade,

²Gráfico feito com o software MATHEMATICA.

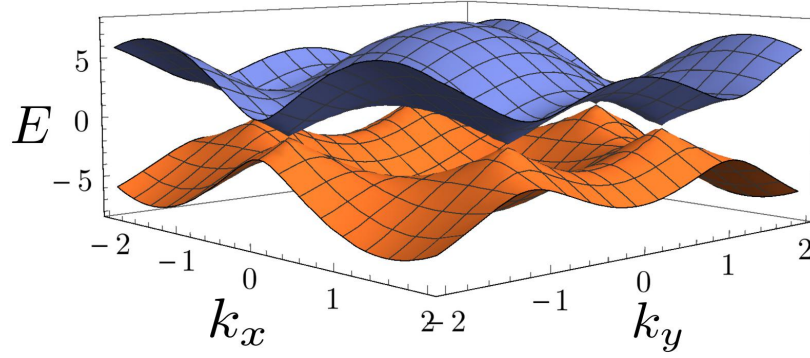


Figura 2.4: Espectro de energia para a folha de grafeno com hopping entre os primeiros e segundos vizinhos.

um conjunto de seis pontos no espaço dos momentos para os quais a relação acima se anula, mas estes se reduzem a apenas dois não equivalentes, $\vec{K}$ e $\vec{K}'$, como já citado antes. Estes pontos estão localizados nos vértices da primeira zona de Brillouin como está representado na Fig. 2.4.

2.4 Pontos de Dirac

Uma das características mais interessantes relativas ao grafeno diz respeito à física nas proximidades dos pontos $\vec{K}$ quando tomamos o limite para baixas energias. Podemos visualizar esse aspecto escrevendo $E_s(\vec{k})$ para pequenos momentos em torno do ponto $\vec{K}$, isto é, tomando $\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}$ [12], com $\vec{q} \ll \vec{K}$ o momento relativo a $\vec{K}$. Efetuando tal substituição e desprezando os termos de maior potência em $\vec{q}$, a relação de dispersão toma a forma

$$E \cong \pm v_F q \quad (2.21)$$

onde $v_F = 3ta_0/2$ é a velocidade de Fermi.

Esses pontos são chamados pontos de Dirac e, nas regiões mais próximas a esses pontos, denominados de cones de Dirac. Essa nomenclatura tem origem em um campo da física teórica, onde relação de dispersão linear surge como soluções da equação de Dirac para férmions sem massa. De fato, para cada cone, um Hamiltoniano de Dirac sem massa pode ser obtido como um Hamiltoniano efetivo para estados próximos aos pontos de Dirac [19].

Como foi colocado na seção anterior, o grafeno possui dois átomos por célula unitária, devido a isso temos o surgimento de novas variáveis que são análogas ao *spin* de um férmion, mas chamado de *pseudospin*. Alguns efeitos não usuais podem ser explicados por meio dessa descrição efetiva, tais como o tunelamento de Klein, isto é, a perfeita transmissão de uma partícula através de uma barreira eletrostática de altura e comprimentos arbitrários, para uma incidência normal [18]. Um outro efeito que também pode ser explicado usando equação de Dirac é o anômalo efeito Hall quântico semi-inteiro, isto é, o deslocamento por $1/2$ na posição dos platôs com respeito a uma sequência usual, devido a presença de níveis de Landau em $E = 0$.

2.5 Abertura de *gaps* no grafeno

Os materiais conhecidos dividem-se em três categorias: condutores (são meios materiais que permitem facilmente a passagem de cargas elétricas), semicondutores (sólidos geralmente cristalinos de condutividade elétrica intermediária entre condutores e isolantes) e isolantes (materiais nos quais não há facilidade de movimentação de cargas elétricas). A utilização de materiais isolantes ou condutores está diretamente ligada às suas propriedades de condução elétrica. Os semicondutores, entretanto, são bastante utilizados na eletrônica por possuírem a capacidade de conduzir eletricidade apenas para certos valores de d.d.p. (diferença de potencial) aplicados às suas extremidades e por serem capazes de retificar a corrente apenas em uma direção. Em comparação a materiais já utilizados como o silício e o arseneto de gálio, e por ser considerado um semicondutor, o grafeno é um forte candidato a substituto desses dois componentes, pois além de um amplo número de características, ele possui mobilidade de elétrons 130 vezes maior que a do silício; e 25 vezes a do arseneto de gálio.

Apesar de suas impressionantes propriedades, o grafeno ainda não é bem adequado para aplicações na eletrônica digital devido a duas propriedades intimamente relacionadas: a ausência de um *gap* de energia (uma abertura na relação de dispersão, ou seja, uma faixa proibida de energia) e as dificuldades de confinar portadores de carga usando potenciais eletrostáticos.

Um número vasto de métodos tem sido proposto na literatura para contornar essas dificuldades:

- Empilhamento de camadas de grafeno [20, 21]: colocando camadas de grafeno empilhadas pode induzir *gap* de energia no sistema resultante.
- Dopagem química [22]: a absorção de moléculas pelos orbitais p em uma forma padronizada, permite a formação de heteroestruturas com *gaps* de energia.
- *Gaps* de energia induzidos por tensões mecânicas [23] e defeitos padronizados [24].
- *Gaps* de energia induzidos por confinamento lateral [25, 26]: fitas de grafeno tem um *gap* devido ao confinamento lateral de portadores de carga, que varia conforme a largura dessa fita.

Nesse trabalho trataremos em particular desse último item, estudando as propriedades de nanofitas de grafeno analisando a relação de abertura de *gap* de energia com a largura e o tipo de borda de tais nanofitas.

Capítulo 3

Propriedades eletrônica em nanofitas de grafeno

No capítulo anterior vimos que o grafeno em sua forma básica não possui *gap* de energia, ou seja, não age naturalmente como um semicondutor, característica fundamental na produção de dispositivos eletrônicos. Entretanto, uma das maneiras práticas para superar esse obstáculo é a produção de nanofitas. Os portadores de carga em uma superfície quase unidimensional (confinamento quântico), ocasionando uma quantização das funções de onda dos elétrons nas nanofitas de grafeno (aqui denominaremos GNRs - do inglês *Graphene Nanoribbons*), o que leva ao aparecimento de *gap* de energia. Esse *gap* depende da largura e da forma das bordas a qual a nanofita é formada. O tipo de borda resultante é essencial para determinar as suas propriedades eletrônicas, visto que elas possuem implicação no comportamento dos elétrons do tipo π .

Nos últimos anos foram descobertos vários métodos de produção de nanofitas de grafeno com largura de entre 10 a 100 nm, largura essa para obtenção de valores significativos na abertura do *gap* de energia. Essas nanofitas podem ser obtidas através de um conjunto de técnicas: corte de nanotubos de carbono ao longo da direção longitudinal do tubo por sonificação em solvente orgânico [27]; esfoliação de nanofitas por forças eletrostáticas, ou seja, separação de planos a partir de grafite [28]; aquecimento por efeito Joule e irradiação com feixes de elétrons [29]; e por litografia, utilizando feixes de íons seguido por ataque com plasma [30]. A Fig. 3.1 mostra alguns resultados das técnicas citadas.

As técnicas aqui citadas abrem a possibilidade de miniaturização de dispositivos eletrônicos com base em grafeno, permitindo deste modo aproveitar as propriedades do

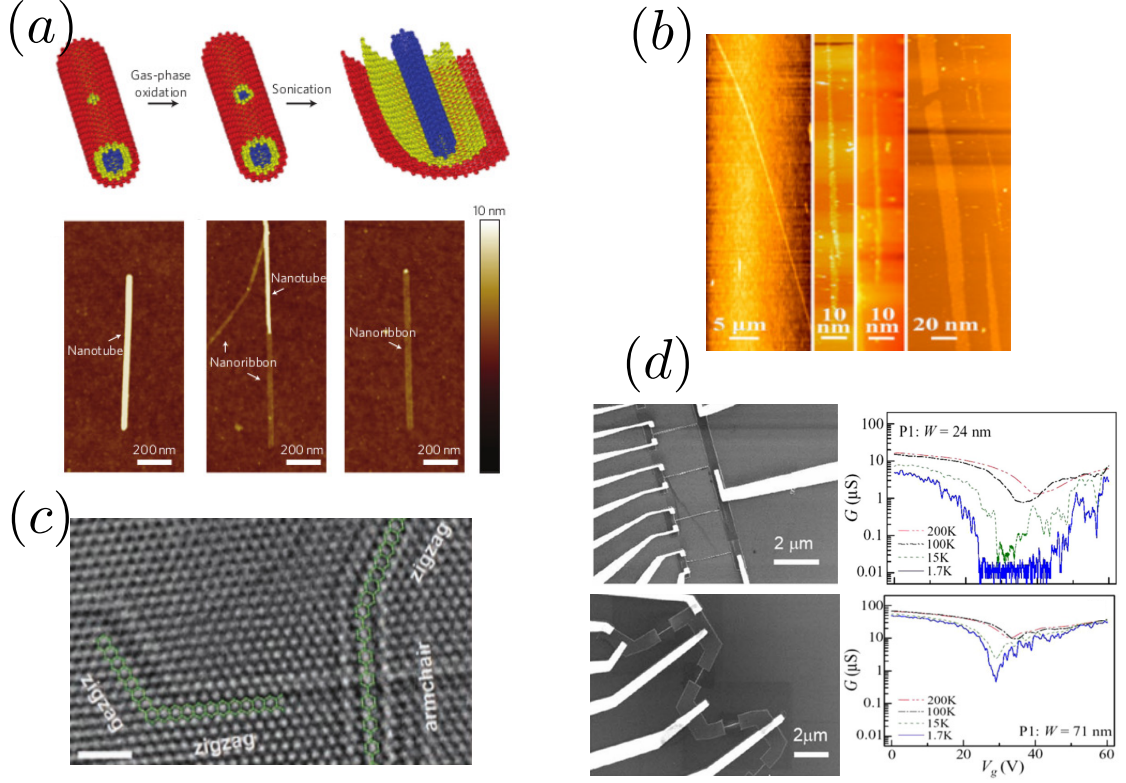


Figura 3.1: (a) Esquema de um processo de abertura de nanotubo para fabricação de nanofita, abaixo temos imagens de AFM de nanotubos puro, parcialmente aberto e totalmente aberto, respectivamente [27]; (b) Imagem AFM de nanofitas de grafeno em substrato Si/SiO₂ [28]; (c) Imagem de alta resolução de uma amostra temperada, a formação de bordas do tipo *zig-zag* e *armchair* bem definidas [29] e (d) Imagens SEM de dispositivos feitos por técnica de litografia e gráficos de condutância das nanofitas como função de uma voltagem de *gate* com comprimentos de $W = 24$ e 49 nm para diferentes temperaturas [30].

sistema à base de grafeno e as consequentes vantagens da dimensão finita desses sistemas.

3.1 Bordas *armchair* e *zigzag*

Como colocado anteriormente, uma das formas de obter nanofitas de grafeno é tomando cortes na folha de grafeno como mostrado na Fig. 3.2(a). As nanofitas de grafeno são classificadas como *armchair* ou *zigzag*, dependendo do tipo de borda ao longo de seu comprimento, cada uma possui propriedades próprias e distintas.

