



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

NATHANAELL SOUSA BANDEIRA

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS EM NANOESTRUTURAS DE MONO E
BICAMADA DE GRAFENO CALCULADAS VIA MODELO *TIGHT-BINDING***

FORTALEZA

2019

NATHANAELL SOUSA BANDEIRA

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS EM NANOESTRUTURAS DE MONO E BICAMADA
DE GRAFENO CALCULADAS VIA MODELO *TIGHT-BINDING*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Dr. Andrey Chaves.

Coorientador: Dr. Diego Rabelo Da Costa.

FORTALEZA
2019

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 Sousa.

Propriedades eletrônicas em nanoestruturas de mono e bicamada de grafeno calculadas via modelo tight-binding. / Nathanaell Sousa Bandeira. – 2019.
101 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2019.

Orientação: Prof. Dr. Andrey Chaves.

Coorientação: Prof. Dr. Diego Rabelo Da Costa.

1. Grafeno, Nanofitas, Anéis quânticos, Tensão de cisalhamento simples e Potenciais externos.. I. Título.

CDD 530

NATHANAELL SOUSA BANDEIRA

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS EM NANOESTRUTURAS DE MONO E BICAMADA
DE GRAFENO CALCULADAS VIA MODELO *TIGHT-BINDING*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 24/07/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Andrey Chaves
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Diego Rabelo Da Costa
University Minnessota (UM)

Prof. Dra. Silvia Helena Roberto de Sena
Universidade da Integração Internacional da lusofonia
Afro-Brasileira (UNILAB)

Falou Daniel, dizendo: Seja bendito o nome de Deus de eternidade a eternidade, porque dele são a sabedoria e a força; E ele muda os tempos e as estações; ele remove os reis e estabelece os reis; ele dá sabedoria aos sábios e conhecimento aos entendidos. Ele revela o profundo e o escondido; conhece o que está em trevas, e com ele mora a luz. Daniel 2:20-22

AGRADECIMENTOS

- Agradeço primeiramente a Deus que em sua infinita misericórdia permitiu a conclusão desse trabalho.

- A minha esposa Deysiane e meu filho Vitor Erick pelos momentos emocionantes, cheios de vida e indescritivelmente alegres.

- Aos meu pais, Francisco Cláudio e Sílvia Helena por todo amor, carinho, afeto e sabedoria.

- Ao meu irmão Emanuel e minha cunhada Camila pelas companhias, brincadeiras e discussões valiosas.

- Ao Prof. Diego Rabelo e Andrey Chaves pela orientação, paciência, compreensão e infinita amizade.

- A todos os professores do Departamento de Física, em especial aos professores: Raimundo Nogueira Costa Filho, Gil de Aquino Farias, João Milton Pereira Júnior, Carlos William de Araújo Paschoal, José Ramos Gonçalves, Wandemberg Paiva Ferreira, Andre Auto Moreira, Renan Landim de Carvalho, Ascânio Dias de Araújo e Marcos Antônio Araújo Silva.

- Aos meus colegas do Departamento de física: Sérgio Levy (Levinho), Sofia Magalhães (Noiva do Pedro), Pedro Henrique (Noivo da Sofia), Michel Andrade (Michas), Everton Almeida (Grande Everton), Danilo Borger (Barão), Wellisson Lima (redes de Lieb), Sabrina Sá (TMDzz), Bhemer Bernado, Levi Félix (Taekwondo), Ken Aikawa (Rapá), Gabriel Oliveira (Gabi), Luan Castro (Luanzin), Jonathas Forte (Jonathas), Matheus Pinheiro (Friends), Adailton Filho (Comandante), Débora Gomes, Everton Avls, Francisco Etan, Francisco Cleiton (Cleitin), Flávio Linard, Maria Lúcia, Gissele Cassalli, Leylanne Deyse, Ravenna, Wallace (HU-olasi) e Lucas Samir. E aos funcionários do departamento de física: Ana Lúcia (Tía!), Eliete e Salomão (Grande Salomão...).

- Agradeço ao Departamento de Física pelo apoio e ao CNPq pelo investimento financeiro e suporte a este projeto.

RESUMO

Neste trabalho, investigamos as propriedades eletrônicas de sistemas confinados sujeitos a perturbações mecânicas e potenciais externos em uma mono e bicamada de grafeno por meio do modelo *tight – binding*. Dois tipos de nanoestruturas foram investigadas: nanofitas em mono e bicamada de grafeno com bordas *armchair* e *zigzag*, e anéis quânticos de bicamada de grafeno com diferentes formas geométricas e bordas. Para as nanofitas em monocamada de grafeno, induzimos um cisalhamento simples na estrutura, na presença ou não de campo elétrico constante no plano, investigando dessa forma os efeitos no espectro de energia. A combinação dessas perturbações, abre um *gap* na relação de dispersão, tornando a nanofita *armchair* semicondutora em grandes escalas de espessura. Dessa maneira, analisamos como os parâmetros externos, tais como tensão de cisalhamento simples (γ) e campo elétrico (F), modulam o *gap* de energia. Para nanofitas em bicamada de grafeno, analisamos a relação de dispersão para estruturas submetidas a tensão cisalhamento simples, com intensidades iguais em ambas camadas, mais campo elétrico perpendicular ao plano das camadas. Verificamos que a ação efetiva da tensão de cisalhamento simples, modifica os níveis de energia de maneira qualitativa ao observado em nanofitas em monocamada de grafeno, e associando essa perturbação ao efeito do campo elétrico perpendicular ao plano, observamos que nanofitas com empilhamento do tipo Bernal (AB), também exibem a possibilidade de modular a magnitude do *gap* de energia, tornando configurações com ausência de *gap* (isto é, nanofitas metálicas) em semicondutoras. Em adição aos trabalhos em nanoestruturas, desenvolvemos um estudo sistemático para anéis quânticos de bicamada de grafeno com empilhamento do tipo Bernal (AB), investigando os espectros de energia e densidade de probabilidade para anéis com diferentes tipos de geometria, bordas, alinhamento entre bordas interna e externa, na presença ou ausência de campo magnético perpendicular à estrutura. Dessa maneira, comparamos os resultados teóricos obtidos com os reportados na literatura para anéis quânticos em monocamadas de grafeno, destacando as similaridades e diferenças entre as características de tais estruturas de confinamento.

Palavras-chave: Grafeno. Nanofitas. Anéis quânticos. Tensão de cisalhamento. Potenciais externos.

ABSTRACT

In this work, we investigate the electronic properties of confined systems, subject to mechanical perturbation and external potentials in a mono and bilayer graphene using the tight-binding model. Two types of nanostructures were investigated: mono and bilayer nanoribbon of graphene with armchair and zigzag edges, and quantum rings bilayer graphene with different geometric shapes and edges. For monolayer graphene nanoribbons, we induced a simple shear in the structure, with or without constant electric field in the plane, thereby investigating the effects on the energy spectrum. The additive effect of these perturbation opens a gap in the band structure, making the armchair semiconductor ribbon in large thickness scales. In this way we analyze how external parameters such as simple shear strain (γ) and electric field (F), modulate the gap of energy. For bilayer graphene nanoribbon, we analyze the dispersion relation for structures subjected to simple shear strain, with equal intensities in both layers plus electric field perpendicular to the plane of the layers. We verified that the effective action of the simple shear strain modifies the energy levels in a qualitative way to that observed in monolayer graphene nanoribbons, and associating this perturbation with the effect of the electric field perpendicular to the plane, we observed that Bernal stacked in nanoribbon (AB) also exhibit the possibility of modulating the magnitude of the energy gap, making non-gap configurations (ie metal ribbon) into semiconductors. In addition to the work on nanostructures, we developed a systematic study for Bernal-type stacking quantum rings bilayer graphene, investigating the energy and probability density spectra for rings with different types of geometry, edges, inner edge alignment and external, in the presence or absence of magnetic field perpendicular to the structure. Thus, we compare the theoretical results obtained with those reported in the literature for quantum rings in monolayer graphene, highlighting the similarities and differences between the characteristics of such confinement structures.

Keywords: Graphene. Nanoribbons. Quantum rings. Simple shear strain. External potential

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Distribuição dos orbitais atômicos do carbono	21
Tabela 2 – Termos da matriz de <i>hopping</i>	58

LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 1 – Gráfico representativo da evolução tecnológica em microchips de computador (processador): (a) Os pontos em azul especificam o número de transistores por processador e os pontos em preto a velocidade de processamento em GHZ. (b) e (c) dois tipos de litografia utilizadas em transistores da empresa Intel nos anos de 2010 e 2012, respectivamente. Figura adaptada de [1]</p>	16
<p>Figura 2 – Técnicas desenvolvidas pela empresa Intel[®] para a diminuição da litografia nos processadores</p>	17
<p>Figura 3 – Formas alotrópicas do carbono. Figura adaptada de [2]</p>	18
<p>Figura 4 – Estrutura cristalina do grafeno com os orbitais σ e π ilustrados. Figura adaptada de [3]</p>	19
<p>Figura 5 – Representação dos níveis energéticos de uma molécula H_2^+</p>	21
<p>Figura 6 – Hibridização 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 $sp_c^2\rangle$. Figura adaptada de [4]</p>	22
<p>Figura 7 – (a) Ilustração dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 pertencentes ao espaço real e (b) vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 no espaço de recíproco. Figura adaptada de [3]</p>	23
<p>Figura 8 – Representação geométrica das fitas <i>zigzag</i>-zGNR e <i>armchair</i>-aGNR com célula unitária hachurada.</p>	25
<p>Figura 9 – Vetores de primeiros vizinhos da subrede B em bordas <i>armchair</i> e <i>zigzag</i>. Figura adaptada de [3].</p>	26
<p>Figura 10 – Projeção da estrutura de bandas do grafeno na direção <i>armchair</i>: Itens (a) e (b). Estrutura de bandas em aGNR(15)-(i), aGNR(16)-(ii) e aGNR(17)-(iii)</p>	27
<p>Figura 11 – <i>Bandgap</i> aGNR (dispersão em azul) e massa efetiva do elétron (dispersão em verde) em $k_x = 0$. Figura adaptada de [5]</p>	27
<p>Figura 12 – Projeção da estrutura de bandas do grafeno na direção <i>zigzag</i>: Itens (a) e (b). Estrutura de bandas de uma zGNR(8) calculada via <i>tight-binding</i> (i), via DFT (ii)</p>	28
<p>Figura 13 – Níveis de energia em : (a) aHGQD(3), (b) aTGQD(5), (c) zHGQD(3) e (d) zTGQD(8). Figura adaptada de [5]</p>	29
<p>Figura 14 – Comportamento dos níveis de energia sob aumento da estrutura. (a) e (c) configuração zGQDs, (b) e (d) aGQDs e índices I ao IV determinando estados para investigação da densidades de probabilidade</p>	30

Figura 15 –Densidade de probabilidade em GQDs: (I) zTGQD - ($E/t_0 = 0$), (II) aTGQD - ($E/t_0 \approx 1.0$), (III) zHGQD - ($E/t_0 = 0$) e (IV) aHGQD - ($E/t_0 \approx 0.5$)	31
Figura 16 –Unidade de comprimento \sqrt{S} (nm) com relação ao número de hexágonos definindo a borda em GQDs: aHGQD (vermelho), zHGQD (azul), aTGQD (preto) e zTGQD (verde). Gráfico inserido: Relação entre o <i>gap</i> de energia e o número de hexágonos definindo a borda em GQDs	31
Figura 17 –Esquemática das representações analítica referentes à lados com N_h ($L(N_h)$) e número total de átomos N_{total} em GQDs hexagonais e triangulares com bordas <i>armchair</i> e <i>zigzag</i>	32
Figura 18 –Níveis de energia de (a e c) TGQDs e (b e d) HGQDs em função do fluxo magnético transpassando um hexágono de carbono Φ_c Figura adaptada de [6]	33
Figura 19 –Espectro de energia para GQD circular com raio $R = 70nm$, onde estados energéticos em preto e verde correspondem a distintos vales $k(k')$	34
Figura 20 –Níveis de energia em GQRs de borda <i>armchair</i> com linhas sólidas (modelo simplificado) e linhas tracejadas (modelo <i>tight-binding</i>) com relação ao aumento do raio médio R_m . Fonte: [7].	35
Figura 21 –Painéis [(a) e (c)]: Exibimos as estruturas e os níveis de energia com relação ao fluxo magnético perpendicular ao ponto quântico de grafeno com borda <i>zigzag</i> com $N_{ext} = 45H$. Painéis [(b) e (d)]: configuração $N_{ext} = 45H$ e $N_{int} = 12H$. No painel (e) é exibido o estudo da densidade de probabilidade para os níveis rotulados na figura com índices [I-III]. Figura adaptada de [8]	37
Figura 22 –Representação da transição eletrônica entre sítio A e B	44
Figura 23 –Estrutura de bandas para o elétron π no grafeno	47
Figura 24 –Estrutura de bandas para o elétron π no grafeno tensionado uniaxialmente: (a) parâmetros $\epsilon_x = 0.2$ e $\theta = 0$ (<i>armchair</i>) e (b) $\epsilon_x = 0.2$ e $\theta = \pi/2$ (<i>zigzag</i>).	51
Figura 25 –(a) Representação matricial do hamiltoniano <i>tight binding</i> de uma bicamada de grafeno e (b) Matrizes de <i>hooping</i> entre camadas, T_{\perp}^{AB} com $t_{\perp} = -0.4 eV$ ou T_{\perp}^{AA} com $t_{\perp} = -0.2 eV$	54
Figura 26 –(a) empilhamento AB (Bernal) em perspectiva e (b) empilhamento AB visto pelo topo com subredes destacadas em diferentes cores. Figura adaptada de	55
Figura 27 –figura esquemática do processo de cisalhamento em nanofitas de borda <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> . (a) nanofita <i>armchair</i> sob tensão de cisalhamento, (b) vetores de primeiros vizinhos para borda <i>armchair</i> , (c) nanofita <i>zigzag</i> sob tensão de cisalhamento e (d) vetores de primeiros vizinhos para borda <i>zigzag</i>	57

