



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
GRADUAÇÃO EM FÍSICA

NATHANAELL SOUSA BANDEIRA

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE NANOFITAS DE GRAFENO SOB
EFEITO DE CISALHAMENTO SIMPLES E CAMPO ELÉTRICO

FORTALEZA

2016

NATHANAELL SOUSA BANDEIRA

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE NANOFITAS DE GRAFENO SOB EFEITO
DE CISALHAMENTO SIMPLES E CAMPO ELÉTRICO

Monografia de Bacharelado apresentada à
Coordenação da Graduação do Curso de
Física, da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial para a obtenção do
Título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Nogueira
da Costa Filho.

FORTALEZA
2016

Nathanaell Sousa Bandeira

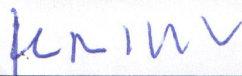
**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE NANOFITAS DE GRAFENO SOB EFEITO
DE CISALHAMENTO SIMPLES E CAMPO ELÉTRICO**

APROVADA EM: 13 / 07 / 2016

Monografia apresentada à banca examinadora e à Coordenação do Curso de Bacharelado em Física da Universidade Federal do Ceará, adequada e aprovada para suprir exigência inerente à obtenção do grau de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. João Milton Pereira Junior
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dra. Silvia Helena Roberto de Sena
Universidade Federal de integração internacional de
Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B166p Bandeira, Nathanaell.

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE NANOFITAS DE GRAFENO SOB EFEITO DE
CISALHAMENTO SIMPLES E CAMPO ELÉTRICO / Nathanaell Bandeira. – 2016.

61 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Física, Fortaleza, 2016.

Orientação: Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho.

1. Nanofitas de grafeno. 2. Tight-Binding. 3. Cisalhamento simples. 4. Campo elétrico. I. Título.

CDD 530

*A Deus por me
conduzir até este
momento.*

AGRADECIMENTOS

- Agradeço primeiramente a Deus por me dar a capacidade e inteligência necessária para concluir este trabalho.

- Aos meus pais, Francisco Cláudio e Silvia Helena por todo apoio, amor e conforto.

- A minha futura esposa Deysiane Carvalho.

- Ao meu irmão Emanuel Bandeira pelos momentos de descontração.

- Ao Prof. Raimundo Nogueira Costa Filho pela orientação e infinita amizade e compreensão.

- A todos os professores do Departamento de Física, em especial aos professores: Raimundo Nogueira Costa Filho, Andrey Chaves, José Ramos Gonçalves, Eduardo Bedê Barros, João Milton Pereira Júnior, Ricardo Renan Landim de Carvalho, Ascanio Dias de Araújo e Marcos Antônio Araújo Silva.

- Aos meus colegas do Departamento de física: Airton dos Santos (Airta), Emanuel Fontelles (Nena Box), Raul Peixoto (Homem de família), Nicolas Carvalho (Quick-Thinking), Michel Andrade (Missel), Adaias Souza (Investidor I), Pedro Henrique (Naruto-Kun), Levi Félix (KatsNelson), Wendel Oliveira (Meu brother), Ken Aikawa (Rapá), Luan Misael (Arunachala Shiva), Pablo Ramôn (Investidor II), João José (Bentivi), Duarte José (Dudu), Gabriel Oliveira (Gabi), Manoel Lourenço (Meu irmão..) e Coala Israel.

RESUMO

Este trabalho procura estudar as propriedades eletrônicas do grafeno e de nanofitas do tipo AGNR e ZGNR, através do método tight-binding no formalismo de segunda quantização para primeiros vizinhos atômicos. Primeiramente, analisamos o caso onde a nanofita de grafeno é tensionada por cisalhamento simples. Posteriormente, observamos o efeito de interação de um campo elétrico constante aplicado em nanofitas AGNR e ZGNR, onde a direção do campo é paralelo a direção discreta da nanofita. Por fim analisamos os casos conjuntos (strain e campo elétrico) e fizemos comparação dos resultados com casos isolados de cada efeito externo.

Palavras-chave: Nanofita de grafeno; Tight-Binding; Cisalhamento simples; Campo elétrico.

ABSTRACT

This work intends to study the electronic properties of graphene and graphene nanoribbons of the type AGNR and ZGNR, using the Tight-Binding method in the second quantization formalism to first atomic neighbours. First of all, we analyze the case in which a graphene nanoribbon experiences a simple shear stress. After, we observe the effect that arises when we apply a constant electric field on graphene nanoribbons AGNR and ZGNR, where the electric field is parallel to the discrete direction of the nanoribbon. Finally, we consider both perturbations at once (simple shear stress and constant electric field) and compare the result with the effect produced by the perturbations separately.

Keywords: Graphene ribbon; Tight-Binding; Simple shear strain; Electric fields.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Distribuição dos orbitais atômicos do carbono	16
Tabela 2 – Termos da matriz de hooping	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gráfico do artigo original de Moore e a Lei de Moore até o ano de 2011. Fonte:[1]	13
Figura 2 – Representação das formas alotrópicas- fulereno,nanotubo de carbono e grafite Fonte: [4].	14
Figura 3 – Estrutura cristalina do grafeno com os orbitais σ e π exemplificados. Fonte: [6]	15
Figura 4 – Sobreposição dos orbitais do tipo 2s e 2p formando os orbitais híbridos $ sp_+\rangle$ e $ sp_-\rangle$. Fonte: [8]	17
Figura 5 – Orbitais eletrônicos do acetileno, observamos os orbitais das ligações σ e os orbitais correspondentes a $ 2p_y\rangle$ e $ 2p_z\rangle$. Fonte: [8]	18
Figura 6 – Sobreposição do orbital $ 2s\rangle$ com dois orbitais $ 2p_x\rangle$ e $ 2p_y\rangle$ formando os orbitais híbridos $ sp_a^2\rangle$, $ sp_b^2\rangle$ e $ sp_c^2\rangle$. Fonte: [8]	19
Figura 7 – (a) Representação dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 que são os vetores de base da rede hexagonal.(b) Representação dos vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2 Fonte: [6]	20
Figura 8 – Representação geométrica das nanofitas do tipo Armchair e Zigzag, sendo exemplificado como célula unitária a área hachurada na figura. Figura adaptada de [10].	21
Figura 9 – Representação geométrica dos primeiros vizinhos dos sítios A e B. Figura adaptada de [10].	22
Figura 10 – Representação de um cisalhamento isocórico	25
Figura 11 – Vetores de bordas Zigzag e Armchair com a aplicação de um deslocamento na direção x. Fonte: [12]	26
Figura 12 – Representação do espectro de energia para uma folha de grafeno infinita.	29
Figura 13 – Representação dos cones de Dirac na aproximação de baixas energias, a densidade de estados é representado ao lado [6]	31
Figura 14 – Espectro de energia do grafeno (lado esquerdo), curvas de contorno especificando a primeira zona de Brillouin com detalhamento nos valores de energia $E(k_x, k_y)/t$ (lado direito).	37
Figura 15 – Superfícies de contorno para parâmetro de strain a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.25a$ e d) $\delta = 0.5a$ com borda Armchair.	38
Figura 16 – Superfícies de contorno para parâmetro de strain a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.25a$ e d) $\delta = 0.5a$ com borda Zigzag.	39

Figura 17 –Bandas de energia para nanofitas AGNR a) 9 linhas, b) 10 linhas e c) 11 linhas.	40
Figura 18 –Bandas de energia para nanofitas ZGNR a) 10 linhas, b) 11 linhas	41
Figura 19 –Bandas de energia para nanofitas AGNR com 10 linhas a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$	42
Figura 20 –Bandas de energia para nanofitas AGNR com 11 linhas a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$	43
Figura 21 –Bandas de energia para nanofitas ZGNR com 10 linhas a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$	44
Figura 22 –Bandas de energia para nanofitas ZGNR com 11 linhas a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$	45
Figura 23 –Bandas de energia para nanofitas AGNR e ZGNR sobe efeito de campo elétrico $E \approx 1V/nm$. a) AGNR(10) , b) AGNR(11) , c) ZGNR(10) , d) ZGNR(11)	46
Figura 24 –Bandas de energia para nanofitas AGNR(10) sob efeito de campo elétrico $E \approx 1V/nm$ com parâmetro de strain variando: a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0,1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$	47
Figura 25 –Bandas de energia para nanofitas AGNR(11) sob efeito de campo elétrico $E \approx 1V/nm$ com parâmetro de strain variando: a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0,1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$	48
Figura 26 –Bandas de energia para nanofitas ZGNR(10) sob efeito de campo elétrico $E \approx 1V/nm$ com parâmetro de strain variando: a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$	49
Figura 27 –Bandas de energia para nanofitas ZGNR(11) sob efeito de campo elétrico $E \approx 1V/nm$ com parâmetro de strain variando: a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$	49
Figura 28 –Nanofita AGNR(10) com campo elétrico crescente. Parâmetro de strain variando: a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$	51
Figura 29 –Nanofita AGNR(11) com campo elétrico crescente. Parâmetro de strain variando: a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$	52
Figura 30 –Nanofita ZGNR(10) com campo elétrico crescente. Parâmetro de strain variando: a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$	53
Figura 31 –Nanofita ZGNR(11) com campo elétrico crescente. Parâmetro de strain variando: a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$	54

LISTA DE SIGLAS

CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
AGNR	Nanofita de grafeno do tipo Armchair
ZGNR	Nanofita de grafeno do tipo Zigzag

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Monocamada de grafeno	15
1.1.1	Hibridização do carbono	15
1.1.1.1	Hibridização do tipo sp	17
1.1.1.2	Hibridização do tipo sp ²	18
1.1.2	Estrutura cristalina do grafeno	20
1.2	Nanofitas de grafeno	21
1.3	Sumário	22
2	MODELO TEÓRICO	23
2.1	Teorema de Bloch	23
2.2	Método tight-binding	23
2.3	Cisalhamento simples aplicado ao grafeno	25
2.3.1	Folha de grafeno infinita	27
2.3.2	Configuração Armchair com strain	31
2.3.3	Configuração Zigzag com strain	33
2.4	Modelo tight-binding para a nanofita	33
3	RESULTADOS	37
3.1	Folha de grafeno infinita	37
3.2	Folha de grafeno com bordas Armchair e Zigzag (Strain)	38
3.3	Nanofitas do tipo AGNR e ZGNR	39
3.3.1	Nanofita AGNR	40
3.3.2	Nanofita ZGNR	41
3.4	Strain em nanofitas AGNR e ZGNR	42
3.4.1	Nanofita AGNR com strain	42
3.4.2	Nanofita ZGNR com strain	43
3.5	Campo elétrico em nanofitas AGNR e ZGNR	45
3.6	Nanofitas AGNR e ZGNR com campo elétrico e strain	47
3.6.1	Campo elétrico variando conjuntamente com strain	50
4	CONCLUSÃO	55
	APÊNDICE A – FORMALISMO DE SEGUNDA QUANTIZAÇÃO	56
	REFERÊNCIAS	60

Conforme avançamos no tempo, a busca por maior compreensão do mundo quântico é necessária. Podemos observar na figura[1] que em 2011 o número de transistores em processadores está na faixa de 2.0×10^9 . Um número bem expressivo, mas ainda pequeno comparado ao número de Avogrado, que é o número de partículas por mol de uma determinada substância. O que nos fornece um afirmação de que ainda temos larga faixa de espaço para construir mecanismos quânticos.

Para nossa sorte em 2004 Konstantin Novoselov e Andre Geim, dois cientistas da universidade de Manchester, ganhadores do prêmio Nobel em 2010[2], tiveram sucesso em produzir, isolar, identificar e caracterizar o grafeno [4]. O estudo consequente dessa descoberta trouxe várias confirmações das propriedades interessantes desse material e abriu grandes oportunidades para o avanço científico e tecnológico. Antes mesmo da confirmação experimental já existiam modelos teóricos utilizados para estudar o transporte eletrônico e outras propriedades intrínsecas do grafeno como: Efeito Hall quântico, tunelamento de Klein entre outros. Contribuições iniciais foram dadas por Wallace [3] que em 1947 publicou um artigo no qual estudava as propriedades eletrônicas do grafite pelo método de aproximação Tight Binding. Conjunto ao grafeno observamos outras formas alotrópicas do carbono, figura[2], como o nanotubo de carbono² e o fulereno³. O estudo dessa monografia se restringe a monocamadas de grafeno e suas diferentes configurações eletrônicas através de restrições dadas ao seu comprimento e bordas.

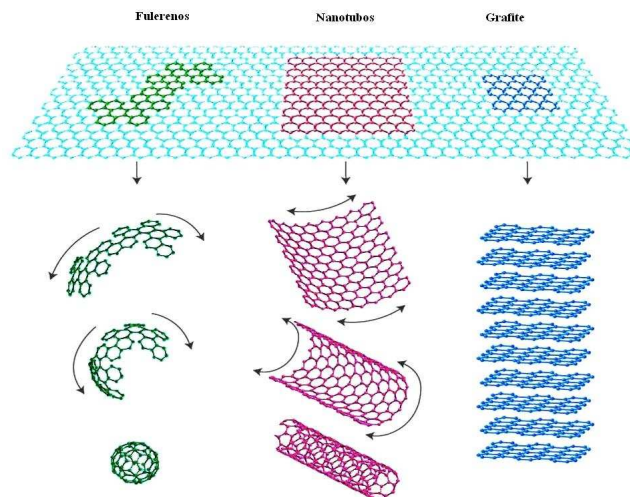


Figura 2 – Representação das formas alotrópicas- fulereno,nanotubo de carbono e grafite
Fonte: [4].

²Existem técnicas experimentais que criam nanotubos de carbono através do enrolar de folhas de grafeno

³Folha de grafeno cortada em certas regiões e ligando-as formando uma bola de futebol

1.1 Monocamada de grafeno

A monocamada de grafeno é obtida por uma esfoliação progressiva de camadas de grafite, na qual a força de interação entre elas é do tipo Van Der Waals o que facilita a sua separação. É feito o processo de separação de camadas até que se encontre regiões na qual obtenhamos 1nm de espessura. Essa condição garante uma região bidimensional e com espessura de um átomo. A bidimensionalidade perfeita do grafeno foi controversa, pois discussões sobre a sua configuração instável mostravam impossível a configuração existir.[5]

Os Carbonos dessa folha mostram um periodicidade de um cristal do tipo hexagonal e suas ligações são do tipo covalente⁴. São 3 ligações do tipo Sigma σ e uma do tipo π . Veja Figura 3. O tipo de hibridização do carbono nessas ligações é do tipo sp^2 , categoria que será estudada na próxima seção.

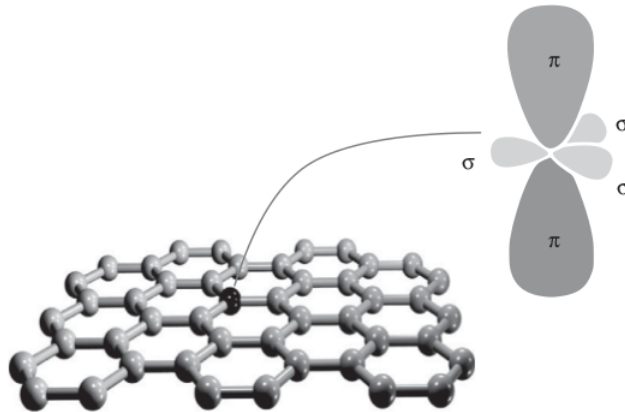


Figura 3 – Estrutura cristalina do grafeno com os orbitais σ e π exemplificados. Fonte: [6]

1.1.1 Hibridização do carbono

O carbono é o sexto elemento da tabela periódica, portanto apresenta 6 elétrons da camada de valência, esses elétrons são responsáveis pelas ligações covalentes entre os átomos de carbono da rede. As ligações covalentes são sobreposições de função atômicas dos elétrons do átomo de carbono com um átomo vizinho. Estes orbitais podem ser expressos pela função de onda de elétrons ligados a um núcleo de carga Ze , onde Z é o número atômico.

Sendo a função de onda de elétrons ligados a um átomo de carga eZ :

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \phi), \quad (1.1)$$

⁴Uma ligação covalente acontece quando elétrons são compartilhados entre os núcleos gerando uma sobreposição de orbitais atômicos entre os dois núcleos.[7]

onde n é o número quântico principal, l o número quântico azimutal e m o número quântico magnético.

Sendo a função $Y_l^m(\theta, \phi)$ chamada de função harmônica esférica. O número quântico azimutal l classifica os orbitais atômicos como assim segue: $l = (1 = s ; 2 = p ; 3 = d \dots)$.