A estrutura atômica das nanofitas com bordas *armchair* e *zigzag* está represen-

tada na Fig. 3.2(b) e (c), assim como suas correspondentes células unitárias. Seguindo a convenção proposta por Nakada *et al.* [31], GNRs com bordas *armchair* e *zigzag* são classificados pelo número de dímeros N através da largura da nanofita. Iremos denotar com N -aGNR e N -zGNR as nanofitas do tipo *armchair* e *zigzag*, respectivamente [32]. Também é assumido que átomos de carbono com ligações pendentes na borda estão ligados por átomos de hidrogênio, pois estes não contribuem com estados eletrônicos próximos à energia de Fermi. Essas idealizações no formato das bordas não correspondem a observações experimentais, onde GNRs possuem alto grau de imperfeições nas bordas.

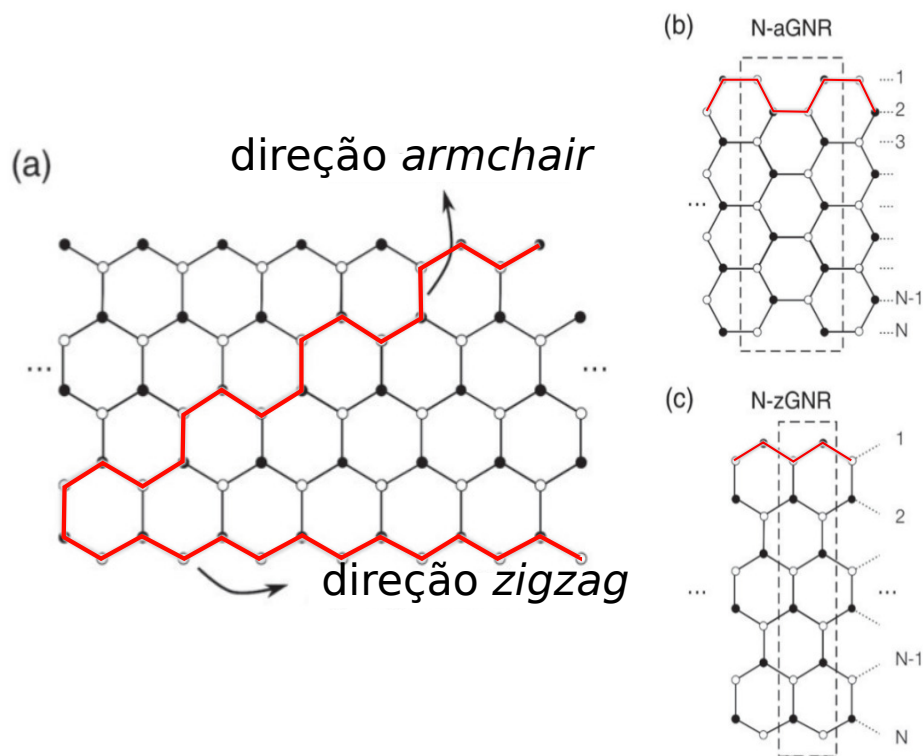


Figura 3.2: (a) Direções *armchair* e *zigzag* a partir de uma rede hexagonal do grafeno. Nanofitas com bordas *armchair* e *zigzag* são mostradas nos esquemas (b) e (c), respectivamente.

As bordas em nanofitas de grafeno confinam as funções de onda eletrônica ao longo da direção perpendicular do eixo da fita. Suas propriedades eletrônicas podem ser obtidas impondo condições de contorno apropriadas à equação de Schrödinger dentro de uma aproximação *tight-binding* baseada nos orbitais π [31, 33] ou em uma equação bidimensional de Dirac com uma velocidade efetiva da luz ($\sim 10^6$ m/s) [34].

Como iremos discutir na próxima seção, a presença de bordas introduz novos es-

tados que não estão presentes no grafeno. Estes estados surgem devido às condições de contorno das bordas

3.2 Propriedades eletrônicas das Nanofitas

O confinamento quântico dos elétrons com respeito ao caso do grafeno, visto no capítulo anterior, induz uma discretização dos vetores de onda na direção confinada e quebra o espectro de energia em subbandas para ambas nanofitas, aGNRs e zGNRs. A Fig. 3.3 mostra as direções de confinamento eletrônico definidos como a e z no espaço real para nanofitas *zigzag* e *armchair*, respectivamente [35].

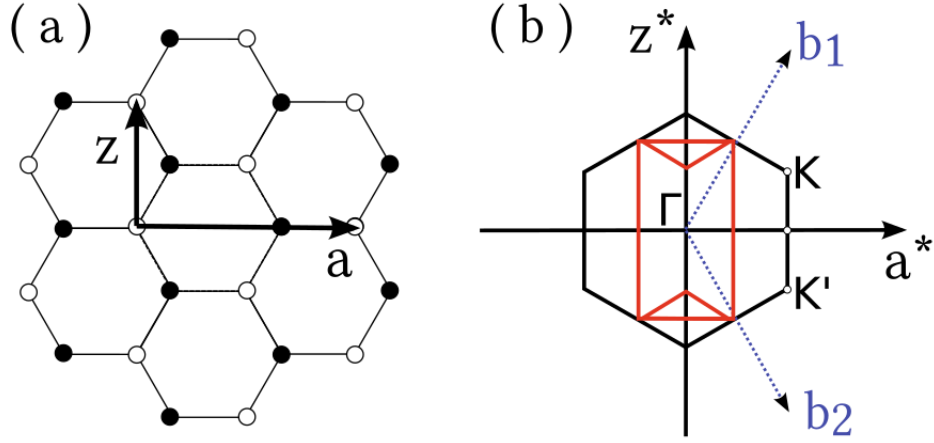


Figura 3.3: (a) Rede hexagonal do grafeno com duas direções de confinamento eletrônico ($\vec{a}$ e $\vec{z}$) para nanofitas *zigzag* e *armchair*, respectivamente. (b) A primeira zona de Brillouin é enrolada na primeira zona retangular de Brillouin (vermelho), definido pelas direções $\vec{a}^*$ e $\vec{z}^*$ [35].

A Fig. 3.3(a) mostra a célula unitária do espaço real com vetores $\vec{a}$ e $\vec{z}$. Por outro lado, a Fig. 3.3(b) representa o dobramento da primeira zona de Brillouin no grafeno em um primeira zona de Brillouin retangular. Essa zona de Brillouin retangular corresponde, no espaço recíproco, a célula unitária construída a partir dos vetores $\vec{a}$ e $\vec{z}$ no espaço real.

Consequentemente, as energias dos estados π do espectro de energia do grafeno podem ser projetadas ao longo das direções $\vec{a}^*$ e $\vec{z}^*$, predizendo, portanto, a estrutura de banda dos estado π de ambas as nanofitas (aGNRs e zGNRs) com larguras suficientemente grandes [35].

O principal resultado obtido da aproximação do desdobramento da zona de Brillouin é que a aproximação linear do grafeno em torno dos pontos de Dirac K e K' é preservado e estão localizados em $k = 0$ para aGNRs e $k = \pm 2\pi/3$ para zGNRs. Em resumo, como feito para o grafeno no capítulo anterior, o modelo *tight-binding* para primeiros vizinhos descreve propriedades para baixas energias com um grau de aproximação suficientemente altos para muitas aplicações e grandemente empregados para estudo de propriedades de transporte em nanofitas de grafeno [31, 36].

Projetando a relação de dispersão do grafeno em cada direção *armchair zigzag* dada, é possível obter a forma mostrado na Fig. 3.4

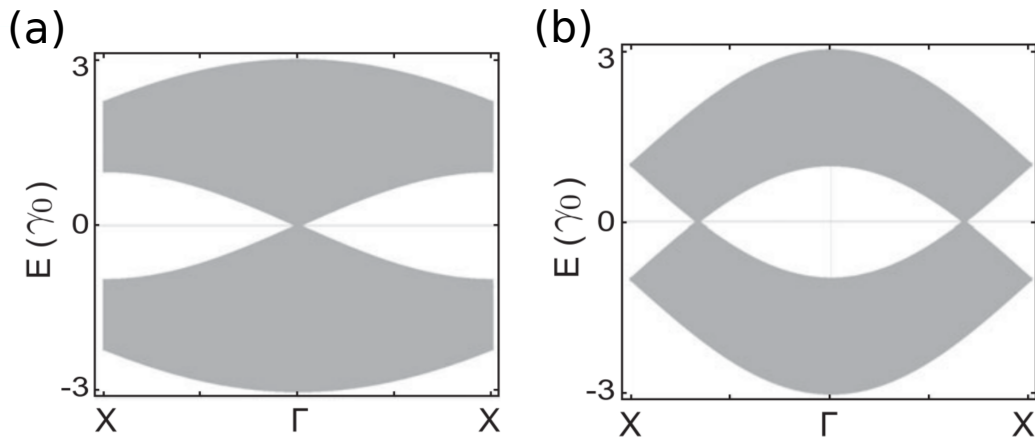


Figura 3.4: (a) Relação de dispersão para a nanofita do tipo *zigzag*. (b) Relação de dispersão para nanofita do tipo *armchair* [32].

3.3 Modelo *tight-binding* para nanofitas

O modelo *tight-binding* é um dos mais usados para estudar as propriedades eletrônicas do grafeno. No entanto, esses estudos foram aplicados às nanofitas apenas no ano de 1996, por Nakada *et al* [31], com o intuito de verificar os efeitos dos tipos de bordas em nanofitas de grafeno.

As Nanofitas são definidas como heteroestruturas unidimensionais, ou seja, enquanto possuem periodicidade ao longo de uma direção, são limitadas ao longo da outra. O que torna necessário a substituição do somatório aplicado sobre os sítios da rede, como é feito para o grafeno em sua forma mais simples, por um somatório sobre as linhas e

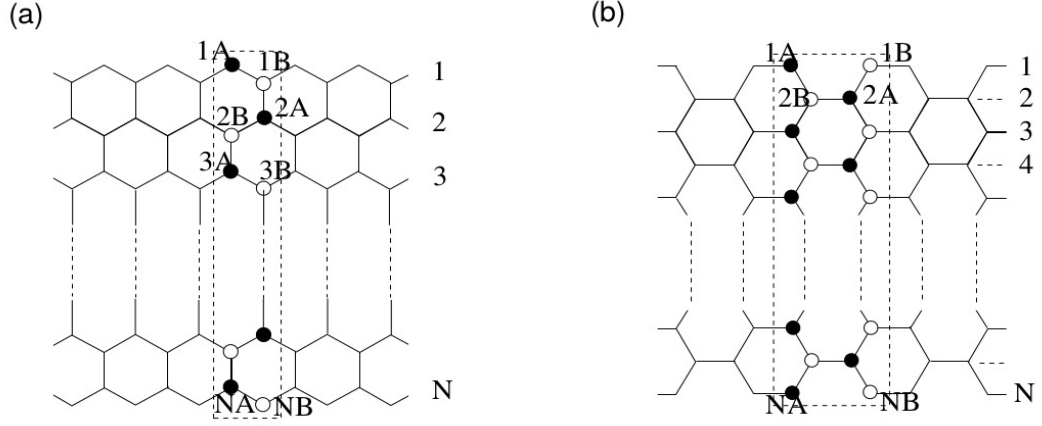


Figura 3.5: Estruturas de nanofitas de grafeno com (a) bordas *zigzag* (b) bordas *armchair*. O retângulo tracejado representa a célula unitária.

células unitárias. Assim, para encontrarmos o espectro de energia podemos considerar que as linhas de átomos são periódicas e infinitas.