Figura 28 –Relação de dispersão para nanofita ZGRN(46), submetida a diferentes intensidades do campo e tensão de cisalhamento simples: (a) $F = 0$ e $\delta = 0$, (b) $F = 0.1V/nm$ e $\delta = 0$, (c) $F = 0$ e $\delta = 0.1a$, (d) $F = 0.1V/nm$ e $\delta = 0.1a$.	62
Figura 29 –Densidade de probabilidade $ \Psi ^2$ com relação ao comprimento da fita W para estados de momento k_{CV} , superior: ($F = 0$ e $\gamma = 0$ - preto) e ($F = 0.1V/nm$ e $\gamma = 0$ - vermelho), inferior: ($F = 0$ e $\gamma = 10\%$ - verde) e ($F = 0.1V/nm$ e $\delta = 0.1a$ - azul)	63
Figura 30 –Relação de dispersão para nanofita AGRN(46), submetida a diferentes intensidades do campo e tensão: (a) $F = 0$ e $\delta = 0$, (b) $F = 0.1V/nm$ e $\delta = 0$, (c) $F = 0$ e $\delta = 0.1a$, (d) $F = 0.1V/nm$ e $\delta = 0.1a$	65
Figura 31 –(a) - gráfico em duplo eixo que especifica o comportamento da massa efetiva (m^*) e da velocidade de grupo (v_g) no estado de momento $kx=k_{CV}$ para aumento na intensidade do campo elétrico (F). (b) - lado esquerdo - diagrama de representação da estrutura de bandas. (b) - lado direito - magnitude de momento K_{CV} para aumento da espessura da fita (W) e campo elétrico (F) .	65
Figura 32 –Densidade de probabilidade $ \Psi ^2$ com relação ao comprimento da fita W , superior: ($F = 0$ e $\gamma = 0$ - preto) e ($F = 0.1V/nm$ e $\gamma = 0$ - vermelho), inferior: ($F = 0$ e $\gamma = 10\%$ - verde) e ($F = 0.1V/nm$ e $\delta = 0.1a$ - azul) . . .	67
Figura 33 –Relação de dispersão para nanofita AGRN(47), submetida a diferentes intensidades do campo e tensão: (a) $F = 0$ e $\delta = 0$, (b) $F = 0.1V/nm$ e $\delta = 0$, (c) $F = 0$ e $\delta = 0.1a$, (d) $F = 0.1V/nm$ e $\delta = 0.1a$	68
Figura 34 –Gráfico de contorno para valores de gap com relação ao parâmetro de deformação de cisalhamento simples γ e campo elétrico F em nanofitas de comprimento fixo: (a) - aGNR(46) e (b) - aGNR(47), e (c) - zGNR(54).	69
Figura 35 –Magnitude do gap para configuração fixa de espessura em relação aos parâmetros livres: campo elétrico $F(V/nm)$ e tensão de cisalhamento δ/a : (a) AGNR(46), (b) AGNR(47) e (c) ZGNR(46).	72
Figura 36 –Magnitude do gap em relação aos parâmetros livres: tensão de cisalhamento δ/a e espessura $W(nm)$.A fita é submetida a configurações de campo elétrico transversal: (a) $F = 0$ e (b) $F = 0.1V/nm$ e (c) $F = 0.2V/nm$	73
Figura 37 –Relação de dispersão para aBGRN(10) com ambos tipos de empilhamento (AA e AB), submetida a diferentes valores de bias (F_{\perp}) e tensão mecânica de cisalhamento simples (γ): (a) e (b) $F_{\perp} = 0$ (preto) e $F_{\perp} = 0.4V/nm$ (vermelho) ambas com $\gamma = 0$, (c) e (d) $F_{\perp} = 0$ (preto); $F_{\perp} = 0.4V/nm$ (vermelho) ambas com $\gamma = 20\%$	76

Figura 38 –Relação de dispersão para aBGNR(10) e empilhamento AA, submetida a diferentes valores de <i>bias</i> (F_{\perp}) e tensão mecânica de cisalhamento simples (γ): (a) $F_{\perp} = 0$ e $\gamma = 0$, (b) $F_{\perp} = 0$ (preto); $F_{\perp} = 0.4$ V/nm (vermelho) e $\gamma = 0$, (c) $F_{\perp} = 0$ e $\gamma = 20$ %, (d) $F_{\perp} = 0$ (preto); $F_{\perp} = 0.4$ V/nm (vermelho) e $\gamma = 20$ %.	77
Figura 39 –Relação de dispersão para aBGRN(11) com empilhamento AA, submetida a diferentes valores de campo(F_{\perp}) e tensão(δ): (a) $F_{\perp} = 0$ e $\delta = 0$, (b) $F_{\perp} = 0$ (preto); $F_{\perp} = 0.4V/nm$ (vermelho) e $\delta = 0$, (c) $F_{\perp} = 0$ e $\delta = 0.2a$, (d) $F_{\perp} = 0$ (preto); $F_{\perp} = 0.4V/nm$ (vermelho) e $\delta = 0.2a$.	78
Figura 40 –Diagrama estrutural de uma configuração hexagonal com borda <i>zigzag</i> -HGQD. Figura adaptada: [5]	80
Figura 41 –Representação da Fig. 40 em forma quadrada.	81
Figura 42 –Representação de um anel quântico mapeado em uma rede quadrada.	82
Figura 43 –Representação da célula unitária definida no programa Pybinding.	83
Figura 44 –Código que define a célula unitária no Pybinding.	83
Figura 45 –Código que define uma região retangular	84
Figura 46 –Código responsável pela preenchimento da figura geometria pela célula unitária	84
Figura 47 –Código responsável pela definição da célula unitária para o grafeno bicamada com empilhamento(AB)	85
Figura 48 –Nanoestruturas tipo anel quântico em bicamada de grafeno: painel(a): aHGQR, painel(b): zHGQR, painel(c): aTGQR, e painel(d): zTGQR	85
Figura 49 –Comportamento dos níveis de energia por meio do aumento do raio médio de anéis quânticos de bicamada de grafeno com configurações: (a) configuração hexagonal e (b) configuração triangular, ambas com espessura ($W = 5$ H) e borda <i>armchair</i> .	86
Figura 50 –Comportamento dos níveis de energia através de aumento do raio médio. Configuração hexagonal com espessura ($W = 5$ hexágonos) e borda <i>zigzag</i> .	87
Figura 51 –Comportamento dos níveis de energia em configuração hexagonal <i>armchair</i> submetida a campo magnético homogêneo e perpendicular ao plano do anel: (a) - aHGQD ($L_{ext} = 25$), (b) - aHGQR ($L_{ext} = 25$ e $L_{int} = 4$), (c) - aHGQR ($L_{ext} = 25$ e $L_{int} = 9$) e (d) - aHGQR ($L_{ext} = 25$ e $L_{int} = 12$)	88
Figura 52 –Densidade de probabilidade relacionada a estados quantum-hall states em um ponto quântico bicamada. A esquerda densidade de probabilidade associada a subredes A(B)($\Psi_{A,B}$) a direita associada a subredes C(D)($\Psi_{C,D}$).	89

Figura 53 –Comportamento dos níveis de energia em configuração hexagonal zigzag submetida a campo magnético homogêneo e perpendicular ao plano do anel. Painel (a): zHGQD($L_{ext} = 43$), Painel (b): zHGQR($L_{ext} = 43$ e $L_{int} = 9$), Painel (c): zHGQR($L_{ext} = 43$ e $L_{int} = 15$ e Painel (d): zHGQR($L_{ext} = 43$ e $L_{int} = 21$)	90
Figura 54 –Comportamento dos níveis de energia em configuração triangular <i>armchair</i> submetida a campo magnético homogêneo e perpendicular ao plano do anel. Painel (a): aTGQD($L_{ext} = 30$), Painel (b): aTGQR($L_{ext} = 30$ e $L_{int} = 10$), Painel (c): aTGQR($L_{ext} = 30$ e $L_{int} = 11$ e Painel (d): aTGQR($L_{ext} = 30$ e $L_{int} = 21$)	91
Figura 55 –Comportamento dos níveis de energia em configuração triangular zigzag submetida a campo magnético homogêneo e perpendicular ao plano do anel. Painel (a): zTGQD($L_{ext} = 60$), Painel (b): zTGQR($L_{ext} = 60$ e $L_{int} = 15$), Painel (c): zTGQR($L_{ext} = 60$ e $L_{int} = 15$ e Painel (d): zTGQR($L_{ext} = 60$ e $L_{int} = 35$)	92
Figura 56 –Densidade de probabilidade relacionada a estados de borda externa e interna. Painéis[(I)-(II)] - estados de borda interna e Painéis[(III)-(IV)] - estados de borda externa.	93

CONTEÚDO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Caractérisicas gerais do grafeno	18
1.1.1	Hibridização do carbono	20
1.1.2	Estrutura cristalina	23
1.2	Nanoestruturas	24
1.2.1	Nanofitas de grafeno - GNRs	25
1.2.1.1	Características eletrônicas	26
1.2.2	Pontos Quânticos de Grafeno - QDs	29
1.2.2.1	Modificação eletrônica por meio de aumento estrutural	30
1.2.2.2	Modificação eletrônica induzida por um campo magnético externo	33
1.2.3	Anéis Quânticos de Grafeno - QQRs	35
1.2.3.1	Modificação eletrônica por meio de aumento estrutural	36
1.2.3.2	Modificação eletrônica induzida por um campo magnético externo	36
2	MODELO TEÓRICO	38
2.1	Aproximações iniciais	38
2.2	Modelo Tight Binding para o grafeno	39
2.2.1	Ajustando o parâmetro de <i>hopping</i>	39
2.2.2	Solução analítica para o elétron π no grafeno	41
2.2.2.1	Termo $\Pi(\vec{k}, \gamma)$ para tensões mecânicas	46
2.2.2.2	Termo $\Pi(\vec{k}, \Phi)$ para campo magnético uniforme	51
2.2.3	Solução analítica para a bicamada de grafeno	53
3	ABERTURA DE GAP EM NANOFITAS DE GRAFENO POR APLICAÇÃO DE DEFORMAÇÃO DE CISALHAMENTO SIMPLES E CAMPO ELÉTRICO NO PLANO	57
3.1	Modelo Teórico	57
3.2	Resultados	61
4	ESTRUTURA DE BANDAS EM NANOFITAS DE GRAFENO BICAMADA COM TENSÕES MECÂNICAS DO TIPO CISALHAMENTO SIMPLES MAIS CAMPO ELÉTRICO PERPENDICULAR AO PLANO (<i>BIAS</i>)	74
4.1	Modelo Teórico	74
4.2	Resultados	76

5	DEPENDÊNCIA DE CAMPO MAGNÉTICO E AUMENTO ESTRUTU- RAL NOS NÍVEIS DE ENERGIA EM ANÉIS QUÂNTICOS EM BICA- MADA DE GRAFENO	80
5.1	Modelo Teórico	80
5.2	Resultados	86
6	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	94
	REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO

Computadores de 2018 já ultrapassam a surpreendente marca de 18 bilhões de transistores por processador ¹, em que sua funcionalidade principal é a execução simultânea de tarefas. O interesse por novos materiais, *like – Graphene*, para substituir a matéria prima principal de fabricação de processadores (o silício), está bastante ativa, podendo-se destacar os seguintes novos materiais explorados: Siliceno, Fosforeno, Germaneno, Borofeno, Dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) entre outros.

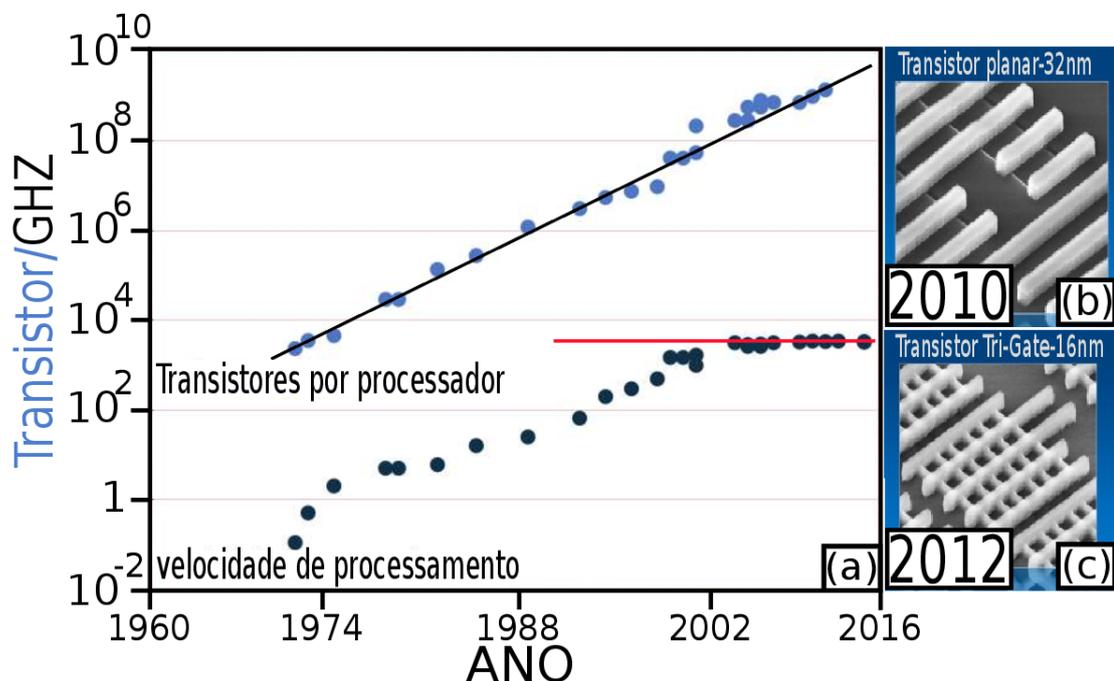


Figura 1 – Gráfico representativo da evolução tecnológica em microchips de computador (processador): (a) Os pontos em azul especificam o número de transistores por processador e os pontos em preto a velocidade de processamento em GHZ. (b) e (c) dois tipos de litografia utilizadas em transistores da empresa Intel nos anos de 2010 e 2012, respectivamente. Figura adaptada de [1]

Na década de 1960, o fundador da empresa Intel, Gordon Moore, propôs que o número de átomos necessários para representar um bit² reduziria-se à metade a cada 1 ano e meio, aproximadamente. Portanto, essa previsão empírica sugere a necessidade de dobrar o número de transistores nesse espaçamento temporal. Observe na Fig. 1 (a), que o crescimento no número de transistores (dispersão em azul) demonstra diferença com relação a velocidade de processamento (dispersão em preto).

