

# **ESTRUTURA ELETRÔNICA DO GRAFENO E NANOFITAS: EFEITO DE SPIN-ÓRBITA E STRAIN**



**UnB**

Universidade de Brasília

Instituto de Física

Núcleo de física aplicada

Dissertação de mestrado

**Marcos Rafael Guassi**

Orientador: **Prof. Dr. Qu Fanyao**

Brasília - DF, Brasil

Julho/2010

”Eu,  
um universo de átomos,  
um átomo no universo.”

Richard P. Feynman

# Agradecimentos

Tenho que agradecer primeiramente ao Prof. Dr. Qu Fanyao que possibilitou a realização desse trabalho e salvou o meu mestrado, pois apareceu durante o curso e aceitou o desafio de terminar este trabalho em apenas um ano. Foi realmente um desafio porque eu mudei completamente de área e pouca noção tinha sobre física do estado sólido. Agora tenho um pouco mais. E trabalhar numa área tão viva, num material tão novo é realmente excitante e nos faz sentir um pouco do que é realmente construir a ciência física.

Agradeço aos amigos, principalmente ao Msc. Evandro Rodrigues Alves, ao Msc. Fábio Vieira Moura e ao Érico Marx pela ajuda na área computacional e também aos outros amigos, não menos importantes, por me suportarem reclamando das dificuldades encontradas ao longo do caminho.

Também agradeço aos meu pais e meus avós, pelo apoio nas horas difíceis (aquelas em que dá vontade de largar tudo), incentivo e entusiasmo com que acompanhavam o desenrolar do meu trabalho.

À CAPES pelo suporte financeiro e à Intel pela disponibilização gratuita para uso acadêmico do software ifort, usado nas simulações computacionais presentes neste trabalho.

# Resumo

Estudou-se a estrutura eletrônica do grafeno e das nanofitas (com fronteiras armchair e zigzag), usando o método de *tight-binding* e levando-se em conta somente as interações entre primeiros vizinhos. Mostra-se que as bandas de condução e valência se tocam em seis pontos dentro da primeira zona de Brillouin do grafeno, com uma distribuição hexagonal sendo dois desses pontos inequivalentes,  $K$  e  $K'$ . O *gap* de energia entre a banda de condução e a banda de valência depende fortemente do tipo da nanofita, como armchair ou zigzag e da largura da nanofita. Demonstramos também que o strain pode ser usado como uma ferramenta para manipular as propriedades do grafeno. Para estudar sistematicamente os efeitos de strain, aplicamos strain uni- e biaxial, respectivamente. Percebe-se que as estruturas eletrônicas do grafeno podem ser alteradas através da mudança da direção e magnitude do strain. Finalmente, inserimos no modelo as interações de Rashba de spin-órbita, cuja magnitude pode ser controlada pelo campo elétrico aplicado na direção normal ao plano do grafeno. Percebemos que a interação Rashba de spin-órbita pode desempenhar um papel importante na estrutura eletrônica do grafeno.

# Abstract

The electronic structure of graphene and nanoribbons (armchair and zigzag boundaries) have been studied through the tight-binding method. We have considered only the first-neighbours interactions. We showed that conduction band and valence band make contact with each other at the Dirac point energy in six points inside the Brillouin zone of graphene with a hexagonal distribution and two inequivalent ones, the  $K$  and  $K'$  points. The energy gap between these bands strongly depends on the nanoribbon type, armchair or zigzag and also the width of nanoribbon. We also demonstrated that strain could be used to manipulate the graphene properties. To study systematically the strain effects, we have applied uniaxial and biaxial strain, respectively. We realized that graphene electronic structures can be modified by changing the direction and magnitude of strain. Finally, we have considered the Rashba spin-orbit interaction, which magnitude can be controlled by an external electric field applied in the normal direction of the graphene plane. As an important result we have found Rashba spin-orbit interaction plays an important role in graphene electronic structure.

# Índice

<b>Lista de figuras</b>	<b>6</b>
<b>Introdução</b>	<b>9</b>
<b>1 Descrição do grafeno e o método de tight-binding</b>	<b>13</b>
1.1 Átomos de carbono e hibridização $sp^2$	13
1.1.1 Rede cristalina do grafeno	15
1.2 O modelo de primeiros vizinhos do tight-binding	16
1.2.1 Os orbitais de Löwdin	20
<b>2 Estrutura eletrônica do grafeno</b>	<b>24</b>
2.1 A matriz do hamiltoniano de tight-binding para o grafeno	24
2.2 Estrutura de banda do grafeno	27
2.3 Limite de baixas energias	29
<b>3 Estrutura eletrônica das nanofitas de grafeno</b>	<b>34</b>

3.1	Expressão de energia e função de onda . . . . .	34
3.1.1	Nanofitas com fronteira armchair . . . . .	35
3.1.2	Nanofitas com fronteira zigzag . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Efeitos de strain no grafeno e nas nanofitas de carbono</b>	<b>45</b>
4.1	Strain uniaxial . . . . .	46
4.1.1	Influências do strain uniaxial sobre os cones de Dirac do grafeno . . . . .	49
4.1.2	Efeitos do strain uniaxial sobre as nanofitas . . . . .	52
4.2	Strain biaxial . . . . .	57
4.2.1	Influências do strain biaxial sobre os cones de Dirac no grafeno . . . . .	58
4.2.2	Efeitos do strain biaxial sobre as nanofitas . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Efeito Rashba de spin-órbita</b>	<b>62</b>
5.1	Strain no grafeno com efeito RSO . . . . .	66
	<b>Referência Bibliográfica</b>	<b>70</b>

# Lista de figuras

1	Representação do grafeno, fulereno, nanotubo e grafite . . . . .	10
1.1	Representação da hibridização $sp^2$ no átomo de carbono. . . . .	14
1.2	Rede hexagonal do grafeno no espaço direto (a) e no espaço recíproco (b) . . . . .	15
2.1	Primeiros vizinhos de um átomo de carbono na rede do grafeno . . . . .	26
2.2	Figuras da 1a. zona de Brillouin do grafeno. Em (a) a banda inferior representa a banda de valência e a superior a de condução. Em (b) é possível ver que as bandas se tocam em seis pontos ( $K$ e $K'$ ). . . . .	28
2.3	Projeção em 2-D dos eixos $k_x$ (a) e $k_y$ (b) da 1a. zona de Brillouin do grafeno . . . . .	32
2.4	Cone de Dirac do eixo armchair da 1a. zona de Brillouin do grafeno mostrando que a dispersão de energia é linear . . . . .	33
2.5	Cones de Dirac do eixo zigzag da 1a. zona de Brillouin do grafeno . . . . .	33
3.1	Estrutura da rede das nanofitas de carbono . . . . .	35
3.2	Níveis de energia de uma nanofita armchair com estados confinados no eixo $x$ e $L = 6$ . . . . .	37



3.3	Níveis de energia de nanofitas armchair: com $L = 7$ em (a), aparecem duas bandas planas; com $L = 8$ em (b), em que a nanofita é metálica . . . . .	39
3.4	Dependência do <i>gap</i> das nanofitas com fronteira armchair conforme sua largura. . . . .	40
3.5	Mudança de eixos para melhor ajuste das condições de contorno . . . . .	41
3.6	Dispersão de energia de uma nanofita zigzag com $L = 6$ (a) e $L = 8$ (b) . . . . .	43
3.7	Densidade eletrônica próximo às bordas . . . . .	44
4.1	Representação de uma tensão aplicada no grafeno em uma direção arbitrária . . . . .	46
4.2	Cones de Dirac do eixo armchair da 1a. zona de Brillouin com strain uniaxial . . . . .	51
4.3	Cones do eixo zigzag com strain $\varepsilon = 0.10$ . À esquerda, pontos $K$ e à direita, pontos $K'$ . . . . .	53
4.4	Dependência do fator de hopping com o strain . . . . .	54
4.5	Comparação das bandas de energia das nanofitas armchair. No lado esquerdo, as bandas sem strain e, na direita, as respectivas bandas com strain uniaxial . . . . .	56
4.6	<i>Gap</i> das nanofitas armchair com strain uniaxial. $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0.10$ . . . . .	57
4.7	Bandas de condução da 1a. zona de Brillouin . . . . .	59
4.8	Variação no fator de hopping com a mudança do strain em uma das direções . . . . .	60
4.9	<i>Gap</i> das nanofitas sobre aplicação de strain biaxial $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0.10$ . . . . .	61
5.1	Primeira zona de Brillouin do grafeno com interação spin-órbita . . . . .	65
5.2	Primeira zona de Brillouin do grafeno com efeito RSO e strain. $\lambda_R = 0.4t$ . . . . .	67

# Introdução

Os átomos de carbono aparecem de várias maneiras diferentes no nosso planeta e são muito abundantes. Podem ser encontrados em formas puras, como no diamante e no grafite ou em combinação com outros átomos, e estão presentes em todos os seres vivos; eles formam o pilar básico da química orgânica, em que se conhecem cerca de 10 milhões de compostos de carbono. Suas duas formas puras naturais tem propriedades bem diversas apesar de diferirem apenas pelo arranjo atômico. Enquanto o grafite é opaco, maleável, bastante abundante e, por isso, barato, além de ser condutor, o diamante é brilhante, extremamente duro, raro, tem custo elevado e é isolante. Essa variedade cristalográfica das formas do carbono sempre foi foco de atenção em ciência básica e também de aplicações. E, sendo conhecidos desde tempos imemoriáveis, essas formas tridimensionais (grafite e diamante) já são amplamente usadas em aplicações industriais.

Recentemente foram descobertas as primeiras formas artificiais puras de carbono: o fulereno [1, 2, 3] que é uma forma zero-dimensional (pois os elétrons aprisionados em seu interior possuem zero graus de liberdade), e os nanotubos de carbono [4] que são sistemas unidimensionais. Esses objetos já são amplamente estudados e chamaram muita atenção devido as suas propriedades eletrônicas

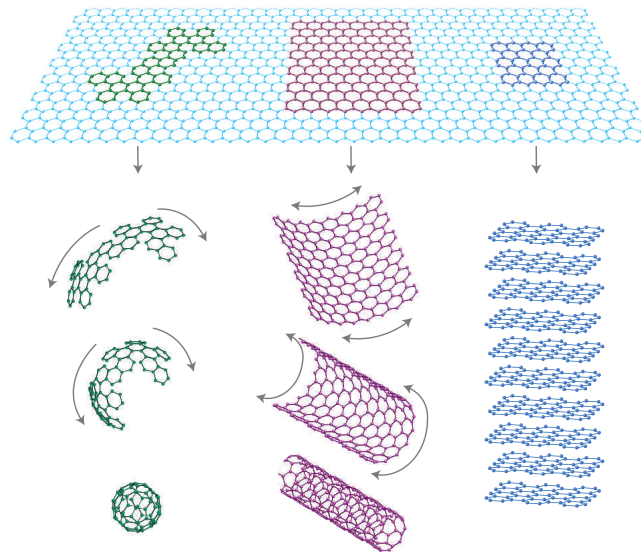


Figura 1: *Representação do grafeno (parte superior) e formas gráficas que podem ser teoricamente derivados dele: fulereno, nanotubo e grafite (da esquerda para a direita).*[12]

e mecânicas bem peculiares. Os sistemas bidimensionais de grafite foram teoricamente estudados durante sessenta anos [5, 6, 7] e usados para descrever propriedades de outros materiais baseados em carbono. No entanto, a síntese experimental de uma folha de carbono com somente um átomo de espessura se deu em 2004 [8, 9], esse material ficou conhecido como *grafeno*. A obtenção experimental do grafeno possibilitou a criação de pontos quânticos [10], nanofitas [11] e vários outros "derivados".

Desde a publicação de um trabalho de Landau e Peierls imaginou-se que materiais cristalinos baseados em carbono não poderiam existir [13, 14] por serem termodinamicamente instáveis. Nesses trabalhos, foi afirmado que flutuações térmicas nessas redes cristalinas conduziriam a deslocamentos atômicos que se tornariam comparáveis às distâncias interatômicas em qualquer temperatura finita [15]. De fato, a temperatura de fusão de filmes finos diminui conforme se diminui a espessura destes e

se tornam instáveis segregando-se em ilhas ou decompondo-se a espessuras de, tipicamente, dezenas de camadas atômicas [16, 17]. A descoberta experimental do grafeno e, posteriormente, de outros cristais bidimensionais (como o nitreto de boro) refutaram essa teoria. E, além de serem contínuos, estes materiais bidimensionais mostraram possuir alta qualidade cristalina.

O grafeno, no entanto, é muito mais interessante fisicamente do que por ser um cristal bidimensional. Ele possui uma estrutura eletrônica única, diferente de tudo que era conhecido antes pois, devido a sua dispersão linear a baixas energias os elétrons comportam-se como férmions sem massa. Isso faz com que o grafeno seja um sistema experimental ideal para estudo de mecânica quântica relativística.

Um dos efeitos quântico-relativísticos mais marcantes observados no grafeno é o paradoxo de Klein [18, 19], em que partículas tunelam com probabilidade aproximadamente um em barreiras de potencial, mesmo sendo este bastante elevado. Esse paradoxo apesar de bem descrito teoricamente era muito difícil de ser reproduzido experimentalmente. Tais experimentos somente poderiam ser realizados em situações extremas, como criação e aniquilação de pares partícula-antipartícula no horizonte de eventos de buracos negros em evaporação. Outro experimento importante que se tornou possível com o grafeno foi a observação do efeito hall quântico [9, 20], somente observados em sistemas de dimensionalidade par.

Tecnologicamente, o grafeno e seus "derivados" tem sido de muito interesse para o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos (como na construção de transistores) e spintrônicos (filtros de spin e amplificadores de spin [21]). Também com aplicação em computação quântica, se mostra útil na construção de *hardwares* de computação quântica, por possuir baixos efeitos de interação spin-órbita

[22] (necessário para construção de processadores que usam bits quânticos - qubits). Por esses motivos, surgem como candidatos promissores à substituição do silício, uma vez que a miniaturização e eficiência dos dispositivos eletrônicos atuais tem se aproximado do seu limite teórico [23, 24].

O principal objetivo deste trabalho é mostrar as características eletrônicas do grafeno e das nanofitas, como algumas propriedades eletrônicas podem ser alteradas sob algumas circunstâncias especiais (deslocamentos atômicos causados por aplicação de tensão nas redes, introdução de defeitos - retirada de determinados átomos da malha - e qualidades das bordas nas nanofitas). Para isso, tratarei no primeiro capítulo das propriedades atômicas da rede de grafeno, descrevendo as ligações atômicas dos átomos de carbono e a composição da rede cristalina. Também será abordado o modelo teórico usado na descrição da interação entre os vários átomos na rede. No capítulo 2, será feita a aplicação do modelo teórico na rede do grafeno, obtendo-se as suas bandas de energia da primeira zona de Brillouin. A partir disso, serão explorados os cones de Dirac (regiões próximas dos pontos  $K$  e  $K'$  em que as bandas de condução e valência do grafeno se tocam); essas são regiões de baixas energias dos elétrons no grafeno, em que os elétrons se comportam relativisticamente [25]. As nanofitas de carbono serão tratadas no terceiro capítulo, discutindo-se sobre as diferenças e peculiaridades de suas propriedades eletrônicas com relação às suas bordas. No quarto capítulo se investiga sobre os efeitos nas bandas de condução e valência, estados confinados e cones de Dirac causadas por tensões, no grafeno e nas nanofitas. Essas deformações são aplicadas em diferentes direções (e também em duas direções ao mesmo tempo) e podem servir para o controle do *gap*, desejável na construção de dispositivos eletrônicos. O último capítulo (quinto) trata das propriedades eletrônicas do grafeno e nanofitas quando se inserem defeitos nas mesmas.

# Capítulo 1

## Descrição do grafeno e o método de tight-binding

### 1.1 Átomos de carbono e hibridização $sp^2$

O grafeno é um material feito somente de átomos de carbono. Estes possuem seis elétrons, que ocupam os orbitais atômicos  $1s^2$ ,  $2s^2$  e  $2p^2$ . Os elétrons do orbital  $1s^2$  são fortemente ligados ao núcleo devido à forte atração eletrostática entre prótons e elétrons. Por causa disso, são conhecidos como elétrons internos. Os outros 4 elétrons não se encontram tão presos ao núcleo e são conhecidos como elétrons de valência. Na fase cristalina os elétrons de valência dão origem aos orbitais  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ . Mas como a diferença de energia entre os níveis  $2s$  e  $2p$  é pequena comparada à sua energia de ligação química, as funções de onda desses quatro elétrons podem se sobrepor facilmente, num processo chamado hibridização [26]. Quando esse processo ocorre entre um átomo no orbital  $2s$

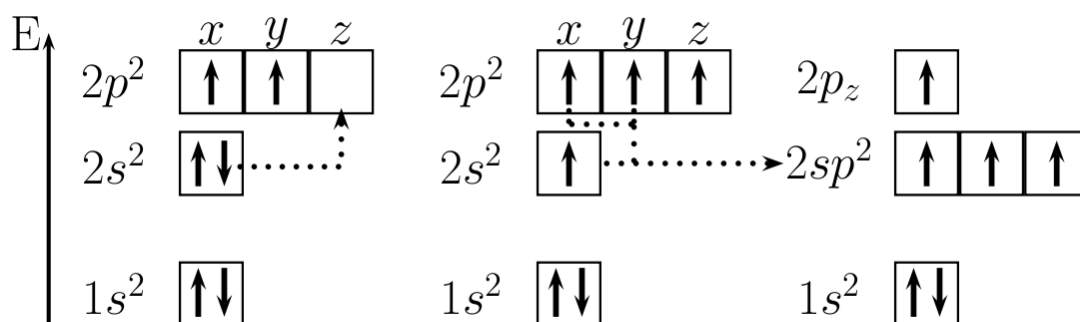


Figura 1.1: Representação da hibridização  $sp^2$  no átomo de carbono. [27]

e dois átomos no orbital  $2p$  surge uma hibridização chamada  $sp^2$  (veja na figura 1.1). Assim, três estados se mantêm no plano x-y com um ângulo entre eles de  $120^\circ$ , formando ligações  $\sigma$  com os elétrons do átomo vizinho. São essas ligações que dão origem a rede hexagonal do grafeno (figura (1.2a)). O outro átomo fica alinhado na direção z e se encontra, portanto, no orbital  $2p_z$ , num estado chamado  $\pi$ . Átomos nesse estado encontram-se fracamente ligados ao núcleo. Dessa forma, esse elétron pode saltar facilmente para átomos vizinhos, sendo o único que apresenta relevância nas propriedades de transporte. E, por isso, se considera apenas a contribuição de um elétron por átomo de carbono nos cálculos das propriedades eletrônicas do grafeno.