Recordando do princípio de exclusão de Pauli, temos que apenas 2 elétrons podem ocupar o mesmo orbital. Um elétron up $S=+\frac{1}{2}$ e um elétron down $S=-\frac{1}{2}$. O orbital s correspondente a $l=0$ e três orbitais do tipo p correspondente a $l=1$ com m variando entre $-1, 0$ e 1 . Veja a tabela 1:

Tabela 1 – Distribuição dos orbitais atômicos do carbono

Número quântico azimutal l	Orbital	Número quântico magnético	Número de orbitais
0	s	$m=0$	1
1	p	$m=-1,0,1$	3

Para cada orbital temos uma função harmônica esférica associada:

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; \quad (1.2)$$

$$Y_1^0(\theta, \phi) = i\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta; \quad (1.3)$$

$$Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp i\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}. \quad (1.4)$$

Vamos representar os harmônicos esféricos por autofunções que trazem informações dos orbitais:

$$|ns\rangle = Y_0^0 R_{n,0} \quad ; \quad |np_z\rangle = Y_1^0 R_{n,1} \quad (1.5)$$

$$|np_{\pm 1}\rangle = Y_1^{\pm 1} R_{n,1}. \quad (1.6)$$

Iremos fazer combinações lineares com os orbitais do tipo $|np_{\pm}\rangle$ para que os orbitais sejam reais. Sendo um orbital do tipo p_x e outro p_y respectivamente:

$$|np_x\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|np_1\rangle - |np_{-1}\rangle) \quad ; \quad |np_y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|np_1\rangle + |np_{-1}\rangle). \quad (1.7)$$

1.1.1.1 Hibridização do tipo sp

A hibridização sp é caracterizada por uma sobreposição de um orbital 2s com um orbital do tipo 2p, gerando dois orbitais híbridos chamado de $|sp_+\rangle$ e $|sp_-\rangle$. Escrevendo a combinação linear desses dois estados:

$$|sp_+\rangle = c_1 |2s\rangle + c_2 |2p_x\rangle, \quad (1.8)$$

$$|sp_-\rangle = c_3 |2s\rangle + c_4 |2p_x\rangle. \quad (1.9)$$

Usando as condições de ortonormalização $\langle sp_+ | sp_+ \rangle = \langle sp_- | sp_- \rangle = 1$ e $\langle sp_+ | sp_- \rangle = 0$. Ficamos com as seguintes equações do sistema:

$$c_1^2 + c_2^2 = 1, \quad (1.10)$$

$$c_3^2 + c_4^2 = 1, \quad (1.11)$$

$$c_1 c_3 + c_2 c_4 = 0. \quad (1.12)$$

Temos 3 equações e 4 incógnitas, logo o sistema contém infinitas soluções. Tomando $c_1 = c_3$ restringimos o problema a ter uma solução única.

Usando as equações [1.10] e [1.11] e substituindo ambas na equação [1.12] obtemos a solução seguinte: $c_1 = c_2 = c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ e $c_4 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$.

Sendo estes os orbitais híbridos sp:

$$|sp_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2s\rangle + |2p_x\rangle), \quad (1.13)$$

$$|sp_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2s\rangle - |2p_x\rangle). \quad (1.14)$$

A representação desses orbitais está mostrada na Figura 4.

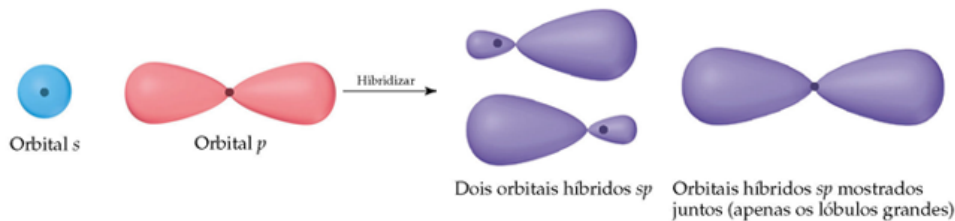


Figura 4 – Sobreposição dos orbitais do tipo 2s e 2p formando os orbitais híbridos $|sp_+\rangle$ e $|sp_-\rangle$. Fonte: [8]

A geometria característica desse tipo de hibridização é linear e uma das suas configurações moleculares é o Acetileno ($HC \equiv CH$). Observamos na hibridização que apenas o orbital $|2px\rangle$ é responsável pela ligação σ . Orbitais $|2py\rangle$ e $|2pz\rangle$ de cada átomo de carbono são perpendiculares à ligação σ e forma ligações fracas do tipo π .

Resumindo: A molécula de acetileno contém uma ligação forte σ e duas fracas do tipo π . Veja a representação na Figura [5].

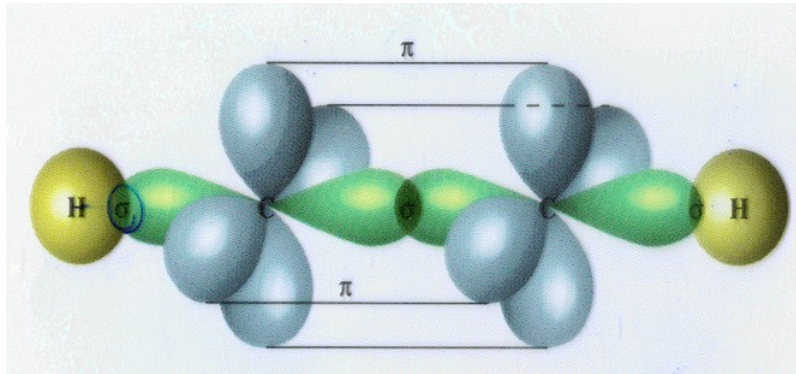


Figura 5 – Orbitais eletrônicos do acetileno, observamos os orbitais das ligações σ e os orbitais correspondentes a $|2py\rangle$ e $|2pz\rangle$. Fonte: [8]

1.1.1.2 Hibridização do tipo sp^2

A hibridização sp^2 é caracterizado por uma sobreposição de um orbital $2s$ com dois orbitais $2p$, gerando 3 orbitais híbridos chamados $|sp_a^2\rangle$; $|sp_b^2\rangle$ e $|sp_c^2\rangle$. Escrevendo a combinação linear desses três estados:

$$\begin{aligned} |sp_a^2\rangle &= c_1 |2s\rangle + c_2 |2p_x\rangle + c_3 |2p_y\rangle, \\ |sp_b^2\rangle &= c_4 |2s\rangle + c_5 |2p_x\rangle + c_6 |2p_y\rangle, \\ |sp_c^2\rangle &= c_7 |2s\rangle + c_8 |2p_x\rangle + c_9 |2p_y\rangle. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Usando as condições de ortonormalização:

$$\begin{aligned} \langle sp_a^2 | sp_a^2 \rangle &= \langle sp_b^2 | sp_b^2 \rangle = \langle sp_c^2 | sp_c^2 \rangle = 1, \\ \langle sp_a^2 | sp_b^2 \rangle &= \langle sp_a^2 | sp_c^2 \rangle = \langle sp_b^2 | sp_c^2 \rangle = 0. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Obtemos as seguintes equações do sistema:

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1, \quad (1.17)$$

$$c_4^2 + c_5^2 + c_6^2 = 1, \quad (1.18)$$

$$c_7^2 + c_8^2 + c_9^2 = 1, \quad (1.19)$$

$$c_1c_4 + c_2c_5 + c_3c_6 = 0, \quad (1.20)$$

$$c_1c_7 + c_2c_8 + c_3c_9 = 0, \quad (1.21)$$

$$c_4c_7 + c_5c_8 + c_6c_9 = 0. \quad (1.22)$$

Temos 6 equações e 9 incógnitas, logo o sistema contém infinitas soluções. Tomando $c_1 = c_4 = c_7$ e $c_3 = 0$ restringimos o problema a ter uma solução única. Sendo estes os orbitais híbridos sp^2 :

$$|sp_a^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|2p_x\rangle \quad (1.23)$$

$$|sp_b^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|2p_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|2p_y\rangle \quad (1.24)$$

$$|sp_c^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|2p_x\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|2p_y\rangle \quad (1.25)$$

Este tipo de hibridização está presente no grafeno e sua configuração geométrica estável é do tipo trigonal plana, com cadeias atômicas formando um ângulo de 120° . Todas as ligações do tipo σ estão presentes no plano xy e os orbitais π pertencentes a cada átomo de carbono são perpendiculares ao plano. Veja figura [2]. A exemplificação da soma dos orbitais do tipo $|2s\rangle$ com os orbitais $|2p_x\rangle$ e $|2p_y\rangle$ são ilustradas na Figura [6].

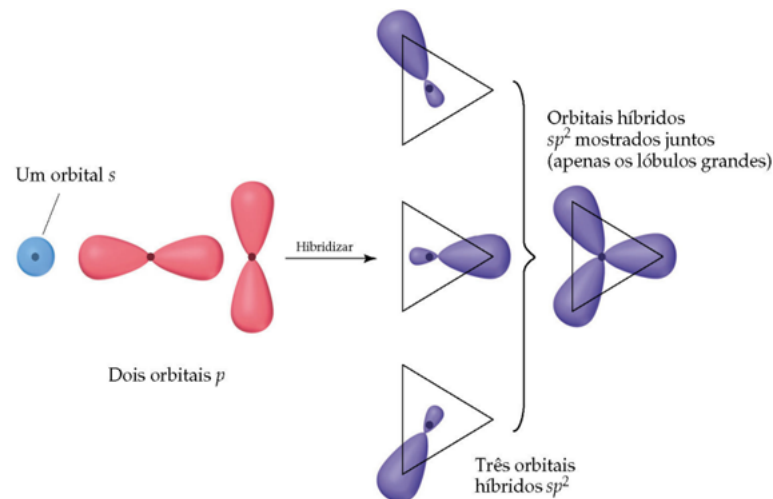


Figura 6 – Sobreposição do orbital $|2s\rangle$ com dois orbitais $|2p_x\rangle$ e $|2p_y\rangle$ formando os orbitais híbridos $|sp_a^2\rangle$, $|sp_b^2\rangle$ e $|sp_c^2\rangle$. Fonte: [8]

1.1.2 Estrutura cristalina do grafeno

A monocamada de grafeno é estruturada com ligação de hibridização sp^2 mencionadas no subitem anterior. Para descrever a organização atômica são necessários dois vetores associados a nossa célula unitária. Figura[7]:

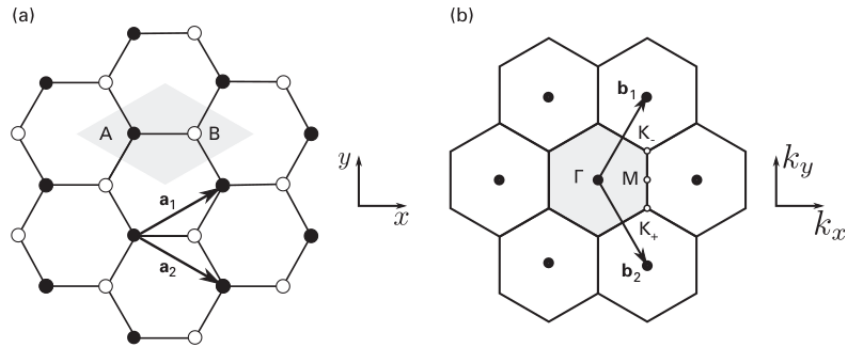


Figura 7 – (a) Representação dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 que são os vetores de base da rede hexagonal.(b) Representação dos vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2 Fonte: [6]

Sendo os vetores da célula unitária :

$$\vec{a}_1 = \frac{3a}{2}\hat{i} + \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{j} \quad ; \quad \vec{a}_2 = \frac{3a}{2}\hat{i} - \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{j} \quad ; \quad \vec{a}_3 = \frac{-3\sqrt{3}a^2}{2}. \quad (1.26)$$

A célula unitária contém dois sítios distintos categorizados pela letra A e B. O sítio A tem o átomo central de cor preta e o sítio B de átomo central de cor branca, sendo os vetores descritos no espaço real (\hat{x} e \hat{y}).

Ao considerar os efeitos do potencial da rede cristalina sobre os elétrons é conveniente usarmos o espaço dos momentos k . Esta abordagem necessariamente impõe a mudança de base dos vetores da rede unitária, para uma nova base chamada de espaço de Fourier. [1] São eles fornecidos pelas seguintes relações diretas dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad (1.27)$$

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

Onde os seguintes vetores são fornecidos:

$$\vec{b}_1 = \frac{b}{2}\hat{i} + \frac{b\sqrt{3}}{2}\hat{j}, \quad ; \quad \vec{b}_2 = \frac{b}{2}\hat{i} - \frac{b\sqrt{3}}{2}\hat{j}. \quad (1.28)$$

sendo $b = \frac{8\pi}{3a}$.

Na figura [7] item *b*): temos dois pontos importantes na configuração da rede recíproca, o K_- e K_+ . Estes são chamados de pontos de alta simetria e representam a posição dos seis cones de Dirac (para o caso de uma folha de grafeno). O ponto médio entre os dois pontos é M . A área hachurada da figura representa a primeira zona de Brillouin[6]. Sua localização é representada pelos seguintes vetores:

$$\vec{K}_+ = \frac{b\sqrt{3}}{2}\hat{i} - \frac{b}{2}\hat{j} ; \quad \vec{K}_- = \frac{b\sqrt{3}}{2}\hat{i} + \frac{b}{2}\hat{j} ; \quad \vec{M} = \frac{b\sqrt{3}}{2}\hat{i}. \quad (1.29)$$

Através de combinações e translações desses três vetores, podemos localizar todos os pontos da primeira zona de Brillouin. Esta região é utilizada para o estudo das propriedades dos materiais, pois seu formato é refletido pelo resto do espaço de momentos k . Logo é necessário apenas o estudo dessa região para termos a essência do comportamento eletrônico de todo o sólido.

1.2 Nanofitas de grafeno

Nanofitas são definidas como regiões unidimensionais, na qual escolhemos uma direção predeterminada que conterá simetria periódica, ao passo que a direção perpendicular a mesma se torna discreta. O termo discreto refere-se ao número de linhas atômicas de átomos de carbono. As nanofitas possuem diferentes tipos de borda. Tipos de bordas altamente explorados com propriedades interessantes são: Armchair (AGNR) e Zigzag (ZGNR). Observe na figura [8] a representação das bordas:

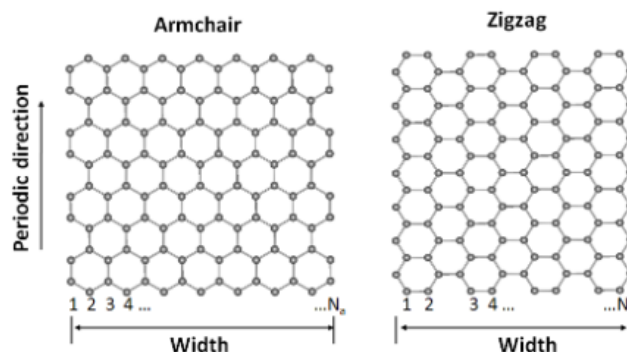


Figura 8 – Representação geométrica das nanofitas do tipo Armchair e Zigzag, sendo exemplificado como célula unitária a área hachurada na figura. Figura adaptada de [10].

Essas bordas são consequência de cortes de folhas de grafeno em direções predeterminadas. Vamos escrever os vetores referentes a rede cristalina de cada configuração.

Sendo a figura [9] a representação dos átomos do sítio A e B para os primeiros vizinhos do tipo Zigzag e Armchair:

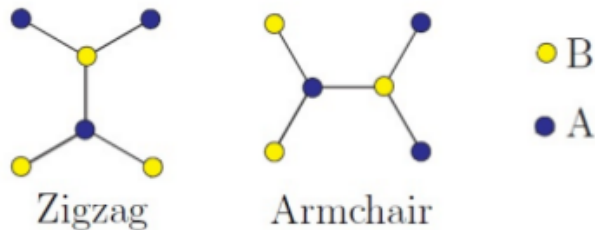


Figura 9 – Representação geométrica dos primeiros vizinhos dos sítios A e B. Figura adaptada de [10].

Primeiros vizinhos do sitio B configuração Zigzag:

$$\begin{aligned} \vec{z}_1 &= -\frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{i} + \frac{a}{2}\hat{j}, \\ \vec{z}_2 &= -a\hat{j}, \\ \vec{z}_3 &= \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{i} + \frac{a}{2}\hat{j}. \end{aligned} \tag{1.30}$$

Primeiros vizinhos do sitio B configuração Armchair:

$$\begin{aligned} \vec{w}_1 &= \frac{a}{2}\hat{i} - \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{j}, \\ \vec{w}_2 &= -a\hat{i}, \\ \vec{w}_3 &= \frac{a}{2}\hat{i} + \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{j}. \end{aligned} \tag{1.31}$$

Os vetores do sitio A diferem dos vetores do sítio B apenas por uma reflexão nas coordenadas. Futuramente iremos usar esses vetores para calcular as estruturas de bandas no método TB.

1.3 Sumário

No próximo capítulo iremos abordar o método ligação forte (TB = Tight Binding) e o formalismo de segunda quantização para o cálculo analítico do espectro de energia de folhas de grafeno com bordas Armchair e Zigzag. Vamos também explorar as propriedades eletrônicas das nanofitas e observar as diferentes famílias de AGNR e consequentemente resolver o hamiltoniano para o caso de tensão de cisalhamento isocórica⁵ em estruturas cristalinas de tipo AGNR e ZGNR em diferentes linhas atômicas.