Usaremos novamente o método *tight-binding* para obter a estrutura de bandas das nanofitas, para isso definimos a célula unitária como o retângulo com linhas tracejadas mostrados na Fig. 3.5. Cada célula tem $2N$ átomos, onde N é o número de linhas *zigzag* para a nanofita *zigzag* e o número de linhas de dímeros para as nanofitas *armchair*.

Da Fig. 3.5 pode-se escrever o Hamiltoniano para os dois tipos de nanofitas, iremos analisar cada uma separadamente.

3.3.1 Nanofita *zigzag*

Vamos supor que a nanofita *zigzag*, Fig. 3.5(a), possui M células unitárias e N linhas do tipo *zigzag*, o Hamiltoniano para esse tipo de sistema é dado por:

$$H = -t \sum_{m,n}^{M,N} \{ |a, m, n\rangle \langle b, m - 1/2, n| + |a, m, n\rangle \langle b, m, n + 1| + |a, m, n\rangle \langle b, m + 1/2, n| + h.c. \}, \quad (3.1)$$

onde *h.c.* significa a parte conjugada do Hamiltoniano (*hermitian conjugate*), m representa as células na direção longitudinal e n o sítio da célula unitária. Logo, $|a(b), m, n\rangle$ é o orbital $2p_z$ no átomo da subrede $A(B)$ que está na posição n da célula unitária m definida pelo vetor $\vec{R}_m = m\vec{a}_z$. Como só temos simetria translacional no eixo *zigzag* as constantes α e β serão função de $\vec{k}$ e n .

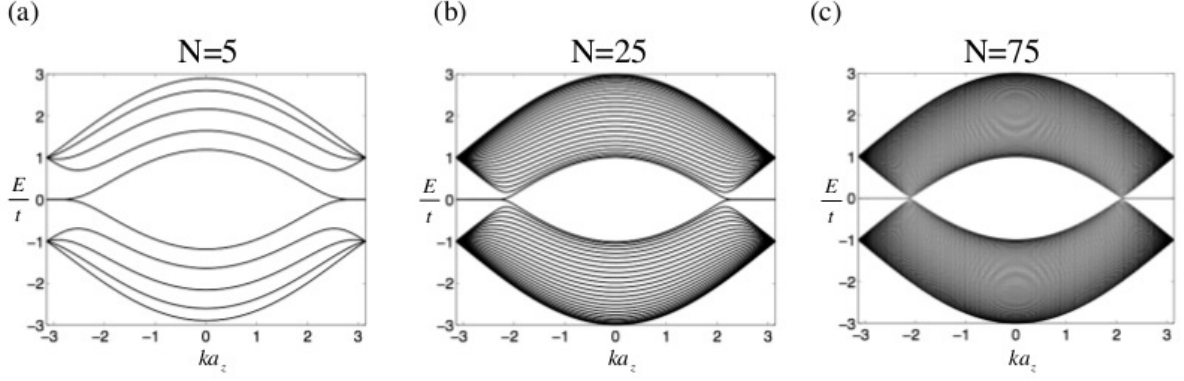


Figura 3.6: Estrutura de bandas para nanofitas *zigzag* de diferentes larguras (a) $N=5$, (b) $N=25$ e (c) $N=75$.

A função de onda é escrita com

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{m,n}^{M,N} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m} \{ \alpha(\vec{k}, n) |a, m, n\rangle + \beta(\vec{k}, n) |b, m, n\rangle \} \quad (3.2)$$

Seguindo o mesmo procedimento feito para o grafeno no Capítulo 2¹:

$$E\alpha(k, n) = -t\{\beta(k, n)2\cos\left(\frac{ka_z}{2}\right) + \beta(k, n+1)\}; \quad (3.3)$$

$$E\beta(k, n) = -t\{\alpha(k, n)2\cos\left(\frac{ka_z}{2}\right) + \alpha(k, n-1)\}. \quad (3.4)$$

Com as condições de contorno $\alpha(k, 0) = 0$ e $\beta(k, N+1) = 0$, as Eqs. (3.3) e (3.4) são resolvidas numericamente para obter a estrutura de bandas para nanofitas *zigzag* de diferentes larguras, como se observa na Fig. 3.6, nota-se claramente nesta figura que as nanofitas *zigzag* apresentam um comportamento metálico, a banda de condução e a banda de valência se tocam em dois pontos, como foi previsto da dobradura da zona de Brillouin, mas uma discrepância notável surge: uma banda plana no nível de Fermi ($E/t = 0$) aparece e se torna mais plana nas regiões de $2\pi/3 < k < \pi$ e $-2\pi/3 > k > -\pi$ assim quanto a nanofita fica mais larga. Esta banda é originada pelos estados de borda [12, 31].

Para estudar a nova banda plana no nível de Fermi, vamos fixar $E = 0$ na Eq. (3.3) e (3.4)[12] e resolver as equações para obter uma expressão para as constantes α e β em cada sítio da rede:

¹Uma descrição mais detalhada pode ser encontrada no trabalho de Wakabayashi *et al.* [37].

$$\alpha(k, n-1) = \left[-2 \cos\left(\frac{ka_z}{2}\right) \right]^{N-n+1} \alpha(k, N); \quad (3.5)$$

$$\beta(k, n+1) = \left[-2 \cos\left(\frac{ka_z}{2}\right) \right]^n \beta(k, 1) \quad (3.6)$$

Para que a função de onda possa convergir em cada sítio da rede de uma folha semi-infinita é necessário que $|2 \cos(\frac{ka_z}{2})| \leq 1$. Esta condição define uma região de possíveis valores $2\pi/3 \leq |ka_z| \leq \pi$, como foi mostrado na Fig. 3.6. Porém, o mais interessante é calcular $ka_z = \pi$ nas Eqs. (3.5) e (3.6). Isso nos leva a uma função de onda totalmente localizada na borda *zigzag*, apenas $\alpha(k, N)$ e $\beta(k, 1)$ são diferentes de zero. Quando o valor de ka_z muda de π para $2\pi/2$, a função de onda penetra gradualmente na nanofita, mas sempre decaindo de uma linha *zigzag* para outra por um fator de $-2 \cos(\frac{ka_z}{2})$ o que vai gerar um perfil de decaimento exponencial para nanofitas muito largas [38].

3.3.2 Nanofita *armchair*

Supondo que a nanofita *armchair*, Fig. 3.5(b), possua M células unitárias e N dímeros do tipo *armchair*, o Hamiltoniano para esse tipo de sistema é dado por:

$$H = -t \sum_{m,n}^{M,N} \{ |a, m, n\rangle \langle b, m-1/2, n| + |a, m, n\rangle \langle b, m, n-1| + |a, m, n\rangle \langle b, m, n+1| + h.c. \}, \quad (3.7)$$

seguindo a mesma metodologia usada nas nanofitas *zigzag*, teremos a seguinte equação:

$$E\alpha(k, n) = -t\{\beta(k, n)e^{-i\frac{ka_a}{2}} + \beta(k, n-1) + \beta(k, n+1)\}; \quad (3.8)$$

$$E\beta(k, n) = -t\{\alpha(k, n)e^{-i\frac{ka_a}{2}} + \alpha(k, n-1) + \alpha(k, n+1)\}, \quad (3.9)$$

que junto com as condições de contorno $\alpha(k, 0) = 0, \beta(k, 0) = 0, \alpha(k, N+1) = 0$ e $\beta(k, N+1) = 0$ podem ser resolvidos para obter a estrutura de banda da Fig. 3.7.

Podemos ver que o sistema é metálico, Fig. 3.7(a) e (c), ou semicondutor, Fig. 3.7(b) dependendo da largura da nanofita. O sistema é considerado semicondutor quando se abre um *gap* de energia para $ka_a = 0$; por outro lado, ele será metálico. Este comportamento pode ser estudado como solução analítica em $ka_a = 0$: $\alpha(k, n) = A \sin(\frac{p\pi}{N+1}n)$ e $\beta(k, n) = B \sin(\frac{p\pi}{N+1}n)$ onde $p = 1, 2, 3, \dots, N$ e A e B são constantes [39]; substituindo nas Eqs. (3.8) e (3.9) obtemos o valor das auto energias no centro da zona de Brillouin:

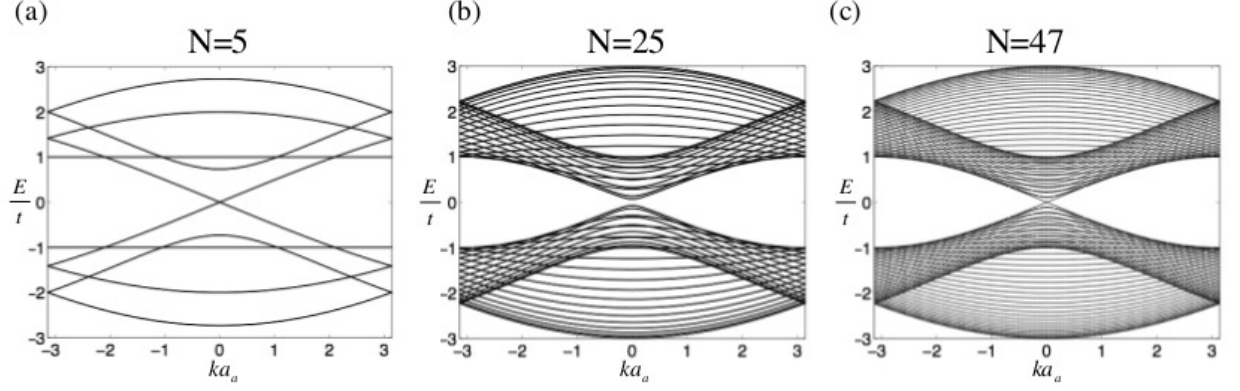


Figura 3.7: Estrutura de bandas para nanofitas *armchair* de diferentes larguras (a) $N = 5$, (b) $N = 25$ e (c) $N = 47$

$$E = \pm \left\{ 1 + 2 \cos \left(\frac{p\pi}{N+1} \right) \right\}, \quad (3.10)$$

que para o caso metálico ($E = 0$) leva à relação $p\pi/(N+1) = 2\pi/3$, fixando assim as larguras $N = 3m - 1$ (m inteiro), para as quais as nanofitas *armchair* são metálicas [31, 39]

Como foi mostrado, os dois tipos de bordas (*zigzag* e *armchair*) mudam de forma não trivial as propriedades eletrônicas das nanofitas. Estas novas propriedades não poderiam ser previstas com uma simples projeção sobre os eixos *zigzag* ou *armchair*. Uma outra abordagem do problema, diferente do método *tight-binding* mostrado até agora, é usar a equação de Dirac como foi feito por Brey *et al.* [34]. Cálculos *ab initio* mostraram que, para as nanofitas com bordas *zigzag*, aparecem *gaps* devido magnetização das bordas [40].