A interação eletrônica entre duas ou mais folhas de grafeno empilhadas (caso do grafite) é baixa comparada à interação dos elétrons pertencentes a uma mesma folha, uma vez que a distância entre as folhas é de  $3,35 \text{ \AA}$ , muito maior do que a distância entre os átomos mais próximos que pertencem a mesma folha, que é  $1,42 \text{ \AA}$ . Por esse motivo o grafeno foi usado como uma primeira aproximação no estudo teórico das propriedades eletrônicas do grafite.

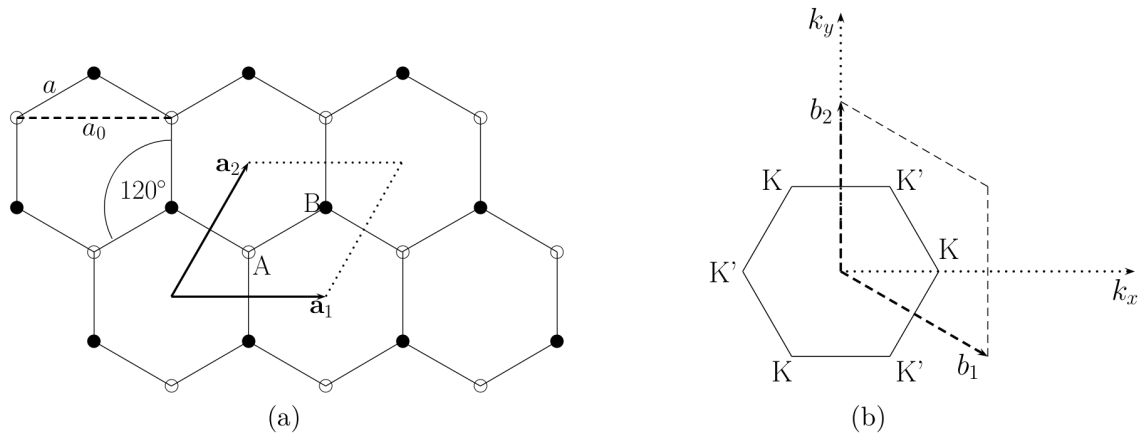


Figura 1.2: Rede cristalina do grafeno. No espaço direto (a) são mostradas as ligações  $\sigma$  entre os elétrons a um ângulo de  $120^\circ$ . São mostrados também os vetores de rede  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ , a distância interatômica  $a$  e a constante de rede  $a_0$ . (b) é o espaço recíproco com os pontos não-equivalentes  $K$  e  $K'$  e os vetores  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$ . [27]

### 1.1.1 Rede cristalina do grafeno

A disposição atômica do grafeno forma uma estrutura hexagonal. No entanto, essa rede não forma uma rede de Bravais [28] e de um ponto de vista cristalográfico precisa ser descrita por uma rede triangular com dois átomos por célula unitária (que pode ser visto na figura (1.2)). Esses átomos, identificados como A e B, formam uma rede unitária rombóide definida no espaço real pelos vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$

$$\mathbf{a}_1 = \sqrt{3}a\mathbf{e}_x, \mathbf{a}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}a\mathbf{e}_x + \frac{3}{2}a\mathbf{e}_y \quad (1.1)$$

sendo  $a = 1,42 \text{ \AA}$ , como já citado, a distância interatômica e  $a_0 = \sqrt{3}a = 2,46 \text{ \AA}$ , a constante de rede.



A rede recíproca também é descrita por uma rede triangular (mostrada na figura (1.2b)). Os vetores de rede são

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}(\mathbf{e}_x - \frac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{e}_y), \mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{3a}\mathbf{e}_y \quad (1.2)$$

A primeira zona de Brillouin também é hexagonal e é mostrada na figura (1.2b). Apesar das seis arestas da zona de Brillouin, somente duas delas são inequivalentes, pois a partir de uma translação do tipo  $n\mathbf{b}_1 + m\mathbf{b}_2$ , com  $n$  e  $m$  inteiros, pode se obter as outras. Esses pontos são os pontos  $K$  e  $K'$ .

## 1.2 O modelo de primeiros vizinhos do tight-binding

Um átomo isolado possui níveis eletrônicos próprios que variam e dependem de suas características fundamentais. Quando dois átomos ou mais são aproximados entre si, seus níveis eletrônicos se recombinaem de modo a obter uma nova estrutura para o sistema como um todo. E, a aglomeração periódica de átomos numa estrutura única forma o que se entende por rede cristalina. Tratando-se de um material isolante, a superposição das funções de onda dos elétrons de valência nos átomos da rede cristalina é baixa, por estarem essas bem localizadas junto ao núcleo atômico e possuírem grande atração eletrostática com o mesmo. Já no caso de um material condutor, essa superposição das funções de onda é grande e os elétrons adquirem grande mobilidade através do sólido. Os materiais semicondutores estão no meio dessa classificação, tendo uma distribuição eletrônica não muito bem localizada, e com superposição baixa entre os elétrons de valência dos átomos vizinhos.

O método de tight-binding é útil nesses casos, em que a sobreposição das funções de onda entre dois átomos vizinhos são grandes o suficientes para exigir correções nas funções de onda de átomos

isolados, mas não tão grandes a ponto de tornar a descrição atômica irrelevante. Dessa maneira, assume-se que o Hamiltoniano,  $H_{rede}$ , de toda rede cristalina pode ser aproximada, na vizinhança de cada ponto da rede, pelo Hamiltoniano,  $H$ , do átomo localizado nesse ponto. No entanto, isso traz algumas desvantagens, porque esse método não nos permite incluir espectros contínuos (não sendo possível a descrição de níveis acima das bandas de condução) e também não possui boa descrição para níveis abaixo dos estados de valência.

Para se encontrar as bandas de energia num sólido cristalino, tem-se que resolver a equação de Schrödinger:

$$H |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle, \quad (1.3)$$

sendo o Hamiltoniano escrito como

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \sum_{\mathbf{R}} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (1.4)$$

em que o primeiro termo é a energia cinética do elétron, o segundo o termo caracteriza o potencial periódico e  $\mathbf{r} - \mathbf{R}$ , a distância entre o elétron e o núcleo do átomo.

A auto-função  $\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  é uma função expressa como combinação linear de funções orbitais atômicas de Bloch  $\phi_{n'}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  para cada nível  $n$  e centrada em um átomo na origem. Assim,

$$\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{n'=1}^j c_{nn'}(\mathbf{k}) \phi_{n'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (1.5)$$

em que  $c_{nn'}(\mathbf{k})$  são coeficientes a serem determinados.  $\phi_{n'}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  é escrito como

$$\phi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}); (n = 1, 2, \dots, j). \quad (1.6)$$

$\varphi_n$  são os orbitais atômicos, que pode ser representados como

$$\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \left( \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma_g} \right) \exp \left( -\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{R})^2}{2\sigma_g^2} \right); \quad (1.7)$$

sendo  $1/\sigma_g = Z_g/2\sqrt{3}a$  e  $Z_g = 11.2$  [29].

O fator de fase  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$  tem a periodicidade da rede e o número de funções de onda na célula unitária é dado por  $j$ . Portanto, temos  $j$  funções de Bloch no sólido para um dado  $\mathbf{k}$ . As funções de Bloch são invariáveis por translações dos vetores da rede:

$$\begin{aligned} \phi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{a}) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varphi_n(\mathbf{r} + \mathbf{a} - \mathbf{R}) \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}-\mathbf{a}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{a})} \varphi_n(\mathbf{r} - (\mathbf{R} - \mathbf{a})) \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} \phi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.8)$$

Como a auto-função  $\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  também precisam satisfazer o teorema de Bloch (1.8), o somatório na equação (1.5) é tomada somente para orbitais de Bloch  $\phi_{n'}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  com o mesmo valor de  $\mathbf{k}$ .

O  $n$ -ésimo autoestado  $E_n(\mathbf{k})$ , como função de  $\mathbf{k}$  é dado, portanto, por

$$E_n(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle}{\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle} = \frac{\int dr \Psi_n^* H \Psi_n}{\int dr \Psi_n^* \Psi_n} \quad (1.9)$$

Substituindo (1.5) em (1.9) e mudando os índices mudos, temos

$$E_i(\mathbf{k}) = \frac{\sum_{n,n'=1}^j c_{in}^* c_{in'} \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle}{\sum_{n,n'=1}^j c_{in}^* c_{in'} \langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle} \equiv \frac{\sum_{n,n'=1}^j H_{nn'}(\mathbf{k}) c_{in}^* c_{in'}}{\sum_{n,n'=1}^j S_{nn'}(\mathbf{k}) c_{in}^* c_{in'}}. \quad (1.10)$$

$H_{nn'}$  são conhecidos como elementos da integral de transferência, pois descrevem a troca dos elétrons no estado  $\pi$  entre os diferentes átomos de carbono da rede.  $S_{nn'}$  são os elementos da integral da matriz

de overlap e representam a sobreposição dos mesmos orbitais  $\pi$ . Esses elementos são definidas por

$$H_{nn'}(\mathbf{k}) = \langle \phi_n | H | \phi_n' \rangle \quad (1.11)$$

$$S_{nn'}(\mathbf{k}) = \langle \phi_n | \phi_n' \rangle. \quad (1.12)$$

Quando se fixam os valores das matrizes  $H_{nn'}(\mathbf{k})$  e  $S_{nn'}(\mathbf{k})$  na equação acima para um dado  $\mathbf{k}$ , o coeficiente  $c_{in}^*$  é otimizado de forma a minimizar a energia  $E_i(\mathbf{k})$ . Vendo que o coeficiente  $c_{in}^*$  também é função de  $\mathbf{k}$  e portanto, definido para cada  $\mathbf{k}$ , tomamos a derivada parcial para  $c_{in}^*$  enquanto mantemos  $c_{in'}^*$ ,  $c_{in'}$  e  $c_{in}$  constantes, obtendo assim, o mínimo local para energia

$$\frac{\partial E_i(\mathbf{k})}{\partial c_{in}^*} = \frac{\sum_{n'=1}^N H_{nn'}(\mathbf{k})c_{in'}}{\sum_{n,n'=1}^N S_{nn'}(\mathbf{k})c_{in}^*c_{in'}} - \frac{\sum_{n,n'=1}^N H_{nn'}(\mathbf{k})c_{in}^*c_{in'}}{\left(\sum_{n,n'=1}^N S_{nn'}(\mathbf{k})c_{in}^*c_{in'}\right)^2} \sum_{n'=1}^N S_{nn'}(\mathbf{k})c_{in'} = 0 \quad (1.13)$$

Multiplicando os dois lados da equação (1.13) por  $\sum_{n,n'=1}^N S_{nn'}(\mathbf{k})c_{in}^*c_{in'}$  e usando a expressão (1.10) no segundo termo, obtemos

$$\sum_{n'}^N H_{nn'}(\mathbf{k})c_{in'} = E_i(\mathbf{k}) \sum_{n'}^N S_{nn'}(\mathbf{k})c_{in'} \quad (1.14)$$

e, definindo-se um vetor coluna

$$c_i = \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ \vdots \\ c_{iN} \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

escrevemos

$$Hc_i = E_i(\mathbf{k})Sc_i. \quad (1.16)$$

Pode-se ainda transpor o lado direito da equação (1.16), obtendo-se

$$[H - E_i(\mathbf{k})S]c_i = 0. \quad (1.17)$$

Se a inversa da matriz  $[H - E_i(\mathbf{k})S]$  existir, multiplica-se os dois lados da equação (1.17) por  $[H - E_i(\mathbf{k})S]^{-1}$  e obtemos

$$c_i = 0, \quad (1.18)$$

sendo este o caso trivial (em que não existe função de onda no sólido). Então, as autofunções somente existem se a matriz inversa não existir, de acordo com a condição

$$\det[H - ES] = 0, \quad (1.19)$$

conhecida como equação característica de grau  $j$ , à qual dá soluções de todos os  $j$  autovalores de  $E_i(\mathbf{k})(i = 1, \dots, j)$  para um dado  $\mathbf{k}$ .

### 1.2.1 Os orbitais de Löwdin

Os orbitais atômicos  $\varphi_n$  (equação 1.7) usados na seção anterior se sobrepõem, dando origem a uma matriz de overlap  $S_{nn'}$ . Muitas vezes essas matrizes são simplesmente desconsideradas e as vezes podem levar a algumas complicações. Um dos tratamentos que pode ser dado a esse problema é se fazer a substituição dos orbitais atômicos por funções ortonormalizadas  $\psi_n$ , conhecidos como orbitais de Löwdin [30].

Partiremos dos orbitais atômicos  $\varphi_n(n = 1, 2, \dots, j)$ , que são funções somente do vetor de espaço

r. A primeira condição que se faz sobre eles é que sejam normalizados, dessa forma

$$\int d^3r \varphi_n^* \varphi_n = 1. \quad (1.20)$$

As integrais de overlap podem então ser definidas como

$$S_{nn'} = \int d^3r \varphi_n^* \varphi_{n'} - \delta_{nn'}, \quad (1.21)$$

sendo  $S_{nn} = 0$ . Como os orbitais  $\Psi_n$  podem ser escritos como combinação linear dos orbitais atômicos (equações (1.5 e 1.6)), temos:

$$\int d^3r \Psi_n^* \Psi_n = 1. \quad (1.22)$$

Essa equação (1.22) e a (1.16) podem ser reescritas como

$$\sum_{n'=1}^j H_{nn'} c_{n'm} = \sum_{n'=1}^j (\delta_{nn'} + S_{nn'}) c_{n'm} E_m, \quad (1.23)$$

$$\sum_{nn'} x_{nm}^* (\delta_{nn'} + S_{nn'}) c_{n'm} = 1. \quad (1.24)$$

Essas condições (eq. (1.23) e (1.24) ) podem ser simplificadas se for feita a substituição

$$c_{nm} = (1 + S)_{nn'}^{-1/2} C_{n'm} \quad (1.25)$$

em que

$$(1 + S)_{nn'}^{-1/2} = \delta_{nn'} - \frac{1}{2} S_{nn'} + \frac{3}{8} \sum_k S_{nk} S_{kn'} - \frac{5}{16} \sum_{kl} S_{nk} S_{kl} S_{ln'} + \dots \quad (1.26)$$

Essa substituição (eq. (1.25)) faz com que as equações (1.23) e (1.24) possam ser reescritas como

$$H'_{nn'} C_{n'm} = C_{kl} E_{li}; C_{nm}^* C_{mn} = 1; \quad (1.27)$$

$$H'_{nn'} = (1 + S)_{nn'}^{-1/2} H_{n'k} (1 + S)_{kl}^{-1/2} \quad (1.28)$$

Portanto, pode-se escrever o seguinte teorema (nas palavras do próprio Löwdin [30]): *O problema de se resolver equações características incluindo integrais de overlap  $S_{nn'}$  pode ser tratado da mesma maneira do que em uma teoria simplificada (com  $S$  negligenciado) se a matriz  $H$  for substituído pela matrix (1.28). Essa nova matriz  $H'$  é auto-adjunta e pode ser expandida na forma*

$$\begin{aligned} H'_{nn'} = & H_{nn'} - \frac{1}{2} \sum_k (S_{nk} H_{kn'} + H_{nk} S_{kn'}) + \\ & + \frac{3}{8} \sum_{kl} (S_{nk} S_{kl} H_{ln'} + \frac{2}{3} S_{nk} H_{kl} S_{ln'} + \\ & + H_{nk} S_{kl} S_{ln'}) - \dots \end{aligned} \quad (1.29)$$

Os orbitais moleculares podem ser reescritos, usando-se da substituição definida com a equação (1.25), como

$$\Psi_n = \phi_n c_{nn'} = \phi_n (1 + S)_{nn'}^{-1/2} C_{n'm} = \psi_n C_{nm}, \quad (1.30)$$

em que se faz

$$\psi_n = \phi_n (1 + S)_{nn'}^{-1/2}. \quad (1.31)$$

Dessa equação, pode-se escrever

$$\psi_n = \phi_n - \frac{1}{2} \sum_k \phi_k S_{kn} + \frac{3}{8} \sum_{kl} \phi_k S_{kl} S_{ln} \quad (1.32)$$

e, finalmente,

$$H'_{nn'} = \int d^3r \psi_n^* H \psi_n. \quad (1.33)$$

Vê-se portanto, que  $H'_{nn'}$  são os elementos matriciais da integral dos orbitais  $\psi_n$ . E, sendo  $C_{nm}$  os coeficientes de expansão com respeito às mesmas funções, Löwdin afirma [30]: *A solução do*

*problema de se construir orbitais moleculares, levando as integrais de overlap em consideração, é a mesma que se considerarmos as funções ortonormalizadas (1.30) como orbitais atômicos reais.*

Nota-se que as funções de Löwdin  $\psi_n$  são reduzidas aos orbitais atômicos  $\phi_n$  quando a distância interatômica é muito grande, mas que esses orbitais são deformados quando o overlap é apreciável.



# Capítulo 2

## Estrutura eletrônica do grafeno

### 2.1 A matriz do hamiltoniano de tight-binding para o grafeno

Como tem-se dois átomos diferentes por célula unitária no grafeno, espera-se que a função de onda (equação (1.5)) assumira a forma:

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = c_A \phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + c_B \phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (2.1)$$

em que  $\phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  e  $\phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  são funções de Bloch (equação (1.6)) nos sítios A e B, dadas por

$$\phi_\mu(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{N_\mu} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}); (\mu = A, B), \quad (2.2)$$

sendo  $\frac{1}{N}$  o fator de normalização e  $N_\mu$  dado pelo número de átomos de sítios A ou B. Também já foram usados na equação (2.2) os orbitais de Löwdin  $\psi$  (equação (1.32)) nos lugares dos orbitais atômicos.