¹ O processador da AMD-*Threadripper 2* tem 32 núcleos físicos, 64 *threads* (núcleos virtuais) e frequência de 2,2 GHz (3,2 GHz em *over-clock*).

² unidade mínima de informação armazenada ou transmitida

A velocidade de processamento (GHZ³), por núcleo físico no processador, estagnou seu crescimento a partir de 2004, demonstrando dificuldade na criação de processadores *single-core* com maior poder de processamento. Por existência dessa restrição, cientistas e engenheiros desenvolveram mecanismos que contornam esses problemas, criando processadores com múltiplos núcleos (*multi-cores*) a partir da inclusão de núcleos físicos (*cores*) no processador. Outra maneira, também bastante encontrada no mercado de processadores, é modificar a escrita dos circuitos (litografia) de modo a otimizar o empacotamento de transistores por *core*. A Fig. 1 (b), mostra a litografia em 32 nanômetros com transistores planares, esse tipo de litografia foi uma das primeiras a serem desenvolvidas, surgindo posteriormente a nova litografia, *Tri-Gate Transistor*, que desenvolve transistores da ordem de 10 nanômetros. Técnicas desenvolvidas para diminuir a litografia dos processadores Intel[®], são exibidas na Fig. 2, no qual avanços nas técnicas de miniaturização dos dispositivos passaram por um conjunto de adaptações.

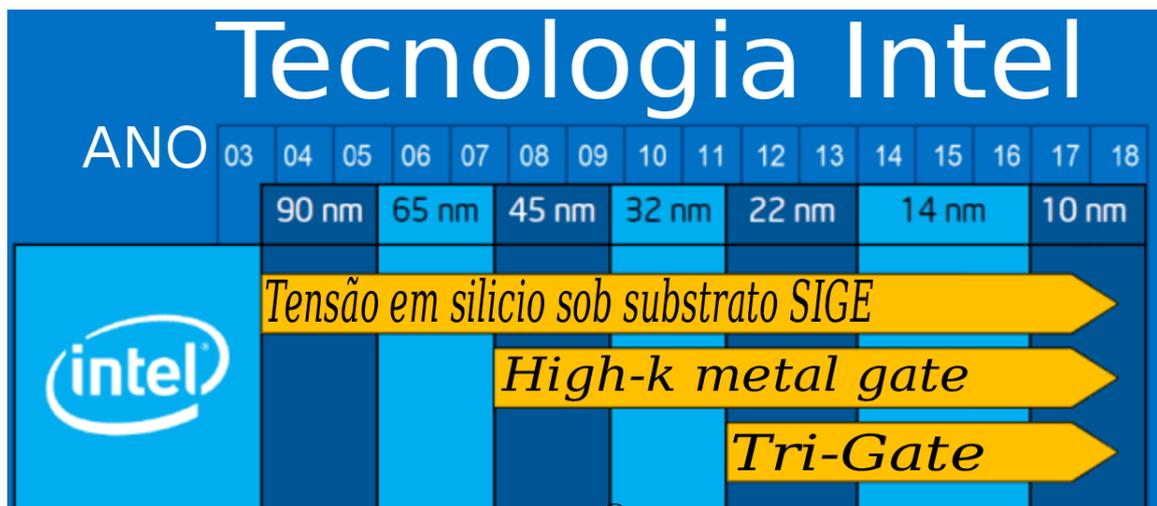


Figura 2 – Técnicas desenvolvidas pela empresa Intel[®] para a diminuição da litografia nos processadores

As limitações encontradas nos processos de miniaturização e a busca por dispositivos mais rápidos, menores e mais eficientes, vêm sendo estudada para possíveis aplicações tecnológicas. Nesse contexto, é de grande importância o entendimento das diversas propriedades dos novos materiais bidimensionais com o intuito de promissoras aplicações. Neste trabalho, focaremos nossa atenção ao Grafeno, exibindo as propriedades eletrônicas referentes a nanoestruturas do tipo nanofita, ponto quântico e anel quântico.

³O hertz (símbolo Hz) é uma unidade do SI para frequências expressas em termos de ciclos por segundo

1.1 Características gerais do grafeno

Nanomateriais a base de carbono, exibem propriedades físicas e químicas extraordinárias com rico polimorfismo que garante alótropos em diferentes dimensionalidades [9]:

- **Fulereo (Andreoni., 2000)[10]:** moléculas que possuem átomos de carbono esfericamente arranjados, e do ponto de vista físico, são estruturas zero dimensionais (0D) com estados de energia discreto nas três direções de confinamento,
- **Nanotubos de carbono (Saito et al., 1998 e Charlier., 2007)[11]:** são obtidos pelo enrolar de folhas grafeno, formando estruturas cilíndricas. Portanto, definimos como nanoestruturas unidimensionais (1D) tipo fios quânticos,
- **Grafite:** alótropo tridimensional (3D) do carbono que tornou-se mais conhecido após a invenção do lápis em 1564. Sua estrutura cristalina é composta de empilhamentos de folhas de grafeno fracamente acopladas por forças de van der Waals, no qual estudos de estrutura eletrônica foram investigadas por (P. R. Wallace, 1967)[12] por meio da técnica *tight-binding*.

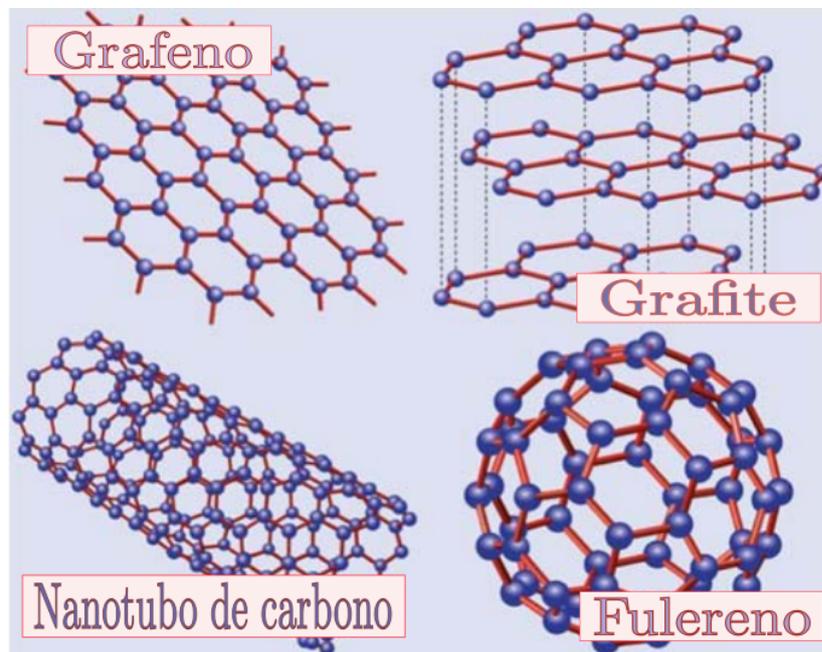


Figura 3 – Formas alotrópicas do carbono. Figura adaptada de [2]

Posterior a descoberta desses alótropos, cientistas da universidade de Manchester, K. S. Novoselov e A. K. Geim, obtiveram êxito em isolar e investigar uma camada de átomos de carbono, através de processos de exfoliação mecânica [13]; o grafeno. Esses carbonos arranjados na folha de grafeno possuem ligações covalentes entre seus vizinhos, e sua rede cristalina tem periodicidade hexagonal (empacotamento de anéis benzênicos). São três ligações do tipo Sigma σ (orbitais híbridos) responsáveis pela estabilidade energética e propriedades elásticas do cristal, e uma ligação do tipo π (orbital puro), responsável pelas propriedades eletrônicas, ilustração Fig. 4.

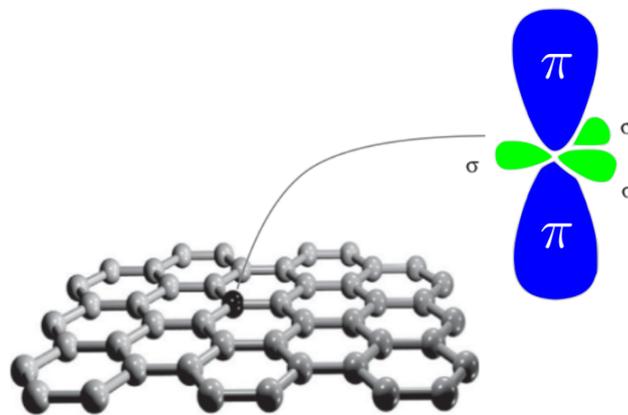


Figura 4 – Estrutura cristalina do grafeno com os orbitais σ e π ilustrados. Figura adaptada de [3]

Dentre as diversas propriedades eletrônicas, mecânicas e fotônicas do grafeno, selecionamos algumas em destaque: excelente condutividade elétrica com mobilidade eletrônica na ordem de $200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [14]; regulação das propriedades elétricas através de *gating* ou dopagem [15]; alta condutividade térmica a temperatura ambiente $2800 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [16]; estrutura mecânica rígida, forte e com alta flexibilidade [17]; transparência estrutural com transmissão de luz branca em 95%; apto para processos de funcionalidade química. Tendo em vista essas qualidades, o grafeno tornou-se candidato a dispositivos eletrônicos, como por exemplo: criação de eletrodos flexíveis usados em telas *touch – screen*; transistores de alta frequência operante para substituição do silício em processadores e chips; dispositivos termoelétricos, fotônicos, plasmônicos, entre outros[18].

1.1.1 Hibridização do carbono

O carbono é o sexto elemento da tabela periódica, portanto apresenta 4 elétrons na camada de valência que são responsáveis pelas ligações covalentes (σ) entre os átomos de carbono da rede, orbitais híbridos sp^2 . Os elétrons fortemente ligados ao núcleo encontram-se no orbital ($1S$), estado ($|001\rangle$) energeticamente inalterável perante ligações carbônicas entre vizinhos. Distintamente, os orbitais mais externos são modificados por esses vizinhos, ocasionando uma sobreposição de orbitais externos entre carbonos mais próximos. Ilustrando esse efeito, analisamos os níveis de energia em uma molécula diatômica (H_2^+), em que dois átomos de hidrogênio compartilham um único elétron (ligação covalente).

Escrevendo o Hamiltoniano associado a molécula (H_2^+), onde r_A , r_B e R são as distâncias entre hidrogênio-elétron(A), hidrogênio-elétron(B) e hidrogênio-hidrogênio, respectivamente:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_A|} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_B|} + \frac{Z^2e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\vec{R}|}. \quad (1.1)$$

E definindo o auto-estado de energia através da equação de Schrodinger independentemente do tempo, $\hat{H}\Psi_{mol} = E_n\Psi_{mol}$, reescrevemos a energia através de processos de ortogonalização dos auto-estados do hamiltoniano,

$$E = \frac{\int \Psi_m^* \hat{H} \Psi_n d^3r}{\int \Psi_m^* \Psi_n d^3r}. \quad (1.2)$$

Considerando o auto-estado como uma sobreposição dos orbitais individuais de cada átomo de hidrogênio, $\Psi = C_A\psi_A + C_B\psi_B$, transcrevemos a energia em relação aos estados ψ_A e ψ_B com constantes C_A e C_B descobertas por procedimentos de minimização na energia,

$$E = \frac{C_A^2 H_{AA} + C_B^2 H_{BB} + 2C_A C_B H_{AB}}{C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S}. \quad (1.3)$$

Utilizando o valor analítico dessas constantes, reescrevemos a energia em função da auto-energia do hidrogênio A (H_{AA}), da superposição entre os orbitais (H_{AB}) e da integral de superposição S que tem valor entre 0 e 1. Ilustrado na Fig. 5,

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}. \quad (1.4)$$

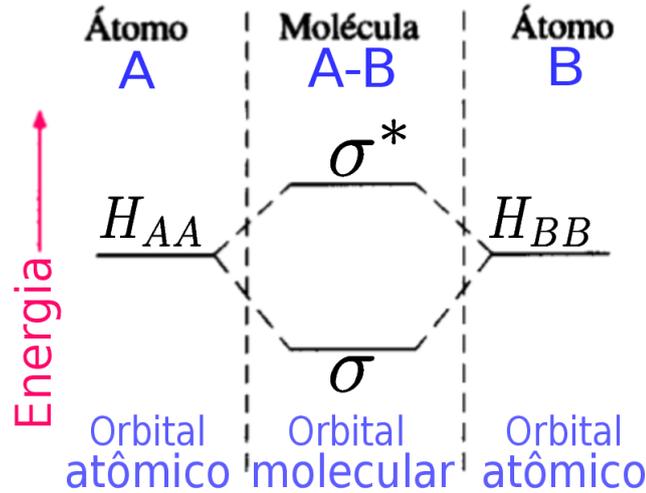


Figura 5 – Representação dos níveis energéticos de uma molécula H_2^+ .

Dois regimes de energia são permitidos na molécula H_2^+ . Um considera a proximidade dos hidrogênios havendo superposição entre orbitais (região de orbital molecular σ ou σ^* , com $S \neq 0$), no outro o distanciamento não permitiu a superposição (região orbital atômico H_{AA} ou H_{BB} , com $S = 0$), ocasionando estados duplamente degenerados no sistema.