Como a dependência das propriedades eletrônicas do grafeno se encontram no confinamento quântico e na variação de sua largura, é possível termos três classes de fitas com comportamento bem definido. Essas classes, denominadas famílias, podem definir o parâmetro N em três grupo de valores: $N = 3p + 1$, $N = 3p$ e $N = 3p + 2$, onde p é um número inteiro. Tais famílias determinam se uma nanofita possui comportamento metálico ou semiconductor. Assim, temos os *gaps* de energia Δ_a expresso na forma:

$$\Delta_a = \begin{cases} 0 & , \quad N = 3p - 1, \\ 2t \left[1 + \cos \left(\frac{3p}{3p+1} \pi \right) \right] & , \quad N = 3p, \\ 2t \left[1 + \cos \left(\frac{3p+1}{3p+2} \pi \right) \right] & , \quad N = 3p + 1. \end{cases} \quad (3.11)$$

Determinando também um valor máximo de *gap* para o primeiro grupo e mínimo para o último. Além disso, podemos, através do parâmetro N , calcular a espessura tanto da nanofita *armchair* (W_{ac}) como *zigzag* (W_{zz}), que é dado em termos da constante de rede a , pelas expressões:

$$W_{ac} = \frac{\sqrt{3}}{2}(N-1)a \quad \textit{armchair}, \quad (3.12)$$

$$W_{zz} = \left(\frac{3N}{2} - 1\right)a \quad \textit{zigzag}. \quad (3.13)$$

Um entendimento sobre a dependência das dimensões nas propriedades de transporte de estruturas de grafeno podem ser vistas como um primeiro passo para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos baseadas no grafeno.

Capítulo 4

Metodologia computacional e sistemas mesoscópicos

Neste capítulo trataremos de propriedades de transporte em nanofitas de grafeno, introduziremos o modelo numérico, mostrando como é calculado os coeficientes de transmissão. Os resultados numéricos que serão apresentados no próximo capítulo foram realizados utilizando-se o Kwant¹ [41], programa para cálculo de propriedades de transporte em sistemas *tight – binding*. Finalizaremos o capítulo apresentando o cálculo da condutância para algumas nanofitas de grafeno.

4.1 Transporte em sistemas mesoscópicos

Sistemas mesoscópicos são definidos como aqueles em que as dimensões são intermediárias entre as escalas microscópica e macroscópica. Estes são muito maiores que objetos microscópicos como átomos, por exemplo, mas não tão grande o suficiente para serem 'ôhmicos' [42].

Dizemos que um condutor possui comportamento ôhmico se suas dimensões são muito maiores que essas três escalas de comprimento: (1) comprimento de onda de de Broglie, que está relacionada com a energia cinética do elétron, (2) o livre caminho médio, que é a distância que um elétron viaja antes que seu momento linear seja modificado e (3) o comprimento de relaxação de fase, que é a distância que um elétron viaja antes que

¹Pacote em linguagem Python de livre acesso que está disponível para download em: <http://http://Kwant-project.org/>.

sua fase inicial seja destruída. Estas escalas de comprimento podem variar muito de um material para outro e depende de outros fatores como, por exemplo, temperatura, campo magnético, etc [42].

Geralmente, uma amostra relativamente grande de um semiconductor convencional não é livre de impurezas e de defeitos. Dessa forma, a aplicação de uma voltagem em tais sistemas induz uma corrente que consiste em elétrons atravessando o material em um regime difusivo (Fig. 4.1(a)). A partícula colide várias vezes, ao longo do material, com quaisquer tipos de centros espalhadores que possam encontrar pelo caminho. Neste tipo de espalhamento, a condutividade é determinada tanto pela estrutura eletrônica como pelos espalhamentos em defeitos.

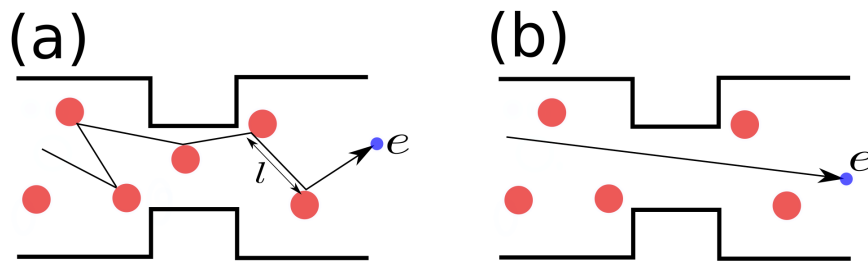


Figura 4.1: (a) Transporte difuso, l é o livre caminho médio. (b) Transporte balístico.

Os avanços tecnológicos, nas últimas décadas, têm permitido a fabricação de dispositivos cujas dimensões são menores que o livre caminho médio l e nessas condições temos o transporte balístico, Fig. 4.1(b). Nesse regime a condutância não depende das propriedades de espalhamento, apenas da estrutura de banda e a geometria do dispositivo [43]. Por não existirem processos de espalhamento, a não ser com as bordas do sistema, muitos acreditaram que não deveria existir resistência em um dispositivo balístico, levando a uma resistividade nula. Entretanto, percebeu-se que as propriedades de transporte em tais sistemas são completamente diferentes daquelas presentes em dispositivos ôhmicos. Propriedades locais, tais como resistividade e condutividade, não podem ser definidas nesse contexto. Somente propriedades não locais, tais como resistência e condutância, levam a uma descrição que está de acordo com os resultados experimentais.

Como foi colocado no capítulo 2, em baixas energias, os portadores de carga no grafeno comportam-se como partículas de Dirac sem massa “com velocidade da luz” efetiva da ordem de 10^6 m s^{-1} . Existe uma desordem intrínseca (*zitterbewegung*²) nesse sistema,

²Tipo especial de transição inter-banda com criação virtual de pares elétron-buraco em materiais [44].

levando a um regime de transporte pseudodifusivo, onde, mesmo na ausência de quaisquer processos de espalhamento (regime balístico), existe uma condutividade mínima da ordem de e^2/h [44].

Como a resistência de um semiconductor macroscópico está diretamente ligada ao número de centros espalhadores no sistema, podemos nos questionar se um dispositivo balístico que, por definição, os portadores de carga não são espalhados por defeitos, impurezas ou fônons, deveria apresentar alguma resistência. De fato, para um condutor macroscópico, a condutância é dada por:

$$G = \sigma \frac{W}{L}, \quad (4.1)$$

onde L e W são as dimensões de um condutor bidimensional, como mostrado na Fig. 4.2 e σ é a condutividade do material e independe das dimensões da amostra. Se tal comportamento ôhmico fosse válido para L tendendo a valores cada vez menores, então esperaríamos um crescimento indefinido para a condutância ou, de forma análogo, uma resistência, $R = 1/G$, cada vez mais próxima de zero.

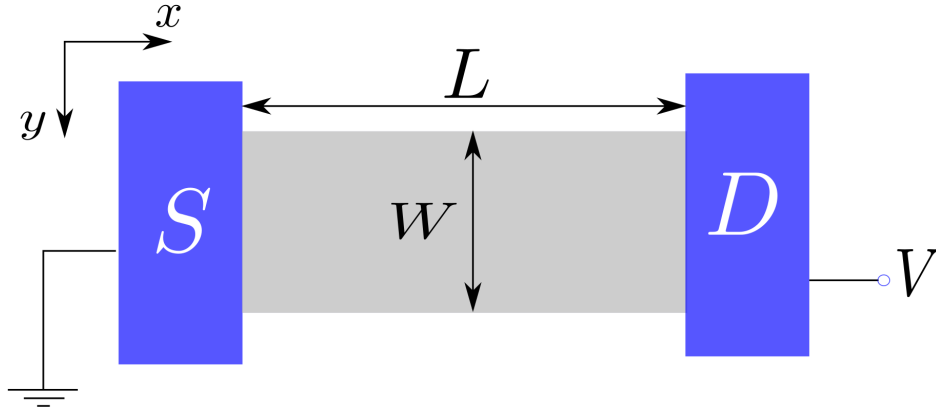


Figura 4.2: Condutor bidimensional (cor cinza) de comprimento L e espessura W conectado a dois contatos (S e D) aos quais é imposto uma diferença de potencial V .

É experimentalmente verificado que a condutância tende a um valor fixo quando L torna-se muito menor que o caminho livre médio. Portanto, a conclusão é que realmente existe uma resistência elétrica não nula em dispositivos balísticos e que o comportamento ôhmico não é mais válido em tais escalas, levando a existência de novas propriedades de transporte.

Medidas realizadas recentemente com grafeno crescido sobre uma superfície de

carbeto de silício [45] obtiveram comportamento balístico sobre uma escala maior que 10 micromêtros. Isto significa que elétrons no grafeno propagam-se sobre tais largas distâncias coerentemente e, portanto, exibem comportamento balístico.

O formalismo mais comumente usado para descrever as novas propriedades relacionadas ao transporte eletrônico em tais escalas (mesoscópicas) é conhecido como o formalismo de Landauer. Nas próximas seções discutiremos brevemente alguns aspectos importante de tal formalismo.

4.2 A fórmula de Landauer

Considere um dispositivo de forma arbitrária, representado por um quadrado na Fig. 4.3, conectado a dois reservatórios de elétrons (contatos), S e D , através de dois *leads* (conectores). Se os potenciais químicos dos reservatórios, μ_1 e μ_2 forem distintos, que pode ser alcançado facilmente através da aplicação de uma diferença de potencial, $V = (\mu_1 - \mu_2)/e$, por uma bateria, o sistema entrará em desequilíbrio e uma corrente I pode ser detectada através dos *leads*. O problema fundamental é relacionado ao cálculo do valor da corrente.

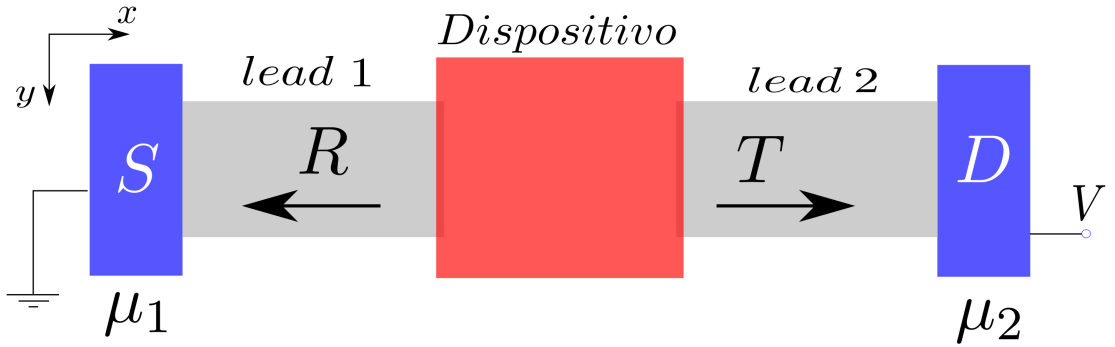


Figura 4.3: Um dispositivo acoplado a dois contatos (S e D) através de dois conectores (*leads*). A aplicação de uma diferença de potencial, $V = (\mu_1 - \mu_2)/e$, faz com que os elétrons atravessem o dispositivo, com probabilidade T , gerando uma corrente elétrica.