Assim, para se calcular os elementos  $H_{AA}$  e  $H_{BB}$  de um mesmo estado  $n$ , usa-se a definição (1.11)

para escrever-se

$$H_{AA} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A, \mathbf{R}'_A} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}'_A - \mathbf{R}_A)} \int d^3r \psi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) H \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_A), \quad (2.3)$$

Mas no grafeno, os primeiros vizinhos de um átomo num sítio A são sempre átomos no sítio B (e vice-versa) (veja na figura 2.1, por exemplo). E, como se considera somente a interação dos primeiros vizinhos, tem-se  $\mathbf{R}_A = \mathbf{R}'_A$ , resultando em

$$\int d^3r \psi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) H \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = E_0 \quad (2.4)$$

$E_0$  é a energia do estado  $p_z$  e é escolhido com o valor  $E_0 = 0$ , sendo uma referência aos outros níveis de energia. Como os átomos nos sítios B só possuem vizinhos em sítios A, temos

$$H_{AA} = H_{BB} = E_0. \quad (2.5)$$

Agora, para calcular os elementos de fora da diagonal da matriz faz-se

$$H_{AB} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A)} \int d^3r \psi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) H \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B). \quad (2.6)$$

Pode-se introduzir o termo  $\mathbf{d}_l$ , correspondente à diferença  $\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B$  e que define o vetor de distância interatômica (representado na figura 2.1). Isso porque, como já citado, os átomos num sítio B tem somente três primeiros vizinhos localizados em sítios A. Essas distâncias podem portanto, ser identificadas por vetores  $\mathbf{d}$  com  $l = 1, 2, 3$ . Usando-se esse vetor pra reescrever a equação (2.6), temos

$$H_{AB} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_B} \sum_{\mathbf{d}_l} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_l} \int d^3r \psi^*(\mathbf{r} - \mathbf{d}_l) H \psi(\mathbf{r}). \quad (2.7)$$

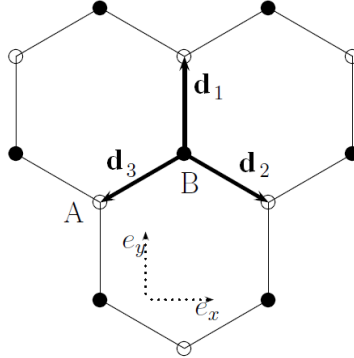


Figura 2.1: Primeiros vizinhos de um átomo de carbono na rede do grafeno. É mostrada a orientação dos eixos  $x$  e  $y$ , bem como os vetores que definem as distâncias interatômicas  $\mathbf{d}_l$ . [27]

O termo na integral,

$$\int d^3r \psi^*(\mathbf{r} - \mathbf{d}_l) H \psi(\mathbf{r}) = -t, \quad (2.8)$$

corresponde ao fator de *hopping*, também conhecido como termo de troca e associado à probabilidade de troca dos elétrons nos orbitais  $\pi$  entre átomos vizinhos e tem valor  $t = 2.66eV$  [27, 31]. Dessa forma, reescreve-se

$$H_{AB} = -t \sum_{\mathbf{d}_l} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_l}. \quad (2.9)$$

Para calcular o termo do somatório, usamos

$$\mathbf{d}_1 = a\mathbf{e}_y, \mathbf{d}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}a(\mathbf{e}_x - \frac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{e}_y), \mathbf{d}_3 = \frac{\sqrt{3}}{2}a(-\mathbf{e}_x - \frac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{e}_y) \quad (2.10)$$

e assim,

$$\sum_{\mathbf{d}_l} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_l} = e^{-ik_y a} + e^{-ik_x \frac{\sqrt{3}}{2}a} e^{ik_y \frac{a}{2}} + e^{ik_x \frac{\sqrt{3}}{2}a} e^{ik_y \frac{a}{2}} \quad (2.11)$$

$$= e^{-ik_y a} + 2e^{ik_y \frac{a}{2}} \cos\left(k_x \frac{\sqrt{3}}{2}a\right) \quad (2.12)$$

$$= \left[ \left( e^{-ik_y a} + 2e^{ik_y \frac{a}{2}} \cos \left( k_x \frac{\sqrt{3}}{2} a \right) \right) \left( e^{-ik_y a} + 2e^{ik_y \frac{a}{2}} \cos \left( k_x \frac{\sqrt{3}}{2} a \right) \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.13)$$

$$= \left[ 1 + 2e^{-ik_y \frac{\sqrt{3}}{2} a} \cos \left( k_x \frac{\sqrt{3}}{2} a \right) + 2e^{ik_y \frac{\sqrt{3}}{2} a} \cos \left( k_x \frac{\sqrt{3}}{2} a \right) + 4 \cos \left( k_y \frac{3a}{2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

$$= \left[ 1 + 4 \cos^2 \left( k_x \frac{\sqrt{3}}{2} a \right) + 4 \cos \left( k_x \frac{\sqrt{3}}{2} a \right) \cos \left( k_y \frac{3a}{2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.15)$$

Esse termo é o fator geométrico  $f(\mathbf{k})$  que, no modelo de *tight-binding*, fornece a informação sobre a geometria da rede que se está tratando. Logo, obtemos o termo de fora da diagonal

$$H_{AB} = -tf(\mathbf{k}). \quad (2.16)$$

O termo  $H_{BA}$  é o complexo conjugado de  $H_{AB}$ , portanto,

$$H_{BA} = -tf^*(\mathbf{k}). \quad (2.17)$$

Usando-se os termos obtidos nas equações (2.5), (2.16) e (2.17), escreve-se o hamiltoniano de *tight-binding* como

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & -tf(\mathbf{k}) \\ -tf^*(\mathbf{k}) & E_0 \end{pmatrix}. \quad (2.18)$$

## 2.2 Estrutura de banda do grafeno

Com os termos do hamiltoniano calculados na seção anterior pode-se reescrever a equação (1.16) em forma matricial, de modo que

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix}, \quad (2.19)$$

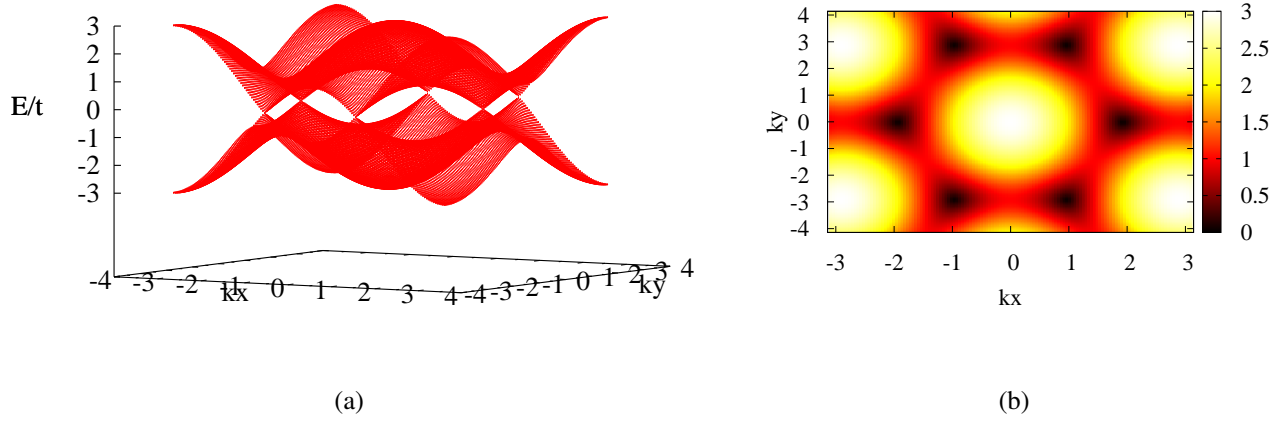


Figura 2.2: Figuras da 1a. zona de Brillouin do grafeno. Em (a) a banda inferior representa a banda de valência e a superior a de condução. Em (b) é possível ver que as bandas se tocam em seis pontos ( $K$  e  $K'$ ).

com a matriz do hamiltoniano escrita pela equação (2.18).

Para se achar os auto-valores da equação (2.19), resolve-se sua equação característica e obtém-se assim a relação de dispersão

$$E(\mathbf{k}) = E_0 \pm t|f(\mathbf{k})|. \quad (2.20)$$

Essa relação de dispersão nos dá a estrutura de banda formada na figura (2.2(a)). As bandas de valência e de condução se tocam nos pontos  $K$  e  $K'$ , por isso, o grafeno pode ser considerado um material metálico. Mas, devido à sua baixa densidade eletrônica próximo desses pontos, é referido muitas vezes como semicondutor de *gap* zero [25, 32].

A função de onda total, pode ser obtida substituindo-se a equação (2.2) na equação (2.1),

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_A}^N c_A(\mathbf{R}_A) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_A} \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_B}^N c_B(\mathbf{R}_B) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_B} \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B). \quad (2.21)$$

## 2.3 Limite de baixas energias

Em regimes de baixa energia, os elétrons no grafeno se comportam como partículas relativísticas sem massa [8, 9, 20, 33, 34] e a relação de dispersão de energia se torna aproximadamente linear. Esse é um dos principais interesses científicos no estudo deste material [20, 34, 35].

Para se estabelecer o regime de baixas energias é feita uma expansão do vetor de onda  $\mathbf{k}$  ao redor dos pontos  $K$  e  $K'$ , decompondo-se o vetor  $\mathbf{k}$  em um vetor  $\mathbf{K}$  ( $\mathbf{K}'$ ) na direção do ponto  $K$  ( $K'$ ) e um vetor infinitesimal  $\mathbf{q}$ :

$$\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}; \mathbf{k} = \mathbf{K}' + \mathbf{q}. \quad (2.22)$$

Os vetores  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{K}'$  valem  $\pm \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \mathbf{e}_x$  conforme a figura (1.2) e a equação (1.2). Substituindo o vetor de onda  $\mathbf{k}$  no fator geométrico (equação 2.15) e expandindo-se em primeira ordem em  $\mathbf{q}$ , tem-se

$$f(\mathbf{k}) = f(\mathbf{K} + \mathbf{q}) \quad (2.23)$$

$$= \sum_{\mathbf{d}_l} e^{-i(\mathbf{K}+\mathbf{q}) \cdot \mathbf{d}_l} \quad (2.24)$$

$$\approx \sum_{\mathbf{d}_l} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_l} (1 - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{d}_l) \quad (2.25)$$

$$= \sum_{\mathbf{d}_l} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_l} - i \sum_{\mathbf{d}_l} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_l} \mathbf{q} \cdot \mathbf{d}_l \quad (2.26)$$

mas como

$$\sum_{\mathbf{d}_l} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_l} = 0 \quad (2.27)$$

ficamos com

$$-i \sum_{\mathbf{d}_l} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_l} \mathbf{q} \cdot \mathbf{d}_l. \quad (2.28)$$

Agora, usando as definições (2.10) e o valor de  $\mathbf{K} = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}\mathbf{e}_x$ , tem-se

$$f(\mathbf{k}) = -\frac{3a}{2}(q_x + iq_y), \quad (2.29)$$

e

$$f(\mathbf{k}) = -\frac{3a}{2}(-q_x + iq_y) \quad (2.30)$$

no ponto  $K'$ . Com esses novos valores para  $f(\mathbf{k})$  das equações (2.29) (2.30) e usando  $E_0 = 0$ , reescreve-se o hamiltoniano como

$$H = -t\frac{3a}{2} \begin{pmatrix} 0 & \pm q_x + iq_y \\ \pm q_x - iq_y & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.31)$$

Com esse novo hamiltoniano, a dispersão de energia fica

$$E = \pm\hbar v_f |\mathbf{q}|, \quad (2.32)$$

em que  $v_f$  é a velocidade de fermi e tem valor  $v_f = \frac{3ta}{2\hbar} = 8,7 \cdot 10^5 m/s$ . Vê-se então, que a equação (2.32) varia linearmente com  $\mathbf{q}$  e é determinado pela velocidade de fermi.

Considerando-se a dispersão de energia relativística

$$E = \pm\sqrt{c^2\hbar^2\mathbf{k}^2 + m^2c^4}, \quad (2.33)$$

pode-se ver que, no limite em que  $m = 0$ , a equação (2.33) fica

$$E = \pm c\hbar|\mathbf{k}|, \quad (2.34)$$

que é a análoga à dispersão de energia no grafeno (equação (2.32)), mas com a velocidade de fermi em substituição à velocidade da luz. Por causa dessa semelhança entre as equações (2.32) e (2.34), os

elétrons de baixas energias se comportam como férmions sem massa e o grafeno um ótimo material para estudo de física relativística de partículas.

Nas figuras (2.3(a)) são mostradas as projeções em duas dimensões da figura (2.2(a)). Olhando em torno das regiões dos pontos  $K$  e  $K'$  dessas figuras (região em que a energia ainda é próxima de zero), pode perceber-se que a dispersão de energia é linear (figura (2.4) para o eixo armchair e figura (2.5(a)) e (2.5(a)) para o eixo zigzag). Essas figuras representam os cones de Dirac do grafeno e dão origem aos efeitos relativísticos observados no grafeno a escalas nanométricas; como o paradoxo de Klein [18, 25, 33, 36]. Por esse paradoxo, partículas que se movem relativisticamente podem atravessar facilmente uma barreira de potencial, mesmo que essa seja muito alta. Usualmente, uma partícula que não se move relativisticamente é espalhada pela barreira de potencial, podendo tunelá-la, mas com probabilidade baixa e que decai exponencialmente com a largura da barreira. No grafeno, quando o elétron se movimenta em direção a uma barreira de potencial criada sobre o material, sua energia cinética diminui até zero, quando atinge a barreira. Entretanto, o elétron não é espalhado. A barreira transforma o elétron em um buraco (partícula na camada de valência) [37], e este é atraído pela barreira de potencial, atravessando-a livremente. Quando o, agora buraco, chega ao outro da barreira de potencial, torna-se novamente um elétron continuando a se mover sobre o grafeno. Essa "transformação" de elétrons em buracos é feita nos pontos  $K$  e  $K'$ , e só é possível porque o *gap* do grafeno é zero.

Essa liberdade de movimentação eletrônica cria um problema na construção de dispositivos eletrônicos ou spintrônicos: Como é possível confinar portadores de carga em dispositivos contruídos se eles podem viajar livremente devido ao paradoxo de Klein? A resposta envolve a criação de *gaps* que possam



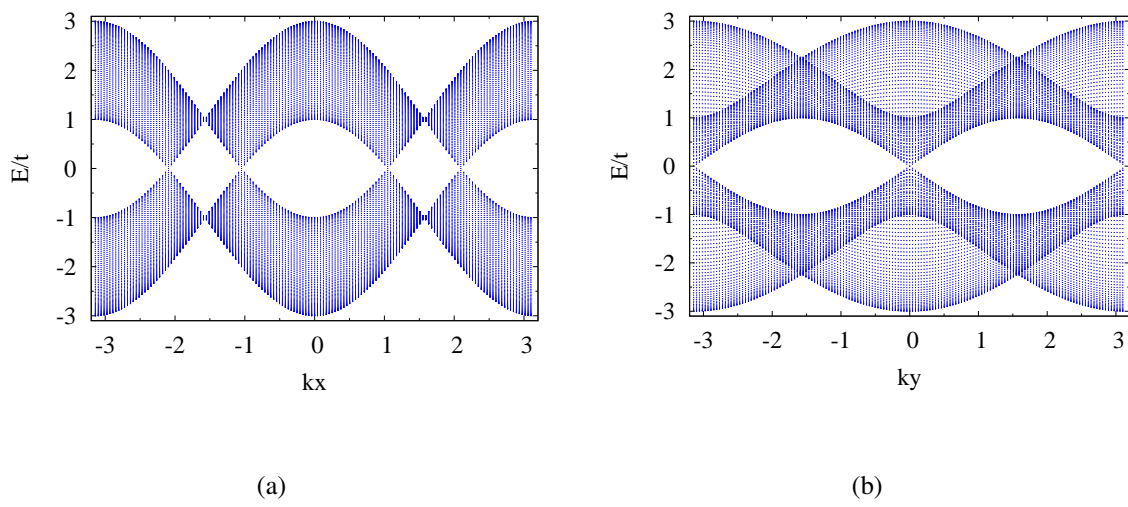


Figura 2.3: *Projeção em 2-D dos eixos  $k_x$  (a) e  $k_y$  (b) da 1a. zona de Brillouin do grafeno.*

ser controlados no grafeno. Uma das maneiras de se fazer isso será abordada no próximo capítulo e está diretamente relacionada aos "subprodutos" do grafeno.

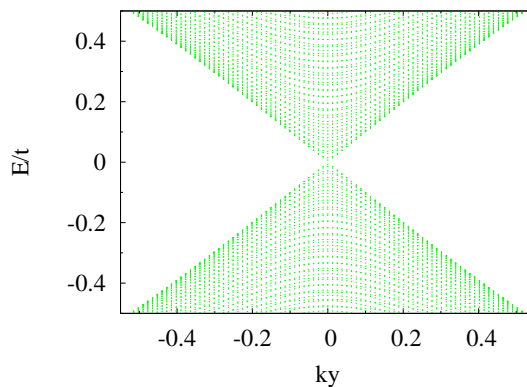


Figura 2.4: *Cone de Dirac do eixo armchair da 1a. zona de Brillouin do grafeno mostrando que a dispersão de energia é linear.*

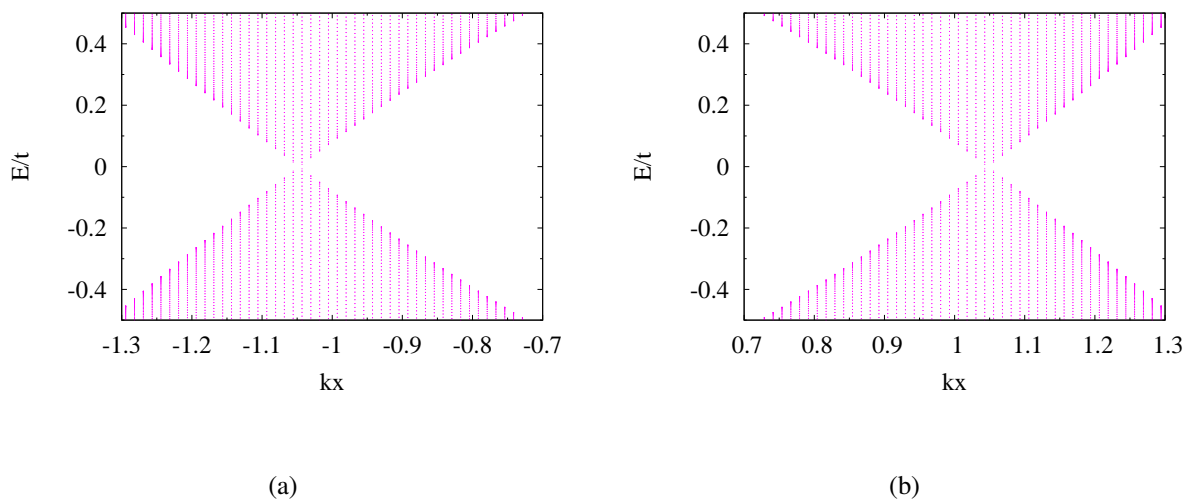


Figura 2.5: *Cone de Dirac do eixo zigzag da 1a. zona de Brillouin do grafeno. Mostram-se os pontos  $K$  (a) e  $K'$  (b). Nessas figuras os cones não são tão simétricos como no caso anterior (figura (2.4)).*

## Capítulo 3

# Estrutura eletrônica das nanofitas de grafeno

### 3.1 Expressão de energia e função de onda

Pode-se construir a partir da rede do grafeno materiais como nanotubos de carbono, nanofitas e fulereno. Nesses materiais a estrutura eletrônica é diferente da estrutura eletrônica do grafeno bidimensional, possibilitando a exploração de novos efeitos devido às geometrias e deformações intrínsecas ou que podem ser induzidas. Os estudos dessas propriedades tem contribuído para o desenvolvimento da spintrônica e para o surgimento de novos dispositivos eletrônicos [38, 39, 40]. Vários métodos tem sido pesquisados nesse sentido, fazendo-se pontos quânticos de grafeno [12], usando-se várias camadas de grafeno empilhadas [41] e aplicando-se campos externos [42, 43]. Neste capítulo serão vistos quais são as propriedades eletrônicas das nanofitas de carbono e suas diferenças em relação ao grafeno.