⁵Uma transformação isocórica é uma transformação que preserva o volume do sistema

2 MODELO TEÓRICO

2.1 Teorema de Bloch

Sendo as soluções de um elétron na presença de um potencial dependente da posição. Tomemos a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right)\psi = E\psi, \quad (2.1)$$

Como os íons da rede cristalina estão todos espaçados uniformemente, temos que o potencial naturalmente terá uma dependência periódica com a posição: $U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r})$, onde \vec{R} é o vetor de translação da rede. Propriedade esta refletida na equação de probabilidade do elétron:

$$\left|\psi_k(\vec{r} + \vec{R})\right|^2 = |\psi_k(\vec{r})|^2, \quad (2.2)$$

Logo essas funções diferem de um fator de fase que depende do vetor de translação da rede \vec{R} :

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

A equação [2.3] é uma das formas do Teorema de Bloch, que afirma que a função de onda do elétron transladado por um vetor $|\vec{R}|$ é similar a função de onda original (sem translação) com a um acréscimo de uma fase que é dependente de \vec{R} .

2.2 Método tight-binding

A hipótese fundamental da aproximação tight-binding é que no cristal a superposição das funções de átomos vizinhos é pequena, e que a energia extra do elétron no cristal, devido a essa superposição, também é pequena, comparada com a energia que ele possuía originalmente no átomo.[1] Logo, sendo um autoestado de um elétron preso a um núcleo e utilizando a condição de que o overlap das funções $\phi(\vec{r})$ entre átomos vizinhos é pequena, temos o seguinte hamiltoniano do elétron no cristal:

$$H = H_{atomo} + H_{cristal}, \quad (2.4)$$

onde a energia de ligação do elétron ao átomo é maior que a energia de contribuição dos átomos do cristal.

Sendo a função de onda igual a combinação linear de orbitais atômicos e tomando a condição da função de Bloch normalizada:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R}). \quad (2.5)$$

No caso da rede hexagonal, temos a hibridização sp^2 onde cada átomo de carbono é cercado por três vizinhos mais próximos. Ao todo são três ligações covalentes do tipo σ e um orbital π puro. Esse orbital puro na direção z irá contribuir para o cálculo das bandas de energia¹. Como escolhemos dois átomos por célula unitária, a combinação linear de orbitais pertencentes a função de onda será a combinação do orbital P_z^A pertencendo ao sítio A e P_z^B pertencente ao sítio B.

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = c_a(\vec{k}) P_z^A(\vec{k}, \vec{r}) + c_b(\vec{k}) P_z^B(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.6)$$

Onde:

$$\begin{aligned} P_z^A(\vec{k}, \vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} |p_z^{A, \vec{R}_i}\rangle, \\ P_z^B(\vec{k}, \vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} |p_z^{B, \vec{R}_j}\rangle. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Usando as condições de ortonormalização dos orbitais atômicos de sítios distintos e a equação de Schrödinger, $H\psi(\vec{k}, \vec{r}) = E\psi(\vec{k}, \vec{r})$, obtemos um problema de autovalores:

$$\begin{pmatrix} H_{AA}(\vec{k}) & H_{AB}(\vec{k}) \\ H_{BA}(\vec{k}) & H_{BB}(\vec{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_a(\vec{k}) \\ C_b(\vec{k}) \end{pmatrix} = E(\vec{k}) \begin{pmatrix} C_a(\vec{k}) \\ C_b(\vec{k}) \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Os termos da matriz hamiltoniana são respectivamente:

$$\begin{aligned} H_{AA}(\vec{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \langle P_z^{A, R_i} | H | P_z^{A, R_j} \rangle, \\ H_{AB}(\vec{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \langle P_z^{A, R_i} | H | P_z^{B, R_j} \rangle. \end{aligned} \quad (2.9)$$

observando a seguinte correspondência entre os termos da matrizes: $H_{AA} = H_{BB}$ e $H_{AB} = H_{BA}^*$.

¹As bandas π descrevem as excitações eletrônicas de baixa energia nas ligações do grafeno[6]

Não iremos resolver o problema de diagonalização da matriz hamiltoniana neste momento. Posteriormente escreveremos esse hamiltoniano em um novo formalismo usado para representar a energia do sistema em interação com várias partículas. Este formalismo é chamado de segunda quantização. (O cálculo do formalismo se encontra no apêndice A). O nosso próximo passo é usar o formalismo de segunda quantização no hamiltoniano e resolver o mesmo para diferentes regimes do grafeno.

2.3 Cisalhamento simples aplicado ao grafeno

No capítulo anterior analisamos o espaçamento atômico no cristal através de vetores de rede e conjunto com o estudo da hibridização mensuramos a geometria consequente de menor configuração possível. Nesta seção iremos perturbar a geometria dos vetores por deslocamentos infinitesimais, atentando-se ao fato de preservar o volume inicial da estrutura. Observe a ilustração na Figura 10.

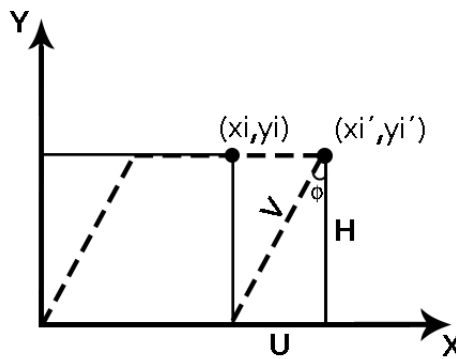


Figura 10 – Representação de um cisalhamento isocórico

O ponto (x_i, y_i) foi transladado para uma nova posição (x'_i, y'_i) . Vamos achar a correspondência entre o ponto novo e o antigo através de geometria plana:

Sendo $V = \frac{H}{\cos\phi}$, $U = H \tan\phi$, relacionando $\tan\phi$ por uma função dependente do deslocamento infinitesimal e sendo $f(\frac{\delta}{a})$ e sendo $H = y_i$, reduzimos as correspondências à seguinte equação de mapeamento:

$$\begin{pmatrix} x'_i \\ y'_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & f(\frac{\delta}{a}) \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Observe que quanto maior o fator δ , maior a componente U e portanto maior a deformação. Os casos aqui abordados estão no limite $0 < \delta < 0.3a$. No método tight binding a distância entre os átomos de carbono é 1.42Å . Com o cisalhamento da estrutura

esta distância muda e portanto o termo de hooping é diferente. Este termo irá variar conforme o deslocamento δ .

Sendo a forma analítica aproximada de $t_{i,j}$ [13], onde d_n é o módulo do vetor e Δ_n depende do tipo de borda, temos:

$$t_{i,j} = t_n = t_0 e^{-3.37 \frac{d_n}{1-a}}, \quad (2.11)$$

$$d_n = \sqrt{a^2 + \delta^2 + \Delta_n \delta}. \quad (2.12)$$

Analisando os deslocamentos para cada tipo de borda, vamos fazer as devidas correções nos vetores de rede mostrados anteriormente em [1.30] e [1.31]. Observe a figura 11:

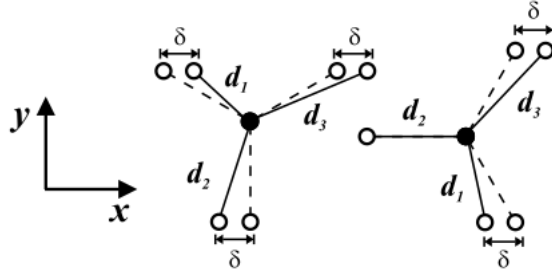


Figura 11 – Vetores de bordas Zigzag e Armchair com a aplicação de um deslocamento na direção x. Fonte: [12]

Configuração Armchair:

$$\begin{aligned} \vec{d}_1 &= \left(\frac{a}{2} - \delta\right) \hat{i} - \frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{j}, \\ \vec{d}_2 &= -a\hat{i}, \\ \vec{d}_3 &= \left(\frac{a}{2} + \delta\right) \hat{i} + \frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{j}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Configuração Zigzag:

$$\begin{aligned} \vec{d}_1 &= \left(-\frac{\sqrt{3}a}{2} + \delta\right) \hat{i} + \frac{a}{2} \hat{j}, \\ \vec{d}_2 &= -\delta\hat{i} - a\hat{j}, \\ \vec{d}_3 &= \left(\frac{\sqrt{3}a}{2} + \delta\right) \hat{i} + \frac{a}{2} \hat{j}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Usando os resultados acima vamos construir a relação de dispersão da energia do grafeno com dependência do deslocamento δ . Inicialmente resolveremos o caso de uma folha infinita de grafeno e posteriormente para as bordas Armchair e Zigzag.

2.3.1 Folha de grafeno infinita

Sendo o hamiltoniano para elétrons π no grafeno escrito no formalismo de segunda quantização:

$$H = \sum_{i,j} t_{ij} (a_i^\dagger b_j + a_i b_j^\dagger). \quad (2.15)$$

onde a_i^\dagger (a_i) são os operadores de criação (destruição) de elétrons em sítios.

Analogamente a regra é a mesma para os operadores b_j^\dagger (b_j) e $t_{i,j}$ é o termo de hopping entre o sítio i e j . Trabalhando com os operadores no espaço recíproco, obtemos as seguintes expressões referentes as suas transformadas:

$$\begin{aligned} a_i &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} a_k, \\ a_i^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} a_k^\dagger, \\ b_j &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j} b_{k'}, \\ b_j^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j} b_{k'}^\dagger. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Substituindo na expressão do hamiltoniano

$$H = -t \sum_{i,j} \sum_{k,k'} \left(e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j} a_k^\dagger b_{k'} + e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} b_{k'}^\dagger a_k \right). \quad (2.17)$$

Adicionando os termos $(e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_i - i\vec{k}\cdot\vec{r}_i})$ e $(e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j - i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j})$ ao primeiro e segundo termo, respectivamente estamos isolando os termos correspondentes a cada sítio, onde i caracteriza o sítio A e j o sítio B. O termo $(\vec{r}_j - \vec{r}_i)$ corresponde a vetores que ligam um átomo do sítio A à seus três primeiros vizinhos atômicos do sítio B. Continuando, iremos separar o somatório do hamiltoniano, desmembrando em dois termos ligados aos sítios A e B:

$$H = -\frac{t}{N} \sum_i \sum_{n=1}^3 \sum_{k,k'} e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\cdot\vec{r}_i} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{d}_n} a_k^\dagger b_{k'} - \frac{t}{N} \sum_j \sum_{n=1}^3 \sum_{k,k'} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k})\cdot\vec{r}_j} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_n} b_{k'}^\dagger a_k. \quad (2.18)$$

Recordando as seguintes relações de ortogonalidade entre funções:

$$\frac{1}{N} \sum_m e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_m} = \delta_{\vec{k}', \vec{k}}. \quad (2.19)$$

Reduzimos a expressão do hamiltoniano:

$$H = -t \sum_{n=1}^3 \sum_k \left[e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_n} a_k^\dagger b_k + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{d}_n} b_k^\dagger a_k \right]. \quad (2.20)$$

Expandindo o somatório para os primeiros vizinhos:

$$t \sum_{n=1}^3 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_n} = t e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_1} + t e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_2} + t e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_3} = T(k). \quad (2.21)$$

e utilizando os vetores referentes a (1.31), obtemos a seguinte expressão dependente dos vetores de propagação da onda $\vec{k} = k_x \hat{i} + k_y \hat{j}$

$$T(\vec{k}) = 2t e^{ik_x \frac{a}{2}} \cos \left(k_y \frac{a\sqrt{3}}{2} \right) + e^{-ik_x a}. \quad (2.22)$$

Agora organizando o hamiltoniano em termos de $T(k)$ e relembrando da seguinte expressão ($H = \sum_k \langle \Psi_k | H_k | \Psi_k \rangle$), temos que

$$H = - \sum_k \left(T(\vec{k}) a_k^\dagger b_k + T^*(\vec{k}) b_k^\dagger a_k \right). \quad (2.23)$$

Ficamos com a seguinte representação matricial:

$$E = \begin{pmatrix} 0 & T(\vec{k}) \\ T^*(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.24)$$

Sendo as autoenergias do sistema os autovalores correspondentes a matriz (2.24), encontramos enfim a expressão direta da dispersão de energia do grafeno no espaço recíproco:

$$E_{\pm k} = \pm \sqrt{|T(\vec{k}) T^*(\vec{k})|}, \quad (2.25)$$

$$E_{\pm k} = \pm t \sqrt{3 + 2 \cos(k_y a \sqrt{3}) + 4 \cos\left(\frac{3k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a \sqrt{3}}{2}\right)}. \quad (2.26)$$

Sendo a dispersão de energia do grafeno representado na Figura 12, onde o eixo z do gráfico é $E(k_x, k_y)/t$. O espectro varia de menor energia (azul) para maior energia (vermelho).

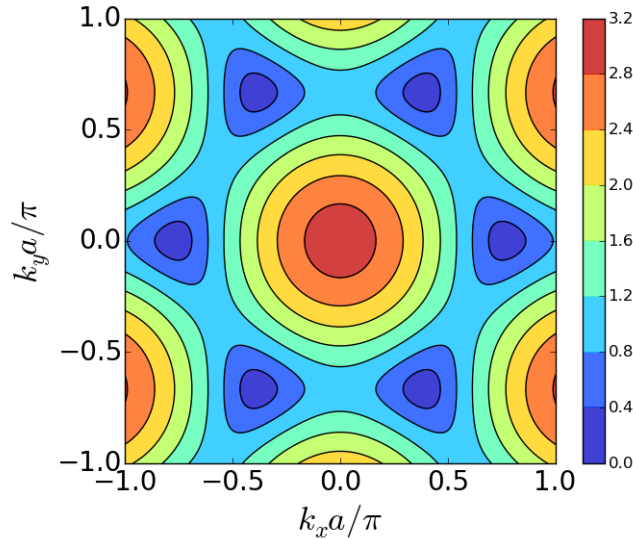


Figura 12 – Representação do espectro de energia para uma folha de grafeno infinita.

Analisando a equação (2.22), vamos calcular os pontos onde a banda de valência encosta na banda de condução (precisamente na região $E(k_x, k_y) = 0$) e conseqüentemente achar analiticamente a localização destes seis pontos chamados de Cones de Dirac. Sendo a expressão $T(\vec{k})$ complexa, primeiramente separaremos os termo complexo e real igualando a zero as duas expressões.

$$T(\vec{k}) = \cos(k_x a) + i \operatorname{sen}(k_x a) + 2 \left[\cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) - i \operatorname{sen}\left(\frac{k_x a}{2}\right) \right] \cos\left(\frac{k_y \sqrt{3} a}{2}\right) = 0. \quad (2.27)$$

Portando:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} [T(\vec{k})] &= \cos(k_x a) + 2 \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y \sqrt{3} a}{2}\right) = 0, \\ \operatorname{Im} [T(\vec{k})] &= \operatorname{sen}(k_x a) - 2 \operatorname{sen}\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y \sqrt{3} a}{2}\right) = 0. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Obtendo os seguintes pontos:

$$\begin{aligned} \vec{k}_1 &= \left(0, \frac{-4\pi}{3\sqrt{3}a}\right) ; \vec{k}_2 = \left(\frac{-2\pi}{3a}, \frac{-2\pi}{3\sqrt{3}a}\right) ; \vec{k}_3 = \left(\frac{-2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right) ; \\ \vec{k}_4 &= \left(0, \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}\right) ; \vec{k}_5 = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right) ; \vec{k}_6 = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{-2\pi}{3\sqrt{3}a}\right). \end{aligned} \quad (2.29)$$

Analisando visualmente, temos dois pontos não equivalentes e outros escritos através da multiplicação por um escalar desses pontos. Estes pontos pertencem a primeira zona de Brillouin e o padrão apresentado na Figura 12 é refletido em todos os limites na figura de dispersão.

Uma das propriedades atraentes do grafeno é o comportamento balístico dos elétrons na proximidade da energia de Fermi (E_f), onde o elétron torna-se um férmion de Dirac sem massa. Vamos escrever a equação (2.22) para o regime de baixa energia aproximando a função $T(\vec{k})$ em série de Taylor em torno do ponto k_1 .

$$\begin{aligned} T(\vec{k}) &\approx T(\vec{k}_1) + \nabla T(\vec{k})(\vec{k} - \vec{k}_1)|_{\vec{k}=\vec{k}_1}, \\ T(\vec{k}) &\approx \frac{3at}{2} (k_x - ik_y). \end{aligned} \quad (2.30)$$

A constante $3at/2$ tem unidade de constante de Planck vezes a velocidade e como estamos trabalhando em energias próximas da energia de Fermi, temos que ($3at/2 \approx \hbar v_f$). A velocidade de Fermi neste caso é a velocidade dos portadores de carga no regime de baixa energia. Sendo a velocidade de Fermi ($v_f \approx 10^6 m/s$) e a nova relação de dispersão de energia:

$$T(\vec{k}) = \hbar v_f (k_x - ik_y), \quad (2.31)$$

$$E(\pm\vec{k}) = \pm\hbar v_f \sqrt{k_x^2 + k_y^2}. \quad (2.32)$$

Sendo a dispersão de energia linear com o momento, temos a representação de dois cones de Dirac ilustrados na Figura 13. A ocorrência deste tipo de configuração em baixas energias é característico de partículas relativísticas.