Os conectores são basicamente os quânticos ideais. Dessa forma, o confinamento na direção y leva a uma quantização da componente do vetor de onda nessa direção, $k_y = k_n$ (apresentamos um exemplo na seção 3.3 no contexto do grafeno). Assim, o estado em um dado conector é a superposição de todos os modos possíveis

$$\Psi = \sum_n c_n e^{iq_n x} \Lambda_n(y), \quad (4.2)$$

onde q_n é a componente do vetor de onda na direção x para uma dada energia E . As funções Λ_n , satisfazem as condições de contorno impostas pelo confinamento na direção y e são ortonormais: $\int_0^W \Lambda_n^* \Lambda_{n'} dy = \delta_{n,n'}$. Os coeficiente c_n são números complexos.

A aplicação de uma voltagem V entre os contatos faz com que os portadores de carga desloquem-se para regiões de menor potencial químico (admitindo que $\mu_1 > \mu_2$, de S para D). Dessa forma, admitindo que a probabilidade de transmissão através do dispositivo seja T , a corrente elétrica pode ser calculada através da corrente de probabilidade dos estados no conector 2 (somente os elétrons que são transmitidos contribuem para a corrente).

A corrente total é a soma das correntes de cada modo. Assim, para a corrente devido a transmissão do modo n , no conector 1, para o modo m , no conector 2, segue

$$J_{n \rightarrow m} = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left(\psi_m^* \frac{d}{dx} \psi_m \right), \quad (4.3)$$

onde Im refere-se à parte imaginária. Assim, desde que

$$\psi_m = t_{nm} e^{iq_m y} \Lambda_m(y), \quad (4.4)$$

onde t_{nm} é o coeficiente de transmissão no modo n para o modo m , tem-se

$$J_{n \rightarrow m} = \frac{q_m \hbar}{m} t_{nm} t_{nm}^* \Lambda_m(y) \Lambda_m^*(y). \quad (4.5)$$

A corrente elétrica é $I_{n \rightarrow m} = e \int_0^W J_{n \rightarrow m} dy$ onde e é a carga elétrica. Portanto, devido à ortonormalização dos Λ 's, temos:

$$I_{n \rightarrow m} = e \frac{q_m \hbar}{m} T_{nm}. \quad (4.6)$$

Desde que $k_m \hbar / m = (1/\hbar)(dE/dq_m)$ e assumindo que os portadores de carga são férmions e, portanto, devemos multiplicar o resultados por 2 (devido a contribuição do *spin*), temos:

$$I_{n \rightarrow m} = \frac{2e}{\hbar} \frac{dE}{dq_m} T_{nm}. \quad (4.7)$$

A corrente total é dada pela soma das correntes de todos os modos, no conector 1, para todos os outros modos no conector 2: $I = \sum_n \sum_m I_{n \rightarrow m}$.

Assumindo condições de contorno periódicas na direção x podemos converter a soma em $q_n(\sum_n)$ em uma integral $\int dq_m/2\pi$,

$$I = \sum_n \frac{2e^2}{h} \int \frac{dE}{dq_m} T_n \Rightarrow I = \sum_n \frac{2e^2}{h} \int_{\mu_2}^{\mu_1} T_n dE. \quad (4.8)$$

Assumindo que T_n seja aproximadamente constante sobre o intervalo $\mu_1 > \mu_2$, temos

$$I = \frac{2e^2}{h} \sum_n T_n \left(\frac{\mu_1 - \mu_2}{e} \right) \Rightarrow I = \left(\frac{2e^2}{h} \sum_n T_n \right) V, \quad (4.9)$$

sendo V a diferença de potencial entre os contatos. O fator de proporcionalidade entre I e V é a condutância

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_n T_n \quad (4.10)$$

A Eq. (4.10), conhecida como a fórmula de Landauer, permite a análise das propriedades de transporte de sistemas mesoscópicos através de cálculo de transmissões. Em particular, para um sistema quântico balístico (Fig. 4.1), a transmissão é 100% eficiente, ou seja, $T_n = 1$. A condutância é, portanto

$$G = \frac{2e^2}{h} M, \quad (4.11)$$

onde M é o número total de modos transversais ocupados no canal. Assim, guias de onda de elétrons possuem resistência não nula, mesmo na ausência de impurezas, fônons e defeitos de rede. Tal resistência, conhecida como resistência de contato, tem origem nas reflexões que surgem quando o pequeno número de modos transversais no guia de onda é combinado com o gigantesco número de modos dos contatos [46].

A quantização da condutância, Eq. (4.11), foi demonstrada experimentalmente no contexto de contatos de pontos quânticos (QPC - do inglês *Quantum Point Contacts*). Para um fio quântico de espessura W razoavelmente grande, o número de modos propagantes pode ser escrito como $M = k_F W / \pi$, onde k_F é o vetor de onda de Fermi. Assim, o número de modos é proporcional à espessura do sistema. Os resultados experimentais em semicondutores foram publicados em 1988 [47]. Os contatos de ponto quânticos foram utilizados para criar uma constrição. Dessa forma, o decréscimo da espessura W da constrição levava a um decréscimo na condutância em passos discretos de altura $2e^2/h$. Isso é exatamente o que se espera de Eq. (4.11), desde que M é um inteiro. Embora W varie continuamente o número de modos M varia em passos discretos.

O resultado apresentado em Fig. 4.4 não somente demonstra a existência de uma resistência de contato, mas também que condução é transmissão. Além disso, enfatiza a realidade dos modos transversais no contexto de condutores de pequenas espessuras [48].

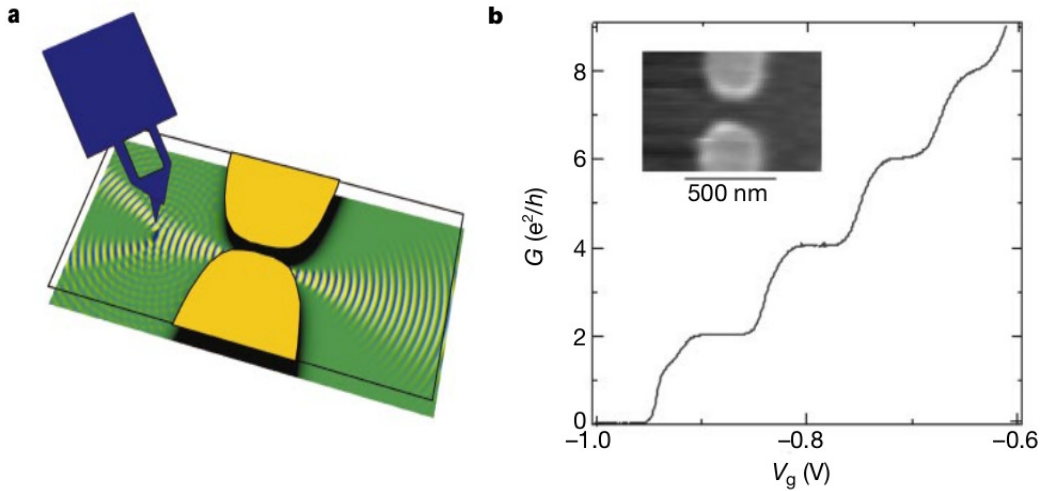


Figura 4.4: (a) *Set-up* experimental. A partir de um contato do tipo ponto quântico (QPC), fluxo de elétrons são detectados. (b) Condutância de uma constricção, destacada no canto superior esquerdo da figura, como função de sua espessura (controlada por uma voltagem de *gate*), V_g . Degraus de múltiplos inteiros de $2e^2/h$ são claramente visíveis [48].

4.3 Metodologia computacional

A física da matéria condensada está habituada a obter as soluções para a dispersão, pois sua solução produz diretamente outras características físicas importantes, como a condutância e várias propriedades de transporte. Entretanto, para sistemas mais complicados são utilizadas simulações numéricas. Assim, um dos primeiros e mais populares algoritmos que foram desenvolvidos foi o recursivo da função de Green (RGF). Rapidamente se tornou uma ferramenta para verificar, estender ou mesmo substituir a abordagem analítica. No entanto, outros problemas de dispersão surgem naturalmente em outros contextos, tornando necessário o desenvolvimento de vários programas com foco diferente.

Aqui, usaremos o Kwant, um pacote livre que usa linguagem de programação Python, que escreve programas curtos, criado com o objetivo de ser um programa flexível e de uso fácil para cálculos numéricos de transporte quânticos, além de ser uma caixa de

ferramentas de alto desempenho para a simulação de sistemas físicos de qualquer dimensionalidade e geometria que pode ser descrita por um modelo de *tight-binding*. É capaz de produzir simulações de metais, grafeno, isolantes topológicos, efeito Hall quântico, supercondutividade, spintrônica, eletrônica molecular, para citar poucos de uma infinidade de aplicações.

De maneira geral, Kwant foi desenvolvido para [41]:

- resolver problemas de espalhamento de uma forma robusta e altamente eficiente;
- exibir um alto grau de inter-operabilidade com outros pacotes e algoritmos a partir de qualquer parte do código;
- auxiliar, de forma fácil, uma expressiva gama de sistemas *tight-binding*.

A forma de escrita de um hamiltoniano no Kwant se aproxima muito de como o escrevemos manualmente, o que facilita bastante as operações, já que as definições de um sistema físico equivalem a escrever um programa Python simples que opera com conceitos físicos, tais como treliças, formas, simetrias e potenciais. É esperado com o desenvolvimento desse pacote que pesquisadores se concentrem mais na física e executem no programa os cálculos complexos ou considerados fora de alcance.

Neste trabalho simulamos nanofitas do tipo *armchair* e *zigzag*, onde nas extremidades esquerda e direita possuem *leads* (contatos metálicos semi-infinitos por onde são injetados/retirados portadores de carga, fazendo, assim, que tenhamos um fluxo de corrente elétrica) para analisar a condutância desses sistemas.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados alguns resultados numéricos da relação de dispersão, assim como para a condutância de nanofitas tipo *armchair* e *zigzag* com diferentes larguras W que, como foi definido no capítulo 3, serão tratadas em termos do número de dímeros, N .

5.1 Dispersão eletrônica

Inicialmente, plotamos a relação de dispersão eletrônica para nanofita *zigzag* com $N = 6$, como pode ser visto na Fig. 5.1.