As nanofitas de carbono são tiras de grafeno, com largura de somente algumas fileiras atômicas.

Dependendo do formato de suas bordas, podem ser classificadas de duas formas: armchair ou zigzag (como ilustrado na figura (3.1)(a) e (3.1)(b)). Cada tipo de fita possui características próprias e distintas, criando estados eletrônicos confinados muito peculiares. Essas características serão mostradas nas seções que se seguem.

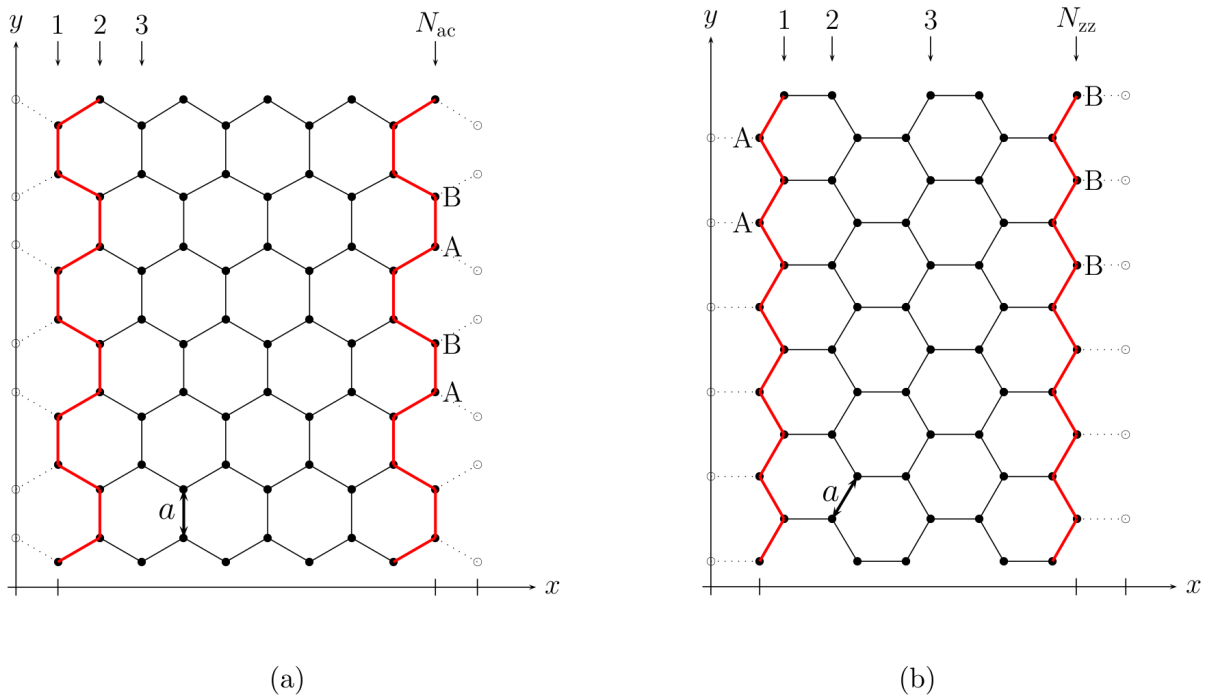


Figura 3.1: Estrutura da rede das nanofitas de carbono, com fronteira armchair (a) e zigzag (b). [27]

### 3.1.1 Nanofitas com fronteira armchair

A caracterização teórica das nanofitas de carbono que possuem fronteira armchair é análoga ao modelo do grafeno [44], por possuírem a mesma rede hexagonal; usando-se da equação (1.5), tem-se

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = c_A \phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + c_B \phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (3.1)$$

E usando as equações (1.6) e (1.32), ficamos com

$$\phi_\mu = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_\mu}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_\mu} c_\mu \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu); (\mu = A, B), \quad (3.2)$$

para os sítios A e B. Sendo  $L$  o número total de cadeias de átomos (como numerado na figura (3.1(a))), vê-se que a largura total da fita será  $L_T = (L-1)a_0/2$  e  $a_0 = 2,46 \text{ \AA}$ . Assim as condições de contorno são escritas, como:

$$\Psi(R_A = 0) = \Psi(R_B = 0) = 0, \quad (3.3)$$

$$\Psi(R_A = L + 1) = \Psi(R_B = L + 1) = 0, \quad (3.4)$$

pois as funções de onda eletrônicas precisam ser zero fora das nanofitas. Para isso, usa-se ( $n = 1, 2, \dots, L$ ) em que  $n$  é o número que identifica cada cadeia atômica. Assim, nas fora da nanofita,  $n = 0$  e  $n = L + 1$  [44]. A outra direção não tem restrição sobre a função de onda eletrônica. Para obter-se as condições de contorno (3.3) e (3.4), faz-se

$$c_A(R_A = 0) = c_B(R_B = 0) = 0, \quad (3.5)$$

$$c_A(R_A = L + 1) = c_B(R_B = L + 1) = 0. \quad (3.6)$$

Com essas condições de contorno (equações (3.5) e 3.6)), pode-se colocar  $c_\mu$  na forma

$$c_\mu = A \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} x\right) + B \sin\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} x\right) \quad (3.7)$$

e, aplicando-se a condição (3.5), obtém-se

$$A = 0 \quad (3.8)$$

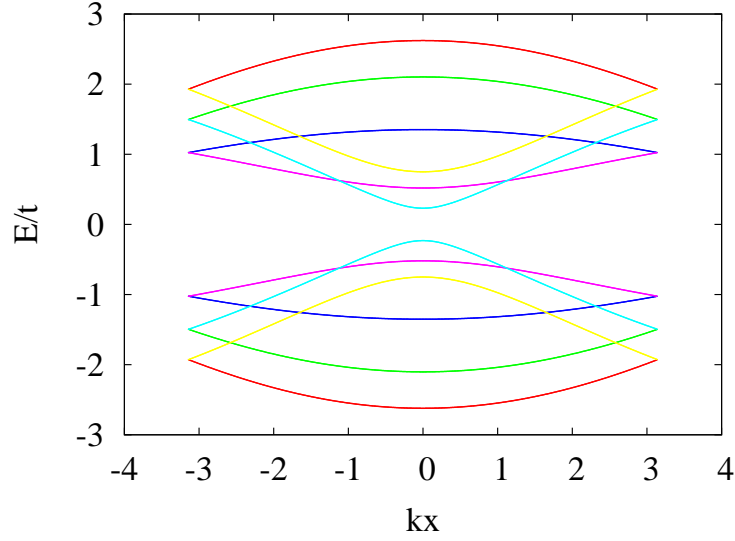


Figura 3.2: Níveis de energia de uma nanofita armchair com estados confinados no eixo  $x$  e  $L = 6$ .

e, escreve-se após se aplicar a outra condição (equação (3.6))

$$k_x = \frac{n\pi}{(L+1)}. \quad (3.9)$$

Substituindo esse valor de  $k_x$  (equação (3.9)) na equação do fator geométrico (equação (2.15)), pode-se encontrar os valores dos elementos do hamiltoniano do grafeno (equação 2.18) e encontrar-se os valores da energia da equação (2.20). Na figura (3.2), mostra-se as energias dos estados confinados da estrutura eletrônica de uma nanofita armchair com 60 átomos e  $n = 6$ . Pode-se ver que a nanofita armchair, nesse caso, possui um gap entre as bandas de condução e valência.

Para escrever a função de onda total do sistema, usa-se a combinação linear (equação 2.1) das ondas nos sítios  $A$  e  $B$  (equação 3.2), assim

$$\Psi = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_A} \sin\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}x\right) \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_B} \sin\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}x\right) \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \quad (3.10)$$

## Dependência eletrônica com a largura

Um aspecto muito interessante, e que só ocorre nas nanofitas com fronteiras armchair, é a forte mudança observada na estrutura eletrônica quando se modifica a largura (o número de fileiras de átomos) da rede. Essa mudança afeta os níveis de energias permitidos pelo vetor de onda quantizado (equação 3.9). Mostra-se nas figuras (3.2), (3.3(a)) e (3.3(b)) a estrutura de banda de nanofitas com  $L = 6, 7$  e  $8$  fileiras de largura.

A dispersão de energia da nanofita de largura  $L = 6$  apresenta um *gap*, como já visto. Assim como para  $L = 6$ , um *gap* entre as bandas de valência e condução é observado na figura (3.3(a)). No entanto, um dos estados confinados mostra uma banda de energia plana (para  $n = 4$  na banda de condução e de valência). Isso acontece sempre que  $\frac{n}{L+1} = \frac{1}{2}$  e, portanto,  $\cos\left(\frac{n\pi}{L+1}\right) = 0$ . Nesse caso, a energia se torna independente de  $k_x$  e a banda plana aparece.

Na figura (3.3(b)), temos  $L = 8$ . O *gap* entre as bandas de condução e valência é nulo e a nanofita armchair é metálica quando  $\frac{n\pi}{L+1} = \frac{2\pi}{3}$ . Isso ocorre quando  $L = 3l + 2$  ou, de maneira equivalente,  $n = 2l + 2$  (sendo  $l = 0, 1, 2, \dots$ ).

Mostra-se, portanto, que se pode exercer um certo controle sobre as propriedades de condução das nanofitas armchair. Fato que é interessante por si só, e também por sua possível aplicação eletrônica.

O *gap* das nanofitas armchair foram tirados para várias larguras, visando observar-se o comportamento destas. Em uma nanofita mais estreita, o *gap* é grande, mas tende a se reduzir conforme se aumenta o tamanho da fita. Assim, o *gap* depende fortemente da largura das nanofitas armchair como mostra a figura (3.4). Esse comportamento mostra que uma fita armchair muito larga aproxima-se do

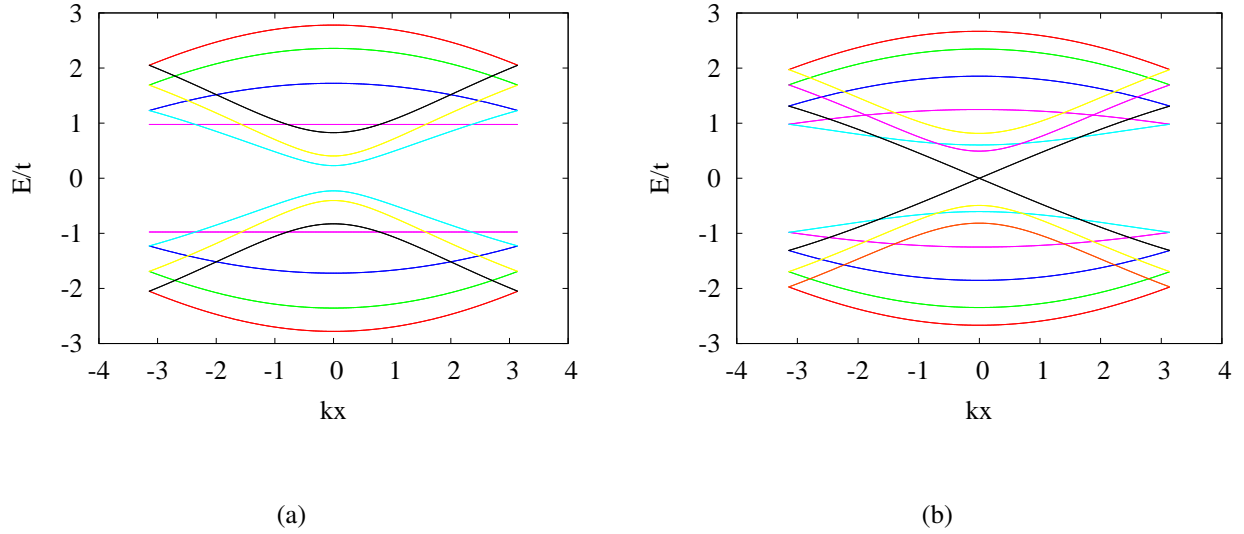


Figura 3.3: *Níveis de energia de nanofitas armchair: com  $L = 7$  em (a), aparecem duas bandas planas; com  $L = 8$  em (b), em que a nanofita é metálica.*

caso do grafeno (que tem *gap* zero), perdendo a qualidade de nanofita.

### 3.1.2 Nanofitas com fronteira zigzag

Nas nanofitas zigzag, as condições de contorno apresentam uma peculiaridade pelo fato de, nas fronteiras, somente átomos de sítios A se encontrarem em uma das bordas e do outro lado da fita, somente átomos sitiados em B. Para se resolver esse problema, tomaremos o meio da nanofita como origem do eixo  $y$  das coordenadas. Assim, para um fita de largura  $L$ , cada fronteira se encontrará a distância  $L/2$  da origem de  $y$ , como visto na figura (3.5). A função de onda nessa nanofita, pode ser descrita pela equação (1.5)

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = c_A \phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + c_B \phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (3.11)$$



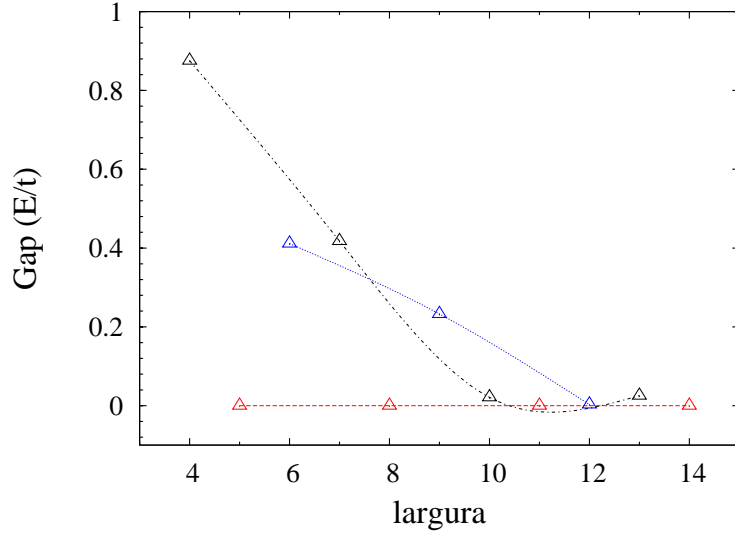


Figura 3.4: Dependência do gap das nanofitas com fronteira armchair conforme sua largura. Em vermelho mostra-se os gaps das nanofitas que são intrinsecamente metálicas.

sendo  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$  para os sítios em A e  $\mathbf{k} = (k_x, -k_y)$  para sítios em B. Também,  $\mathbf{r} = (x, y)$ . Assim,

$$\phi(k_x, k_y) = \frac{1}{N} \begin{pmatrix} e^{i\alpha_0/2} \\ e^{-i\alpha_0/2} \end{pmatrix} e^{ik_x x} e^{ik_y y}. \quad (3.12)$$

E, dessa maneira, temos

$$\Psi = \frac{1}{N} e^{ik_x x} \begin{pmatrix} c_A e^{i(\alpha_0/2 + k_y y)} + c_B e^{-i(\alpha_0/2 + k_y y)} \\ c_A e^{-i(\alpha_0/2 - k_y y)} + c_B e^{i(\alpha_0/2 - k_y y)} \end{pmatrix}, \quad (3.13)$$

mas, pelas condições de contorno,

$$\Psi(y = \pm L/2) = 0 \quad (3.14)$$

e por isso,

$$c_A e^{i(\alpha_0/2 + k_y L/2)} + c_B e^{-i(\alpha_0/2 + k_y L/2)} = 0, \quad (3.15)$$

$$c_A e^{-i(\alpha_0/2 + k_y L/2)} + c_B e^{i(\alpha_0/2 + k_y L/2)} = 0, \quad (3.16)$$

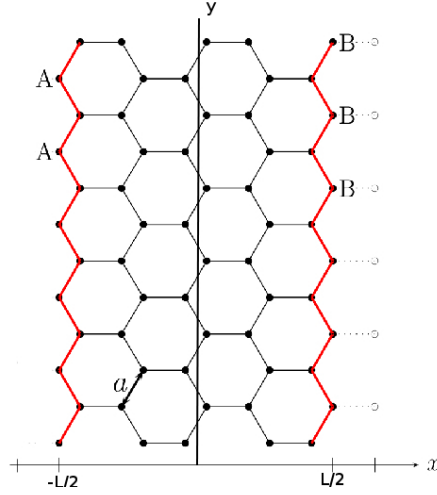


Figura 3.5: Mudança de eixos para melhor ajuste das condições de contorno

e, multiplicando as equações (3.15) e (3.16) uma pela outra, obtém-se

$$c_A^2 = c_B^2, \quad (3.17)$$

ficando com a condição

$$c_A = \pm c_B. \quad (3.18)$$

Portanto,  $c_A$  pode assumir dois valores distintos:  $c_A = -c_B$  e  $c_A = +c_B$ .