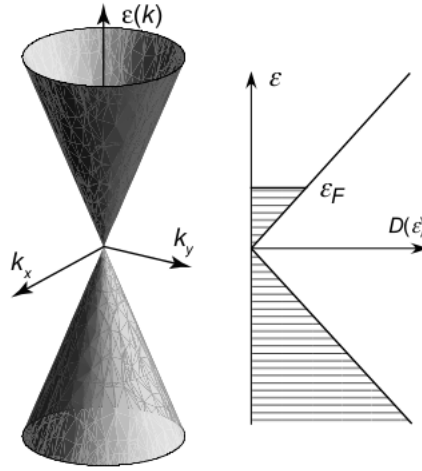


Figura 13 – Representação dos cones de dirac na aproximação de baixas energias, a densidade de estados é representado ao lado [6]

2.3.2 Configuração Armchair com strain

Escrevendo o hamiltoniano do sistema em formalismo de segunda quantização:

$$H = \sum_{i,j} t_{ij} (a_i^\dagger b_j + a_i b_j^\dagger). \quad (2.33)$$

Neste caso específico de cisalhamento, ficaremos atentos as mudanças nos vetores de primeiros vizinhos atômicos entre os sítios A e B, pois a distância contém um acréscimo δ e o termo de hopping que antes tinha o valor $t \approx -2.7\text{ev}$ está agora relacionado a função analítica (2.11). As manipulações feitas na equação(2.17) serão modificadas para o caso t não constante, onde trabalharemos com o termo t_{ij} dependente de δ . Escrevendo a equação (2.17):

$$H = \sum_{i,j} \sum_{k,k'} t_{ij} \left(e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j} a_k^\dagger b_{k'} + e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} b_{k'}^\dagger a_k \right). \quad (2.34)$$

Separando o hamiltoniano por sítios:

$$H = -\frac{1}{N} \sum_i \sum_{n=1}^3 \sum_{k,k'} e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}_i} t_n e^{i\vec{k}'\cdot\vec{d}_n} a_k^\dagger b_{k'} - \frac{1}{N} \sum_j \sum_{n=1}^3 \sum_{k,k'} e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}_j} t_n e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_n} b_{k'}^\dagger a_k. \quad (2.35)$$

Utilizando a equação(2.19) e relacionando os termos do somatório:

$$H = - \sum_{n=1}^3 \sum_k \left[t_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_n} a_k^\dagger b_k + t_n e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_n} b_k^\dagger a_k \right] \quad (2.36)$$

Obtemos relações diretas:

$$\begin{aligned}
T(\vec{k}, \delta) &= \sum_{n=1}^3 t_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_n} = t_1 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_1} + t_2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_2} + t_3 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_3}, \\
T(\vec{k}, \delta)^* &= \sum_{n=1}^3 t_n e^{-i\vec{k} \cdot \vec{d}_n} = t_1 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{d}_1} + t_2 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{d}_2} + t_3 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{d}_3}.
\end{aligned} \tag{2.37}$$

Organizando o hamiltoniano na seguinte forma:

$$H = - \sum_k \left(T(\vec{k}) a_k^\dagger b_k + T^*(\vec{k}) b_k^\dagger a_k \right). \tag{2.38}$$

Chegando a seguinte representação matricial:

$$E(\vec{k}, \delta) = \begin{pmatrix} 0 & T(\vec{k}, \delta) \\ T^*(\vec{k}, \delta) & 0 \end{pmatrix}. \tag{2.39}$$

Recordando dos vetores (2.13) e utilizando álgebra direta:

$$\begin{aligned}
E(\pm k, \delta)^2 &= t_1^2 + t_2^2 + t_3^2 + t_1 t_2 e^{i\vec{k} \cdot (\vec{d}_1 - \vec{d}_2)} + t_1 t_3 e^{i\vec{k} \cdot (\vec{d}_1 - \vec{d}_3)} \\
&+ t_2 t_3 e^{i\vec{k} \cdot (\vec{d}_2 - \vec{d}_3)} + t_2 t_1 e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{d}_1 - \vec{d}_2)} + t_3 t_1 e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{d}_1 - \vec{d}_3)} + t_3 t_2 e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{d}_2 - \vec{d}_3)}.
\end{aligned} \tag{2.40}$$

Lembrando a seguinte relação $[2\cos(x) = e^{ix} + e^{-ix}]$ e relacionando os vetores (2.13) obtemos a relação de dispersão de energia do grafeno com borda Armchair dependendo do strain.

$$\begin{aligned}
E(\pm k, \delta)^2 &= t_1^2 + t_2^2 + t_3^2 + 2t_1 t_2 \cos \left(-\frac{3a}{2} k_x + \delta k_x + \frac{a\sqrt{3}}{2} k_y \right) \\
&+ 2t_1 t_3 \cos \left(2\delta k_x + a\sqrt{3} k_y \right) + 2t_2 t_3 \cos \left(\frac{3a}{2} k_x + \delta k_x + \frac{a\sqrt{3}}{2} k_y \right).
\end{aligned} \tag{2.41}$$

As superfícies de contorno serão exibidas no capítulo posterior e consequentemente analisadas para os casos ($\delta = 0.1a$, $0.2a$ e $0.3a$)

2.3.3 Configuração Zigzag com strain

Utilizando os artifícios matemáticos do tópico anterior podemos escrever facilmente a dispersão de energia para o caso de borda zigzag. Tomando os vetores (2.14) e substituindo na equação (2.37), temos a seguinte expressão:

$$E(\pm k, \delta)^2 = t_1^2 + t_2^2 + t_3^2 + 2t_1t_2 \cos \left(-\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x + 2\delta k_x + \frac{a\sqrt{3}}{2}k_y \right) + 2t_1t_3 \cos \left(a\sqrt{3}k_x \right) + 2t_2t_3 \cos \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x + 2\delta k_x + \frac{a\sqrt{3}}{2}k_y \right). \quad (2.42)$$

As superfícies de contorno serão exibidas no capítulo posterior e conseqüentemente analisadas para os casos ($\delta = 0.1a$, $0.2a$ e $0.3a$)

2.4 Modelo tight-binding para a nanofita

Consideraremos agora uma folha de grafeno com uma direção infinita (x) e outra direção com linhas atômicas finitas (y). O seguinte modelo permite usar a transformada de Fourier apenas na direção periódica da nanofita (direção x). Seja o hamiltoniano escrito no formalismo de segunda quantização:

$$H = - \sum_{i,j} t_{ij} \left(a_i^\dagger b_j + a_i b_j^\dagger \right). \quad (2.43)$$

A abordagem de aplicar uma tensão na nanofita (strain) é explorada através do termo de hopping, onde a distância entre os átomos de primeiros vizinhos do sítio A são diferentes (O comprimento entre as ligações atômicas é modificado pela presença do strain equação (2.16)). Acrescentamos um termo de potencial no hamiltoniano, tomando apenas a restrição de que o potencial não pode conter dependência temporal. Logo:

$$H = \sum_i^N V_i \left(a_i^\dagger b_i + a_i b_i^\dagger \right) - \sum_{i,j} t_{ij} \left(a_i^\dagger b_j + a_i b_j^\dagger \right). \quad (2.44)$$

Sendo os operadores de criação e destruição escritos em transformada de Fourier:

$$\begin{aligned}
a_i &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k_x} e^{ik_x r_{xi}} a_{k_x, n}, \\
a_i^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k_x} e^{-ik_x r_{xi}} a_{k_x, n}^\dagger, \\
b_j &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'_x} e^{ik'_x r_{xj}} b_{k'_x, n'}, \\
b_j^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'_x} e^{-ik'_x r_{xj}} b_{k'_x, n'}^\dagger.
\end{aligned} \tag{2.45}$$

Substituindo os operadores na equação (2.49), chegamos ao seguinte hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
H &= \sum_i V_i \left[\sum_{k_x, k'_x} \sum_{n, n'} \left(a_{k_x, n}^\dagger a_{k_x, n} + b_{k'_x, n'}^\dagger b_{k'_x, n'} \right) \right] \\
&\quad - \frac{1}{N} \sum_{i, j} \sum_{k'_x, k_x} \sum_{n, n'} t_{ij} e^{-ik_x r_{xi}} e^{ik'_x r_{xj}} a_{k_x, n}^\dagger b_{k'_x, n'} \\
&\quad - \frac{1}{N} \sum_{i, j} \sum_{k'_x, k_x} \sum_{n, n'} t_{ij} e^{-ik'_x r_{xj}} e^{ik_x r_{xi}} b_{k'_x, n'}^\dagger a_{k_x, n}.
\end{aligned} \tag{2.46}$$

Adicionando exponenciais na segunda e terceira parte da equação

($e^{ik'_x r_{xi} - ik'_x r_{xi}} = e^{ik_x r_{xj} - ik_x r_{xj}} = 1$), podemos reagrupar os termos do segundo e terceiro somatório da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{N} \sum_{i, j} \sum_{k'_x, k_x} \sum_{n, n'} t_{ij} e^{-i(k_x - k'_x) r_{xi}} e^{ik'_x (r_{xj} - r_{xi})} a_{k_x, n}^\dagger b_{k'_x, n'} \\
& - \frac{1}{N} \sum_{i, j} \sum_{k'_x, k_x} \sum_{n, n'} t_{ij} e^{-i(k'_x - k_x) r_{xi}} e^{-ik_x (r_{xj} - r_{xi})} a_{k_x, n}^\dagger b_{k'_x, n'}.
\end{aligned} \tag{2.47}$$

Com essa manipulação algébrica conseguimos montar um delta de Kronecker que simplificará termos no somatório.

$$\frac{1}{N} \sum_m e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_m} = \delta_{k', k}. \tag{2.48}$$

O hamiltoniano com a seguinte simplificação será:

$$H = \sum_{k_x} \sum_{n, n'} V_n \left(a_{k_x, n}^\dagger a_{k_x, n} + b_{k_x, n'}^\dagger b_{k_x, n'} \right) - \sum_{k_x} \sum_{n, n'} \left(T(k_x, \delta)_{n, n'} a_{k_x, n}^\dagger b_{k_x, n'} + T(k_x, \delta)_{n, n'}^* b_{k_x, n'}^\dagger a_{k_x, n} \right). \tag{2.49}$$

onde:

$$\begin{aligned} T(k_x, \delta)_{n,n'} &= \sum_j t_{ij} e^{ik_x(r_{xj} - r_{xi})}, \\ T(k_x, \delta)_{n,n'}^* &= \sum_j t_{ij} e^{-ik_x(r_{xj} - r_{xi})}. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Visualmente identificamos que o termo $T_{n,n'}^*$ é complexo conjugado de $T_{n,n'}$. Os fatores dessas matrizes tomam formas diferentes para distintas bordas na nanofita. Observe abaixo as relações de recorrência dessas matrizes.

Relação de recorrência para nanofita de borda Armchair (AGNR):

$$\begin{aligned} T_{n,n'}^A &= \alpha \delta_{n,n'} + \beta \delta_{n,n'-1} + \gamma \delta_{n,n'+1}, \\ T_{n,n'}^B &= \alpha^* \delta_{n,n'} + \beta^* \delta_{n,n'-1} + \gamma^* \delta_{n,n'+1}. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Relação de recorrência para nanofita de borda Zigzag (ZGNR):

$$\begin{aligned} T_{n,n'}^A &= \beta \delta_{n,n' \mp 1} + \gamma \delta_{n,n' \pm 1}, \\ T_{n,n'}^B &= \beta^* \delta_{n,n' \mp 1} + \gamma^* \delta_{n,n' \pm 1}. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Cada linha atômica de (AGNR) tem átomos de sítios A e B, diferentemente da nanofita zigzag (ZGNR) onde o sinal acima e abaixo correspondem respectivamente a linha atômica ímpar e par, na qual cada linha atômica contém átomos de sítios distintos.

A tabela a seguir especifica os termos das matrizes de hopping:

Tabela 2: Termos da matriz de hopping

parametro	Armchair	Zigzag
Δ_1	$-a$	$-a\sqrt{3}$
Δ_2	$-\delta$	0
Δ_3	a	$a\sqrt{3}$
α	$t_2 e^{-ik_x a}$	0
β	$t_1 e^{ik_x(a/2-\delta)}$	$t_2 e^{-ik_x \delta}$
γ	$t_3 e^{ik_x(a/2+\delta)}$	$t_1 e^{-ik_x(a\sqrt{3}/2-\delta)} + t_3 e^{ik_x(a\sqrt{3}/2+\delta)}$

Conjunto a essas considerações, o hamiltoniano para o problema está montado e nosso próximo ponto de partida é encontrar uma relação que conecte o hamiltoniano, as auto-energias dependentes do vetor de onda k_x e do parâmetro de strain δ ($E(k_x, \delta)$). Um ponto de partida interessante é buscar uma equação que relacione a evolução temporal de um operador.

Sendo a equação de Heisenberg da Mecânica Quântica:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle \quad (2.53)$$

Tratando o caso que o operador não dependa explicitamente do tempo, podemos relacionar a equação anterior com os operadores fermiônicos dos sítios A e B:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} a_{k_x, n} &= [a_{k_x, n}, H] = E(k_x, \delta) a_{k_x, n}, \\ i\hbar \frac{d}{dt} b_{k_x, n'} &= [b_{k_x, n'}, H] = E(k_x, \delta) b_{k_x, n'}. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Diretamente obtemos a seguinte equação que relaciona a energia em função dos vetores de onda k_x e o parâmetro de cisalhamento δ :

$$\begin{aligned} V_n a_{k_x, n} + \sum_{n'} T(k_x, \delta)_{n, n'} b_{k_x, n'} &= E(k_x, \delta) a_{k_x, n}, \\ V_n b_{k_x, n'} + \sum_{n} T(k_x, \delta)_{n, n'}^* a_{k_x, n} &= E(k_x, \delta) b_{k_x, n'}. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Podemos escrever uma representação matricial para a equação anterior:

$$E(k_x, \delta) \begin{pmatrix} a_{k_x, n} \\ b_{k_x, n'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V & T(k_x, \delta) \\ T(k_x, \delta)^* & V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{k_x, n} \\ b_{k_x, n'} \end{pmatrix}. \quad (2.56)$$

O potencial que utilizaremos depende da posição, especificamente da posição no eixo \hat{y} , onde o valor depende do número de linhas. Os espaçamentos entre as linhas atômicas são distintos para diferentes tipos de borda.

Concluindo a seção, o nosso próximo passo é especificar o potencial, encontrar os parâmetros da matriz de hopping e diagonalizar a matriz com dimensão $2N \times 2N$, onde N é o número de linhas atômicas. Os estudos dos resultados numéricos desse problema serão expostos no capítulo posterior.

3 RESULTADOS

Este capítulo irá especificar o comportamento das bandas de energia em nanofitas do tipo AGNR e ZGNR, onde iremos em um caso particular, estudar o efeito de cisalhamento em nanofitas de diferentes bordas e número de linhas. Posteriormente estudaremos o caso de um campo elétrico constante aplicado na direção na qual a nanofita é discreta.

Iniciaremos o capítulo mostrando as modificações do espectro de energia em uma folha de grafeno sobre cisalhamento.

3.1 Folha de grafeno infinita

No capítulo anterior encontramos através do método Tight-Binding o espectro de energia para uma folha de grafeno, onde analiticamente chegamos a uma equação dependente dos vetores de onda $\vec{k} = k_x\hat{x} + k_y\hat{y}$. Sendo a Figura [14] o espectro de energia para o grafeno:

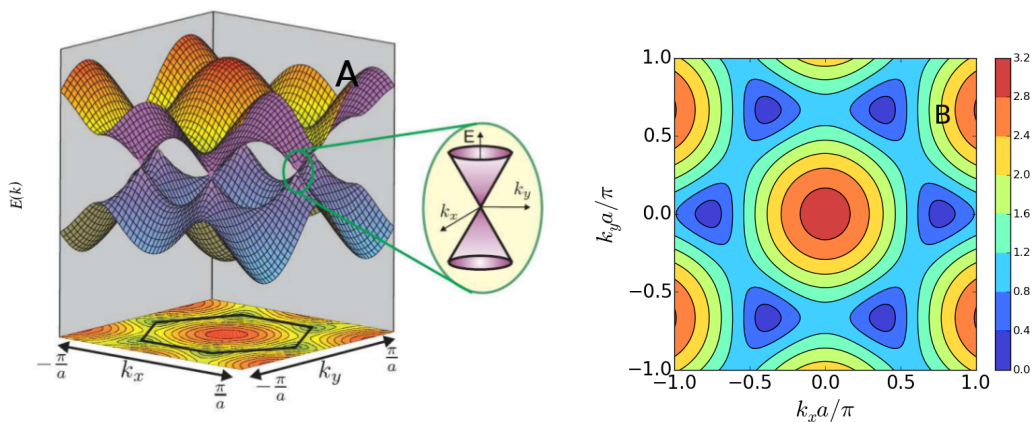


Figura 14 – Espectro de energia do grafeno (lado esquerdo), curvas de contorno especificando a primeira zona de Brillouini com detalhamento nos valores de energia $E(k_x, k_y)/t$ (lado direito).