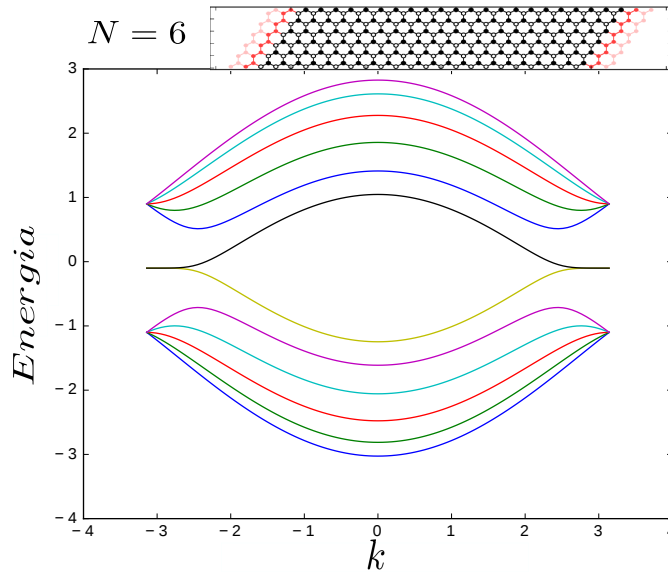


Figura 5.1: Dispersão eletrônica para nanofitas *zigzag* com $N = 6$.

Na parte superior, encontra-se a rede hexagonal gerada pelo Kwant, destacando os

leads nas laterais (região vermelha). A região de espalhamento é a central.

Quando aumentamos a largura da nanofita, Figs. 5.2 e 5.3, percebemos que os dois pontos de degenerescência se matêm praticamente fixos e não ocorre abertura de *gap* de energia. Essa propriedade foi discutida na seção 3.3.1, onde mostramos que nanofitas do tipo *zigzag* sempre apresentam comportamento metálico com *gap* nulo.

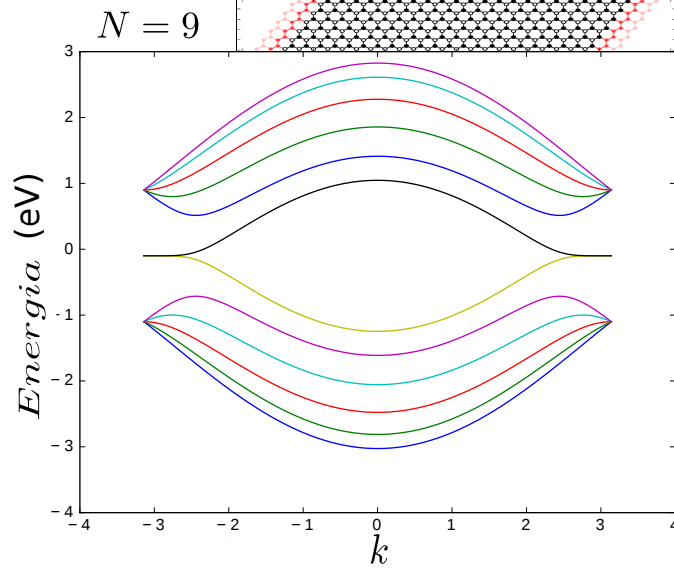


Figura 5.2: Dispersão eletrônica para nanofitas *zigzag* com $N = 9$.

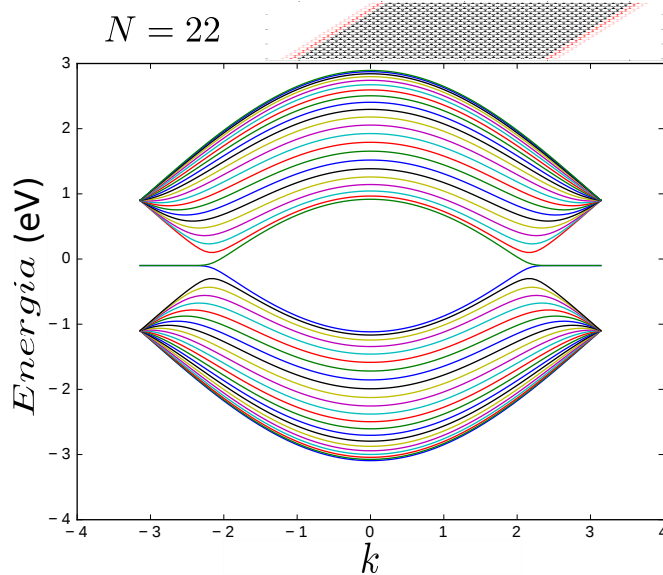


Figura 5.3: Dispersão eletrônica para nanofitas *zigzag* com $N = 22$.

Agora, plotamos para relação de dispersão para nanofitas do tipo *armchair* com diferentes valores de N , como foi feito anteriormente para nanofitas *zigzag*.

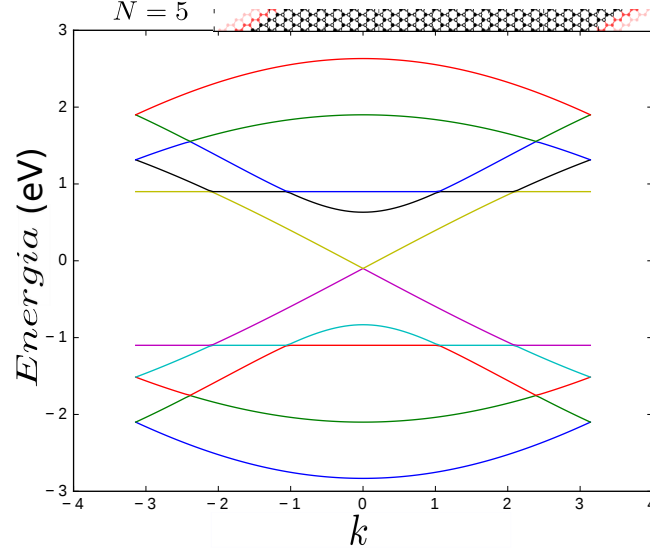


Figura 5.4: Dispersão eletrônica para nanofitas *armchair* com $N = 5$.

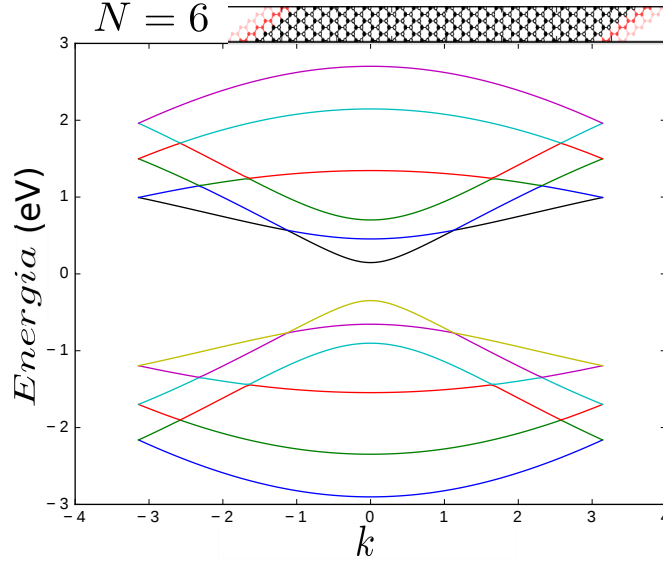


Figura 5.5: Dispersão eletrônica para nanofitas *armchair* com $N = 6$.

Podemos observar na Fig. 5.4 o comportamento metálico da nanofita, pois não temos *gap* de energia para $k = 0$. Verificamos claramente que nas proximidades desse ponto temos uma relação de dispersão linear, $E \sim k$. Para essa faixa de energia os portadores de carga se comportam como férmions de Dirac sem massa, estaremos, portanto, no domínio “ultrarelativístico”.

Quando inserimos mais uma linha de dímeros do tipo *armchair*, ou seja, fazendo $N = 6$ (Fig. 5.5), as propriedades da nanofita mudam, abrindo-se um *gap* de energia e esta passa a ter um comportamento semicondutor. Essas propriedades são as mesmas

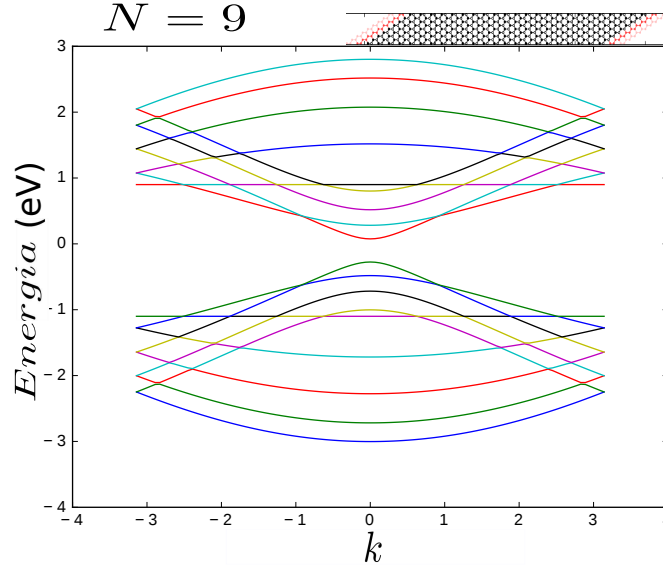


Figura 5.6: Dispersão eletrônica para nanofitas *armchair* com $N = 9$.

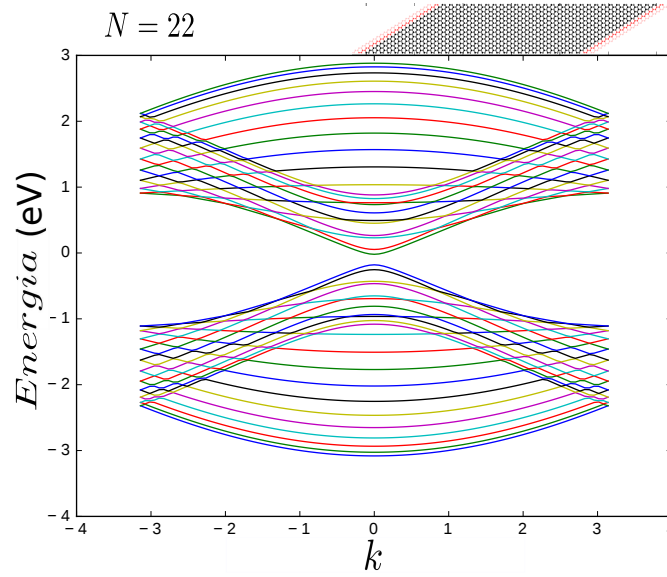


Figura 5.7: Dispersão eletrônica para nanofitas *armchair* com $N = 22$.

apresentadas por [34] onde mostra que GNRs com largura $N = 3p - 1$ (p é um número inteiro) são metálicos e que os outros casos ($N = 3p$ e $N = 3p + 1$) são semicondutores.

Fazendo a largura de uma nanofita semicondutora aumentar (comparando os gráficos das Figs. 5.5, 5.6 e 5.7), é possível ver que o *gap* de energia torna-se cada vez menor, fazendo com que tenhamos uma forma de ajuste nessa faixa proibida, sendo um papel fundamental no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. Esse resultado está condizendo com os trabalhos reportados por Brey *et al.* [34].