Com  $c_A = -c_B$ , tem-se que

$$e^{i(\alpha_0/2+k_yL/2)} - e^{-i(\alpha_0/2+k_yL/2)} = 0 \quad (3.19)$$

$$\text{sen}(\alpha_0/2 - k_yL/2) = 0 \quad (3.20)$$

e,

$$\alpha_0 - k_yL = 2n_1\pi; (n_1 = \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (3.21)$$

Se por outro lado,  $c_A = +c_B$ , então:

$$e^{i(\alpha_0/2+k_yL/2)} + e^{-i(\alpha_0/2+k_yL/2)} = 0 \quad (3.22)$$

$$\cos(\alpha_0/2 - k_yL/2) = 0 \quad (3.23)$$

e,

$$\alpha_0 - k_yL = (2n_2 + 1)\pi; (n_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (3.24)$$

Combinando as equações (3.21) e (3.24), obtém-se

$$\alpha_0 - k_yL = n\pi \quad (3.25)$$

e as funções de onda para  $c_A = -c_B$ :

$$\Psi = \frac{1}{N} e^{ik_x x} \begin{pmatrix} \text{sen}(\alpha_0/2 + k_y y) \\ \text{sen}(-\alpha_0/2 + k_y y) \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

e  $c_A = +c_B$ :

$$\Psi = \frac{1}{N} e^{ik_x x} \begin{pmatrix} \cos(\alpha_0/2 + k_y y) \\ \cos(\alpha_0/2 - k_y y) \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

combinadas, resultam em

$$\Psi = \frac{1}{N'} e^{ik_x x} \begin{pmatrix} \text{sen}(\alpha_0/2 + k_y y - n\pi/2) \\ \text{sen}(-\alpha_0/2 + k_y y - n\pi/2) \end{pmatrix}, \quad (3.28)$$

com  $n$  inteiro e a condição de quantização do vetor de onda na direção  $y$  dado pela equação (3.25).

Substituindo esse valor de  $k_y$  (equação (3.25)) na equação do fator geométrico (equação (2.15)), pode-se encontrar o valores dos elementos do hamiltoniano (equação 2.18) e encontrar-se os valores

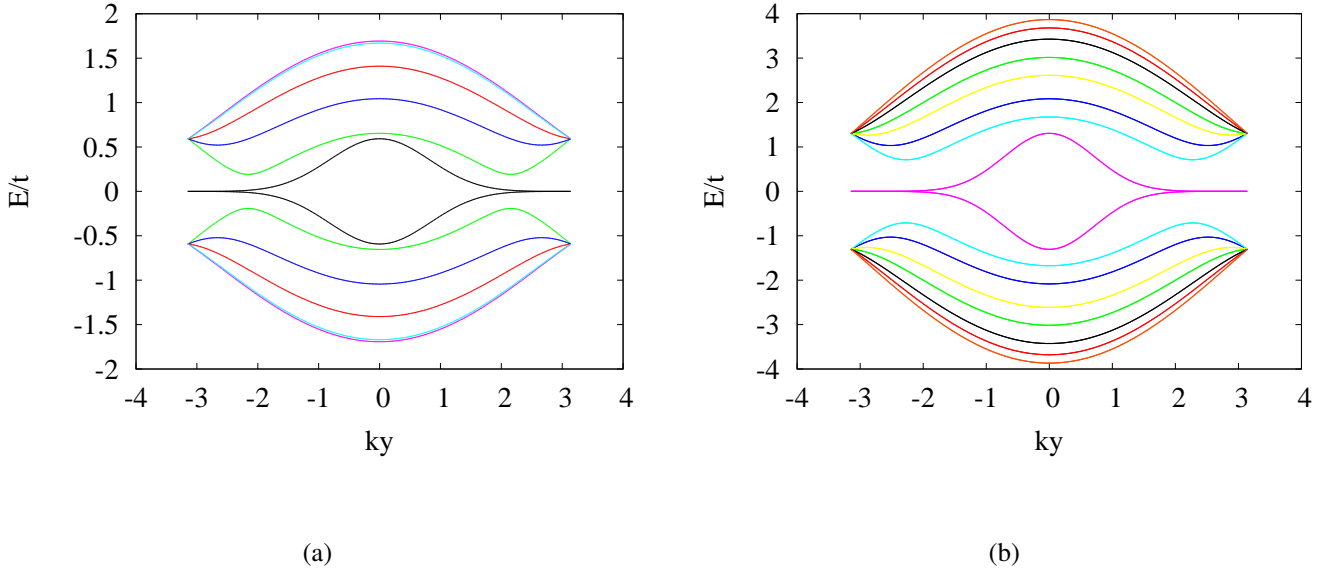


Figura 3.6: *Dispersão de energia de uma nanofita zigzag com  $L = 6$  (a) e  $L = 8$  (b)*

da energia da equação (2.20). E assim, faz-se a figura da dispersão eletrônica da nanofita zigzag (figura 3.6(a)). Vê-se que a nanofita é metálica, pois suas bandas de condução e de valência se tocam. E, ao contrário das nanofitas armchair, as nanofitas zigzag são sempre metálicas (como pode ser visto observando-se as figuras 3.6(b)).

### **Estados localizados da borda da nanofita zigzag**

Os estados eletrônicos na banda quase plana (bandas internas da figura 3.6(a)) são encontrados quando se analisa a distribuição de carga próxima às fronteiras da nanofita zigzag [45] [46]. Entre  $\pi/2 \leq |k| \leq \pi$ , uma banda perfeitamente plana aparece. Quando  $k = \pi$ , a função de onda é totalmente localizada nos sítios da borda e penetra gradualmente nos sítios internos conforme  $k$  se desvia de  $\pi$ . E as bandas se separam quando  $k = 2\pi/3$ .

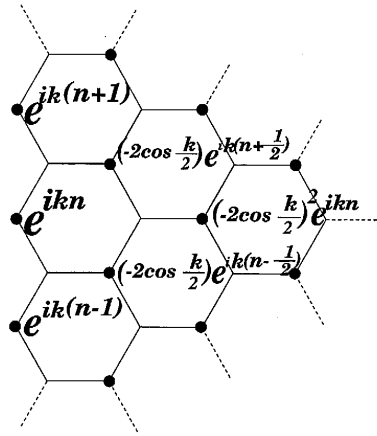


Figura 3.7: Densidade eletrônica próximo às bordas

Como os sítios vizinhos de uma mesma borda precisam manter a diferença de fase  $e^{ik}$ , as funções de ondas podem ser feitas de maneira que  $\dots, e^{ik(n-1)}, e^{ik(n)}, e^{ik(n+1)}, \dots$  em sítios vizinhos. Com a condição de que  $E = 0$  (no grafeno), a soma das componentes da função de onda complexa sobre os primeiros vizinhos precisa ser zero também. Dessa forma, a densidade de cargas é proporcional a  $\cos^{2m}(k/2)$  na  $m$ -ésima cadeia zigzag. E, quando  $\frac{2\pi}{3} < k < \pi$  o decaimento exponencial é mostrado (figura 3.7). E a condição de convergência de  $|2\cos(k/2)| < 1$ , determina a região em que a banda plana aparece.

## Capítulo 4

# Efeitos de strain no grafeno e nas nanofitas de carbono

O grafeno precisa ser construído sobre outro material para ser utilizado, pois é um material extremamente fino. Por exemplo, quando se faz uso de um polímero como base, é possível a construção de um *touchpad* de grafeno [47]. Esse tipo de construção causa deformações na rede do grafeno. Isso porque os átomos do material usado como base não se encontram nas mesmas posições que os átomos no grafeno e, interagindo eletronicamente, eles podem se aproximar ou se afastar. Além disso, a aplicação de tensão na folha do grafeno ou nas nanofitas pode mudar suas propriedades eletrônicas, tal como acontece com os nanotubos [48, 49, 50, 51, 52]. Alguns cálculos [53] e experimentos [54] tem mostrado que essas deformações podem chegar a 20% sem que o grafeno seja permanentemente deformado.

Cálculos realizados usando o método de *tight-binding* [55] e *abinitio* [56], sugerem que a abertura

de *gap* no grafeno dependem fortemente da direção em que o strain é aplicado. Neste capítulo o efeito de tensões (especificamente strain) é colocado sobre o grafeno e as nanofitas de carbono. Uma das possibilidades em vista é o controle do *gap* destas estruturas. São aplicados strains em direções arbitrárias e, em alguns casos, em duas direções simultaneamente.

## 4.1 Strain uniaxial

Ao aplicar-se uma tensão numa folha de grafeno (como na figura (4.1)) ao longo de uma determinada direção, pode-se definir as coordenadas cartesianas de modo a colocar a fronteira zigzag paralela ao eixo  $x$ . Dessa maneira, o vetor de tensão  $\mathbf{T}$  fica escrito como  $\mathbf{T} = T\cos(\theta)\mathbf{e}_x + T\sin(\theta)\mathbf{e}_y$ .

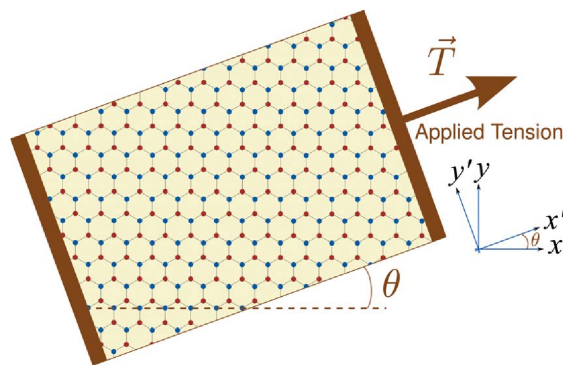


Figura 4.1: Representação de uma tensão aplicada no grafeno em uma direção arbitrária. A rede do grafeno pode ser tomada em relação aos eixos  $xoy$  ou  $x'oy'$ , que diferem entre si por uma inclinação de ângulo  $\theta$ . [55]

Assume-se que a estrutura de rede do grafeno responde elasticamente à tensão aplicada. Assim, de acordo com a lei de Hooke que relaciona stress  $\tau_{ij}$  e strain  $\epsilon_{ij}$ , tem-se

$$\tau_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (4.1)$$

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl}\tau_{kl} \quad (4.2)$$

em que  $C_{ijkl}$  são as componentes do tensor de rigidez elástica e  $S_{ijkl}$  as componentes do tensor de deformação. Como o grafeno é um material bidimensional, pode-se diminuir a dimensão das componentes dos tensores de strain e de stress para ajustá-las. E, por possuir rede hexagonal, as componentes elásticas são independentes do sistema de coordenadas [28] sob stress. Isso significa que o grafeno é elasticamente isotrópico [57].

Para simplificar os cálculos, podemos estudar os efeitos do strain nas coordenadas  $x'$  e  $y'$ . Assim, a tensão é escrita como  $\mathbf{T} = T\mathbf{e}_{x'}$ , e nessas novas componentes o strain (equação (4.2)) fica escrito como

$$\epsilon'_{ij} = S_{ijkl}\tau'_{kl} = TS_{ijkl}\delta_{kx}\delta_{lx} = TS_{ijxx}, \quad (4.3)$$

sendo o  $\delta_{ik}$  a função delta de Kronecker. Como somente cinco componentes do tensor de rigidez elástica são independentes no grafite ( $S_{xxxx}, S_{xyyy}, S_{xxzz}, S_{zzzz}, S_{yzyz}$ ) [58], vê-se que (por ser o grafeno bidimensional) as componentes não-nulas de strain são

$$\epsilon'_{xx} = TS_{xxxx}, \epsilon'_{yy} = TS_{xyyy}, \quad (4.4)$$

que representam a deformação longitudinal e a contração transversa de Poisson. Designando-se o strain de tensão por  $\epsilon = TS_{xxxx}$ , o tensor de strain pode ser escrito em termos da razão de Poisson,



$$\nu = -S_{xxyy}/S_{xxxx}:$$

$$\epsilon' = \epsilon \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -\nu \end{pmatrix}. \quad (4.5)$$

Nessa forma, vê-se que o grafeno é realmente um material elasticamente isotrópico. A razão de Poisson tem valor  $\nu = 0.165$  [58]. Quando o stress é induzido no grafeno por meios mecânicos, como por deposição num substrato e depois colocado sob pressão, o parâmetro de relevância se torna o strain de tensão,  $\epsilon$ , ao invés da tensão T. Nesse caso, a relação entre o strain e o stress é dado pelos parâmetros do material do substrato, ao invés dos parâmetros intrínsecos do grafeno. Por essa razão, trata-se  $\epsilon$  como um parâmetro ajustável. Agora, como a rede está com orientação  $xoy$ , o tensor de strain precisa ser rotacionado até essas coordenadas (pois está orientado no eixo  $x'oy'$ ), de modo que se torna

$$\epsilon = \epsilon \begin{pmatrix} \cos^2\theta - \nu\sin^2\theta & (1 + \nu)\cos\theta\sin\theta \\ (1 + \nu)\cos\theta\sin\theta & \sin^2\theta - \nu\cos^2\theta \end{pmatrix}. \quad (4.6)$$

Como as componentes do vetor de distância atômica ( $\mathbf{d}_l$ ) dados pela equação (2.10), em que

$$\mathbf{d}_1 = a\mathbf{e}_y, \mathbf{d}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}a(\mathbf{e}_x - \frac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{e}_y), \mathbf{d}_3 = \frac{\sqrt{3}}{2}a(-\mathbf{e}_x - \frac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{e}_y), \quad (4.7)$$

escreve-se as novas componentes  $\mathbf{d}^s$ , incluindo-se deformações na rede, como

$$\mathbf{d}_l^s = (I + \epsilon) \cdot \mathbf{d}_l; (l = 1, 2, 3.) \quad (4.8)$$

Em que  $I$  é a matriz identidade. Na equação (4.6),  $\theta$  é o ângulo em que o strain é aplicado, com respeito ao eixo  $x$  no sistemas de coordenadas da rede. Então, para  $\theta = 0$ , o strain é aplicado paralelamente à fronteira zigzag da fita (segundo a orientação da figura 3.1) e,  $\theta = \pi/2$  quando o strain é aplicado paralelamente à fronteira armchair e  $\epsilon$  é o módulo de strain, que varia de 0 a 1.

Com a matriz (4.6) e a equação (4.8), pode-se escrever explicitamente os termos  $\mathbf{d}_l^s$ . Dessa forma,

$$\mathbf{d}_1^s = \{a\epsilon_{12}, (1 + \epsilon_{22}a)\} \quad (4.9)$$

$$\mathbf{d}_2^s = \left\{ (1 + \epsilon_{11})\frac{\sqrt{3}a}{2} - \frac{a\epsilon_{12}}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2}\epsilon_{21} - \frac{a}{2}(1 + \epsilon_{22}) \right\} \quad (4.10)$$

$$\mathbf{d}_3^s = \left\{ -(1 + \epsilon_{11})\frac{\sqrt{3}a}{2} - \frac{a\epsilon_{12}}{2}, -\frac{\sqrt{3}a}{2}\epsilon_{21} - \frac{a}{2}(1 + \epsilon_{22}) \right\} \quad (4.11)$$

Esses novos valores das distâncias interatômicas com strain precisam ser substituídos nas equações (2.9), para que sejam incluídos no fator geométrico. Também, o termo de hopping  $t$  que antes era uma constante passa a ter valores distintos para a troca com cada vizinho e varia para cada valor de strain, pois a troca de elétrons em cada uma das três direções ( $l = 1, 2, 3$ ) é diferente. Dessa forma, pode se utilizar a definição da função de onda dos orbitais atômicos da equação (1.7) como primeira aproximação, conforme a equação (1.32) para se escrever

$$t_l = \left[ \frac{\hbar^2}{2m_e\sigma_g^2} \left( 1 + \frac{\mathbf{d}_l^{s2}}{4\sigma_g^2} \right) - \frac{Ze^2\sqrt{\pi}}{\sigma_g} I_0 \left( \frac{1}{8\sigma_g^2} \right) \right] \exp \left( -\frac{\mathbf{d}_l^{s2}}{4\sigma_g^2} \right) \quad (4.12)$$

sendo  $I_0(x)$  a função modificada de Bessel de primeiro tipo [59];  $Z$  tem o valor ajustado pela condição de  $t_l(\mathbf{d}_l^s = \mathbf{d}_l) = -2.66eV$ ,  $m_e$  e  $e$  são a massa e a carga do elétron.

### 4.1.1 Influências do strain uniaxial sobre os cones de Dirac do grafeno

#### Projeção no eixo armchair

Aplica-se no grafeno, strain na direção paralela à coluna zigzag de átomos, com módulo  $\varepsilon = 0.10$  (que corresponde a 10 % de deformação nas distâncias interatômicas da rede quando considerada sem

strain). Olhando-se para o mesmo cone da figura (2.4), não se observa nenhuma mudança significativa na inclinação das retas que formam o cone (figura (4.2(a))). Também não é observada abertura de *gap*. Isso faz com que o grafeno seja ainda um material semicondutor de *gap* zero.

Mantendo-se o strain na mesma direção (paralela à cadeia zigzag de átomos) mas agora com módulo  $\varepsilon = 0.15$ , vê-se que ainda não há abertura do *gap* (figura (4.2(e))). Por ser muito grande o strain aplicado, pode-se afirmar que o *gap* do grafeno não é aberto somente com a aplicação de strain nessa direção.

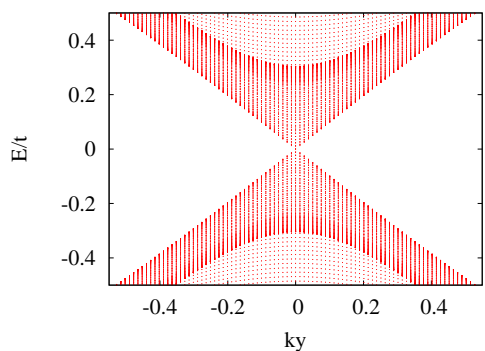
Também tomou-se o strain numa direção arbitrária ( $\theta = \pi/4$ ). Os efeitos são muito mais radicais nesse caso. Apesar de ainda existirem pontos sem abertura de *gap*, a inclinação do cone muda drasticamente e o ponto  $K$  é deslocado do ponto  $(0; 0)$ , bem como o ponto  $K'$ , deslocado para fora da origem (figuras (4.2(c)) e (4.2(d)))

Mudando-se a direção de aplicação do strain, agora paralela a cadeia armchair, percebe-se que a inclinação do cone muda com  $\varepsilon = 0.15$  (figura 4.2(f)). Foi também feito o cone com  $\varepsilon = 0.10$  (figura 4.2(b)). Apesar de o cone também se mostrar levemente menos inclinado, a diferença é baixa.