Na Figura 14, Item (b): observamos claramente a rotação de 30° imposto pela transformação de coordenadas do espaço da rede real para o espaço dos momentos. Analisamos também a representação dos seis cones de Dirac, região onde a banda de valência e condução tocam-se. Uma afirmativa para este último caso é que o grafeno é um nanomaterial de gap-nulo e seu uso para chaves lógicas é um problema, já que não temos certo controle sobre a condução de elétrons. O que é bastante diferente do ponto de vista da nanofita (região limitada do grafeno).

Na Figura 14, Item (a): mostra-se a ampliação de um cone de Dirac, enfatizando a relação de dispersão no entorno da energia de Fermi. Esse tipo de dispersão é característico de partículas relativísticas.

3.2 Folha de grafeno com bordas Armchair e Zigzag (Strain)

Utilizando as equação (2.41) e (2.42) vamos expor as mudanças na superfície de contorno para parâmetro de strain δ (0 ; 0.1a ; 0.25a ; 0.5a) para folha de grafeno com borda armchair e zigzag.

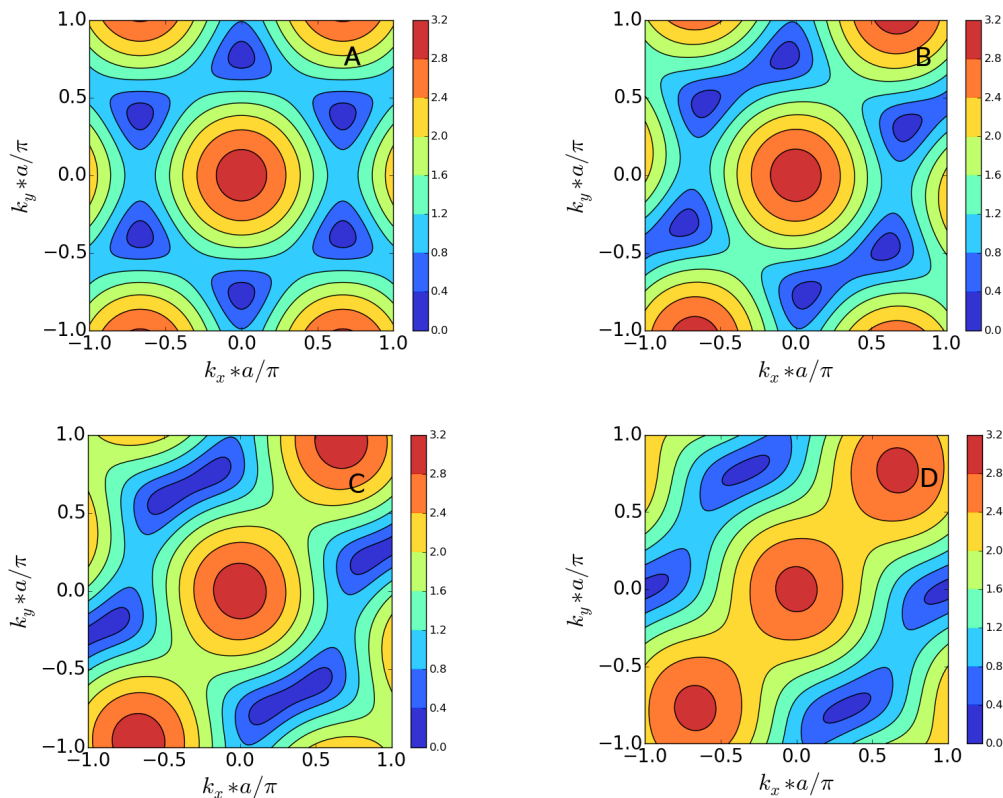


Figura 15 – Superfícies de contorno para parâmetro de strain a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.25a$ e d) $\delta = 0.5a$ com borda Armchair.

Na Figura 15: (a e b) temos uma pequena mudança no formato inicial do espectro, onde regiões que tinha valores de energia maiores (região próxima aos cones de Dirac) ficaram com energia menor. Um outro efeito interessante é notar que a relação de dispersão próxima a energia de Fermi está modificada, portanto a velocidade e massa efetiva dos elétrons será diferente. Item (c): Neste parâmetro de strain a relação de dispersão não contém cones de Dirac e a concavidade entre as bandas é parabólica. Item (d) a área de contato entre as bandas é menor, porém a concavidade ainda é parabólica.

Na figura 16: Item (a): O espectro de energia é o mesmo que o espectro da borda Armchair com rotação de 90° graus. Item (b): com o parâmetro strain $\delta = 0.1a$

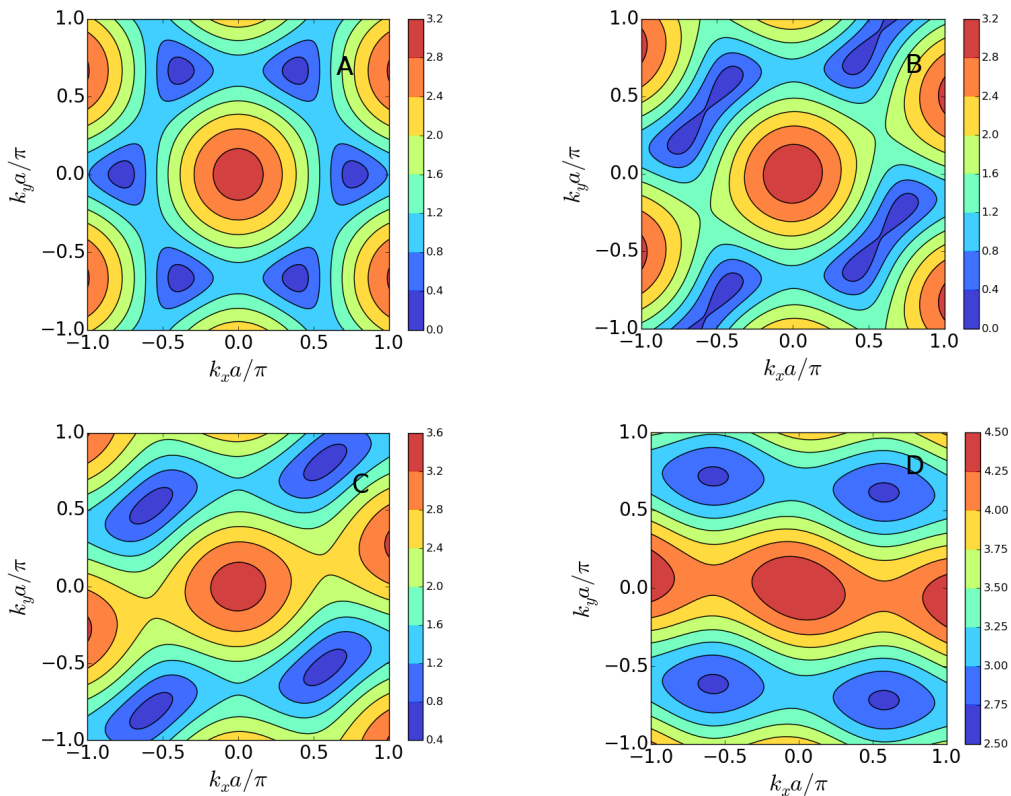


Figura 16 – Superfícies de contorno para parâmetro de strain a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.25a$ e d) $\delta = 0.5a$ com borda Zigzag.

os cones de Dirac mudam o seu formato misturando-se com seus vizinhos mais próximos na direção diagonal direita. A dispersão não é relativística e a concavidade na qual as bandas tocam-se é aproximadamente parabólica. Item (c): não existe cones de Dirac e o valor do zero da escala da energia é 0.40 Ev. Este é um indício de que a aplicação do strain abriu um gap entre as bandas de valência e condução. Um comportamento desse tipo não foi apresentado na configuração de borda Armchair. Item (d): o zero da escala de energia é 2.50Ev, isto reforça a condição de que o gap já chegou a uma zona de gaps de isolantes.

Concluindo a seção, observamos que a diferença nas bordas da folha de grafeno trazem diferentes comportamentos no espectro de energia, e com a aplicação do strain em diferentes parâmetros a mudança na superfície de contorno nos afirma que a massa efetiva dos elétrons próximos ao nível de Fermi é modificada.

3.3 Nanofitas do tipo AGNR e ZGNR

Nanofitas são definidas como regiões bidimensionais, na qual escolhemos uma direção predeterminada que conterà simetria periódica, ao passo que a direção perpendicular a mesma se torna discreta. O termo discreto refere-se ao número de linhas atômicas

de átomos de carbono. Analisaremos as nanofitas AGNR com linhas atômicas 9,10 e 11.

3.3.1 Nanofita AGNR

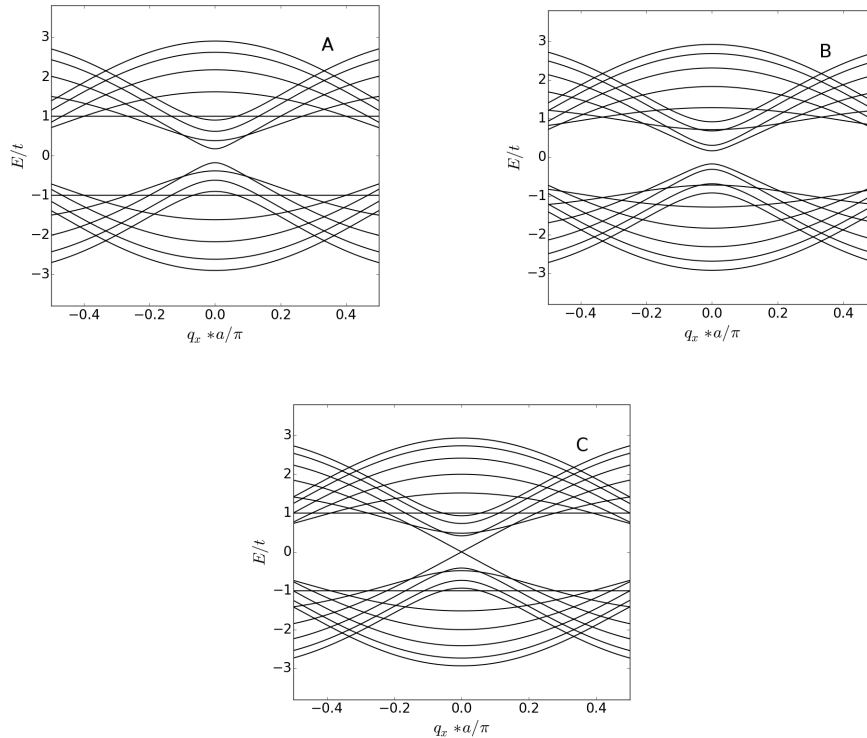


Figura 17 – Bandas de energia para nanofitas AGNR a) 9 linhas, b) 10 linhas e c) 11 linhas.

Nanofitas de borda Armchair mudam sua configuração de semicondutor e metálico dependendo do número de linhas. A expressão que relaciona o tamanho do gap com o número de linhas é dado por [15]:

$$\begin{aligned} \Delta_{gap} &= 2t \left[1 + \cos \left(\frac{3M\pi}{3M+1} \right) \right], N = 3M, \text{ para } M = 1, 2, \dots \\ \Delta_{gap} &= 2t \left[1 + \cos \left(\frac{3M+1}{3M+2}\pi \right) \right], N = 3M+1, \text{ para } M = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (3.1)$$

Estas equações descrevem as famílias de nanofitas que possuem a configuração semicondutora, já as nanofitas que pertencente ao grupo ($N = 3M - 1$), possuem $\Delta_{gap} = 0$ são metálicas. Analisando o limite onde o valor do número de linhas é grande, temos que o $\Delta_{gap} \approx 0$, concordando inicialmente com o nosso resultado para folhas de grafeno com borda Armchair.

Na figura 17 são exemplificados as três características referentes as suas respectivas famílias a) semicondutor grupo $N = 3M$ com $M=3$, b) semicondutor grupo

$N = 3M + 1$ com $M=3$ e c) metálico grupo $N=3M-1$ com $M=4$.

O comportamento semicondutor é interessante, haja vista para uma possível aplicação para chaves lógicas, o impedimento maior nesse quesito é encontrar técnicas experimentais que possam produzir nanofitas de largura na faixa de nanômetros.

3.3.2 Nanofita ZGNR

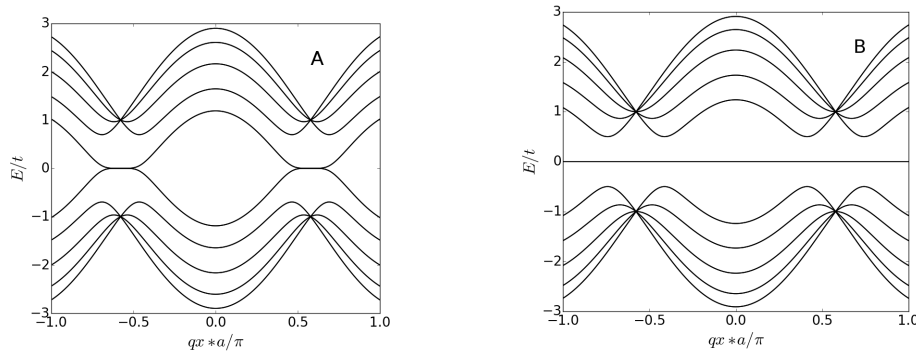


Figura 18 – Bandas de energia para nanofitas ZGNR a) 10 linhas, b) 11 linhas

Nanofitas Zigzag diferentemente das armchair, sempre apresentam comportamento metálico. Entorno dos pontos $k_x = \pm \frac{\pi}{\sqrt{3}a}$ temos um nível grande de degenerescência, onde conforme o aumento do número de linhas estas regiões de grande degenerescência aumentam. Os estados próximos a energia de Fermi são aproximadamente planos, esta consequência é fato direto de estados de borda.

Na figura 18, Item(a): Observamos a região próxima dos pontos $k_x = \pm \frac{\pi}{\sqrt{3}a}$ com estados aproximadamente planos, onde a região na qual as bandas tocam-se é a da energia de Fermi, $E=0$. Item (b): as bandas de condução e valência tocam-se em toda região dos k_x na região da energia Fermi.

3.4 Strain em nanofitas AGNR e ZGNR

Iniciaremos analisando o strain em nanofitas AGNR e ZGNR com 10 e 11 linhas atômicas com parâmetro de strain: ($\delta = 0$, $\delta = 0.1a$, $\delta = 0.2a$ e $\delta = 0.3a$), onde $a = 1.42\text{\AA}$

3.4.1 Nanofita AGNR com strain

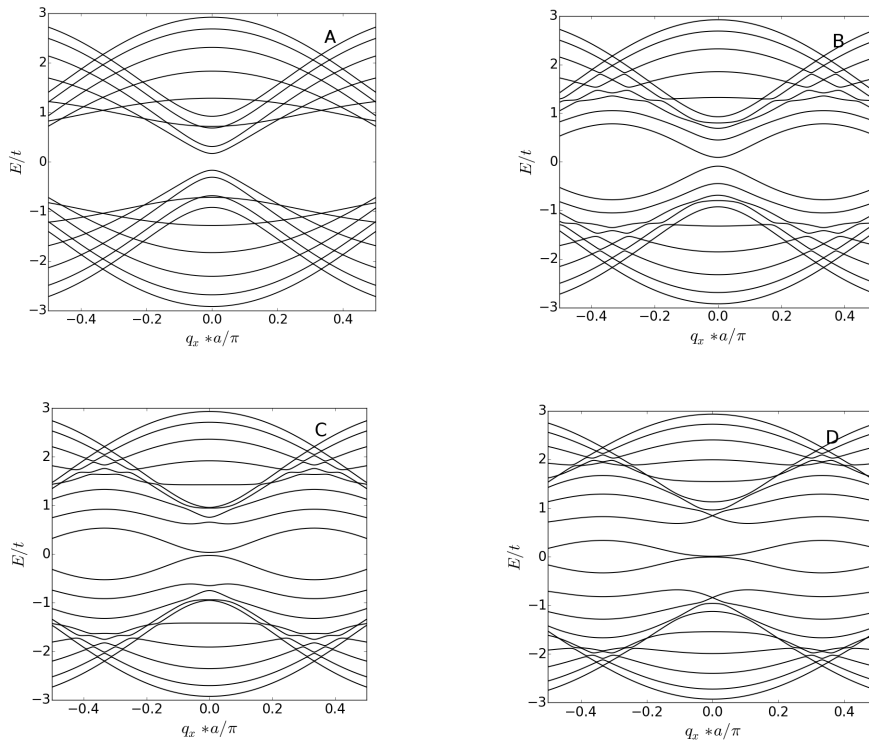


Figura 19 – Bandas de energia para nanofitas AGNR com 10 linhas a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$

Na figura 19 Item (a): observamos o caráter semiconductor na família de AGNR que obedecem a relação $3M+1$. Item (b): o gap entre as bandas de valência e condução diminui, sendo apresentado estados crossing e anti-crossing na região entre $q_x a / \pi \approx \pm[0.2-0.4]$. c) As bandas¹ tocam-se parabolicamente². d) As bandas tocam-se em forma aproximadamente parabólica na região de energia de Fermi.