5.2 Condutância

Aqui, iremos apresentar apenas os resultados da condutância para nanofita *armchair*, uma vez que esta pode apresentar tanto um caráter metálico como semicondutor. Apresentamos o resultado para a condutância G (em termos de unidade e^2/h) como função da energia de Fermi E tanto para aGNRs metálicas como semicondutoras.

A condutância G da nanofita metálica (Fig. 5.8) em função da diferença de potencial U exibe uma região de mínimo, isto corresponde a condutividade mínima aproximadamente e^2/h no ponto de neutralidade de cargas, ou seja, $E = E_{Dirac}$, onde e e h são a carga elétrica e constante de Planck, respectivamente.

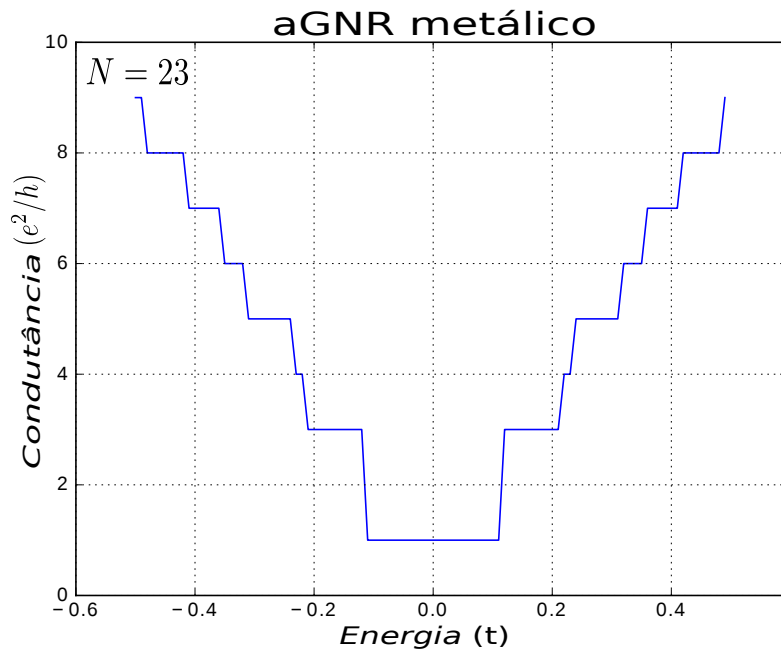


Figura 5.8: Condutância em função energia E estabelecida por uma diferença de potencial ΔU entre os *leads* esquerdo e direito para uma nanofita *armchair* metálica, $N = 23$.

Plotamos o gráfico da condutância para duas nanofitas semicondutoras, uma com largura dada por $N = 21$ (Fig. 5.9) e outra com largura de $N = 46$ (Fig. 5.10). Como são semicondutoras, em baixas tensões a condutividade é nula por ainda não ter iniciado o processo de condução (próximo ao ponto de neutralidade de carga). Quanto maior a largura da nanofita, percebemos que os modos de condutividade aumentam.

O notável comportamento da quantização da condutância e um valor mínimo para a mesma em sistemas metálicos possibilitam um novo campo de pesquisa na Física, como

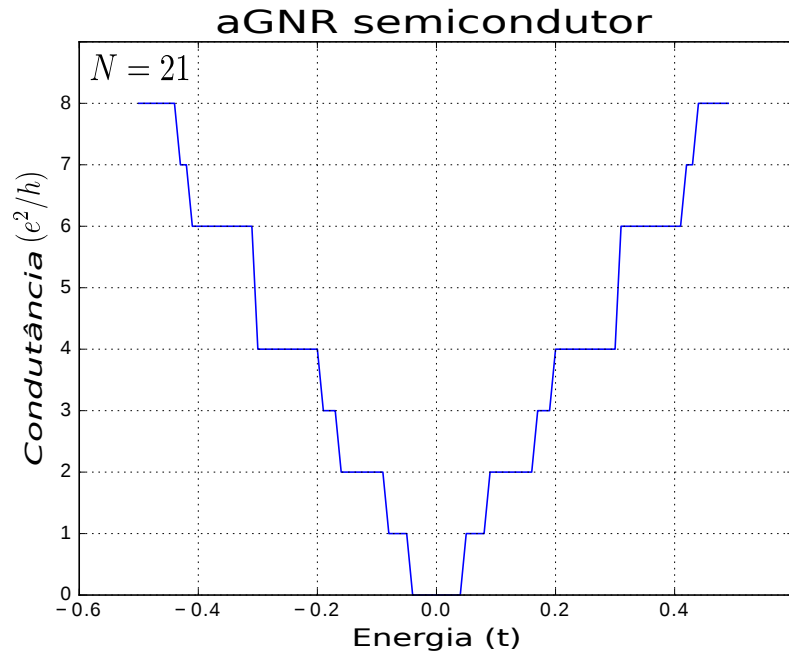


Figura 5.9: Condutância em função energia E estabelecida por uma diferença de potencial ΔU entre os *leads* esquerdo e direito para uma nanofita *armchair* semicondutora, $N = 21$.

destacamos no capítulo 4.

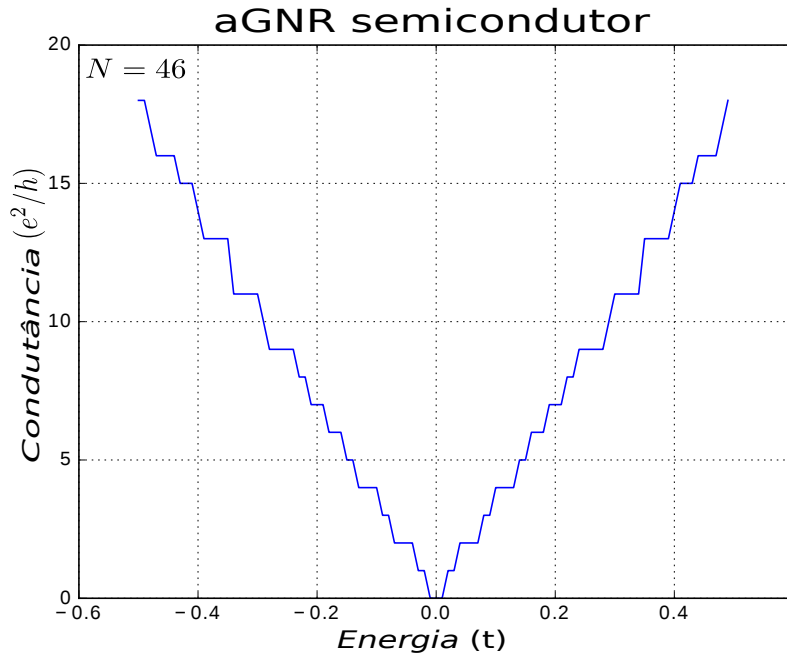


Figura 5.10: Condutância em função energia E estabelecida por uma diferença de potencial ΔU entre os *leads* esquerdo e direito para uma nanofita *armchair* semicondutora, $N = 46$.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Desde as primeiras descobertas em 2004, o grafeno tem sido um campo de intensa pesquisa, tanto teórico como experimentalmente, pois apresenta fenômenos relacionados à propriedade de transporte não usuais, tornando-se um sistema fascinante para estudos fundamentais em física da matéria condensada bem como oferecendo a oportunidade de fabricação de futuros dispositivos eletrônicos. Em resumo, neste trabalho, estudamos as propriedades eletrônicas de nanofitas de grafeno, onde fizemos um levantamento bibliográfico sobre a descrição física da rede hexagonal, determinamos a relação de dispersão para o grafeno. Estudamos as características básicas das nanofitas de grafeno, usando cálculos numéricos com a ajuda de um pacote para Python (Kwant) para determinar a relação de dispersão para fitas de diferentes larguras, das quais foram identificadas com o número de dímeros N na direção transversal da nanofita. Verificamos que, para alguns valores de N , abre-se um *gap* de energia, fazendo com que uma nanofita de carbono metálica passe a se comportar com propriedades semicondutoras. Analisamos a condutância de nanofitas como função do potencial aplicado entre dois terminais. A condutividade nos fornece uma importante informação sobre as propriedades de transporte em nanoestruturas. É de importância fundamental e prática o controle de elétrons nessas estruturas no sentido de miniaturizar e tornar mais eficientes dispositivos eletrônicos e circuitos. Portanto, acreditamos que os resultados apresentados, aqui, possam contribuir para estudos futuros, usando a mesma abordagem computacional, para desenvolver sistemas com geometrias diversas com o intuito de propor dispositivos baseados nas propriedades peculiares das nanofitas de grafeno.

Referências Bibliográficas

- [1] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3):183–191, 2007.
- [2] Mikhail I Katsnelson. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials today*, 10(1):20–27, 2007.
- [3] Philip Richard Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622, 1947.
- [4] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, D Jiang, Y_ Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [5] KS Novoselov. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. *Reviews of Modern Physics*, 83(3):837, 2011.
- [6] Andre K Geim. Nobel lecture: Random walk to graphene. *Reviews of Modern Physics*, 83(3):851, 2011.
- [7] Saverio Russo, Jeroen B Oostinga, Dominique Wehenkel, Hubert B Heersche, Samira Shams Sobhani, Lieven MK Vandersypen, and Alberto F Morpurgo. Observation of aharonov-bohm conductance oscillations in a graphene ring. *Physical Review B*, 77(8):085413, 2008.
- [8] LA Ponomarenko, F Schedin, MI Katsnelson, R Yang, EW Hill, KS Novoselov, and AK Geim. Chaotic dirac billiard in graphene quantum dots. *Science*, 320(5874):356–358, 2008.

- [9] S Schnez, F Molitor, C Stampfer, J Güttinger, I Shorubalko, T Ihn, and K Ensslin. Observation of excited states in a graphene quantum dot. *Applied Physics Letters*, 94(1):012107, 2009.
- [10] Gengchiao Liang, Neophytos Neophytou, Mark S Lundstrom, and Dmitri E Nikonov. Ballistic graphene nanoribbon metal-oxide-semiconductor field-effect transistors: A full real-space quantum transport simulation. *Journal of Applied Physics*, 102(5):054307, 2007.
- [11] Alessandro Cresti, Norbert Nemec, Blanca Biel, Gabriel Niebler, François Triozon, Gianaurelio Cuniberti, and Stephan Roche. Charge transport in disordered graphene-based low dimensional materials. *Nano Research*, 1(5):361–394, 2008.
- [12] AH Castro Neto, F Guinea, Nuno MR Peres, Kostya S Novoselov, and Andre K Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1):109, 2009.
- [13] Adalberto Fazzio, Thiago Silva Martins, and J. R. da Silva. Rabiscando a eletrônica com o grafeno. *Ciência Hoje*, 43(257):36, 2009.
- [14] Riichiro Saito, Gene Dresselhaus, and Mildred S Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*. World scientific, 1998.
- [15] Andrew Grant. Impermeable graphene yields to protons, 2014. <<https://www.sciencenews.org/article/impermeable-graphene-yields-protons>> (Accessed on 22/04/2017).
- [16] J-C Charlier, J-P Michenaud, X Gonze, and J-P Vigneron. Tight-binding model for the electronic properties of simple hexagonal graphite. *Physical Review B*, 44(24):13237, 1991.
- [17] Charles Kittel. *Introduction to solid state*, volume 162. John Wiley & Sons, 1966.
- [18] MI Katsnelson, KS Novoselov, and AK Geim. Chiral tunnelling and the klein paradox in graphene. *Nature physics*, 2(9):620–625, 2006.
- [19] Gordon W Semenoff. Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly. *Physical Review Letters*, 53(26):2449, 1984.