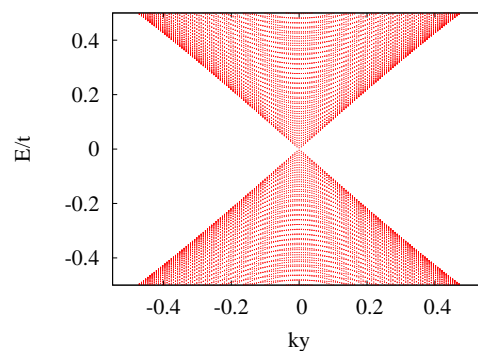
### **Projeção no eixo zigzag**

A projeção do eixo zigzag da 1ª zona de Brillouin gera duas figuras, uma para o ponto  $K$  e uma para o ponto  $K'$ . Ambas serão mostradas como complemento às figuras da subseção acima.

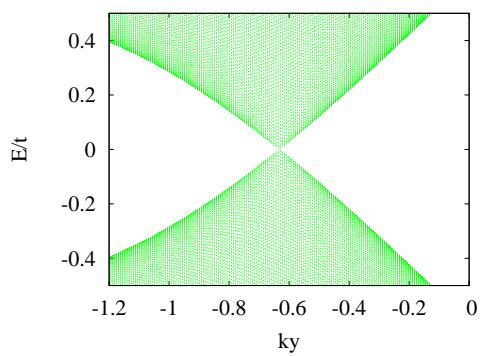
Com módulo de strain  $\varepsilon = 0.10$  o strain induzido na direção paralela às cadeias zigzag resulta nas (figuras (4.3(a)) e (4.3(b))). Quando o mesmo strain é aplicado na direção armchair, tem-se as (figuras (4.3(e)) e (4.3(f)))



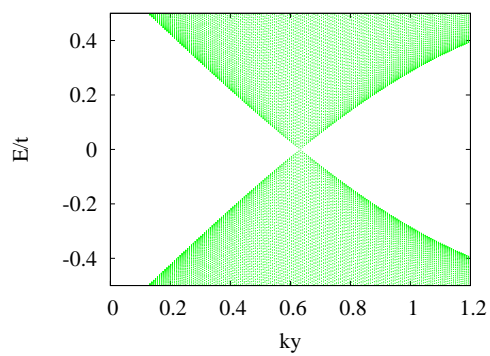
(a)  $\varepsilon = 0.10$  e  $\theta = 0$



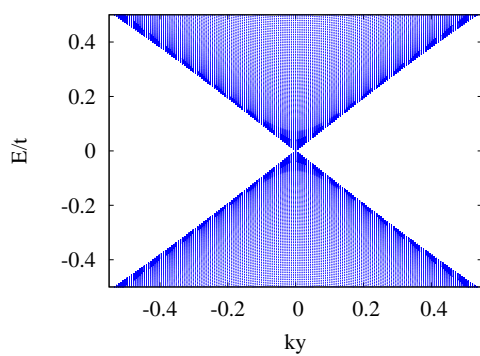
(b)  $\varepsilon = 0.10$  e  $\theta = \pi/2$



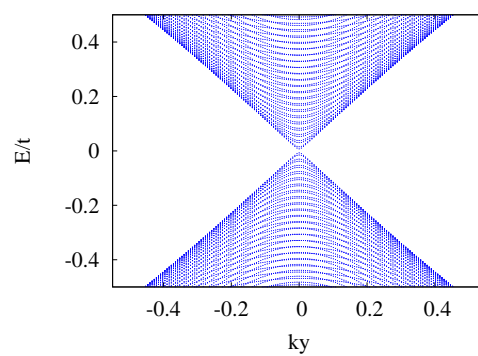
(c) Ponto  $K$  com  $\varepsilon = 0.10$  e  $\theta = \pi/4$



(d) Ponto  $K'$  com  $\varepsilon = 0.10$  e  $\theta = \pi/4$



(e)  $\varepsilon = 0.15$  e  $\theta = 0$



(f)  $\varepsilon = 0.15$  e  $\theta = \pi/2$

Figura 4.2: Cones de Dirac do eixo armchair da 1a. zona de Brillouin com strain uniaxial.

Vê-se que com o strain na direção zigzag, um *gap* no ponto de Dirac entre as bandas de condução e de valência se abre. No entanto, como o cone de Dirac da projeção do eixo armchair não se abre quando se aplica o mesmo strain, o grafeno ainda é um semicondutor de *gap* zero.

Quando o strain é aplicado numa direção arbitrária ( $\theta = \pi/4$ ), pode-se observar dois cones na mesma figura. Os que aparecem em primeiro plano nas figuras, são os mesmos planos vistos nas (figuras (4.3(c)) e (4.3(d))). Os planos de fundo (mais claros) correspondem as pontos  $K$  e  $K'$  do outro lado da figura (pois as figuras são projeções em duas dimensões de uma figura em três dimensões, semelhante à figura (2.2(a))).

### **Fator de hopping**

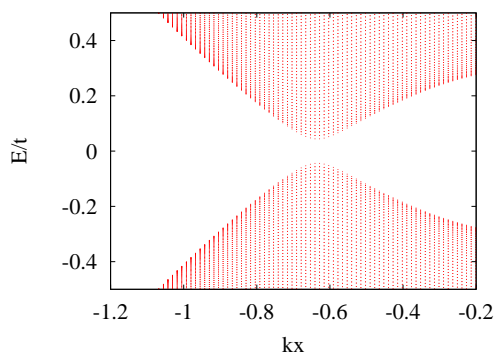
Mostra-se três figuras, uma para cada direção de strain aplicado ( $\theta = 0, \pi/2, \pi/4$ ). O módulo de strain foi variado até  $\varepsilon = 0.10$  e são mostrados as mudanças nos valores do fator de hopping para cada um dos vizinhos (figuras 4.4(a)-4.4(c)).

Com  $\theta = 0$ , o valor de *hopping*  $t_1$  aumenta enquanto se aumenta o strain aplicado; enquanto para  $\theta = \pi/2, \pi/4$  a relação é inversa. O valor de  $t_2$  somente aumenta com o strain quando  $\theta = \pi/4$ , diminuindo nos outros casos. E,  $t_3$  sempre dimui.

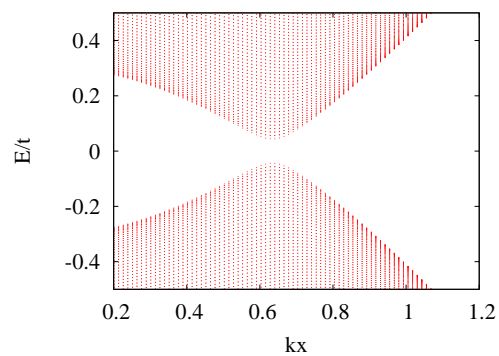
## **4.1.2 Efeitos do strain uniaxial sobre as nanofitas**

### **Nanofitas armchair**

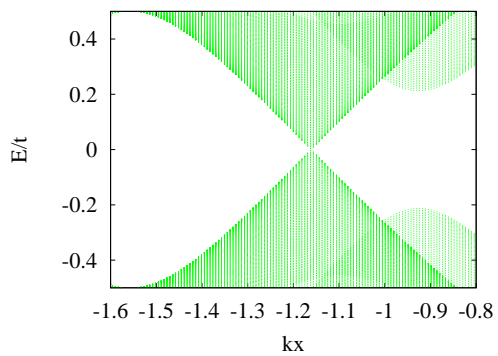
Observa-se que a aplicação de strain ( $\varepsilon = 0.10$ ) para essa fita (com  $L = 6$ ) (figura (4.5(e))),



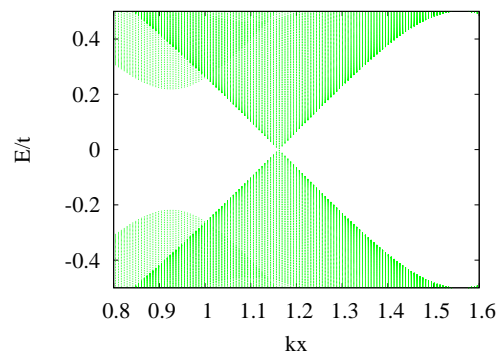
(a)  $\theta = 0$



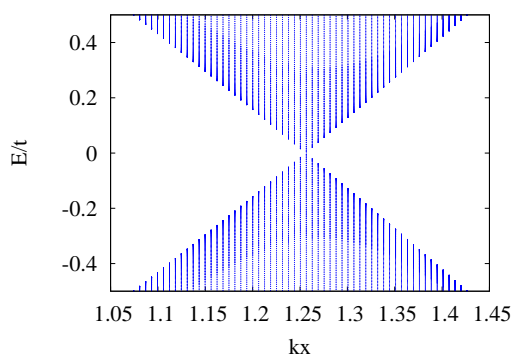
(b)  $\theta = 0$



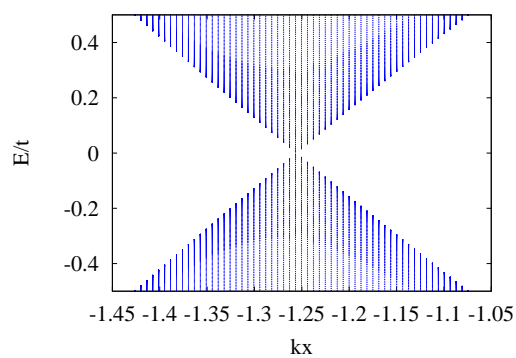
(c)  $\theta = \pi/4$



(d)  $\theta = \pi/4$

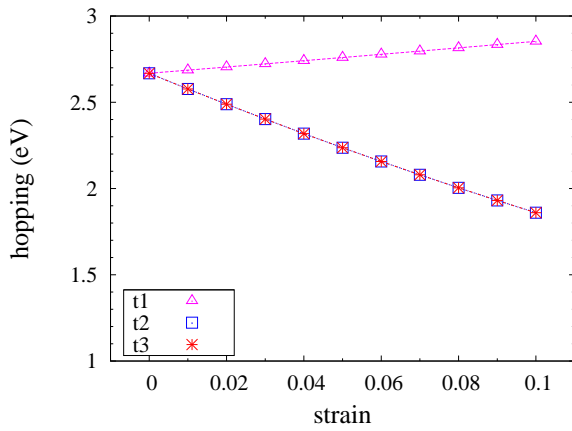


(e)  $\theta = \pi/2$

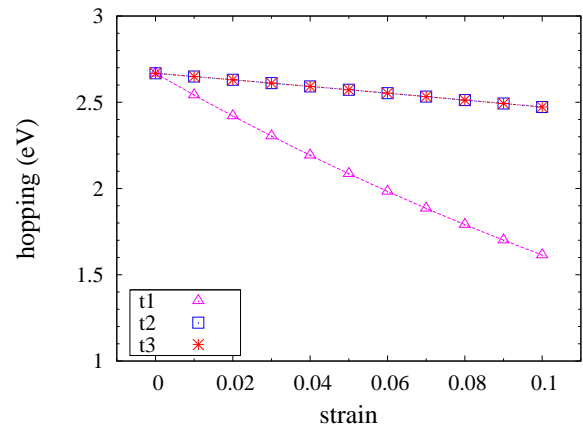


(f)  $\theta = \pi/2$

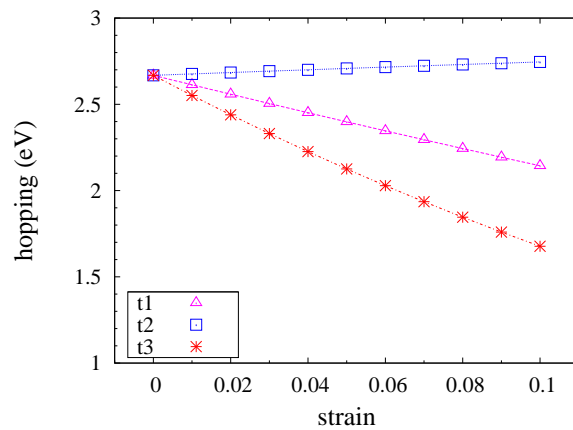
Figura 4.3: Cones do eixo zigzag com strain  $\varepsilon = 0.10$ . À esquerda, pontos  $K$  e à direita, pontos  $K'$



(a)  $\theta = 0$ .



(b)  $\theta = \pi/2$ .



(c)  $\theta = \pi/4$ .

Figura 4.4: Dependência do fator de hopping com o strain

diminui drasticamente o *gap* entre as bandas de condução e valência. Além disso, os diferentes níveis confinados que se tocavam nas bordas da zona de Brillouin ( $k_x = \pm\pi$ ), agora o fazem em regiões anteriores a essa.

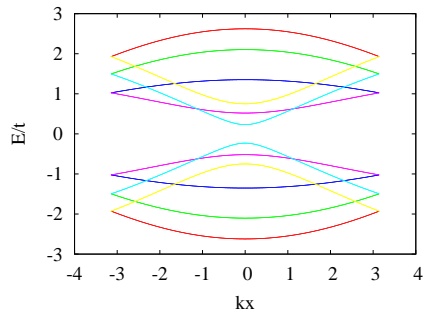
Nessa figura (4.5(d)), o deslocamento do *gap* não é tão visível quando na figura anterior (4.5(e));

mas ainda assim há diminuição nesse valor (observado na figura 3.3(a)). Também há a antecipação do encontro das bordas dos níveis confinados, que antes aconteciam na borda da zona de Brillouin ( $k_x = \pm\pi$ ). É interessante notar, e isso é apresentado de maneira mais clara nessa figura (4.5(d)), que os níveis confinados mais baixos da banda de condução e os mais altos da banda de valência tendem a se aproximar, deslocando-se verticalmente em direção à origem dos eixos (0; 0). Note-se também que a banda plana gerada por um dos níveis confinados sumiu, dando lugar a uma banda com aspecto ordinário.

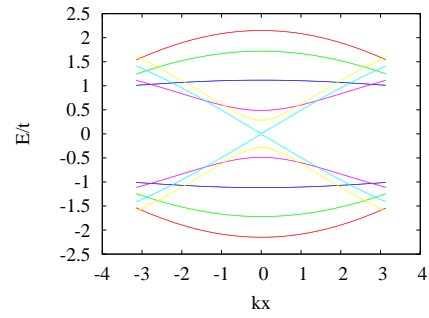
Com  $L = 8$ , a nanofita que antes era metálica (veja na figura 3.3(b)), com a aplicação do strain possui agora um *gap* e é portanto, semicondutora. Fora essa peculiaridade, os mesmos efeitos anteriores (casos com  $L = 6$  e  $L = 7$ ) também puderam ser observados.

Na figura (4.6), mostra-se o comportamento geral do *gap* das nanofitas após o strain aplicado ( $\varepsilon = 10\%$  e  $\theta = 0, \pi/2$ ) e compara-se ao caso sem strain. Quando  $\theta = 0$ , percebe-se que para os casos em que a nanofita armchair era metálica ( $L = 5, 8, 11$  e  $14$ ), a aplicação do strain criou uma abertura entre as bandas de condução e valência, fazendo com que as fitas se tornassem semicondutoras. Para as demais larguras, em que a nanofita era semicondutora, o strain diminuiu o *gap* da fita e esse efeito (de diminuição do *gap*) foi maior quando o *gap* original (sem strain) era maior. Para  $\theta = \pi/2$ , quando a nanofita é metálica, o strain abre mais o *gap* da nanofita do que quando  $\theta = 0$ ; nos casos de largura não-metálicas, o *gap* é maior para  $\theta = \pi/2$  do que para  $\theta = 0$  quando  $L = 6, 9$  mas é menos quando  $L = 4, 7$ . A partir de  $L = 11$ , a nanofita não apresenta mais *gap*, voltando ao comportamento do grafeno e perdendo a qualidade de nanofita.

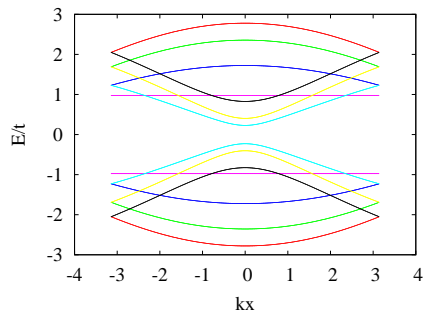




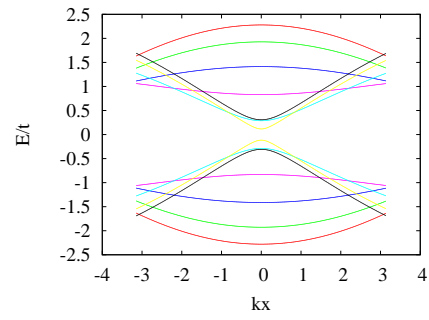
(a)  $L = 6$



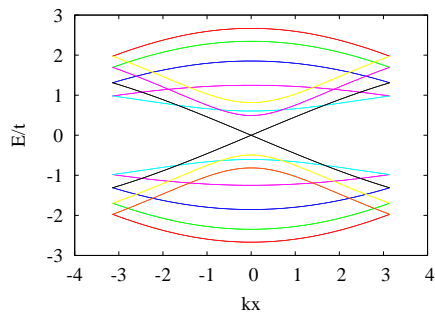
(b)  $L = 6, \varepsilon = 0.10 \text{ e } \theta = 0$



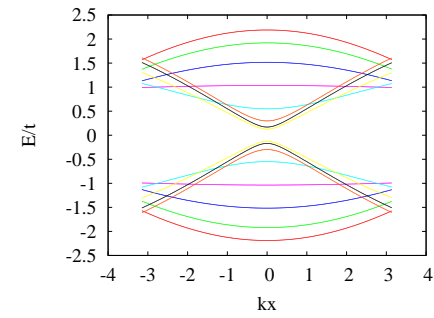
(c)  $L = 7$



(d)  $L = 7, \varepsilon = 0.10 \text{ e } \theta = 0$



(e)  $L = 8$



(f)  $L = 8, \varepsilon = 0.10 \text{ e } \theta = 0$

Figura 4.5: Comparação das bandas de energia das nanofitas armchair. No lado esquerdo, as bandas sem strain e, na direita, as respectivas bandas com strain uniaxial

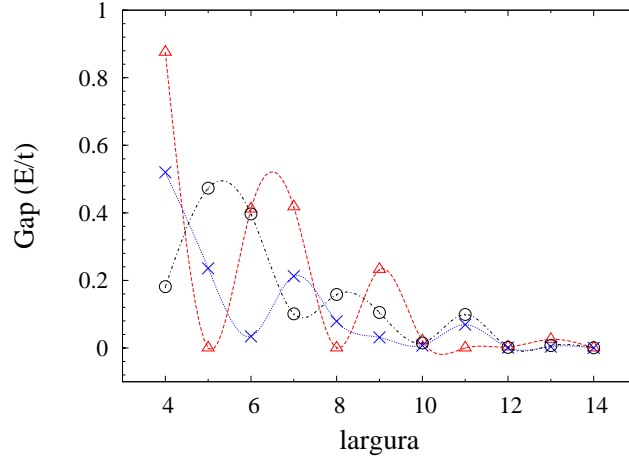


Figura 4.6: *Gap das nanofitas armchair com strain uniaxial.*  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0.10$ . Em vermelho,  $\epsilon = 0$  (sem strain); em azul,  $\epsilon = 0.10$  e  $\theta = 0$  e em preto  $\epsilon = 0.10$  e  $\theta = \pi/2$ .