De modo análogo, as ligações atômicas na estrutura do grafeno, levam os orbitais do átomo de carbono ($2s$, $2p_x$ e $2p_y$) a possuírem superposição entre seus vizinhos. De maneira a ilustrar esse orbitais, representaremos os orbitais por kets do átomo de hidrogênio, e encontraremos a expressão analítica para os orbitais híbridos,

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \phi), \quad (1.5)$$

Na equação 1.5, o número quântico principal (n), o número quântico azimutal (l) e o número quântico magnético (m), definem os orbitais quânticos do carbono ($6e$), no qual a solução radial $R_{n,l}(r)$ é escrita em termos das funções esféricas de Bessel e Neumann, tabela 2:

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

Em nosso caso particular, a hibridização sp^2 é caracterizada por uma superposição de um orbital $2s$ com dois orbitais $2p$, gerando 3 orbitais híbridos $|sp_a^2\rangle$, $|sp_b^2\rangle$ e $|sp_c^2\rangle$.

$$\begin{aligned} |sp_a^2\rangle &= c_1 |2s\rangle + c_2 |2p_x\rangle + c_3 |2p_y\rangle, \\ |sp_b^2\rangle &= c_4 |2s\rangle + c_5 |2p_x\rangle + c_6 |2p_y\rangle, \\ |sp_c^2\rangle &= c_7 |2s\rangle + c_8 |2p_x\rangle + c_9 |2p_y\rangle. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Ortonormalizando os estados e resolvendo um sistema de equações, representamos os orbitais híbridos sp^2 normalizados:

$$|sp_a^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |2p_x\rangle, \quad (1.7)$$

$$|sp_b^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} |2p_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |2p_y\rangle, \quad (1.8)$$

$$|sp_c^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} |2p_x\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |2p_y\rangle. \quad (1.9)$$

A expressão para os kets nos orbitais é $|ns\rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{n,0}$ e $|np_{\pm 1}\rangle = Y_1^{\pm 1} R_{n,1}$ com função harmônica esférica, $Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp i \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$. A geometria molecular desses orbitais é a Trigonal plana, com todos os orbitais híbridos no plano do grafeno e formando ângulo de 120° entre si, Fig. 6.

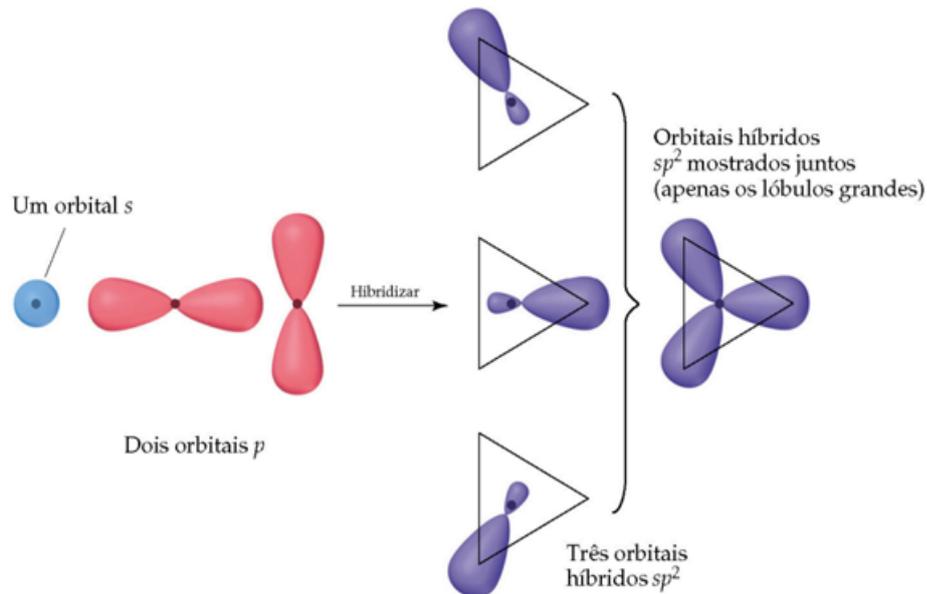


Figura 6 – Hibridização do orbital $|2s\rangle$ com dois orbitais $|2p_x\rangle$ e $|2p_y\rangle$ formando os orbitais híbridos $|sp_a^2\rangle$, $|sp_b^2\rangle$ e $|sp_c^2\rangle$. Figura adaptada de [4]

1.1.2 Estrutura cristalina

A célula unitária do grafeno possui dois átomos de carbono associados a subrede A e B, área hachurada da Fig. 7 (a). Translações dessa célula utilizando os vetores da rede real $\vec{a}_1 = \frac{2\pi}{3a_c} (\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y})$ e $\vec{a}_2 = \frac{2\pi}{3a_c} (\sqrt{3}\hat{x} - \hat{y})$ ⁴, organizam o cristal em formato de favo de mel (*honeycomb*) com sítios da subrede (A) localizados pelo vetor de rede, $\vec{R}_A = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$, e os da subrede B, $\vec{R}_B = \vec{R}_A + a_c\hat{x}$. Perceba que definir uma célula com um átomo é incompatível para a construção de uma rede hexagonal, portanto a célula unitária do grafeno é definida a partir de duas redes triangulares interpenetradas, que juntas, constituem a célula unitária com dois átomos na base [3].

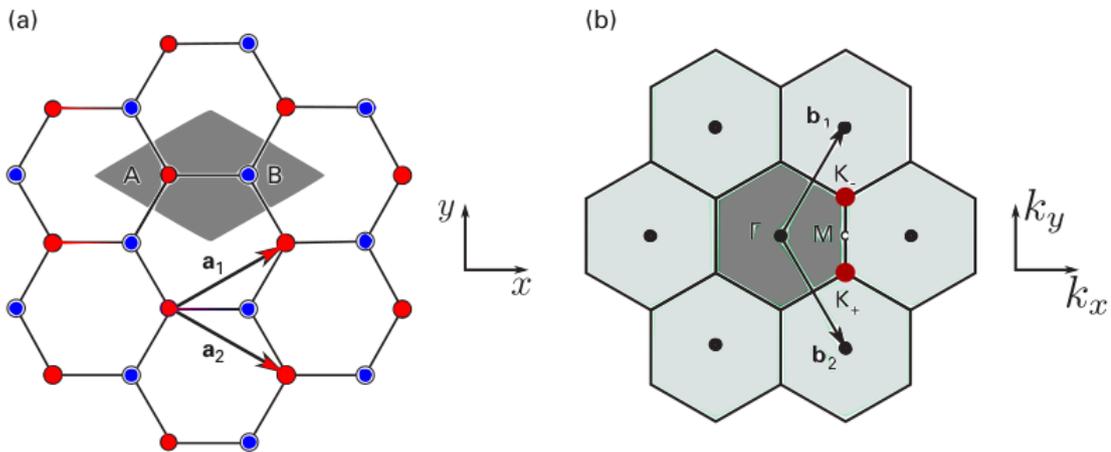


Figura 7 – (a) Ilustração dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 pertencentes ao espaço real e (b) vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 no espaço de recíproco. Figura adaptada de [3]

A célula unitária no espaço dos momentos, célula de Wigner Seitz, possui vetores $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_c} (\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y})$ e $\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a_c} (\hat{x} - \sqrt{3}\hat{y})$ na primeira zona de Brillouin, região hachurada Fig. 7 - b, possuindo pontos K_- e K_+ que localizam dois cones de Dirac não equivalentes.

$$\vec{K}_+ = \frac{b\sqrt{3}}{2}\hat{x} - \frac{b}{2}\hat{y} ; \quad \vec{K}_- = \frac{b\sqrt{3}}{2}\hat{x} + \frac{b}{2}\hat{y} ; \quad \vec{M} = \frac{b\sqrt{3}}{2}\hat{x}. \quad (1.10)$$

⁴ $a_c = 0.142$ nm é a distância entre carbonos no grafeno

1.2 Nanoestruturas

Logo após a descoberta do grafeno, estudos teóricos e experimentais apareceram em nanoestruturas de grafeno, dentre elas pode-se citar: nanofitas de grafeno (em inglês, Graphene NanoRibbons – GNRs), pontos quânticos de grafeno (em inglês, Graphene Quantum Dots - GQDs) e anéis quânticos de grafeno (em inglês, Graphene Quantum Rings - GQRs). O espectro eletrônico de dispersão linear e ausência de *gap* no grafeno em torno da energia de Fermi na vizinhança dos dois pontos de Dirac não equivalentes na zona de Brillouin, K e K' , resultam no efeito de tunelamento de Klein, que impede o confinamento de portadores de carga em nanoestruturas de grafeno, o que dificulta seu uso em dispositivos lógicos usuais, como diodos e transistores [19]. Uma maneira de contornar esse problema envolve a abertura de *gap* no espectro eletrônico do grafeno. Portanto, um grande esforço tem sido direcionado a essa questão, sendo apresentada na literatura diferentes propostas para abrir o *gap* de energia no grafeno sem afetar significativamente sua mobilidade eletrônica. O problema do *gap* nulo pode ser resolvido reduzindo o tamanho lateral do grafeno, tal que um *gap* de energia se abra e o grafeno semi-metálico de tamanho finito torne-se um semicondutor.

Outra rota investigada para abertura de *gap* tem sido demonstrada, tanto teoricamente como experimentalmente, através da quebra de simetria de subrede do grafeno, ao induzir uma interação com um substrato apropriado. Exemplos de tal quebra de simetria de subrede foram observados para grafeno crescidos epitaxialmente em um substrato de SiC [20], e demonstrado teoricamente, via cálculos *abinitio*, para a estrutura eletrônica de uma folha de grafeno em cima de um substrato formado por nitreto de boro hexagonal (h-BN) [21]. O *gap* induzido por esses substratos pode ser teoricamente modelado considerando um termo de massa no Hamiltoniano de Dirac [22]. Isso abre uma nova perspectiva para estudar perfis de massa dependentes da posição induzidos por diferentes substratos.

Outra maneira de desenvolver *band gap* no grafeno é através da criação de nanoestruturas do tipo GQDs. GQDs são sistemas excepcionais para aplicações spintrônicas devido ao seu longo tempo de coerência de spin, que é uma consequência da interação spin-órbita muito fraca no grafeno. Em uma série de estudos teóricos, os níveis de energia de pontos quânticos triangulares, hexagonais, retangulares e circulares foram investigados usando modelos *tight-binding* e contínuo na ausência e presença de campo magnético perpendicular. Estes estudos demonstram que o espectro de energia dos pontos quânticos de grafeno é altamente dependente da sua forma geométrica, do seu tamanho e do tipo de borda (o que implica diferentes condições de contorno), como por exemplo: GQDs com bordas do tipo zigzag que exibem um nível de energia zero degenerado em seu espectro, enquanto que os GQDs com bordas *armchair* apresentam um *gap* de energia.

Nanoestruturas em forma de anel(GQRs) foram estudadas no grafeno, tanto experimentalmente[23][24] quanto teoricamente[25][26], uma vez que são os sistemas mais naturais para investigar o fenômeno de interferência quântica, como, por exemplo, as oscilações de Aharonov-Bohm na condutância e no espectro de energia.

1.2.1 Nanofitas de grafeno - GNRs

A diferença de 30° graus na direção cristalográfica do grafeno, apresenta diferentes arranjos atômicas que definem duas fita. Nanofita *zigzag*: sua borda recorda o aspecto de zigue-zague com distintas subredes em cada lado da fita. Nanofita *armchair*: sua borda recorda um braço de sofá e cada borda possui as duas subredes *A* e *B*. Portanto, classificaremos as fitas pelo tipo de borda e comprimento de espessura, reduzindo o nome em extenso⁵ para a sigla, **xGNR(N)**, no qual **N** determina o número de linhas atômicas e **x** classifica **a** para borda *armchair* e **z** para borda *zigzag*.

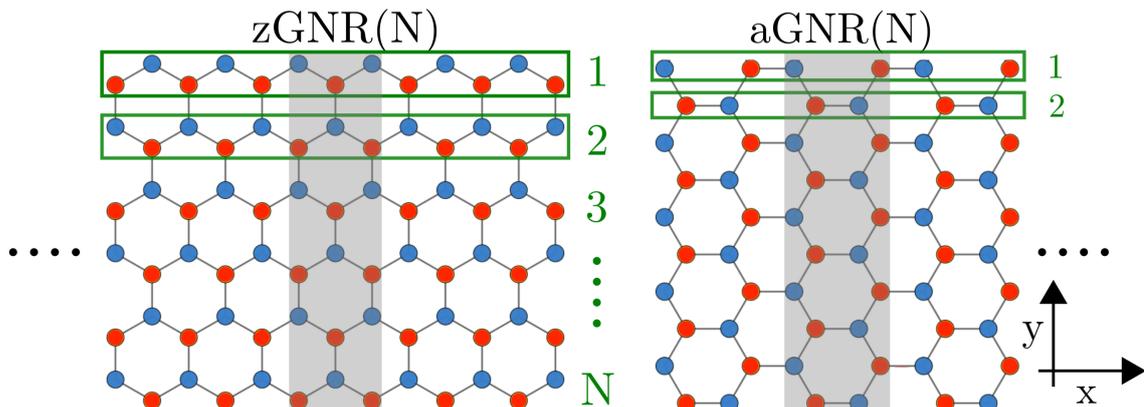


Figura 8 – Representação geométrica das fitas *zigzag*-zGNR e *armchair*-aGNR com célula unitária hachurada.

Na Fig. 8, observamos a célula unitária hachurada de espessura (W_N) dependente do número de linhas atômicas: (aGNR(N)) - $W_a = \sqrt{3}a_c(N - 1)/2$; (zGNR(N)) - $W_z = a_c(0.75N - 1)$. Observe que a célula unitária zGNR é equivalente à aGNR por uma rotação de $\pi/2$, Fig. 9. Nessas células, usaremos a transformada de Fourier nas componentes (\hat{x}) em vetores de primeiros vizinhos [1.11][1.12] (Fig. 9), construindo nanoestruturas infinitas em (\hat{x}) e com espessura limitada em (\hat{y}).

Configuração zGNR:

$$\begin{aligned}\vec{z}_1 &= -\frac{a_c\sqrt{3}}{2}\hat{x} + \frac{a_c}{2}\hat{y}, \\ \vec{z}_2 &= -a_c\hat{y}, \\ \vec{z}_3 &= \frac{a_c\sqrt{3}}{2}\hat{x} + \frac{a_c}{2}\hat{y}.\end{aligned}\tag{1.11}$$

⁵Escrita extensa de classificação: Nanofita de grafeno de borda 'x' com 'N' linhas atômicas.