Na presença de strain observamos uma mudança no comportamento, onde o valor do gap decresceu gradativamente com o aumento do parâmetro de strain, chegando ao ponto que as bandas tocam-se em forma de parábola. Essa evidência ao formato das bandas nos informa que a velocidade de grupo dos elétrons nessa região está diminuindo conforme aumentamos o strain.

¹As bandas de energia aqui mencionadas são respectivamente as bandas de valência e condução

²Na região entorno a $q_x = 0$

Este resultado é bastante interessante, pois através desse processo uma AGNR(10)³ que tem comportamento semicondutor passou a ser condutora.

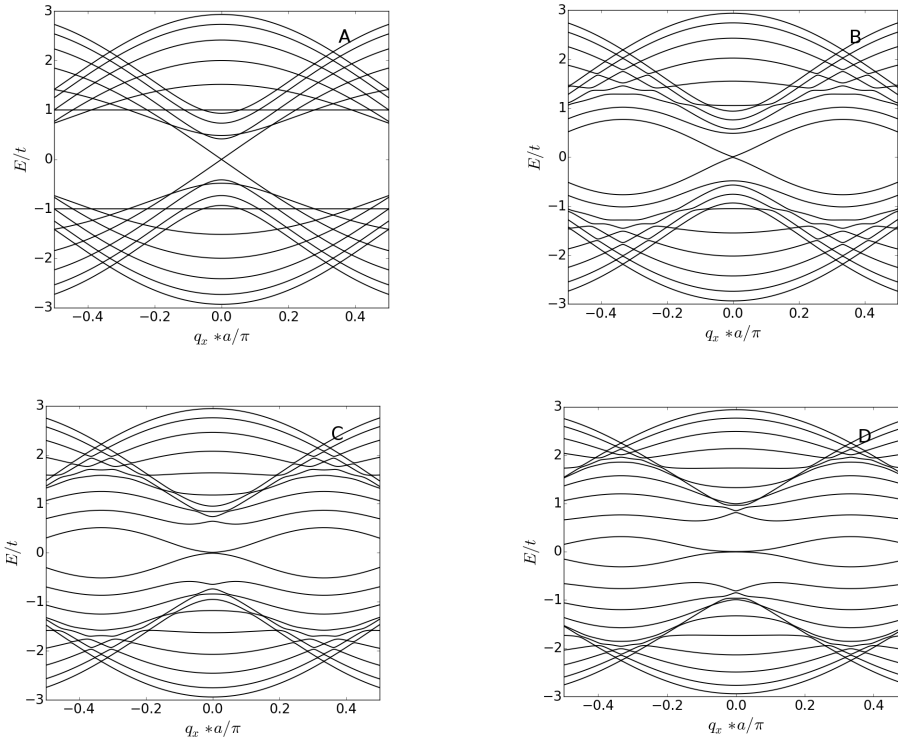


Figura 20 – Bandas de energia para nanofitas AGNR com 11 linhas a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$

Na figura 20 observamos o comportamento de um AGNR(11) de família $3M+1$, onde sua configuração é condutora. Item (a-d) o aumento no parâmetro de strain ocasiona um efeito análogo a AGNR(10). Item (a): a velocidade dos portadores de carga é enorme visto que a velocidade de grupo⁴ depende da derivada da relação da energia em função de k . Conforme aumentamos o strain essa taxa de variação diminui de módulo e a velocidade de grupo nessa região⁵ diminui.

3.4.2 Nanofita ZGNR com strain

Analisaremos nanofitas ZGNR com 10 e 11 linhas atentando-se para mudanças pertinentes a aplicação de strain.

³Nanofita armchair com 10 linhas atômicas

⁴Sendo a velocidade de grupo dada por: $v_{grupo} = \hbar^{-1} \frac{dE}{dk}$

⁵Região entorno de $q_x = 0$

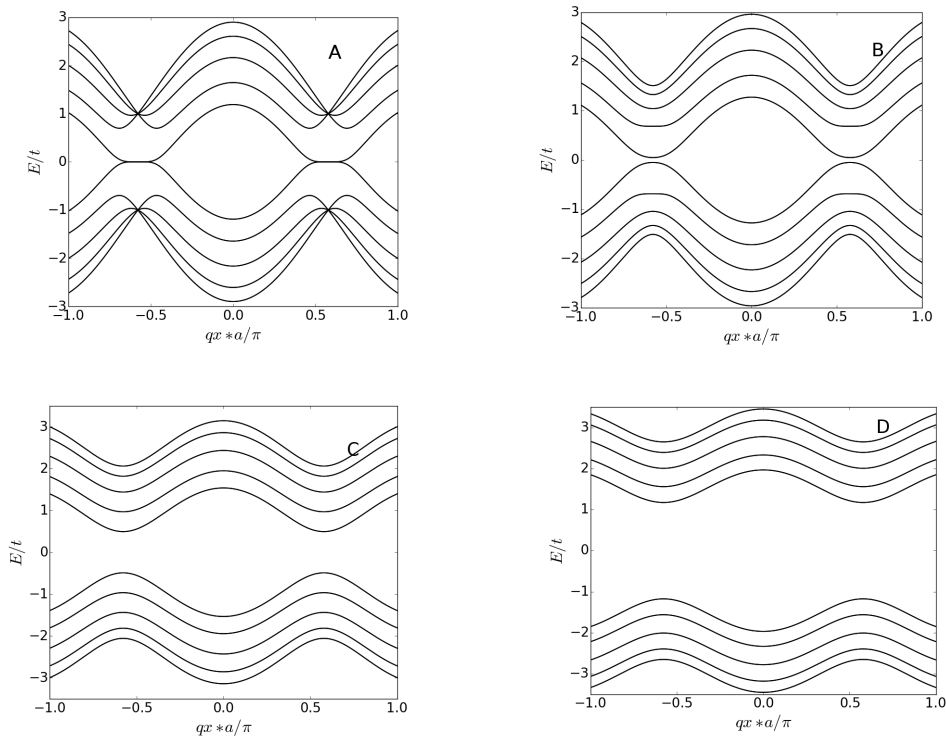


Figura 21 – Bandas de energia para nanofitas ZGNR com 10 linhas a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$

Na figura 21, Item(a): observamos os valores degenerados ao redor do ponto $k_x = \pm \frac{\pi}{\sqrt{3}a}$. O sistema é condutor. Item (b): Na quebra de degenerescência ao redor da região $k_x = \pm \frac{\pi}{\sqrt{3}a}$ o seguinte sistema começa a apresentar configuração de um semicondutor. Item (c): o valor do gap já chegou no regime de gap de isolante. Item(d): a nanofita apresenta um gap da ordem de $\Delta_{gap} \approx 8.0\text{ev}$.

Na figura 22, Item (a): observamos estados degenerados ao redor do ponto $k_x = \pm \frac{\pi}{\sqrt{3}a}$ a nanofita é condutora, pois dois estados degenerados encontram-se na linha de energia igual a zero. Item (b): a quebra de degenerescência ao redor do ponto $k_x = \pm \frac{\pi}{\sqrt{3}a}$ é observada. Item (c-d): Ocorreu um afastamento dos bandas superiores e inferiores, porém a banda de valência e condução continuam juntas na região da energia de Fermi. A nanofita ainda continua com comportamento condutor.

Com aplicação de strain a nanofita ZGNR(10) com os parametros de strain $\delta = 0.2a$ e $\delta = 0.3a$ conseguiram um comportamento para: c) semicondutor e d) isolante. Já a nanofita ZGNR(11) teve sempre o comportamento condutor.

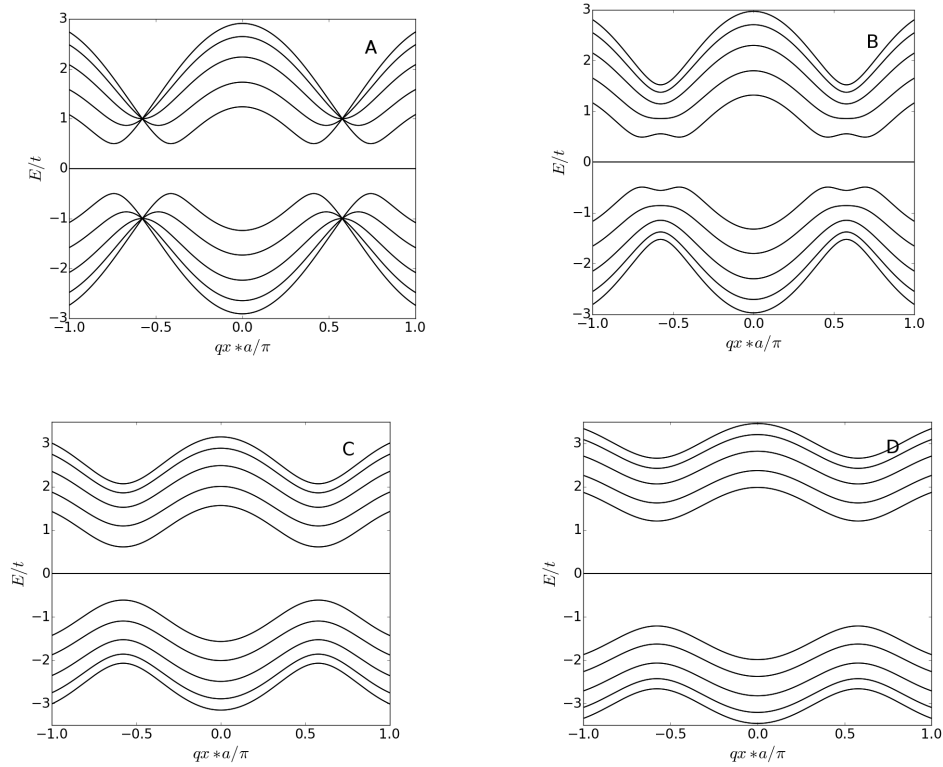


Figura 22 – Bandas de energia para nanofitas ZGNR com 11 linhas a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$

3.5 Campo elétrico em nanofitas AGNR e ZGNR

Iremos utilizar uma abordagem diferente para explorar o comportamento das nanofitas, onde aplicaremos um campo elétrico constante na direção discreta da nanofita, especificamente na direção \hat{y} . A contribuição no hamiltoniano será de um potencial dependente da posição. Logo a expressão para o campo elétrico é a seguinte:

$$\vec{E} = -\frac{eo}{a}\hat{y} \quad (3.2)$$

E para o potencia dependendo da posição da linha da nanofita:

$$V(y_n) = \frac{eo}{a}y \quad (3.3)$$

O valor da constante eo será ajustada de forma a escolhermos o campo elétrico de aproximadamente 1V/nm. O valor do espaçamento entre linhas atômicas na nanofita depende do tipo de borda. A seguinte expressão que relaciona o número de linhas com a

espessura da nanofita é dado por:

$$\begin{aligned}
 y_n &= \frac{\sqrt{3}a}{2}n \quad ; \text{AGNR}, \quad n = 1, 2, \dots \\
 y_n &= \frac{3a(n-1)}{2} \quad ; \text{ZGNR para } n \text{ impar} \\
 y_n &= 2a + 3a\left(\frac{n}{2} - 1\right) \quad ; \text{ZGNR para } n \text{ par}
 \end{aligned}
 \tag{3.4}$$

Com o potencial dependente da posição, estamos adicionando uma constante de energia em toda linha na nanofita, logo é de se esperar que o espectro de energia sofra um deslocamento.

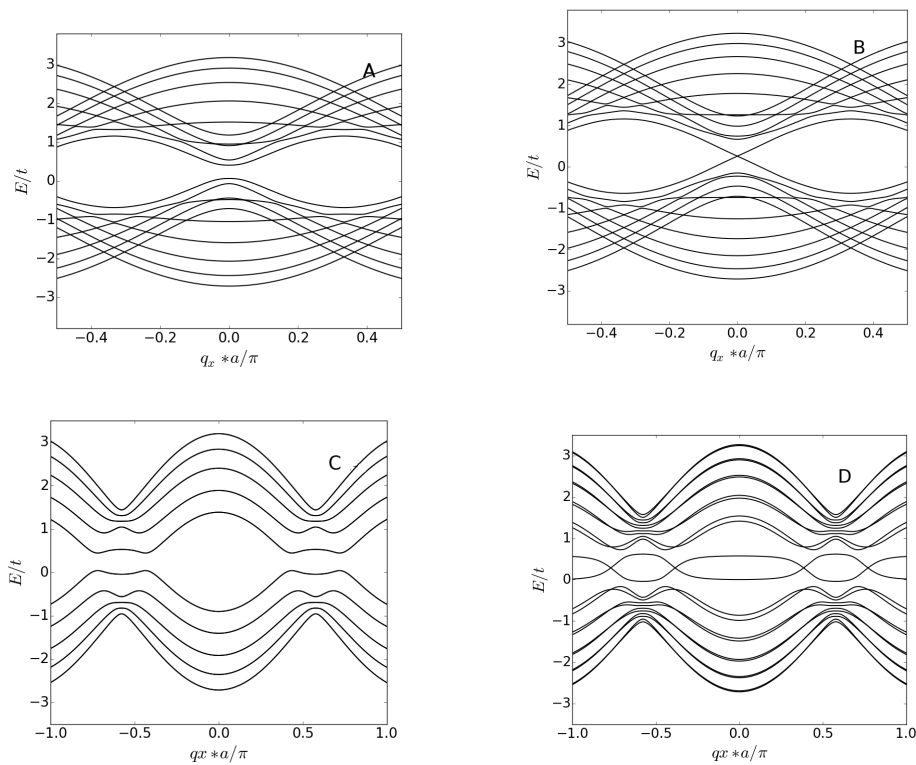


Figura 23 – Bandas de energia para nanofitas AGNR e ZGNR sobre efeito de campo elétrico $E \approx 1\text{V/nm}$. a) AGNR(10) , b) AGNR(11) , c) ZGNR(10) , d) ZGNR(11)

Analisando os espectros observamos claramente os shifts de energia, onde na configuração AGNR(10) e AGNR(11) foi apresentado uma certa suavização das bandas de condução e valência nas energia de vetor de onda entorno de $q_x = 0$, para o caso ZGNR(10) e ZGNR(11) observamos Splits nas energias e as bandas que eram aproximadamente planas na região de Fermi agora mostram variação nas concavidades.

3.6 Nanofitas AGNR e ZGNR com campo elétrico e strain

Iremos nessa seção analisar a aplicação de um campo elétrico conjunto a tensões de cisalhamento (strain). Nas seções anteriores foi observado que para o strain as nanofitas AGNR(10) e AGNR(11) tiveram uma tendência a juntar bandas de valência e condução tocando-se de forma parabólica, já a ZGNR(10) teve o comportamento condutor, semicondutor e isolante dependendo do valor do parâmetro de strain. A ZGNR(11) continuou a ser condutora. Na aplicação de campo elétrico as AGNR tiveram apenas uma suavização das bandas em torno do ponto $q_x = 0$ e as bandas sofreram deslocamento, já a ZGNR(10) abriu um gap e passou a ser semicondutora.

Conjunto a essas informações temos a motivação para aplicar as duas perturbações externas (strain e campo elétrico) para observar o comportamento das bandas.