## 4.2 Strain biaxial

Além da avaliação do strain uniaxial sobre o grafeno e as nanofitas, o strain pode ser aplicado sobre duas direções distintas. Para isso, escreve-se

$$\epsilon_\alpha = \epsilon_\alpha \begin{pmatrix} \cos^2\theta_\alpha - \nu\sin^2\theta_\alpha & (1 + \nu)\cos\theta_\alpha\sin\theta_\alpha \\ (1 + \nu)\cos\theta_\alpha\sin\theta_\alpha & \sin^2\theta_\alpha - \nu\cos^2\theta_\alpha \end{pmatrix}. \quad (4.13)$$

Isso permite-nos diferenciar a força e direção de cada strain ( $\alpha = 1, 2$ ). O vetor de distância da rede agora fica

$$\mathbf{d}_l^b = (I + \epsilon_1 + \epsilon_2) \cdot \mathbf{d}_l; (l = 1, 2, 3). \quad (4.14)$$

sendo  $\mathbf{d}_l$  o vetor de posição dos átomos da rede sem strain, definido na equação (2.10) e  $I$  é a matriz identidade. Esses valores ( $\mathbf{d}_l^b$ ) são colocados no lugar da equação (2.10) para se encontrar o fator

geométrico e também substituem os termos ( $\mathbf{d}_l^s$ ) na equação (4.12) para se encontrar os termos de *hopping*.

### 4.2.1 Influências do strain biaxial sobre os cones de Dirac no grafeno

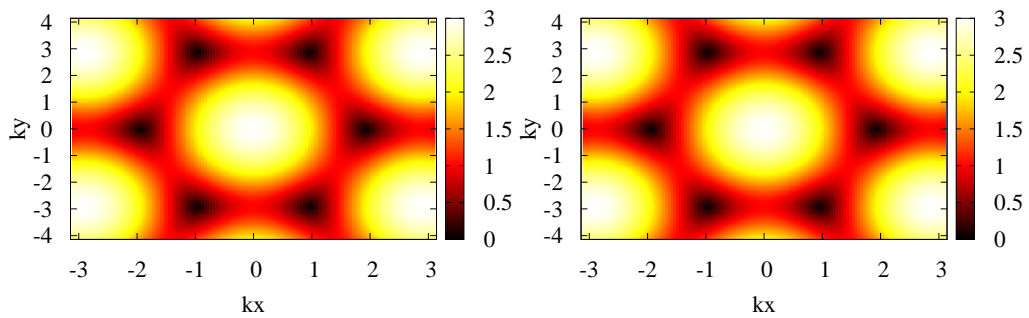
A aplicação de *strain* em duas direções distintas pode criar distorções bastante interessantes nas bandas eletrônicas do grafeno.

A figura (4.7(b)) mostra que a zona de brillouin do grafeno sofre pouca mudança quando é aplicado *strain* nas direções  $\theta_1 = 0$  e  $\theta_2 = \pi/2$ . Pode ser percebido apenas uma leve redução no tamanho da banda como um todo. Agora, se o *strain* em uma das direções é reduzido, há uma contração da banda numa direção (figura (4.7(c))). Quando se aplica *strain* na direção  $\pi/4$  (figuras (4.7(d)) e (4.7(e))), a banda muda bastante e os seis pontos da zona de brillouin que se conectam com a banda de valência mudam bastante de posição. E, no caso da figura (4.7(d)), alguns desse pontos chegam a se unir.

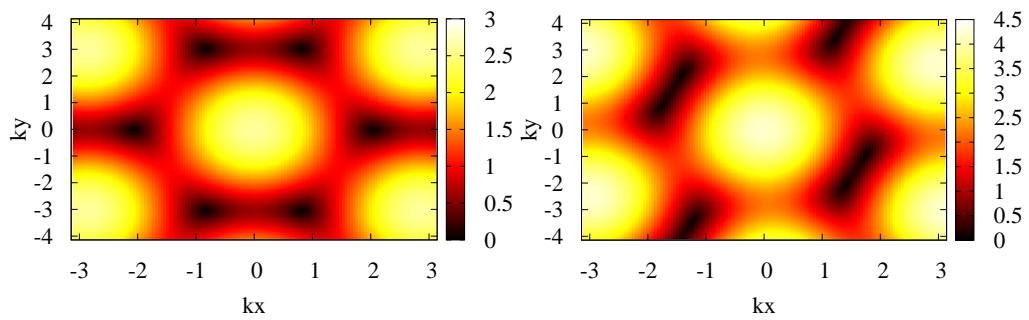
#### Fator de hopping

O valor do fator de *hopping* também se modifica se for aplicado *strain* em mais de uma direção simultaneamente. Nas figuras ((4.7) (a)-(e)), varia-se o *strain* na direção  $\theta_2$ , numa margem de 0% até 10%, mantendo-se o *strain* aplicado na direção  $\theta_1$  constante.

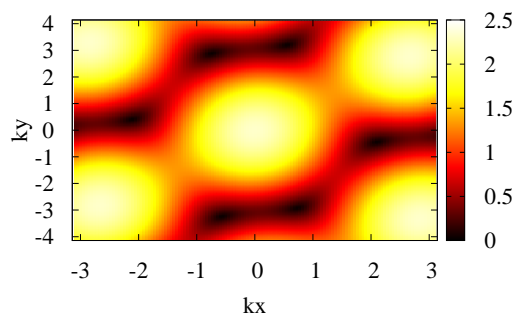
Vê-se que na figura (4.8(a)), o valor dos termos de *hopping* são iguais para as três componentes ( $t_l; l = 1, 2, 3$ ) quando  $\varepsilon_1 = \varepsilon = 2$ . Uma vez que o grafeno retoma o seu formato original, somente com as distâncias interatômicas maiores. Por isso, o valor do *hopping* é menor, valendo aproximada-



(a) Essa figura corresponde aos mesmos dados da figura 2.2(a), sem strain . (b)  $\varepsilon_1 = 0.1, \theta_1 = 0, \varepsilon_2 = 0.1, \theta_2 = \pi/2$  .



(c)  $\varepsilon_1 = 0.1, \theta_1 = 0, \varepsilon_2 = 0.05, \theta_2 = \pi/2$  . (d)  $\varepsilon_1 = 0.1, \theta_1 = \pi/4, \varepsilon_2 = 0.1, \theta_2 = \pi/2$  .

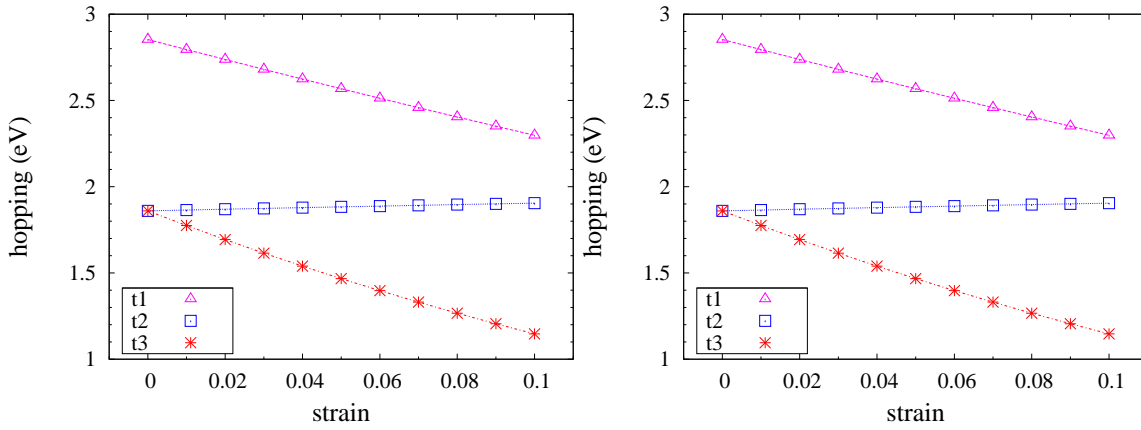


(e)  $\varepsilon_1 = 0.1, \theta_1 = \pi/4, \varepsilon_2 = 0.1, \theta_2 = 0$

Figura 4.7: Bandas de condução da 1a. zona de Brillouin

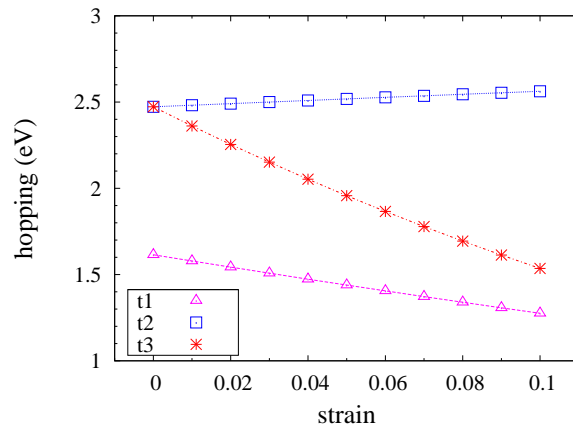
mente  $1,7eV$ .

Nas outras duas figuras (4.8(b)) e (4.8(c)), a rede fica com os átomos deslocados de forma que os valores dos termos de *hopping* são diferentes para cada componente.



(a)  $\varepsilon_1 = 0.1, \theta_1 = 0, \varepsilon_2 = (0; 0.1), \theta_2 = \pi/2$ .

(b)  $\varepsilon_1 = 0.1, \theta_1 = 0, \varepsilon_2 = (0; 0.1), \theta_2 = \pi/4$ .



(c)  $\varepsilon_1 = 0.1, \theta_1 = \pi/2, \varepsilon_2 = (0; 0.1), \theta_2 = \pi/4$ .

Figura 4.8: Variação no fator de hopping com a mudança do strain em uma das direções

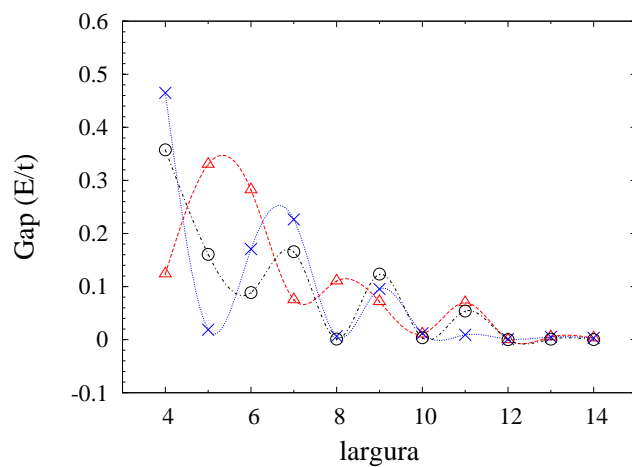


Figura 4.9: *Gap* das nanofitas sobre aplicação de strain biaxial  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0.10$ . Em vermelho,  $\theta_1 = 0$  e  $\theta_2 = \pi/2$ ; em azul,  $\theta_1 = 0$  e  $\theta_2 = \pi/4$  e em preto  $\theta_1 = \pi/2$  e  $\theta_2 = \pi/4$ .

## 4.2.2 Efeitos do strain biaxial sobre as nanofitas

### Nanofitas armchair

Assim como na figura (4.6), examinou-se o efeito do strain sobre o *gap* das nanofitas com fronteira armchair. No entanto, foi aplicado strain biaxial neste caso (com os resultados plotados na figura (4.9)).

Vê-se que a partir de  $L = 12$  o *gap* se torna muito baixo e a nanofita volta a ter o comportamento aproximado do grafeno.

## Capítulo 5

# Efeito Rashba de spin-órbita

A criação e o controle de correntes com spin polarizado, bem como o controle do estado do spin do elétron (*up* ou *down*) é um dos grandes desafios encontrados no desenvolvimento da spintrônica e da computação quântica. No caso das correntes de spin polarizado, uma das maneiras mais eficientes de se conseguir controle sobre o sistema é com a utilização do efeito Spin-Hall (ESH). O ESH cria correntes com spins polarizados quando se aplica uma voltagem externa no sistema. O ESH se baseia no acoplamento entre o spin e os graus de liberdade do momento dos elétrons e, também com algum tipo de interação spin-órbita presente no material usado. A interação spin-órbita em materiais semicondutores leva a duas manifestações diferentes de ESH: o ESH intrínseco [60, 61], no qual o material herda uma forte interação spin-órbita dos seus constituintes atômicos ou devido às suas simetrias cristalinas, e o ESH extrínseco [62, 63], em que as correntes com spin polarizado aparecem como consequência do espalhamento eletrônico por um potencial de espalhamento que depende da interação spin-órbita. Neste caso, o potencial pode ser causado por impurezas magnéticas que se

acoplam através do termo de spin-órbita aos elétrons de condução ou por defeitos que produzem espalhamentos dependentes do spin do elétron espalhado. No grafeno e outras estruturas baseadas em carbono, espera-se que o acoplamento spin-órbita seja fraco. Para a computação quântica, o baixo efeito de spin-órbita é de grande utilidade, uma vez que este efeito poderia causar decoerência dos bits quânticos. A aplicação de campos externos ou, no caso do grafeno a deposição do grafeno em substratos, também é interessante para a computação quântica por permitir a inversão de spin através do efeito Rashba de spin-órbita (RSO) [64], tornando os spins controláveis.

O hamiltoniano da interação Rashba de spin-órbita é dado por:

$$H_R = \sum_{\langle ij \rangle} i c_i^\dagger (\mathbf{u}_{ij} \cdot \sigma) c_j + h.c. \quad (5.1)$$

em que  $\langle ij \rangle$  significa que o somatório só se estende sobre os primeiros vizinhos dos átomos,  $c_j$  é o operador aniquilação,  $c_i^\dagger$  é o operador criação,  $\sigma$  são os operadores de spin de Pauli que dão os graus de liberdade do spin e  $\mathbf{u}_{ij}$  é dado por

$$\mathbf{u}_{ij} = \frac{e}{2m^2 d v_f} \mathbf{E} \times \mathbf{d}_{ij} = -\frac{\lambda_R}{a} \hat{z} \times \mathbf{d}_{ij}. \quad (5.2)$$

$\mathbf{E}$  é o campo elétrico externo aplicado, perpendicular ao plano do grafeno,  $a$  é a distância interatômica e  $\mathbf{d}_{ij} = \mathbf{d}_j - \mathbf{d}_i$  é um vetor no plano do grafeno.