Configuração aGNR:

$$\begin{aligned}\vec{w}_1 &= \frac{a_c}{2}\hat{x} - \frac{a_c\sqrt{3}}{2}\hat{y}, \\ \vec{w}_2 &= -a_c\hat{x}, \\ \vec{w}_3 &= \frac{a_c}{2}\hat{x} + \frac{a_c\sqrt{3}}{2}\hat{y}.\end{aligned}\tag{1.12}$$

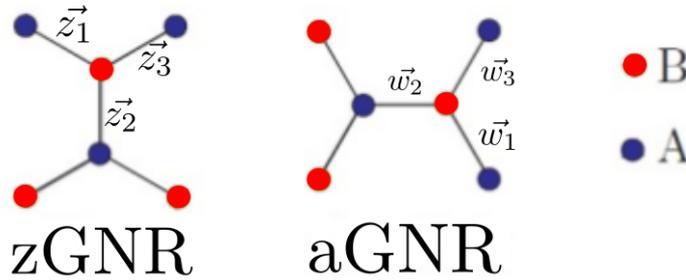


Figura 9 – Vetores de primeiros vizinhos da subrede B em bordas armchair e zigzag. Figura adaptada de [3].

1.2.1.1 Características eletrônicas

O confinamento eletrônico em nanoestruturas tipo nanofita, forma um conjunto de secções, regiões discretas de energia, na primeira zona de Brillouin do grafeno. Na Fig. 10, observamos essas projeções na dispersão do grafeno: (aGNR) Fig. 10 (a) e (b), possui vale K localizado sobre o ponto $\vec{k} = 0$ e secções no sentido vertical, dispersão em (k_y) . (zGNR) Fig. 12 (a) e (b), dispõem de vales localizados em $K = (-2\pi/3a_c, 0)$ e $K' = (2\pi/3a_c, 0)$ com secções na horizontal, dispersão em (k_x) . A manipulação eletrônica desses níveis é possíveis por meio de potenciais externos ou tensões mecânicas, na qual essas modificações podem alterar os níveis de energia, o *gap* e até a condutividade eletrônica. Todos em processo reversível. Desta forma, informaremos características a respeito de sua estrutura eletrônica e transporte eletrônico:

- **armchair**: alteram seu regime eletrônico entre semicondutor para famílias $W(N = 2l+1$ ou $2l)$ em que l é inteiro positivo, Fig. 10 (i) e (ii), e metálico para famílias $W(3l + 2)$, Fig. 10 (iii) - esse comportamento eletrônico pode ser explicado por meio do alinhamento das subredes na borda das fitas [27]. Do ponto de vista de transporte eletrônico, aGNRs entre 10 nanômetros ou menor, possuem espaçamento entre bandas (*Gaps*) da ordem de 0.2 à 0.8 eV, no entanto, a massa efetiva do elétron é massiva nessas regiões, diminuindo razoavelmente a mobilidade eletrônica, Fig. 11. Distintamente ao modelo teórico, condição ideal de borda, as pesquisas experimentais mostram que aGNRs com bordas defeituosas demonstram impacto negativo para o transporte eletrônico, na qual mesmo atingindo

bordas perfeitas, nanofita ideal, a sintetização em famílias semicondoras é de difícil crescimento.

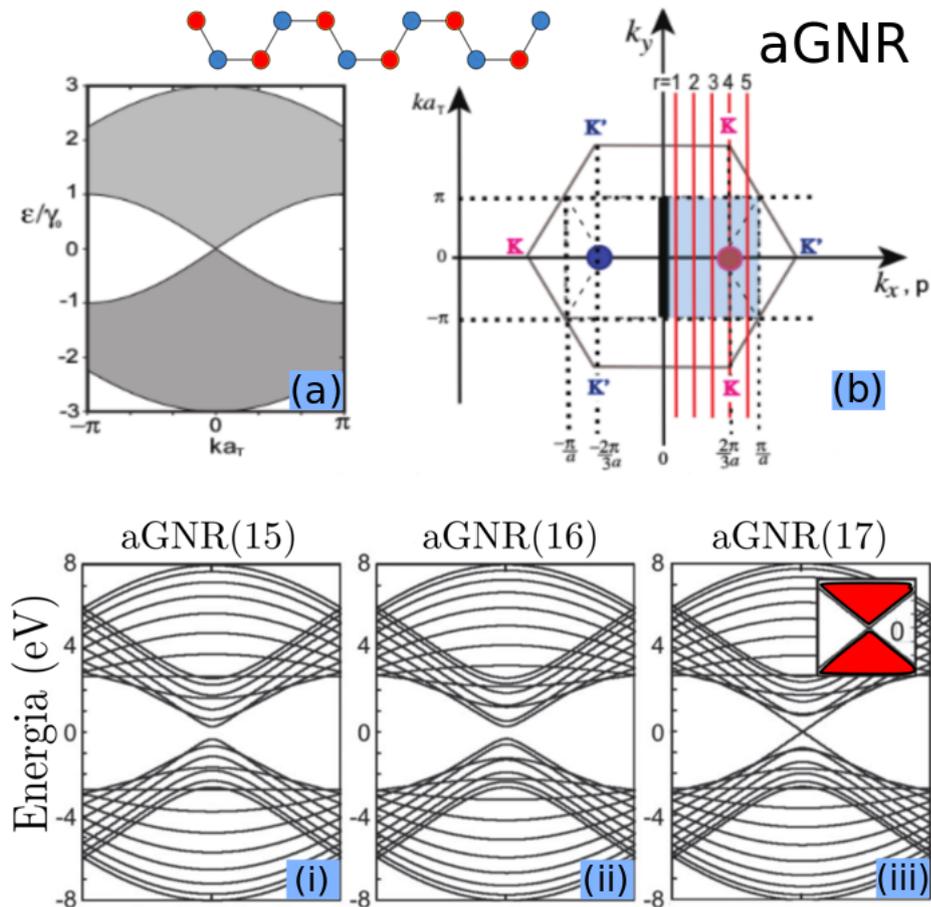


Figura 10 – Projeção da estrutura de bandas do grafeno na direção armchair: Itens (a) e (b). Estrutura de bandas em aGNR(15)-(i), aGNR(16)-(ii) e aGNR(17)-(iii)

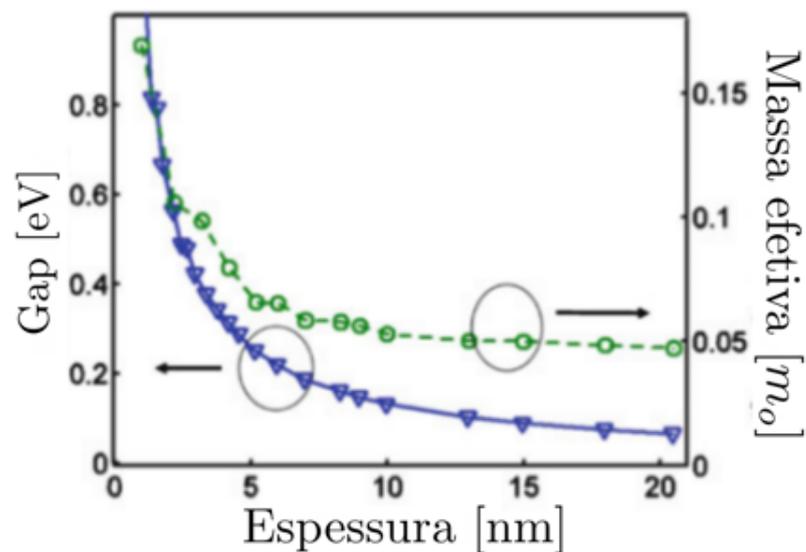


Figura 11 – *Bandgap* aGNR (dispersão em azul) e massa efetiva do eletron (dispersão em verde) em $k_x = 0$. Figura adaptada de [5]

- **zigzag**: seu regime eletrônico é exclusivamente metálico, existindo estados de borda na vizinhança do nível de Fermi. Na Fig. 12 (i) exibimos o espectro para uma zGNR(8) calculado via modelo tight-binding, e na Fig. 12 (ii) via DFT (Teoria do funcional da densidade). Note a concordância dos métodos para regiões de baixas energias.

O destaque eletrônico de zGNRs está em suas subredes constituírem individualmente cada borda, abrindo assim oportunidade de estudos em sistemas magnéticos [28][29]. Estudos teóricos de transporte eletrônico em zGNRs, mostram inalterabilidade eletrônica para fitas com bordas defeituosas, portanto, tornam-se atraentes para desenvolvimento de dispositivos balísticos [30].

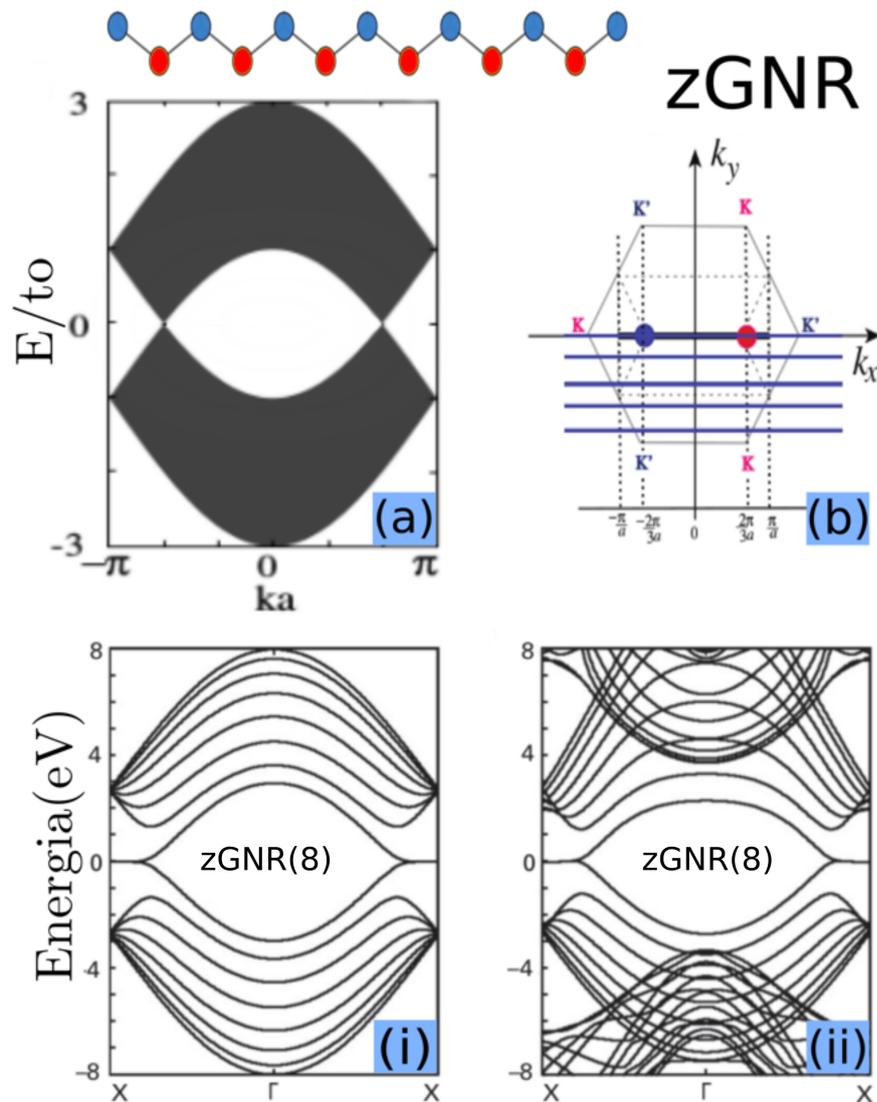


Figura 12 – Projeção da estrutura de bandas do grafeno na direção zigzag: Itens (a) e (b). Estrutura de bandas de uma zGNR(8) calculada via tight-binding (i), via DFT (ii)

1.2.2 Pontos Quânticos de Grafeno - GQDs

O confinamento eletrônico em nanoestruturas tipo ponto quântico, exhibe, em sua estrutura eletrônica, níveis discretos de energia. De maneira que no grafeno, o número desses níveis correspondem ao número de átomos de carbono na estrutura, pois cada átomo tem um orbital π puro, responsável pelas energias próximas ao nível de Fermi. Nesta seção, exploraremos a estrutura eletrônica de pontos quânticos de grafeno, hexagonais (xHGQD(N)) e triangulares (xTGQD(N)) com dois tipos de borda, a - (*armchair*) e z - (*zigzag*).