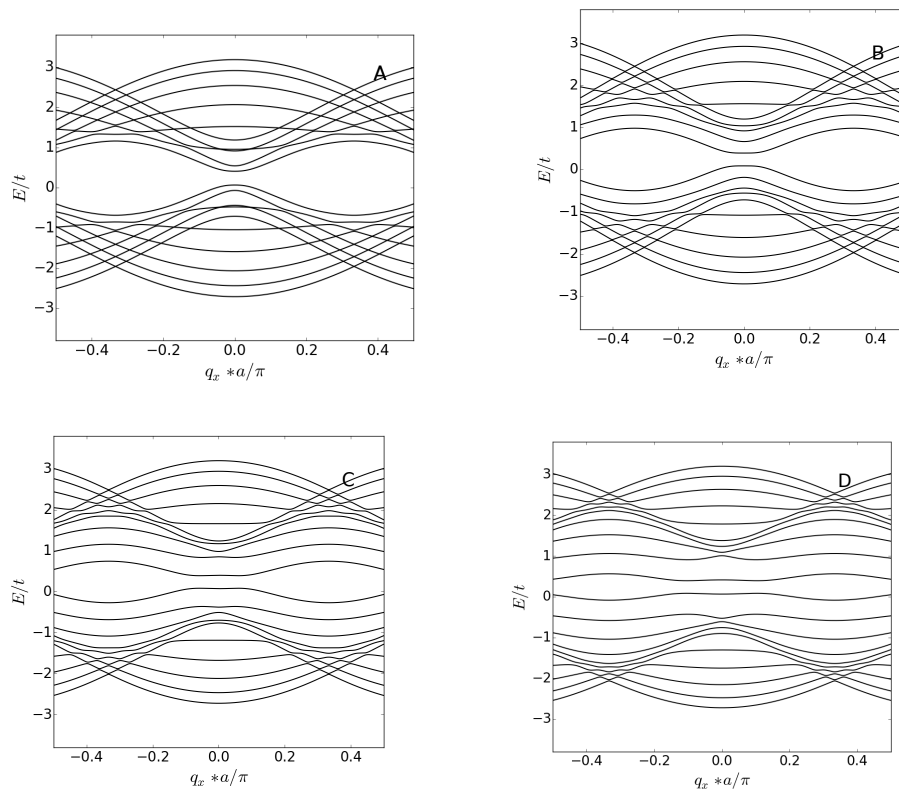


Figura 24 – Bandas de energia para nanofitas AGNR(10) sob efeito de campo elétrico $E \approx 1\text{V/nm}$ com parâmetro de strain variando: a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0,1a$, c) $\delta = 0,2a$, d) $\delta = 0,3a$

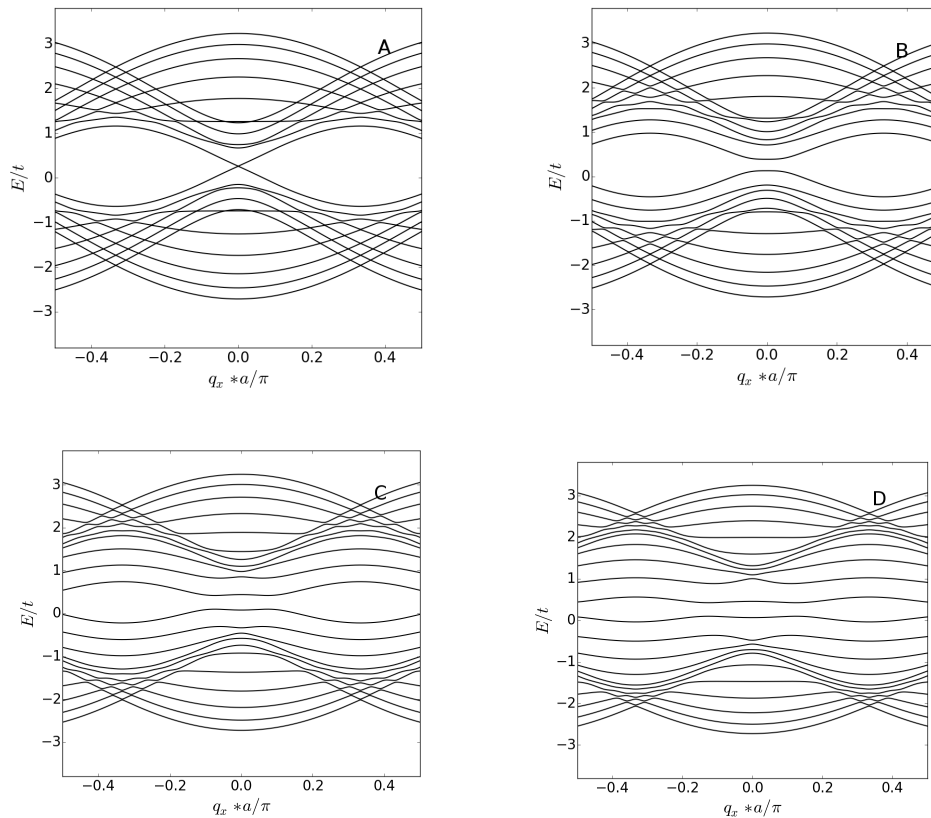


Figura 25 – Bandas de energia para nanofitas AGNR(11) sob efeito de campo elétrico $E \approx 1\text{V/nm}$ com parâmetro de strain variando: a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0,1a$, c) $\delta = 0,2a$, d) $\delta = 0,3a$

Observando a influência dos dois fatores, analisamos que, diferentemente do caso do strain isolado, as nanofitas AGNR(10) e AGNR(11) são semicondutoras. A concavidade das bandas de valência e condução entorno do ponto $q_x = 0$, com o aumento do strain, tomam forma aproximadamente planas. Relembrando que velocidade de grupo ($v_{grupo} \approx \frac{dE}{dk}$) o seu valor nesses estados é quase nula. Pensando dessa forma uma nanofita AGNR(10) ou AGNR(11) tensionada⁶, abre um gap através da aplicação de um campo elétrico de 1V/nm, dessa forma conseguimos regular a nanofita em regime condutor ou semicondutor.

Nas nanofitas ZGNR(10) e ZGNR(11), Figura[26-27] observamos alguns comportamentos interessantes, mais precisamente na nanofita ZGNR(11), onde antes não foi apresentado nem com aplicação de strain e nem com o campo elétrico a mudança no seu comportamento metálico. Basicamente os fatores externos isolados (Na região de campo elétrico $E \approx 1\text{V/nm}$) não conseguiram abrir um gap na nanofita ZGNR(11). Já com o efeito conjunto o gap abriu e a nanofita tem comportamento semicondutor.

⁶Aqui especificamos o caso isolado estudado anteriormente com apenas strain.

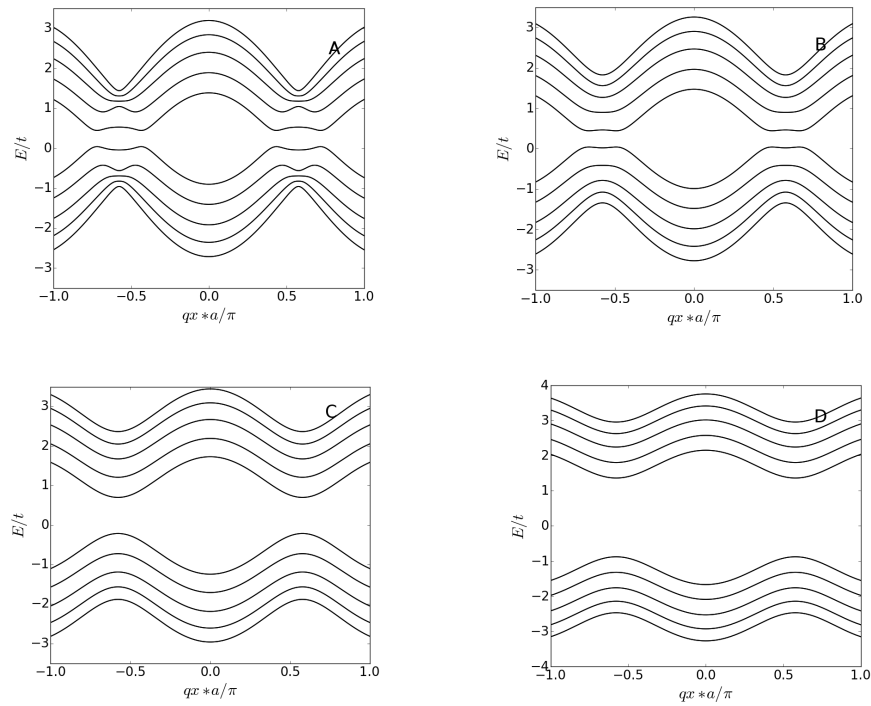


Figura 26 – Bandas de energia para nanofitas ZGNR(10) sob efeito de campo elétrico $E \approx 1\text{V/nm}$ com parâmetro de strain variando: a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$

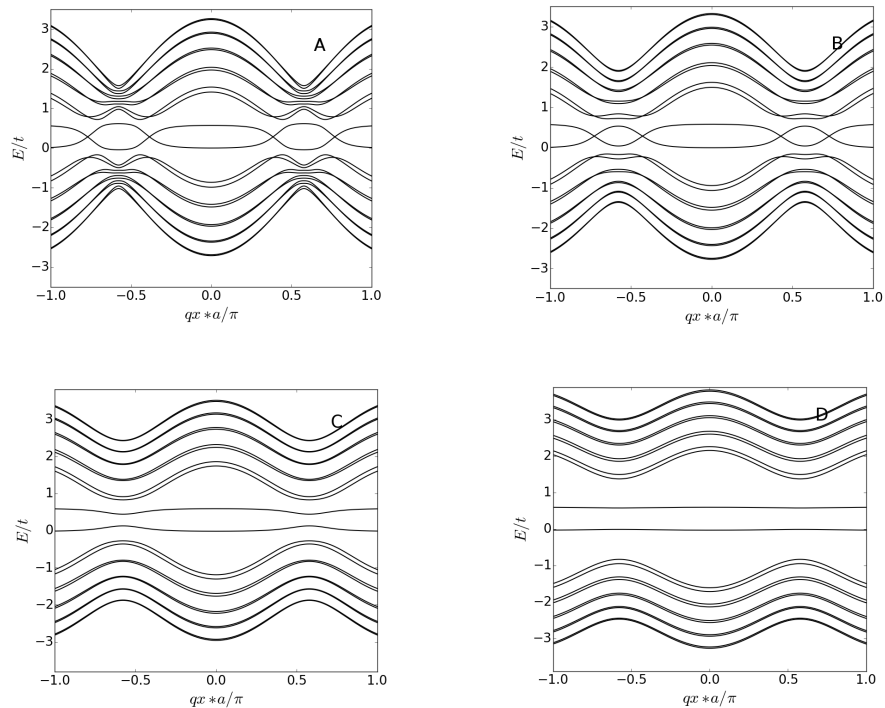


Figura 27 – Bandas de energia para nanofitas ZGNR(11) sob efeito de campo elétrico $E \approx 1\text{V/nm}$ com parâmetro de strain variando: a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$

Na figura 26, Item (a-d): as bandas de energia apresentaram mudança parcialmente análoga a ZGNR(10) (com strain e sem campo elétrico) com diferença apenas no Shift de energia. Na figura 27, Item(a-d): observamos também um deslocamento de energia e afastamento dos estados, conjunto ao fato da nanofita apresentar o seu caráter semicondutor.

3.6.1 Campo elétrico variando conjuntamente com strain

O nosso próximo passo é mostrar os gráficos da energia contra campo elétrico e observar o comportamento para diferentes parâmetros de strain nas nanofitas AGNR(10-11) e ZGNR(10-11). Foi escolhido o vetor de onda $q_x = 0$ nos gráficos seguintes.

Na figura 28 e 29 visualizamos claramente o gap na região $eo \approx 0.5t$ (região de campo elétrico igual a $E \approx 1\text{V/nm}$), para figura 28-29, Item (a): observamos o crescimento das energias, porém não observamos gap entre as bandas de condução e valência. Item (b): começamos a observar um comportamento distinto de separação das bandas ⁷. Item(c-d) com o aumento do parâmetro de strain essa separação entre as bandas é mais evidente. Os Splits nas energias é uma consequência direta do efeito Stark.

Na figura 30 e 31 observamos o caso inicialmente para a nanofita ZGNR(10) em que os estados não sofreram um split com o aumento do parâmetro de strain o gap entre as bandas de valência e condução crescem até certa região e após isso decrescem até juntar-se novamente. No caso ZGNR(11) tivemos o split dos estados e a separação entre as bandas é mais evidente com o aumento do parâmetro de strain.

⁷Referente as bandas de condução e valência

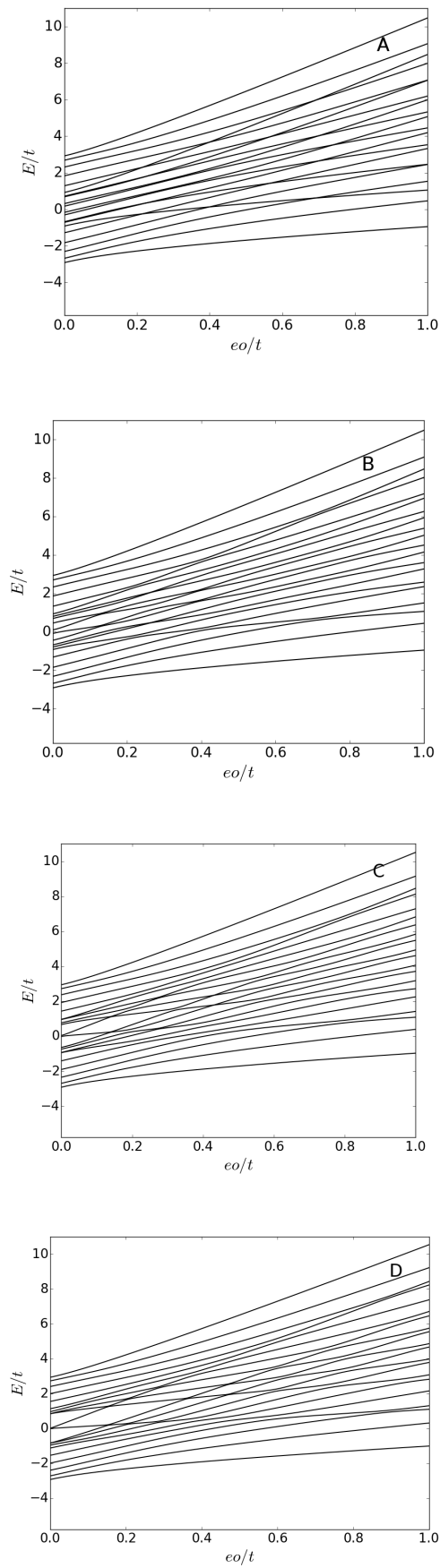


Figura 28 – Nanofita AGNR(10) com campo elétrico crescente. Parâmetro de strain variando: a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$

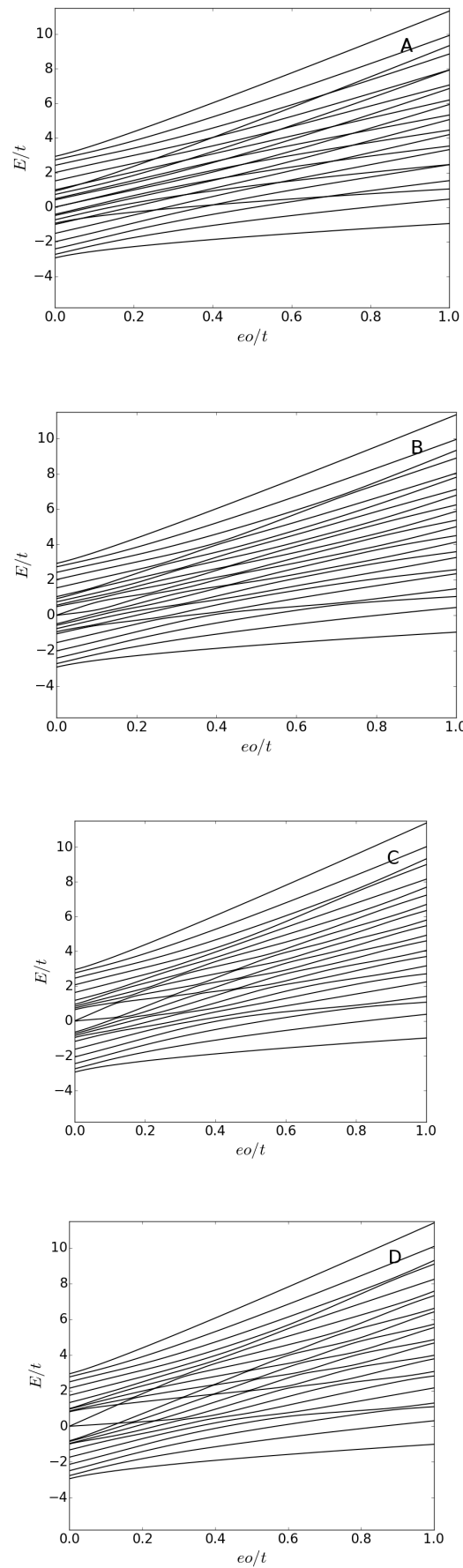


Figura 29 – Nanofita AGNR(11) com campo elétrico crescente. Parâmetro de strain variando: a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$