Fazendo a multiplicação do termo  $(\mathbf{u}_{ij} \cdot \sigma)$ , obtém-se:

$$R^{\xi\eta} = (e^{ik_y a} \sigma_x^{\xi\eta} + e^{ik_x a \sqrt{3}/2} - ik_y a/2 (-\sigma_x^{\xi\eta}/2 - \sigma_y^{\xi\eta} \sqrt{3}/2) + e^{ik_x a \sqrt{3}/2 - ik_y a/2} (-\sigma_x^{\xi\eta}/2 + \sigma_y^{\xi\eta} \sqrt{3}/2)) \quad (5.3)$$

sendo  $(\xi, \eta) = \pm 1$  spin *up* ou *down*. Assim, a interação Rashba de spin-órbita acopla os estados de



spin up e spin down, de modo que, matricialmente o hamiltoniano fica escrito como

$$H = \begin{pmatrix} 0 & -tf & 0 & if_+ \\ -tf^* & 0 & -if_-^* & 0 \\ 0 & if_- & 0 & -tf \\ -if_+^* & 0 & -tf^* & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.4)$$

Nesse hamiltoniano pode identificar-se o fator geométrico  $f(\mathbf{k})$  (dado pela equação (2.15)). Os termos  $f_+$  e  $f_-$  representam o acoplamento das funções de onda  $\langle c_{\mu\xi} | c_{\nu\eta} \rangle$ , com  $(\mu, \nu = A, B)$  e  $(\xi, \eta = \uparrow, \downarrow)$ ; e são definidos por:

$$f_+ = \lambda_R e^{ik_y a} (1 + 2\cos(k_x a \sqrt{3}/2 + 2\pi/3)) e^{-ik_y a 3/2}, \quad (5.5)$$

$$f_- = \lambda_R e^{ik_y a} (1 + 2\cos(k_x a \sqrt{3}/2 - 2\pi/3)) e^{-ik_y a 3/2}. \quad (5.6)$$

A equação de autovalores da matriz do hamiltoniano é dada por:

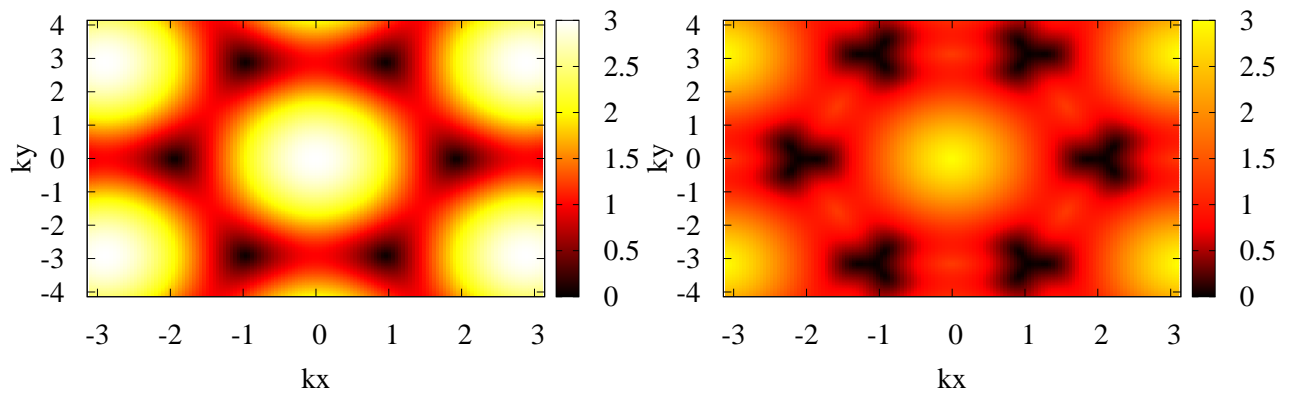
$$E_+^2 E_-^2 = \Phi \Phi^*, \quad (5.7)$$

em que se fez

$$E_{\pm}^2 = E^2 - \varepsilon^2 - \varepsilon_{\pm}^2 \quad (5.8)$$

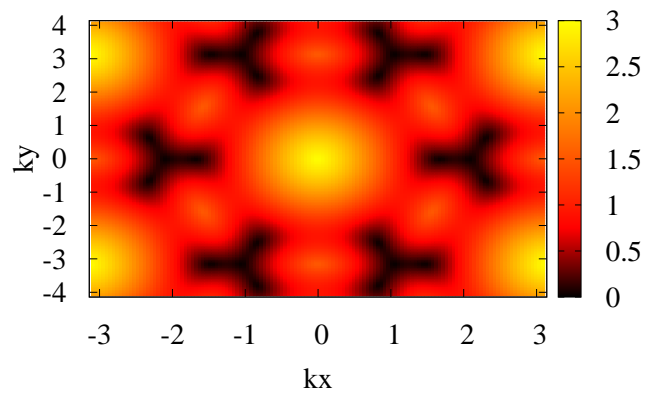
sendo  $\varepsilon_{;\pm} = |f_{;\pm}|$  e  $\Phi = if_+ f_-^* - if_- f_+^*$

Observando-se as figuras (5.1(b)) e (5.1(c)), nota-se que o efeito RSO faz com que cada ponto  $K$  e  $K'$  se divida em três outros pontos (isso pode ser visto comparando as figuras (5.1(b)) e (5.1(c)) com a figura 5.1(a)). E quanto mais forte o acoplamento spin-órbita, mais os pontos gerados a partir dos pontos  $K$  e  $K'$  tendem a se afastar. Outro fato é interessante é que a aplicação de um campo elétrico,



(a)  $\lambda_R = 0$ .

(b)  $\lambda_R = 0.4t$ .



(c)  $\lambda_R = 0.6t$ .

Figura 5.1: *Primeira zona de Brillouin do grafeno com interação spin-órbita*

fonte do acoplamento spin-órbita nesse caso, não abre *gap* entre as bandas de condução e de valência.

Portanto, o grafeno ainda é um semicondutor de *gap* zero.

## 5.1 Strain no grafeno com efeito RSO

Da mesma forma que foi aplicado o strain (uniaxial ou biaxial) no grafeno no capítulo anterior, pode-se aplicar o strain no grafeno levando em conta a interação spin-órbita. Para isso, temos que levar em conta as distâncias interatômicas com strain, dadas pela equação (4.14):

$$\mathbf{d}_l^b = (I + \epsilon_1 + \epsilon_2) \cdot \mathbf{d}_l; (l = 1, 2, 3). \quad (5.9)$$

Com isso, obtém-se novos valores para os termos de *hopping* (equação 4.12):

$$t_l = \left[ \frac{\hbar^2}{2m_e\sigma_g^2} \left( 1 + \frac{\mathbf{d}_l^{b2}}{4\sigma_g^2} \right) - \frac{Ze^2\sqrt{\pi}}{\sigma_g} I_0 \left( \frac{1}{8\sigma_g^2} \right) \right] \exp \left( -\frac{\mathbf{d}_l^{b2}}{4\sigma_g^2} \right) \quad (5.10)$$

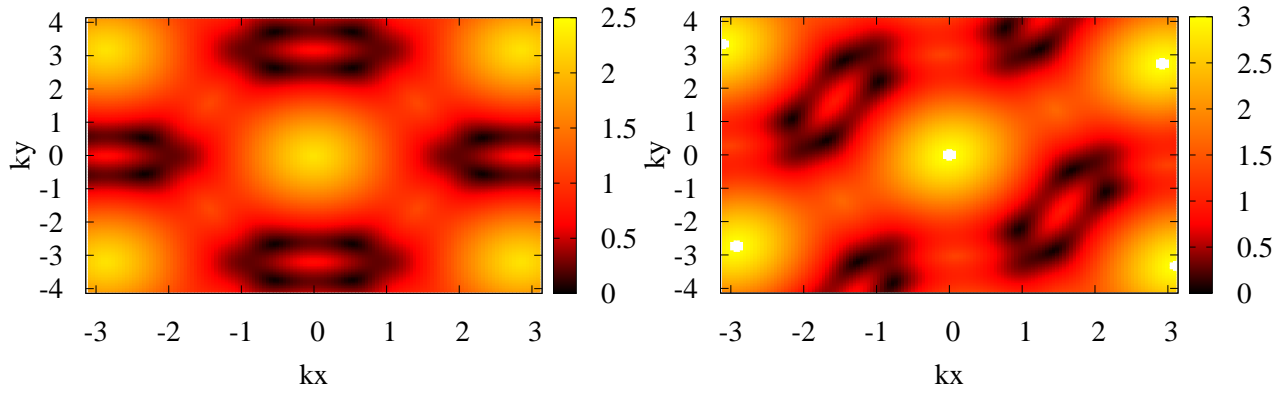
e usam-se esses novos valores nas equações do fator geométrico (2.15) e equações (5.5) e (5.6).

As bandas de condução do grafeno com efeito RSO e strain (uni e biaxiais) são mostrados nas figuras (5.2(a)-5.2(d))

Os efeitos do strain uniaxial sobre a banda de condução do grafeno com efeito RSO são muito semelhantes, diferenciando-se somente pelo ângulo de orientação das bandas (figuras (5.2(a)) e (5.2(b))).

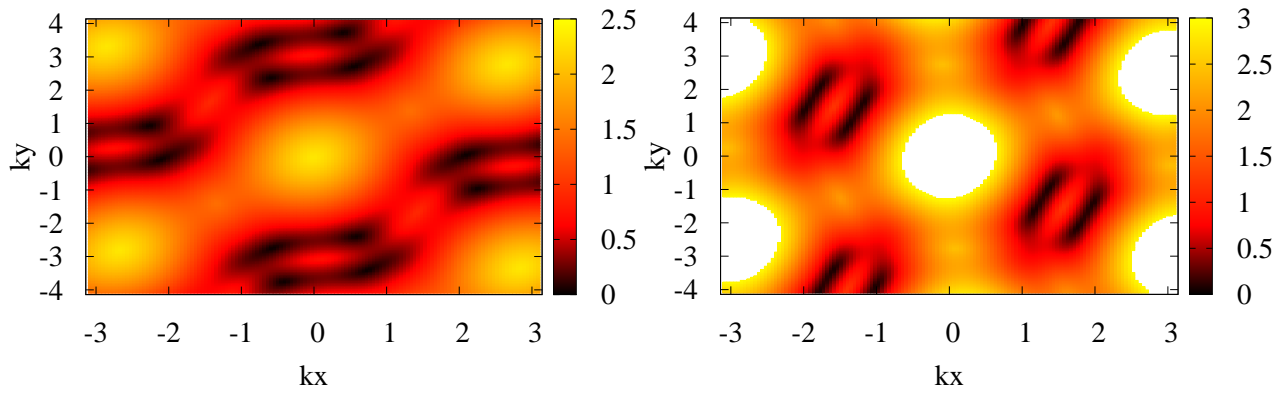
Com strain biaxial, a mudança na orientação da banda como um todo foi bem forte (5.2(c)) comparados às outras figuras quando se tinha  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0.10$ ,  $\theta_1 = \pi/4$  e  $\theta = 0$ . No entanto se  $\theta_2 = \pi/2$ , a mudança não é tão brusca e a figura (5.2(d)) fica bem parecida com a figura (5.2(b)).

Em todas essas figuras (5.2(a)-5.2(d)), pode-se ver que os três pontos em que foram separados os pontos  $K$  e  $K'$  e eram bem definidos (nas figuras 5.1(b)) e (5.1(c)), agora se aproximaram e não são tão definidos, chegando a se misturarem uns com os outros na figura (5.2(d)) e formarem quatro pontos, não tão bem definidos.



(a)  $\varepsilon_1 = 0.10$  e  $\theta_1 = 0$ ;  $\varepsilon_2 = 0$ .

(b)  $\varepsilon_1 = 0.10$  e  $\theta_1 = \pi/4$ ;  $\varepsilon_2 = 0$ .



(c)  $\varepsilon_1 = 0.10$  e  $\theta_1 = \pi/4$ ;  $\varepsilon_2 = 0.10$  e  $\theta_2 = 0$ .

(d)  $\varepsilon_1 = 0.10$  e  $\theta_1 = \pi/4$ ;  $\varepsilon_2 = 0.10$  e  $\theta_2 = \pi/2$ .

Figura 5.2: Primeira zona de Brillouin do grafeno com efeito RSO e strain.  $\lambda_R = 0.4t$

# Conclusão

Apesar dos efeitos aplicados, como strain em várias direções e spin-órbita, ambos com intensidade bastante razoável, o grafeno resiste em abrir um *gap* direto entre suas bandas de condução e valência. No entanto os resultados foram muito interessantes, particularmente o de spin-órbita que mostra a quebra de degenerescência dos pontos  $K$  e  $K'$ . Este efeito pode se mostrar útil em aplicações futuras, principalmente spintrônicas e, aliado com o efeito intrínseco de spin-órbita que abre o *gap* no grafeno [42], possibilitar um alcance maior de uso desse material tão novo e desafiador.

As nanofitas, como capítulo à parte que tem que ser, também tem muito à contribuir nos avanços eletrônicos imediatos. Pensando-se na substituição de fios condutores diminuindo gastos materiais, de espaço e energéticos as nanofitas tem espaço garantido em aplicações imediatas, faltando somente método de produção industrial para sua implementação definitiva. Seu futuro também é bastante promissor, especialmente quanto à observação e controle do efeito spin-hall que certamente é uma das chaves do desenvolvimento de uma spintrônica avançada.

O estudo realizado aqui sobre strain ainda é inicial e pode ainda avançar muito. Há pouco tempo foram observadas nanobolhas no grafeno [65], e essas criaram átomos artificiais com campos

magnéticos de cerca de 300Tesla (uma quantidade absurda de campo magnético para padrões terrestres). Essas nanobolhas foram criadas com aplicação de strain no grafeno e esse tipo de aplicação é bastante interessante e motivador, também por aplicação de efeitos semelhantes que possam surgir em outros materiais baseados em grafeno.

Pessoalmente, acho que todas essas aplicações e materiais convergem para um dispositivo especial que pode criar uma verdadeira segunda revolução tecnológica, desde a invenção do transistor. O processador quântico pode abrir fronteiras que somente cientistas e produtores de ficção-científica almejam alcançar. E principalmente nos estudos feitos neste trabalho é que se encontra a base para que um dispositivo tão significativo quanto o processador quântico possa virar um *hardware*.

# Referência Bibliográfica

- [1] R. F. Curl. *Rev. of Mod. Phys.*, **69**:691, (1997).
- [2] H. Kroto. *Rev. of Mod. Phys.*, **69**:703, (1997).
- [3] R. E. Smalley. *Rev. of Mod. Phys.*, **69**:723, (1997).
- [4] S. Iijima. *Nature*, **354**:56, (1991).
- [5] P. R. Wallace. *Phys. Rev.*, **71**:622, (1947).
- [6] J. W. McClure. *Phys. Rev.*, **104**:666, (1956).
- [7] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss. *Phys. Rev.*, **109**:272, (1958).
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A.A Firsov. *Science*, **306**:666, (2004).
- [9] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. *Nature*, **438**:197, (2005).
- [10] W. Häusler and R. Egger. *arXiv: 0905.3667v1*.

- [11] L. Brey and H. A. Fertig. *arXiv: cond-mat/0603107v1*.
- [12] A. K. Geim and K. S. Novoselov. *Nat. Mater.*, **6**:183, (2007).
- [13] R.E. Peierls. *Ann. I. H. Poincare*, **5**:177, (1935).
- [14] L. D. Landau. *Phys. Z. Sowjetunion*, **11**:26, (1937).
- [15] L. D. Landau and E.M. Lifshitz. *Statistical Physics, Part I*. Pergamon, Oxford, (1980).
- [16] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbucken. *Rep. Prog. Phys.*, **47**:399, (1984).
- [17] J. W. Evans, P. A. Thiel, and M.C. Bartelt. *Sur. Sci. Rep.*, **61**:1, (2006).
- [18] O. Klein. *Z. Phys.*, **53**:157, (1929).
- [19] N. Dombey and A. Calogeracos. *Phys. Rep.*, **315**:41, (1999).
- [20] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stomer, and P. Kim. *Nature*, **438**:201, (2005).
- [21] M. Ezawa. *arXiv: 0808.1779v1*.
- [22] B. Trauzettel, D. V. Bulaev, D. Loss, and G. Burkard. *arXiv: cond-mat/0611252v2*.
- [23] P. S. Peercy. *Nature*, **406**:1023, (2000).
- [24] N. M. Ravindra. *J. of the Min.*, **57**:6, (2005).
- [25] M. I. Katsnelson and K. S. Novoselov. *arXiv: cond-mat/0703374v2*.



- [26] L. D. Landau and E.M. Lifshitz. *Quantum Mechanics (non-relativistic theory)*. Pergamon, Oxford, (1958).
- [27] P. Dietl. *Diploma Thesis, Universität Karlsruhe*, (2009).
- [28] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, (1976).
- [29] M. D. Pellegrino, G. G. N. Angilella, and R. Pucci. *Phys. Rev. B*, **81**:035411–1, (2010).
- [30] P. O. Löwdin. *J. of the Chem. Phys.*, **18**:365, (1950).
- [31] S. Reich, J. Maultzsch, and C. Thomsen. *Phys. Rev. B*, **66**:035412, (2002).
- [32] L. A. Falkovsky and S. S. Pershoguba. *Phys. Rev. B*, **76**:153410, (2007).
- [33] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. *Nat. Phys.*, **2**:620, (2006).
- [34] L. Brey and H. A. Fertig. *Phys. Rev. B*, **73**:235411, (2006).
- [35] Y. W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Liou. *Phys. Rev. Lett.*, **97**:216803, (2006).
- [36] S. P. Bowen. *arXiv: 0807.3592v1*.
- [37] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley e Sons Inc., (1996).
- [38] Y.W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie. *Nature*, **444**:347, (2006).
- [39] R. M. Westervelt. *Science*, **320**:324, (2008).
- [40] K. Wakabayashi, Y. Takane, M. Yamamoto, and M. Sigrist. *New J. of Phys.*, **11**:095016, (2009).

- [41] W. Li and R. Tao. *arXiv*, page 1001.4168v2, (2010).
- [42] M. Zarea and N. Sandler. *Phys. Rev. B*, **79**:165442–1, (2009).
- [43] R. V. Gelderen and C. M. Smith. *Phys. Rev. B*, **81**:125435–1, (2010).
- [44] H. Zheng, Z. F. Wang, T. Luo, Q. W. Shi, and J. Chen. *Phys. Rev. B*, **75**:165414, (2007).
- [45] M. Fujita, M. Yoshida, and K. Nakada. *Fullerene Sci. Technol.*, **4**, (1996).
- [46] K. Kobayashi. *Phys. Rev. B*, **8**:1757, (1993).
- [47] S. Bae *et al.* *Nature Nanotechnology*, doi:10.1038/nnano.2010.132, (2010).
- [48] A. P. Barboza *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **100**:256804, (2008).
- [49] M. Y. Huang *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **100**:136803, (2008).
- [50] A. G. Souza *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **95**:217403, (2005).
- [51] L. Yang and J. Han. *Phys. Rev. Lett.*, **85**:154, (2000).
- [52] J. Cao, Q. Wang, and H. J. Dai. *Phys. Rev. Lett.*, **90**:157601, (2003).
- [53] F. Liu, P. Ming, and J. Li. *Phys. Rev. B*, **76**:064120, (2007).
- [54] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Choi, and B. H. Hong. *Nature (London)*, **457**:706, (2009).
- [55] V. M. Pereira, A. H. Castro Neto, and N. M. R. Peres. *Phys. Rev. B*, **80**:045401, (2009).

- [56] R. M. Ribeiro, V. M. Pereira, N. M. R. Peres, P. R. Briddon, and A. H. C. Neto. *New J. Phys.*, **11**:115002, (2009).
- [57] L. D. Landau and E.M. Lifshitz. *Theory of Elasticity*. Pergamon, Oxford, (1980).
- [58] L. Blakslee, D. G. Proctor, E. J. Seldin, G. B. Stence, and T. Wen. *J. Appl. Phys.*, **41**:3373, (1970).
- [59] M.L. Boas. *Mathematical methods in the physical sciences*. John Wiley & Sons New York, 2002.
- [60] S. Murakami, N. Nagaosa, and S. C. Zhang. *Science*, **301**:1348, (2003).
- [61] J. Sinova, D. Culcer, Q. Niu, N. A. Sinitsyn, T. Jungwirth, and A. H. MacDonald. *Phys. Rev. Lett.*, **92**:126603, (2004).
- [62] M. I. Dyakonov and V. I. Perel. *JETP Lett.*, **13**:467, (1971).
- [63] J. E. Hirsch. *Phys. Rev. Lett.*, **83**:1834, (1999).
- [64] Sov. Phys. Solid State. *Phys. Rev. Lett.*, **2**:1109, (1960).
- [65] N. Levy, S.A. Burke, K.L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A.H. Neto, and M.F. Crommie. *Science*, **329**(5991):544, 2010.