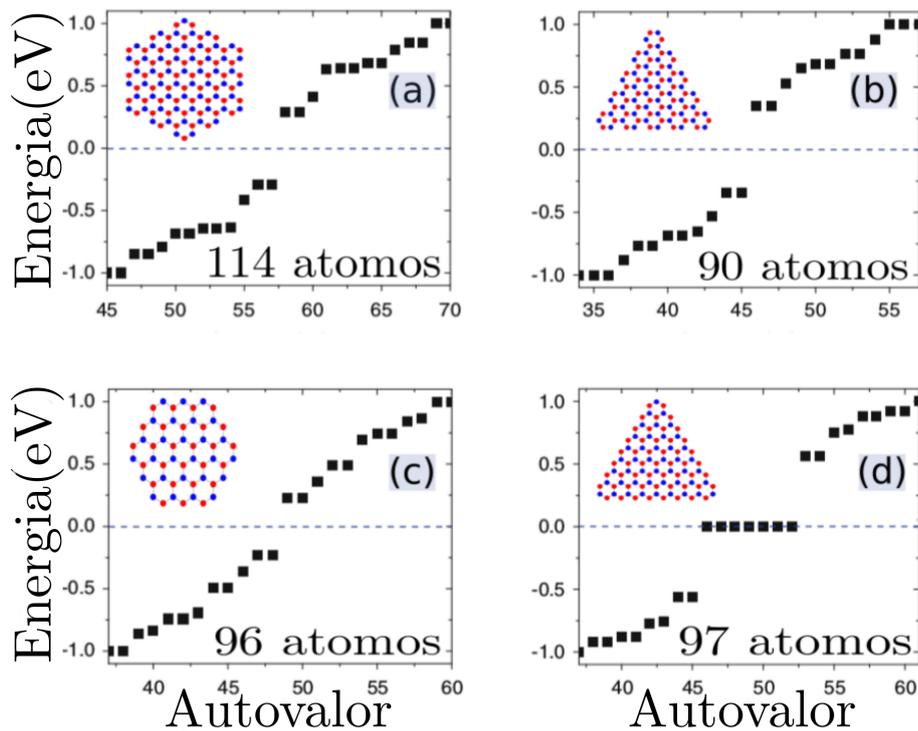


Figura 13: Níveis de energia em : (a) aHGQD(3), (b) aTGQD(5), (c) zHGQD(3) e (d) zTGQD(8). Figura adaptada de [5]

Na Fig. 13, observamos a simetria elétron e buraco em todos os espectros, conjunto a dupla degenerescência nas energias próximas ao nível de Fermi - explicada pela degenerescência de vale K(K') do Grafeno-⁶. aGQDs, Figs. 13 (a e b), possuem *gap* entre os níveis HOMO e LUMO⁷, diferente dos zGQDs, Figs. 13 (c e d), que tem ausência de *gap* e estados de energia-zero ocupando o nível de Fermi⁸ - esses estados são chamados de estados de borda ou estados de energia-zero existentes pelo desbalançamento entre o número subredes A e B nas estruturas[5]. Note que, retirar um átomo na configuração zTGQD(8) - Fig. 13 (d)- para recombinar um zHGQD(3) - Fig. 13 (c)-, garante a simetria entre sítios A(B), porque não há

⁶Em modelos analíticos é possível distinguir quais estados pertencem aos vales K e K'

⁷Nomenclatura usada na identificação dos níveis energéticos em uma composição molecular. HOMO(*Highest occupied molecular orbital*) e LUMO(*Lowest unoccupied molecular orbital*)

⁸HGQDs com áreas menores do que ($\sqrt{S} \leq 3.832 \text{ nm}$) não possuem estados de energia-zero

estados de energia-zero. De forma que a geometria, entre ambas as estruturas, contribuí ou não para a existência desses estados. Em particular para a configuração zTGQD(3) os sete estados de energia-zero são associados a uma estrutura com oito hexágonos de carbono na borda. Portanto, existem 7 subredes A ou B a mais, de maneira que podemos afirmar que, zTGQD(N) comportam $N_{borda} - 1$ estados de energia-zero.

1.2.2.1 Modificação eletrônica por meio de aumento estrutural

Na literatura, encontram-se trabalhos que investigam a modificação dos níveis de energia relacionados ao aumento na extensão dos GQDs, utilizando modelos analíticos para obtenção dos resultados (M.Zarenia, 2011)[6]. Sendo assim, analisaremos as mudanças eletrônicas, utilizando o modelo numérico *Tight-Binding* nas estruturas geometrias da Fig. 13.

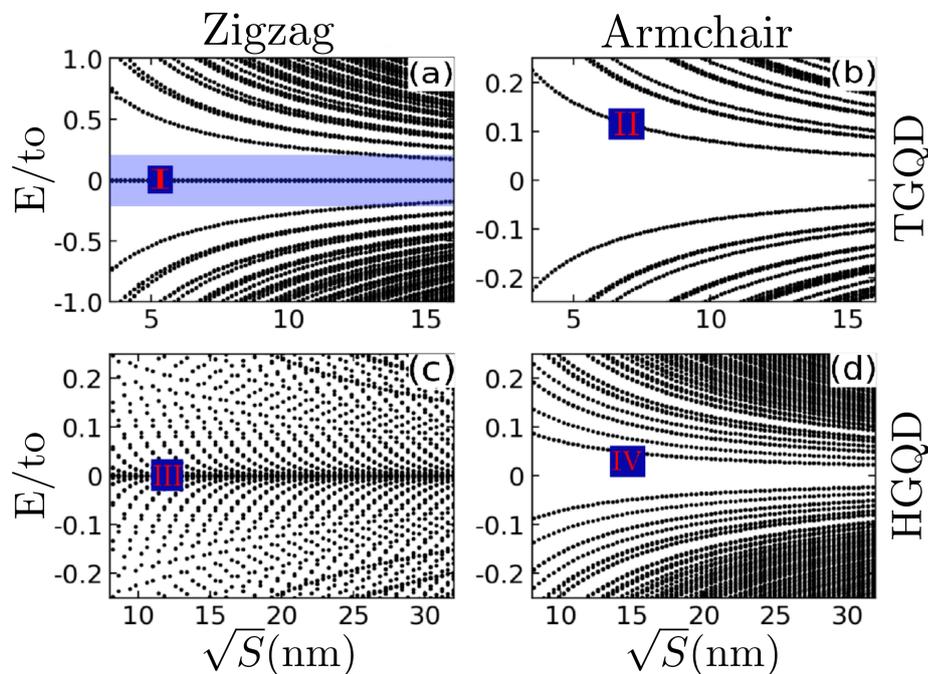


Figura 14: Comportamento dos níveis de energia sob aumento da estrutura. (a) e (c) configuração zGQDs, (b) e (d) aGQDs e índices I ao IV determinando estados para investigação da densidades de probabilidade

Inicialmente observamos na Fig. 14 que as energias acima e abaixo do nível de Fermi progridem igualmente ao aumento de \sqrt{S} , em que independente da geometria ou da borda, esses níveis tendem a convergir para o nível de Fermi.

Nas Figs. 14 (a) e (c) zGQD, exibimos a densidade de probabilidade do elétron nos subscritos (I) e (III), respectivamente, dos estados de energia-zero. Perceba que esses estados ocupam geralmente uma das subredes. Em zTGQDs - Fig. 15 (I), os três lados da estrutura são necessariamente definidos por uma única sub-rede, tornando a densidade de probabilidade do elétron concentrada inteiramente na borda. Já os zHGQDs - Fig. 15 (III), que intercalam

subredes nas seis bordas, preferem ocupar eletronicamente uma delas (A ou B), estabelecendo maior probabilidade de encontrar o elétron no meio da borda.

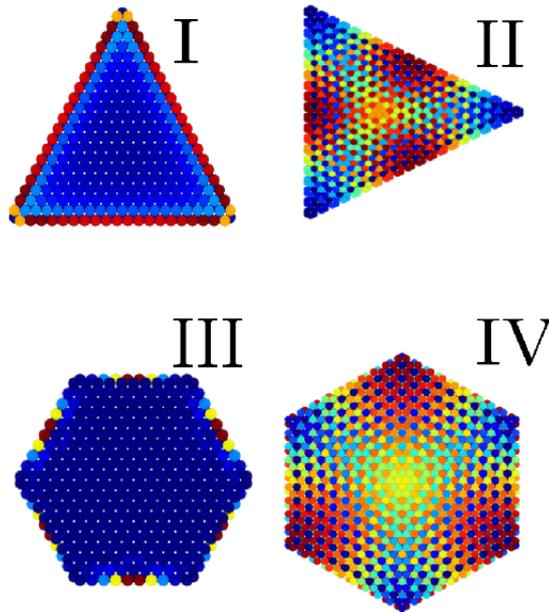


Figura 15: Densidade de probabilidade em GQDs: (I) zTGQD - ($E/to = 0$), (II) aTGQD - ($E/to \approx 1.0$), (III) zHGQD - ($E/to = 0$) e (IV) aHGQD - ($E/to \approx 0.5$)

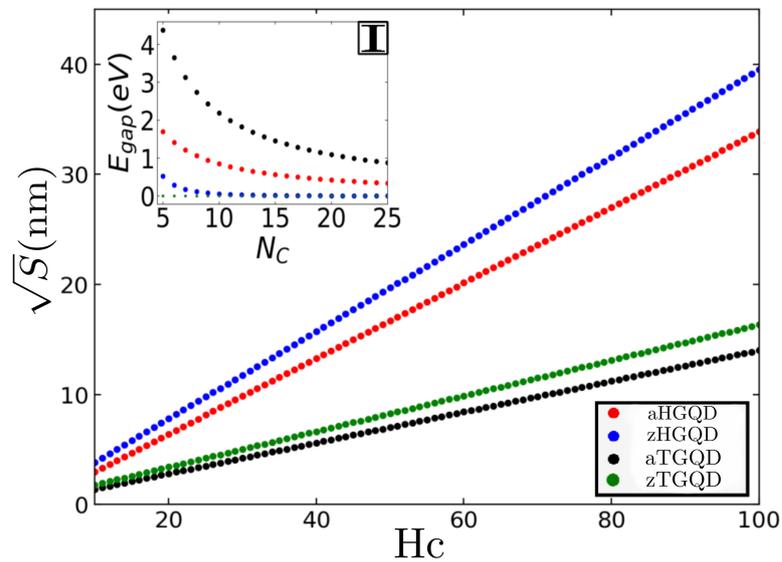


Figura 16: Unidade de comprimento \sqrt{S} (nm) com relação ao número de hexágonos definindo a borda em GQDs: aHGQD (vermelho), zHGQD (azul), aTGQD (preto) e zTGQD (verde). Gráfico inserido: Relação entre o *gap* de energia e o número de hexágonos definindo a borda em GQDs

Nas Figs. 14 (b) e (d) aGQD, encontramos espectros qualitativos. Em destaque notamos a diferença de *gap* entre as duas configurações, podendo justificar essa diferença pela seguinte razão entre áreas estruturais, $A_H/A_T = 6(L_H(N_c)/L_T(N_c))^2$. A_H é a área hexagonal e A_T triangular, com $L_H(N_c)$ e $L_T(N_c)$ (Fig. 17) representando os lados dos GQDs hexagonais e triangulares, respectivamente. Perceba que essa razão para casos particulares, $L_T(N') \approx L_H(N^*)$, fornece uma razão de ordem seis, $A_H/A_T \approx 6$, conduzindo configurações hexagonais a terem menores valores de *gap*, mesmo para comprimentos $L_{H\&T}(N_c)$ iguais. Por esse motivo, esquematizamos na Fig. 16 a discrepância entre comprimentos $\sqrt{S}(nm)$ hexagonais e triangulares para ilustrar a diferença entre áreas e *gaps*.

De modo geral, compactamos as informações plotando a magnitude do *gap* com relação ao número de hexagonos nas bordas (Fig. 16 insert), usando curvas : aHGQD- $E_{gap} = 8.5/N_c$ (vermelho) , zHGQD- $E_{gap} = 94.6(1/N_c)^{3.23}$ (azul) , aTGQD- $E_{gap} = 21.9/N_c$ (preto) e zTGQD⁹- $E_{gap} = 15.75/N_c$ (verde). (M.Zarenia, 2011) [6]. Observe que o *gap* decresce lentamente em configurações triangulares, enquanto que em hexagonais convergem rapidamente a zero em valores menores de N_c . Portanto, todos os GQDs com $N_c \rightarrow \infty$, conduzem o *gap* para zero, restabelecendo o aspecto intrínseco do grafeno.

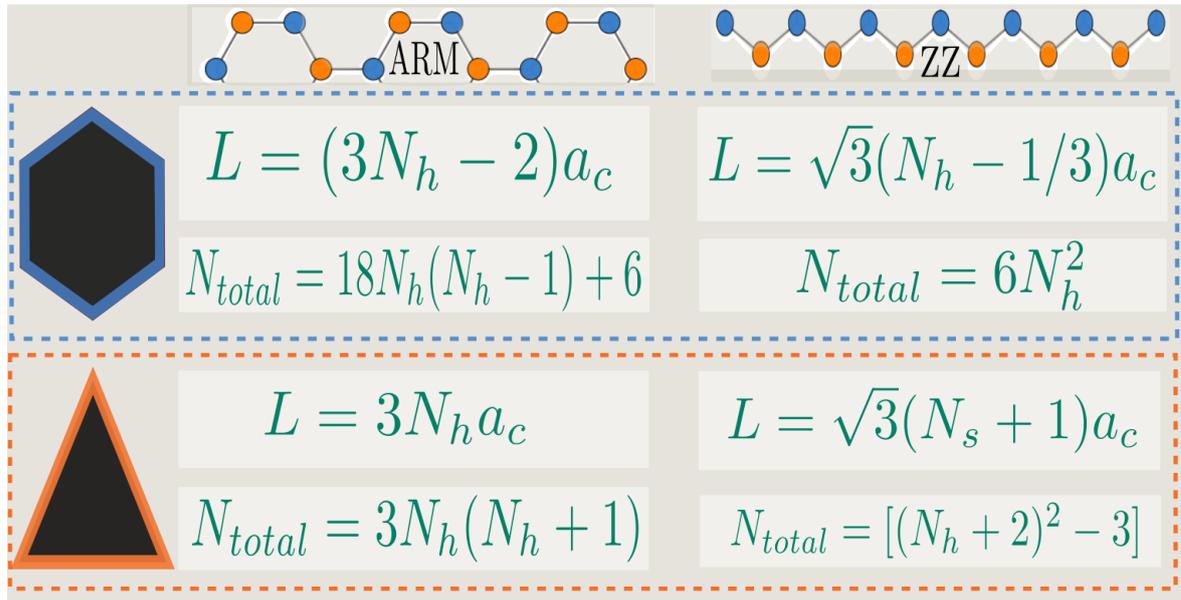


Figura 17: Esquematização das representações analíticas referentes à lados com N_h ($L(N_h)$) e número total de átomos N_{total} em GQDs hexagonais e triangulares com bordas *armchair* e *zigzag*.

⁹dirigida à representação do espaçamento entre os estados de energia-zero e o estado LUMO

1.2.2.2 Modificação eletrônica induzida por um campo magnético externo

Nesta seção, exibiremos resultados da literatura que apresentam o comportamento do espectro de energia de GQDs submetidos a um campo magnético perpendicular ao plano da estrutura [6][31][32]. Na Fig. 18, os espectros de energia para diferentes geometrias e bordas são exibidos na ordem: TGQDs [(a) e (c)], HGQDs [(b) e (d)] e linhas vermelhas destacando os níveis de Landau (LLs-*Landau levels*¹⁰).