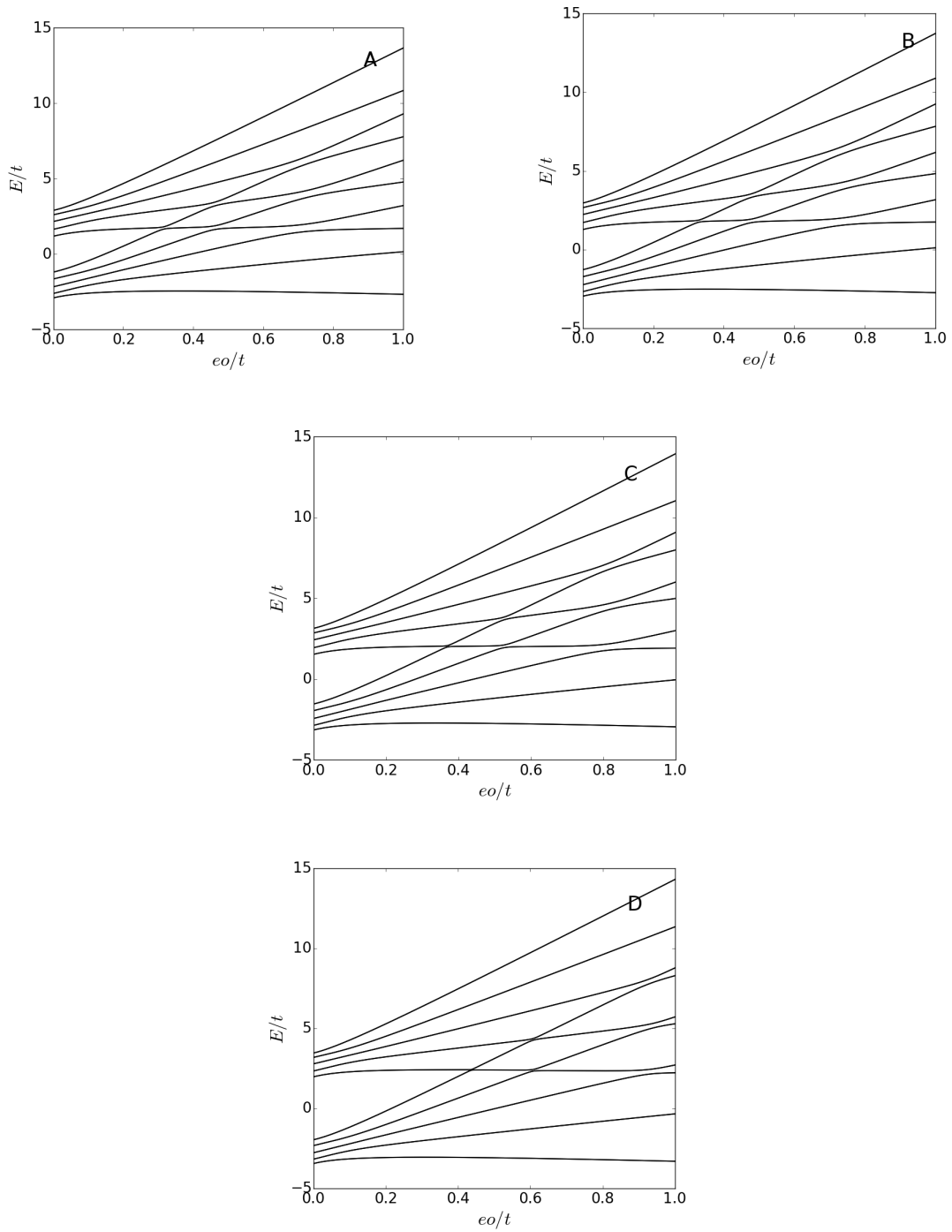


Figura 30 – Nanofita ZGNR(10) com campo elétrico crescente. Parâmetro de strain variando: a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$

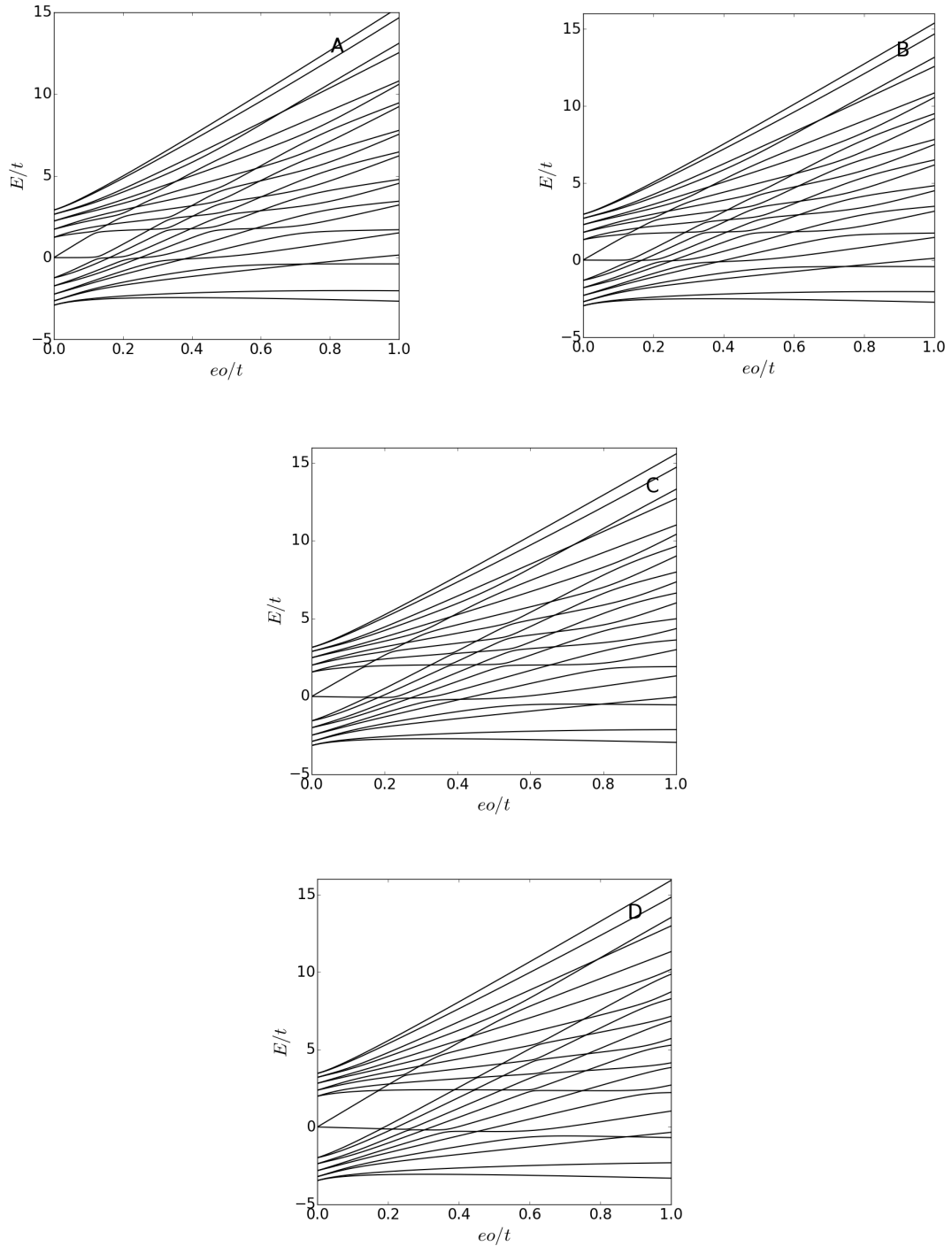


Figura 31 – Nanofita ZGNR(11) com campo elétrico crescente. Parâmetro de strain variando: a) $\delta = 0$, b) $\delta = 0.1a$, c) $\delta = 0.2a$, d) $\delta = 0.3a$

4 CONCLUSÃO

Investigamos neste trabalho as propriedades eletrônicas de nanofitas AGNR e ZGNR. As nanofitas AGNR sob tensão de cisalhamento apresentaram o efeito de aproximação da bandas de valência e condução a partir do aumento do parâmetro de strain. Já as ZGNR tiveram o comportamento contrário, onde com o aumento do parâmetro de strain a ZGNR(10) teve comportamento: condutor para $\delta = 0$, semicondutor para $\delta = 0.1a$ e $\delta = 0.2a$ e isolante para $\delta = 0.3a$. As ZGNR(11) continuam com o caráter metálico.

Com a aplicação do campo elétrico, as nanofitas AGNR mostraram suavização das concavidades das bandas de condução e valência, informando que o efeito do campo elétrico mudou a massa efetiva e a velocidade de grupo dos elétrons naquela região. Uma explicação esclarecedora para este fenômeno é que o campo elétrico modifica os estados mais externos. Também foi observado uma separação de energia nas configurações AGNR e ZGNR. A nanofita ZGNR(10) abriu um gap com a aplicação do campo elétrico. Já a ZGNR(11) ocorreu uma separação dos estados, porém a nanofita continuou com caráter metálico.

Com os dois efeitos externos (campo elétrico e strain) as nanofitas AGNR abriram um gap, onde as concavidades das bandas de valência e condução ficaram aproximadamente planas. Na configuração ZGNR tivemos um resultado interessante, a nanofita ZGNR(11) abriu um gap e seu comportamento passou a ser de um semicondutor.

Conjunto a todos os comportamentos apresentados, verificamos que a aplicação de fatores externos em nanofitas modificam as propriedades eletrônicas da mesma, onde essas modificações bem exploradas podem ajudar a futuramente o grafeno ser o nosso próximo semicondutor mais utilizado.

APÊNDICE A – FORMALISMO DE SEGUNDA QUANTIZAÇÃO

A segunda quantização é um formalismo no qual a propriedade de antissimetria das funções de onda foi transferida para as propriedades algébricas de operadores. Este formalismo é aplicado em sistemas fermiônicos e constitui um meio mais conveniente de tratar sistemas de muitos corpos. Mostraremos as propriedades dos operadores de criação (a_i^\dagger) e aniquilação (a_i). Começando pelo operador de criação, podemos relacionar a cada orbital um operador a_i^\dagger .

$$a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (\text{A.1})$$

Portanto, a_i^\dagger cria um elétron no orbital χ_i . Note que a ordem de aplicação de dois operadores é importante já que

$$a_i^\dagger a_j^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = a_i^\dagger |\chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (\text{A.2})$$

e por outro lado

$$a_j^\dagger a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = a_j^\dagger |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_j \chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = -|\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (\text{A.3})$$

Logo sendo verdadeira a seguinte igualdade:

$$(a_j^\dagger a_i^\dagger + a_i^\dagger a_j^\dagger) |\chi_k \dots \chi_l\rangle = 0 \quad (\text{A.4})$$

Isto é, o anti-comutador de quaisquer dois operadores criação é sempre nulo. Pela propriedade, temos que

$$a_j^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_j^\dagger \quad (\text{A.5})$$

e que para trocar a ordem de aplicação dos operadores, basta trocar o sinal do operador $a_i^\dagger a_j^\dagger$. Observe também que se os índices forem iguais:

$$a_i^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_i^\dagger = 0 \quad (\text{A.6})$$

Portanto não é possível criar dois elétrons em um mesmo orbital χ_i . Assim, o princípio de exclusão de Pauli é obedecido, de forma que

$$a_1^\dagger a_1^\dagger |\chi_2 \chi_3\rangle = a_1^\dagger |\chi_1 \chi_2 \chi_3\rangle = |\chi_1 \chi_1 \chi_2 \chi_3\rangle = 0 \quad (\text{A.7})$$

e de maneira geral

$$a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = 0 \quad \text{se} \quad i \in \{k, \dots, l\} \quad (\text{A.8})$$

estabelecendo que um elétron não pode ser criado em um orbital χ_i se o mesmo já estiver ocupado. Considerando um estado $|K\rangle$ qualquer de forma que

$$|K\rangle = |\chi_i \chi_j\rangle \quad (\text{A.9})$$

claramente

$$|K\rangle = a_i^\dagger |\chi_j\rangle \quad (\text{A.10})$$

Pelo adjunto, temos:

$$(|K\rangle)^\dagger = (a_i^\dagger |\chi_j\rangle)^\dagger = \langle \chi_j | (a_i^\dagger)^\dagger \equiv \langle \chi_j | a_i = \langle K | \quad (\text{A.11})$$

Multiplicando por $|K\rangle$ obtemos que

$$\langle K | K \rangle = \langle \chi_j | a_i |\chi_i \chi_j\rangle = 1 \quad (\text{A.12})$$

pois o estado $|K\rangle$ é ortonormalizado. Como $\langle K | K \rangle = 1$, para manter a formulação coerente teremos

$$a_i |\chi_i \chi_j\rangle = |\chi_j\rangle \quad (\text{A.13})$$

Assim, define-se como operador aniquilação a_i o adjunto do operador de criação (i.é.: $(a_i^\dagger)^\dagger$). Analogamente, temos a atuação do operador a_i dada por

$$a_i |\chi_i \chi_k, \dots, \chi_l\rangle = |\chi_k, \dots, \chi_l\rangle \quad (\text{A.14})$$

Portanto o operador aniquilação destrói um elétron no orbital χ_i . É importante ressaltar que a aplicação de a_i só é possível se existir, no estado, um elétron no orbital χ_i :

$$a_i |\chi_k \chi_l, \chi_i\rangle = -a_i |\chi_i \chi_l, \chi_k\rangle = -|\chi_l \chi_k\rangle = |\chi_k \chi_l\rangle \quad (\text{A.15})$$

Para obter a relação de anticomutação, temos:

$$a_j a_i + a_i a_j = 0 = \{a_j a_i\} \quad (\text{A.16})$$

Assim,

$$a_j a_i = -a_i a_j \quad (\text{A.17})$$

e a troca na ordem de aplicação de dois operadores aniquilação pode ser feita apenas com a troca de sinal. Se $i = j$ temos

$$a_i a_i = -a_i a_i = 0 \quad (\text{A.18})$$

Logo não se pode aniquilar o elétron duas vezes. E conseqüentemente:

$$a_i |\chi_k \dots \chi_l\rangle = 0 \quad \text{se} \quad i \notin \{k, \dots, l\} \quad (\text{A.19})$$

A maneira que esses dois operadores a_i e a_i^\dagger se relacionam é de vital importância dentro do contexto da mecânica quântica.

Sendo o hamiltoniano em segunda quantização de muitos elétrons é escrito na seguinte forma:

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \langle i|T|j\rangle a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle ij|V|kl\rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k \quad (\text{A.20})$$

Assim, temos dois tipos de operadores que descrevem o problema de muitas partículas. O primeiro é a soma de operadores de uma partícula, onde \hat{O}_1 é o operador de uma partícula. Esse operador contém variáveis dinâmicas que dependem apenas da posição ou momento da partícula em questão.

$$\hat{O}_1 = \sum_{ij} \langle i|\nu|j\rangle a_i^\dagger a_j \quad (\text{A.21})$$

O segundo tipo é a soma de operadores de duas partículas, onde O_2 descreve, por exemplo, a repulsão total Coulombiana entre elétrons. As somas são sobre todos os orbitais $\{\chi_i\}$. Uma das vantagens da segunda quantização é que o tratamento de qualquer problema de muitos elétrons é feito da mesma maneira. Isso torna essa formulação adequada para sistemas infinitos.

$$\hat{O}_2 = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|\mu|kl\rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k \quad (\text{A.22})$$

REFERÊNCIAS

- [1] OLIVEIRA, I.S. e DE JESUS, V.L.B., *Introdução a Física do Estado Sólido*, Livraria da Física., São Paulo (2005)
- [2] The Nobel prize in Physics 2010. Nobelprize.org. 17 Julho 2016 <http://www.nobelprize.org/nobelprizes/physics/laureates/2010/>.
- [3] P. R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*, Phys. Rev. 71, 622, (1947).
- [4] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A.K.; MOROSOV, S. V., *Two Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene*, Nature. vol. 438 , (2005)
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science, 306, (2004).
- [6] Foa Torres, L. E. F. and Roche, S. and Charlier, J.-C., *Introduction to Graphene-Based Nanomaterials*, UK: Cambridge University Press (2014)
- [7] Griffiths, D.J., *Introduction to Quantum Mechanics*, Pearson Prentice Hall (2005)
- [8] Theodore E. Brown (Author), H.E.H.L.M.B.E.B. and Woodward, P. and Murphy, C. , Prentice Hall (2011)
- [9] Enoki, T. and Ando, T. , *Physics and Chemistry of Graphene: Graphene to Nanographene*,Pan Stanford Publishing, (2013) Prentice Hall (2011)
- [10] Nikolay Delibozov, *Analysis of Graphene Nanoribbons Passivated with Gold, Copper and Indium*, Avestia Publishing International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology Volume 1, Issue 2, (2013)
- [11] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin., *Solid State Physics*, Cengage Learning (2011)
- [12] S H R Sena,J M Pereira Jr, G A Farias, F M Peeters e R N Costa Filho, *The electronic properties of graphene and graphene ribbons under simple shear strain*, J.Phys: Condens.Matter 24 (2012) 375301 (9pp),
- [13] Vitor M. Pereira, A. H. Castro Neto, and N. M. R. Peres, *Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene*, Phys. Rev. B 80, 045401 (2009).
- [14] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *The electronic properties of graphene*, Phys. Rev B, (2009)
- [15] Wakabayashi, K., Sasaki, K., Nakanishi, T., Enoki, T. *Electronic states of graphene nanoribbons and analytical solutions*, Science and Technology of Advanced Materials, (2010).