- [20] F Guinea, AH Castro Neto, and NMR Peres. Electronic states and landau levels in graphene stacks. *Physical Review B*, 73(24):245426, 2006.
- [21] Yuanbo Zhang, Tsung-Ta Tang, Caglar Girit, Zhao Hao, Michael C Martin, Alex Zettl, Michael F Crommie, Y Ron Shen, and Feng Wang. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature*, 459(7248):820, 2009.
- [22] Richard Balog, Bjarke Jørgensen, Louis Nilsson, Mie Andersen, Emile Rienks, Marco Bianchi, Mattia Fanetti, Erik Lægsgaard, Alessandro Baraldi, Silvano Lizzit, et al. Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. *Nature materials*, 9(4):315, 2010.
- [23] F Guinea, MI Katsnelson, and AK Geim. Energy gaps, topological insulator state and zero-field quantum hall effect in graphene by strain engineering. *arXiv preprint arXiv:0909.1787*, 2009.
- [24] Myungwoong Kim, Nathaniel S Safron, Eungnak Han, Michael S Arnold, and Padma Gopalan. Fabrication and characterization of large-area, semiconducting nanoperforated graphene materials. *Nano letters*, 10(4):1125–1131, 2010.
- [25] Li Yang, Cheol-Hwan Park, Young-Woo Son, Marvin L Cohen, and Steven G Louie. Quasiparticle energies and band gaps in graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 99(18):186801, 2007.
- [26] Melinda Y Han, Barbaros Özyilmaz, Yuanbo Zhang, and Philip Kim. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical review letters*, 98(20):206805, 2007.
- [27] Liying Jiao, Xinran Wang, Georgi Diankov, Hailiang Wang, and Hongjie Dai. Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *Nature nanotechnology*, 5(5):321–325, 2010.
- [28] Anton N Sidorov, Tanesh Bansal, PJ Ouseph, and Gamini Sumanasekera. Graphene nanoribbons exfoliated from graphite surface dislocation bands by electrostatic force. *Nanotechnology*, 21(19):195704, 2010.
- [29] Xiaoting Jia, Mario Hofmann, Vincent Meunier, Bobby G Sumpter, Jessica Campos-Delgado, José Manuel Romo-Herrera, Hyungbin Son, Ya-Ping Hsieh, Alfonso Reina,

- Jing Kong, et al. Controlled formation of sharp zigzag and armchair edges in graphitic nanoribbons. *Science*, 323(5922):1701–1705, 2009.
- [30] Melinda Y Han, Barbaros Özyilmaz, Yuanbo Zhang, and Philip Kim. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical review letters*, 98(20):206805, 2007.
- [31] Kyoko Nakada, Mitsutaka Fujita, Gene Dresselhaus, and Mildred S Dresselhaus. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical Review B*, 54(24):17954, 1996.
- [32] Luis EF Foa Torres, Stephan Roche, and Jean-Christophe Charlier. Introduction to graphene-based nanomaterials: From electronic structure to quantum transport. *MRS BULLETIN*, 40, 2015.
- [33] Katsunori Wakabayashi, Mitsutaka Fujita, Hiroshi Ajiki, and Manfred Sigrist. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Physical Review B*, 59(12):8271, 1999.
- [34] Luis Brey and HA Fertig. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the dirac equation. *Physical Review B*, 73(23):235411, 2006.
- [35] SM-M Dubois, Zeila Zanolli, Xavier Declerck, and J-C Charlier. Electronic properties and quantum transport in graphene-based nanostructures. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 72(1):1–24, 2009.
- [36] Katsunori Wakabayashi. Electronic transport properties of nanographite ribbon junctions. *Physical Review B*, 64(12):125428, 2001.
- [37] Katsunori Wakabayashi, Ken-ichi Sasaki, Takeshi Nakanishi, and Toshiaki Enoki. Electronic states of graphene nanoribbons and analytical solutions. *Science and Technology of Advanced Materials*, 11(5):054504, 2010.
- [38] Mitsutaka Fujita, Katsunori Wakabayashi, Kyoko Nakada, and Koichi Kusakabe. Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *Journal of the Physical Society of Japan*, 65(7):1920–1923, 1996.

- [39] Huaixiu Zheng, ZF Wang, Tao Luo, QW Shi, and Jie Chen. Analytical study of electronic structure in armchair graphene nanoribbons. *Physical Review B*, 75(16):165414, 2007.
- [40] Young-Woo Son, Marvin L Cohen, and Steven G Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical review letters*, 97(21):216803, 2006.
- [41] Christoph W Groth, Michael Wimmer, Anton R Akhmerov, and Xavier Waintal. Kwant: a software package for quantum transport. *New Journal of Physics*, 16(6):063065, 2014.
- [42] Supriyo Datta. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge university press, 1997.
- [43] Kees M Schep, Paul J Kelly, and Gerrit EW Bauer. Ballistic transport and electronic structure. *Physical Review B*, 57(15):8907, 1998.
- [44] MI Katsnelson. Zitterbewegung, chirality, and minimal conductivity in graphene. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 51(2):157–160, 2006.
- [45] Jens Baringhaus, Ming Ruan, Frederik Edler, Antonio Tejeda, Muriel Sicot, Amina Taleb-Ibrahimi, An-Ping Li, Zhigang Jiang, Edward H Conrad, Claire Berger, et al. Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons. *Nature*, 506(7488):349–354, 2014.
- [46] Duarte José Pereira de Sousa. Transporte eletrônico em anéis quânticos de grafeno. Master’s thesis, Universidade Federal do Ceará, 2015.
- [47] BJ Van Wees, H Van Houten, CWJ Beenakker, J Gr Williamson, LP Kouwenhoven, D Van der Marel, and CT Foxon. Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas. *Physical Review Letters*, 60(9):848, 1988.
- [48] MA Topinka, BJ LeRoy, RM Westervelt, SEJ Shaw, R Fleischmann, EJ Heller, KD Maranowski, and AC Gossard. Coherent branched flow in a two-dimensional electron gas. *Nature*, 410(6825):183–186, 2001.

Apêndice

Neste apêndice colocamos o programa, em linguagem Python, que usamos em nosso trabalho para gerar as estruturas de nanofitas, assim como para o cálculo da relação de dispersão e condutância das mesmas.

```
from math import pi, sqrt, tanh
import kwant
import scipy.sparse.linalg as sla
from matplotlib import pyplot

# Define a rede cristalina do grafeno
sin_30, cos_30 = (1 / 2, sqrt(3) / 2)
graphene = kwant.lattice.general([(3 / 2, cos_30), (3 / 2, - cos_30)],
a, b = graphene.sublattices
def make_system(L=30, W=40, d1=-2, d2=2, pot1=0, t=1, pot=0):
    # Define a região de espalhamento
    # Região de espalhamento com a forma de um retângulo
    def circle(pos):
        x, y = pos
        return - L <= x <= L and - W <= y <= W
    sys = kwant.Builder()
    # Define os potenciais
    # Potenciais com a forma de barreiras
    def potential(site):
        (x, y) = site.pos
        if d1 <= x <= d2 and - W <= y <= W:
            return pot1
        else:
```

```

        return 0

    sys[graphene.shape(circle, (0, 0))] = potential
    sys[graphene.neighbors()] = - t
    sys.eradicate_dangling()
    # Define os leads
    # Lead da esquerda
    sym0 = kwant.TranslationalSymmetry(graphene.vec((- 1, - 1)))
    def lead0_shape(pos):
        x, y = pos
        return (- W <= y <= W)
    lead0 = kwant.Builder(sym0)
    lead0[graphene.shape(lead0_shape, (0, 0))] = - pot
    lead0[graphene.neighbors()] = - t
    lead0.eradicate_dangling()
    # Lead da direita
    sym1 = kwant.TranslationalSymmetry(graphene.vec((1, 1)))
    def lead1_shape(pos):
        x, y = pos
        return (- W <= y <= W)
    lead1 = kwant.Builder(sym1)
    lead1[graphene.shape(lead1_shape, (0, 0))] = - pot
    lead1[graphene.neighbors()] = - t
    lead1.eradicate_dangling()
    return sys, [lead0, lead1]
def compute_evs(sys):
    # Compute some eigenvalues of the closed system
    sparse_mat = sys.hamiltonian_submatrix(sparse=True)
    evs = sla.eigs(sparse_mat, 2)[0]
    print(evs.real)
def plot_conductance(sys, energies):
    # Compute transmission as a function of energy
    data = []

```



```

for energy in energies:
    smatrix = kwant.smatrix(sys, energy)
    data.append(smatrix.transmission(0, 1))
pyplot.figure()
pyplot.plot(energies, data)
pyplot.xlabel("Energia [t]")
pyplot.ylabel("Condutância [ $e^2/h$ ]")
pyplot.grid(True)
pyplot.show()

def plot_bandstructure(flead, momenta):
    bands = kwant.physics.Bands(flead)
    energies = [bands(k) for k in momenta]
    pyplot.figure()
    pyplot.plot(momenta, energies)
    pyplot.xlabel("momentum [(lattice constant)-1]")
    pyplot.ylabel("energy [t]")
    pyplot.grid(True)
    pyplot.show()

def main():
    pot = 0
    pot1=0
    sys, leads = make_system(pot=pot)
    W=40
    d1=-2
    d2=2

    # To highlight the two sublattices of graphene, we plot one with
    # a filled, and the other one with an open circle:
    def family_colors(site):
        (x, y) = site.pos
        if d1 <= x <= d2 and - W <= y <= W:
            return 'gray' if site.family == a else 'white'
        else:

```

```

        return 'gray' if site.family == a else 'white'

# Plot the closed system without leads.
kwant.plot(sys, site_color=family_colors, site_lw=0.1, colorbar=False)

# Compute some eigenvalues.
compute_evs(sys.finalized())

# Attach the leads to the system.
for lead in leads:
    sys.attach_lead(lead)

# Then, plot the system with leads.
kwant.plot(sys, site_color=family_colors, site_lw=0.1,
           lead_site_lw=0, colorbar=False)

# Finalize the system.
sys = sys.finalized()

# Compute the band structure of lead 0.
momenta = [-pi + 0.02 * pi * i for i in range(101)]
plot_bandstructure(sys.leads[0], momenta)

# Plot conductance.
energies = [0.01 * i for i in range(-50, 50)]
plot_conductance(sys, energies)

# Call the main function if the script gets executed (as opposed to imported).
# See <http://docs.python.org/library/\_\_main\_\_.html>.
if __name__ == '__main__':
    main()

```