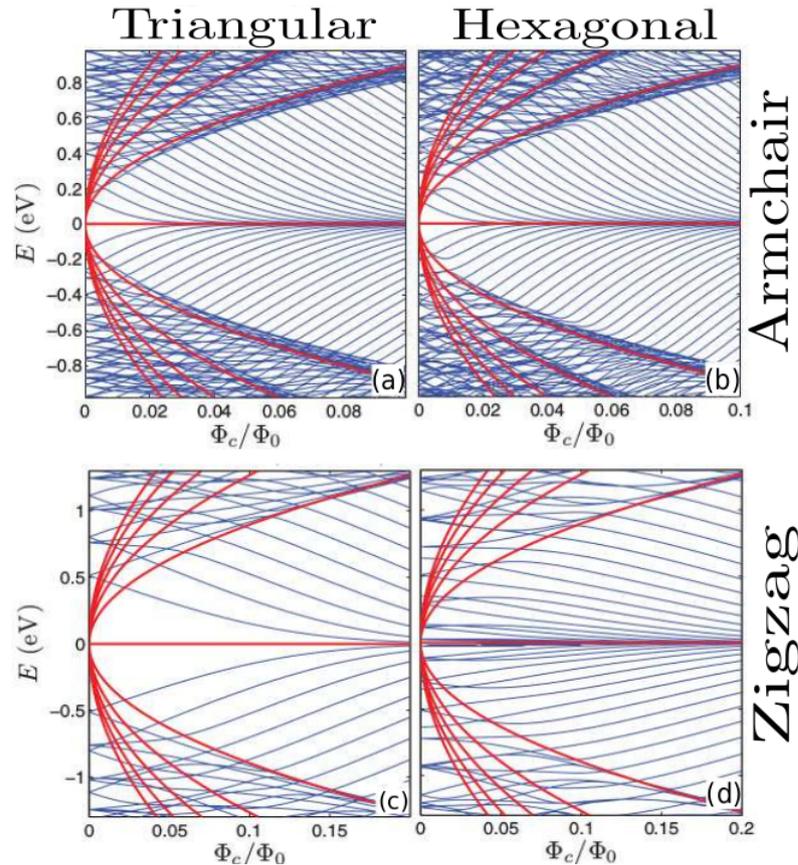


Figura 18: Níveis de energia de (a e c) TGQDs e (b e d) HGQDs em função do fluxo magnético transpassando um hexágono de carbono Φ_c Figura adaptada de [6]

Na Fig. 18, observamos a convergência das energia para os níveis de Landau, por meio do aumento no fluxo magnético, $\Phi_c/\Phi_0 = 3\sqrt{3}a^2eB/2h$, em que $\Phi_0 = h/e$ é o quantum de fluxo magnético e Φ_c é fluxo magnético transpassando um hexágono de carbono de área $3\sqrt{3}a^2/2$. Repare que os estados duplamente degenerados, sofrem separação nas energias. Nas Figs. 18 (a) e (c), um desses níveis converge para o nível de Landau n igual a zero ($n = 0$) e outro para o nível n igual a um ($n = 1$), demonstrando que o aumento do fluxo magnético quebra a degenerescência de vale.

Com respeito ao *gap* nas estruturas, Figs. 18 (a) e (b), regiões de baixa intensidade

¹⁰O gás de elétrons(2D) sob influência de um campo magnético perpendicular, exibe níveis discretos de energia, $E(n) = (n + 1/2)\hbar w_c$, $n = 1, 2, \dots$. Sendo o espectro, análogo as energias de oscilador harmônico quântico, em que $w_c = |eB|/m$ é a frequência ciclotron para o elétron de massa m [33].

no fluxo apresentam *gap* entre níveis HOMO e LUMO. Já em regiões de alta intensidade o *gap* apresentado é nulo, pois estados, antes pertencentes a regiões de energia diferente de zero, convergem para o nível de Landau n igual à zero. Nas Figs. 18 (c) e (d), contrapomos os comportamentos anteriores, pois estados de energia-zero, mesmo em situações de alta intensidade do fluxo magnético não modificam suas energias.

Resultados analíticos desenvolvidos por (S. Schnez, 2008)[34], utilizando o método de condições de contorno de massa infinita, mostram que GQDs circulares, fornecem concordância com resultados *tight – binding*, descritos na Fig.18. A vantagem desse modelo é que podemos descrever a dinâmica do elétron nos pontos K e K', separadamente. Porque é possível separar as equações para cada vale $k(k')$.

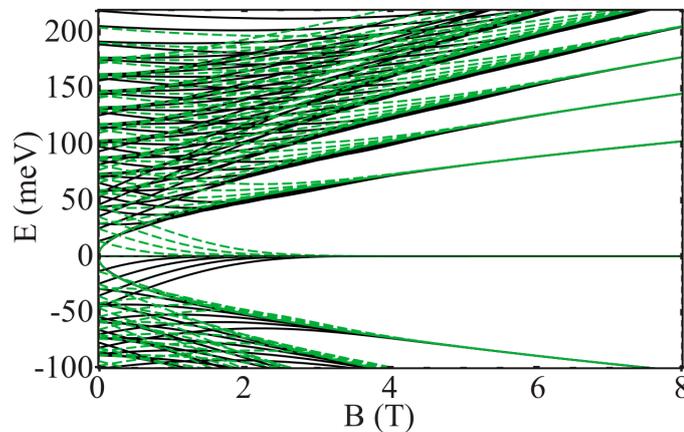


Figura 19: Espectro de energia para GQD circular com raio $R = 70nm$, onde estados energéticos em preto e verde correspondem a distintos vales $k(k')$

[34].

Observe na Fig.19 o espectro de energia para GQDs de geometria circular com raio $R_m = 70 nm$. Sendo a distinção de cores associada a auto-energias k ou K' com curvas descritas a partir da equação transcendental 1.13, proveniente do confinamento eletrônico, associado a equação de Dirac contendo o termo de massa infinita, $V(r) = 0$ para $r < R$ e $V(r) \rightarrow \infty$:

$$\left(1 - \tau \frac{kl_B}{R/l_B}\right) L\left(\frac{k^2 l_B^2}{2} - (m+1), m, \frac{R^2}{2l_B^2}\right) + L\left(\frac{k^2 l_B^2}{2} - (m+2), m+1, \frac{R^2}{2l_B^2}\right) = 0 \quad (1.13)$$

Sendo L o polinômio generalizado de Laguerre, associado às funções hipergeométricas confluentes de primeira ordem, $L(a, b, x) = \binom{a+b}{a} M(-a, b+1, x)$, podemos manipular algebricamente $M(x)$ para expressar os níveis de Landau no grafeno:

$$E = \pm v_f \sqrt{2e\hbar B(m+1)} \quad (1.14)$$

Esses níveis de energia são diferentemente espaçados para aumento no índice de momento angular (m), $\Delta E_n = \sqrt{2e\hbar B} (\sqrt{m+2} - \sqrt{m+1})$, o que de fato explica a aproximação

dos níveis mais energéticos, região de alta intensidade do campo magnético. Sendo assim, conforme aumentamos m ($m \rightarrow \infty$), o espaçamento entre níveis tende a zero, Fig. 19.

1.2.3 Anéis Quânticos de Grafeno - GQRs

Estudos demonstram que à adição de vacâncias¹¹ em pontos quânticos(QDs), criam estruturas de confinamento conhecidas como anéis quânticos(QRs); Essas vacâncias constroem uma borda interna ao GQD, fazendo o sistema possuir duas bordas possuindo ordenamento atômico *armchair* ou *zigzag*. Com ausência desses átomos os níveis modificam-se consideráveis, pois a função de onda do elétron, anteriormente, possuía amplitude radial (ρ) entre $0 < \rho < R_{ext}$, e Agora limita-se a ocupar somente a região, $R_{Int} < \rho < R_{Ext}$. Portanto, novas condições de contorno são fixadas para a função de onda.

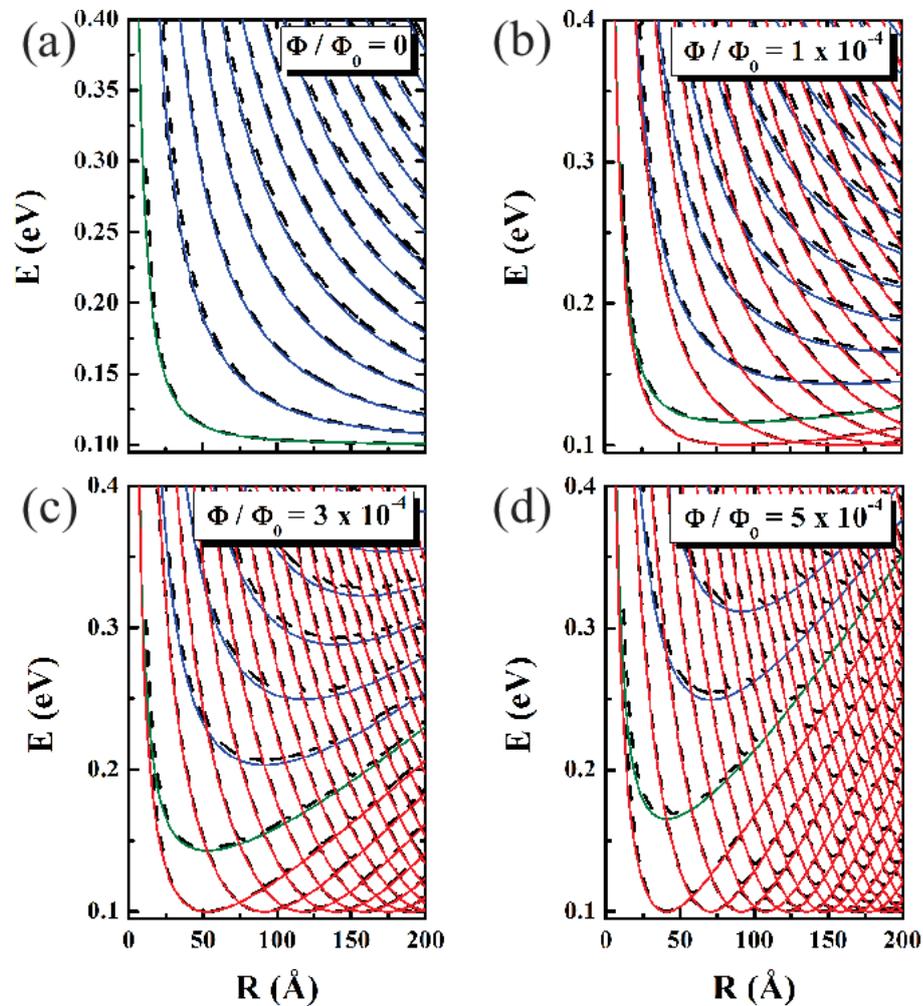


Figura 20: Níveis de energia em GQRs de borda armchair com linhas sólidas (modelo simplificado) e linhas tracejadas (modelo *tight-binding*) com relação ao aumento do raio médio R_m . Fonte: [7].

¹¹Vacâncias ideais preservam o padrão da borda interna, perfeitamente armchair ou zigzag.

1.2.3.1 Modificação eletrônica por meio de aumento estrutural

Variações no espectro de energia para GQRs referentes ao aumento do raio médio, $R_m = (R_{Ext} - R_{Int})/2$, são exibidos na Fig. 20 (D. R. da Costa et al, 2014)[7]. A figura compara os resultados numéricos *Tight Binding* (linhas tracejadas) e o analítico *condição de massa finita* (linhas tracejadas), na qual o índice de momento angular \underline{m} corresponde ao verde ($m = 0$), azul ($m > 0$) e vermelho ($m < 0$). Repare que os resultados concordam qualitativamente e quantitativamente, demonstrando que o modelo simplificado desenvolvido por (M.Zarenia et al, 2010)[35] consegue resultados consistentes para anéis de pequena espessura¹².

Na Fig. 20 [(a), $\Phi/\Phi_0 = 0$], observamos o decrescimento dos níveis energéticos com o aumento do raio médio (R_m) do anel; comportamento qualitativamente análogo ao caso GQDs. Nas figuras subsequentes [(b) - (d), $\Phi/\Phi_0 \neq 0$] o fluxo magnético é diferente de zero, quebrando a degenerescência de alguns níveis de energia. Note que o aparecimento desses estados está interligado a intensidade do fluxo magnético, fazendo alguns níveis crescerem linearmente com o fluxo magnético, Fig. (c) e (d); Quanto maior a intensidade do fluxo, níveis que *levantam* aparecem para valores menores de $R(\text{Å})$.

1.2.3.2 Modificação eletrônica induzida por um campo magnético externo

Estudos numéricos e analíticos encontrados na literatura [8] [35], demonstram a forte dependência dos níveis de energia com as bordas internas e externas do anel, onde estudos desenvolvidos por (Bahamon, et al, 2012), exibem o forte acoplamento entre os estados da borda interna e externa em Grafeno-QRs. Na Fig. 21, exibimos os espectros para um GQRs de borda zigzag com possibilidade de explorar a densidade de probabilidade do elétron na estrutura.

¹²O modelo simplificado leva em conta que o momento do elétron na direção radial é nulo, logo, seu domínio de validade é para anéis de pequena espessura

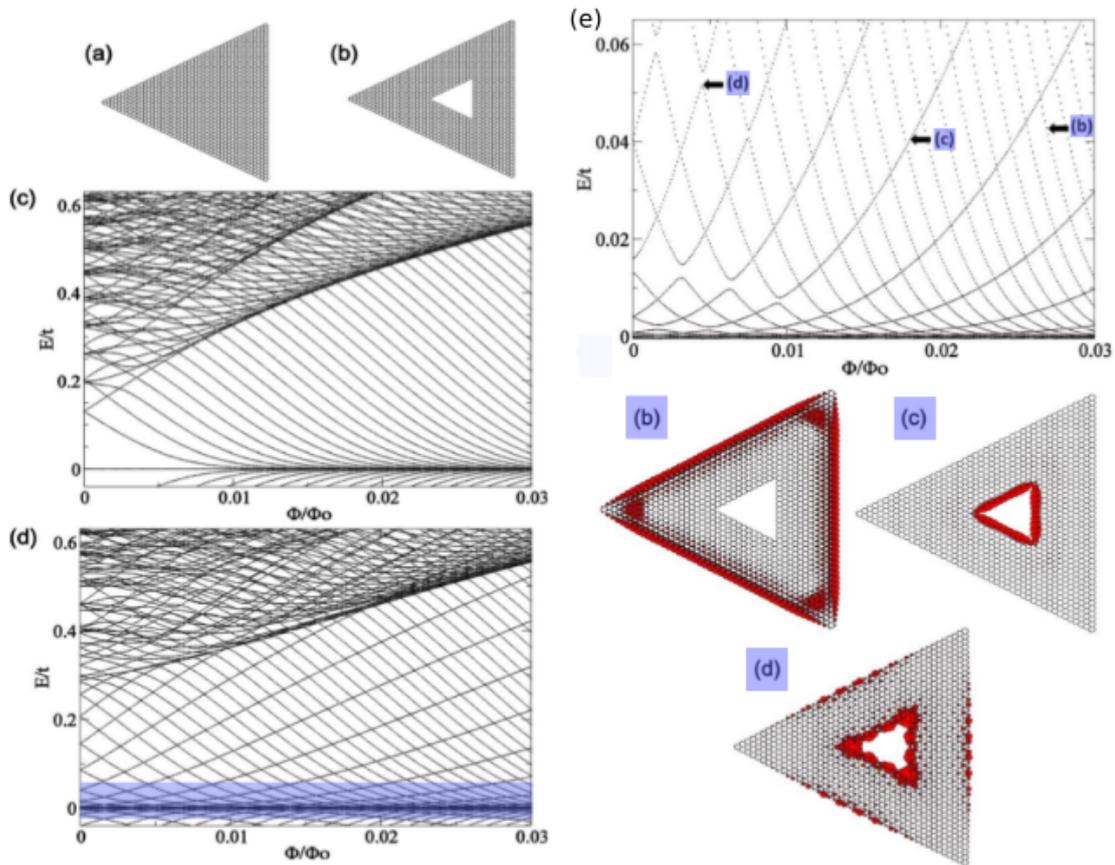


Figura 21: Painéis [(a) e (c)]: Exibimos as estruturas e os níveis de energia com relação ao fluxo magnético perpendicular ao ponto quântico de grafeno com borda zigzag com $N_{ext} = 45H$. Painéis [(b) e (d)]: configuração $N_{ext} = 45H$ e $N_{int} = 12H$. No painel (e) é exibido o estudo da densidade de probabilidade para os níveis rotulados na figura com índices [I-III]. Figura adaptada de [8]

Na Fig. 21, é exibido os espectros de energia para ponto e anel quântico triangular de grafeno com borda zigzag. Perceba que a existência da borda interna ocasiona estados que crescem energeticamente com a intensidade do fluxo magnético. Outro fator interessante é o surgimento das oscilações Aharonov-Bohm (demonstrando a existência de efeitos de interferência presentes em anéis quânticos). No painel (e), visualizamos uma região com escala aumentada para perceber os estados que possuem acoplamento entre bordas internas e externas. Densidade de probabilidade[I-III]: No painel (II), o estado selecionado é um estado de borda externa, assim como em pontos quânticos, esses níveis de energia decrescem com o aumento do campo magnético e convergem para o nível de Landau ($n=0$). Diferentemente para o painel (I), esses níveis aumentam com a intensidade do fluxo magnético (estados de borda interna). Já para o painel (III), observamos a existência de um certo acoplamento entre borda interna e externa: Comparações entre o comprimento magnético $l_B = \sqrt{\hbar/eB}$ e a espessura entre a borda interna e externa (W), contribuem para a existência de sub-bandas com estados de acoplamento entre borda interna e externa.

2 MODELO TEÓRICO

Em mecânica Clássica, as leis de Newton descrevem a dinâmica de partículas por meio da variação temporal do momento, $d_t \vec{P} = \vec{F}$. Resolver essa equação nos informa a posição das partículas ao decorrer do tempo, de forma a descrever completamente a sua dinâmica. Em regimes de baixa velocidade e partículas macroscópicas, a dinâmica do sistema é descrita fielmente pelas leis de Newton. Já no regime atômico das partículas, a mecânica quântica descreve o comportamento do sistema a partir da equação de Schroedinger, $\hat{H}\Psi_n = i\hbar\partial_t\Psi$, no qual a informação dinâmica do sistema está contido nas funções de onda. Momento e posição, quanticamente falando, possuem correlação dada pelo princípio de incerteza de Heisenberg, $\sigma_x\sigma_y > [\hat{x}, \hat{p}]/2i\hbar$, de maneira que restringimos a observar apenas *um* desses observáveis físicos. Nesse trabalho, investigaremos quais modelos serão utilizados para investigar sistemas nanométricos, especificamente estruturas de confinamento 2D.

2.1 Aproximações iniciais

Descrever a dinâmica dos elétrons na rede cristalina pode parecer em primeira instância um problema complicado. De fato, analisar o sistema completamente acarreta em arrumar todas as interações possíveis desse sistema (elétrons e núcleos) e adicioná-los na hamiltoniana,

$$H_{sistema} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_j \frac{P_j^2}{2m'} + \sum_i V_{ion}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \quad (2.1)$$

Termos que aparecem na equação 2.1 representam respectivamente: energia cinética dos elétrons, energia cinética dos núcleos, interação coulombianas entre núcleos e elétrons, interação elétron-elétron e núcleo-núcleo. Utilizar o hamiltoniano nesse formato acarreta em um grande gasto computacional com funções de onda contendo acoplamento entre a dinâmica eletrônica e nuclear, $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i)$. Usando algumas aproximações, podemos desacoplar esses termos, separando contribuições dos elétrons e fônons, $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = \psi(r_i)_{eletron} \Phi(R_i)_{fonon}$, diminuindo o número de termos no hamiltoniano e conseqüentemente o gasto computacional. Descreveremos abaixo aproximações que minimizam, reduzem, os termos do hamiltoniano.

Aproximação Born-Oppenheimer: Como o núcleo é mais massivo que o elétron ($m_e < M_n$), e a magnitude de momento entre o elétron e núcleo são de mesma ordem, ($p_i^2/2m_e \gg P_I^2/2M_n$), podemos desconsiderar as contribuições de energia cinética dos núcleos mais a interação entre núcleo-núcleo - negligenciar a energia de movimento dos núcleos, pro-

voca uma contribuição constante na interação entre eles, $V_{nucleo} \approx Const$, pois a distância entre núcleos torna-se imutável, de forma que podemos descartar essa constante da hamiltoniana. Visto que esse trabalho estuda os estados eletrônicos de uma rede aproximadamente rígida, temperatura igual a zero ($T = 0$), desprezaremos o acoplamento elétron-fônon $\Phi(R_i)$. Readaptando o hamiltoniano para,

$$H_{sistema} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i V_{ion}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.2)$$

Conjunto a essa aproximação, o hamiltoniano resultante 2.2 sofrerá, novamente, algumas adaptações: o segundo termo ($V_{ion}(\vec{r}_i)$) representará o potencial efetivo entre os íons da rede, e o último será desprezado por não considerarmos mais de um elétron na rede, restando apenas dois termos do hamiltoniano 2.1: energia cinética de um elétron mais energia de interação entre os íons da rede com esse elétron. Perceba que o sistema sujeito a um conjunto de aproximações, ainda concorda razoavelmente com espectros provenientes de técnicas mais sofisticadas como o DFT (Teoria do Funcional de Densidade).

2.2 Modelo Tight Binding para o grafeno

O hamiltoniano *tight binding* em segunda quantização para o elétron da banda π do grafeno, possui dois operadores de campo $\hat{a}_i(\hat{b}_j)$ relacionados a subrede A(B) da célula unitária:

$$H = \sum_i^N \epsilon_i (a_i^\dagger a_i) + \sum_j^N \epsilon_j (b_j^\dagger b_j) + \sum_{i,j} t_{i,j} (a_i^\dagger b_j + a_i b_j^\dagger). \quad (2.3)$$

O primeiro termo é a contribuição de energia e_i por sítio na rede (*on-site*). Já no segundo termo, o parâmetro $t_{i,j}$ com magnitude para primeiros vizinhos, $t = -2.7 \text{ eV}$ [2], é especificado como parâmetro de salto (*hopping*), ou seja, a energia mínima que o elétron necessita para dissocia-se de um sítio e transferir-se para outro. Interagir com a estrutura de forma a deformar a rede ou adicionar campos externos ao sistema, modificam essas energias e como o elétron transita entre sítios. Para uma deformação mecânica na rede, o parâmetro $t_{i,j}$ é modificado de forma a diminuir sua magnitude conforme a aumento entre as distância dos sítios [36] [37]. Já para a inclusão de campos magnéticos externos à estrutura, utilizaremos a substituição de Pierls no parâmetro de *hopping*, $t_{i,j} \rightarrow t_0 \exp\left[i e/\hbar \int_i^j \vec{A} \cdot d\vec{l}\right]$ [38] [39]. Substituições no parâmetro $t_{i,j}$ serão, abaixo, abordadas em detalhes.

2.2.1 Ajustando o parâmetro de *hopping*

Nas integrais de combinação linear entre orbitais (LCAO) desenvolvidas por Slater e Koster (SK) [36], a integral $V_{pp\pi}$ correspondente a combinação entre dois orbitais π , per-

pendiculares ao plano da estrutura, representa o termo de *hooping*, $V_{pp\pi} = t_{i,j} = -2.7 \text{ eV}$. Portanto, para definir a dependência de distância (l) na integral de orbitais π em sítios A(B) no grafeno, é sugerido a lei de escala de Harrison [40], $V_{pp\pi} \approx t_0 (l_0/l)^2$, coerente em descrever mudanças nas integrais de (SK) em algumas famílias de semicondutores. No entanto, trabalhos de (G. Grosso et al. , 1995) [41] mostraram que a potência dois 2 da lei de escala de Harrison, é modificada para diferentes tipos de sobreposição entre orbitais e materiais ($V_{ss\sigma}, V_{sp\sigma}, V_{pp\pi}, V_{sp\sigma}, etc$), de maneira a não utilizarmos essa aproximação. Entretanto em sobreposições do tipo π entre carbonos de hibridização sp^2 é consistente assumir um decaimento exponencial, $V_{pp\pi} \approx \exp[-\beta(l/l_0 - 1)]$ com l_0 sendo a distância sem deformação entre sítios A(B), $l_0 = 1.42 \text{ \AA}$. Em resultados experimentais para o carbono, a taxa de decaimento das energias $V_{pp\pi}$ com o alongamento (l) é da ordem $dV_{pp\pi}/dl \approx 6.4 \text{ eV/\AA}$, nos levando a definir a constante β como $6.4 \text{ eV/\AA} = t_0\beta/l_0$ igual à $\beta \approx -3.37$. Redefinindo o *hopping* entre dois orbitais π no grafeno [37],

$$V_{pp\pi}(l) = V_{pp\pi}(l_0) \exp[-3.37 (l/l_0 - 1)]. \quad (2.4)$$

Em meios o qual a estrutura está imersa em campos magnéticos uniformes, a periodicidade física da rede não é destruída ou desajustada. Trabalhos com elétrons de Bloch submetidos a campos magnéticos uniformes, foram estudadas por (J. M. Luttinger, 1928)[39] e demonstram a adição de fases extras nas funções de elétrons de Bloch, por meio do novo operador de translação do espaço real, redefinido, $T(\vec{R}_n) = \exp\left[-\vec{R}_n \cdot \vec{p}'/\hbar\right]$ com fator, $\vec{p}' \rightarrow \vec{p} - e\vec{A}/c$, chamado acoplamento mínimo. A operação de $T(\vec{R}_n)$ em uma função de onda de bloch, nos fornece,

$$\begin{aligned} T(\vec{R}_n)\psi(\vec{r}) &= \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\vec{R}_n \cdot \left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)\right]\psi(\vec{r}), \\ T(\vec{R}_n)\psi(\vec{r}) &= \exp\left[\frac{i}{\hbar}\frac{e}{c}\vec{A} \cdot \vec{R}_n\right] \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\vec{R}_n \cdot \vec{p}\right]\psi(\vec{r}) \\ T(\vec{R}_n)\psi(\vec{r}) &= \exp\left[\frac{i}{\hbar}\frac{e}{c}\vec{A} \cdot \vec{R}_n\right]\psi(\vec{r} - \vec{R}_n) \end{aligned} \quad (2.5)$$

De forma que, operar um conjunto infinitesimal de translação a essa função, leva o argumento exponencial para uma integral, $\int_a^b \vec{A} \cdot d\vec{l}$, $\vec{R}_n \rightarrow d\vec{l}$, fornecendo uma fase extra dependente de \vec{A} nas funções de Bloch. Também em concordância com o trabalho de (E. Brown et al., 1964)[38] que investigaram a interação entre campos magnéticos em elétrons ligados à potenciais periódicos, usaremos o seguinte parâmetro de *hooping* para redes periódicas submetidas

à campos magnéticos uniformes,

$$V_{pp\pi}(|\vec{A}|) = V_{pp\pi}(|\vec{A}| = 0) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \frac{e}{c} \int_{r_i}^{r_j} \vec{A} \cdot d\vec{l} \right] \quad (2.6)$$

2.2.2 Solução analítica para o elétron π no grafeno

Partindo do hamiltoniano 2.3, utilizaremos argumentos de simetria ¹, para expandir os operadores de campo em transformada de Fourier:

$$\begin{aligned} \hat{a}_i &= \frac{1}{\sqrt{N_i}} \sum_{\vec{k}} \exp \left[i\vec{k} \cdot \vec{r}_i \right] \hat{a}_{\vec{k},i}, \\ \hat{b}_j &= \frac{1}{\sqrt{N_j}} \sum_{\vec{k}'} \exp \left[i\vec{k}' \cdot \vec{r}_j \right] \hat{b}_{\vec{k}',j}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Substituindo 2.7 nos primeiros dois termos de 2.3, forneceremos o termo *on – site* do hamiltoniano escrito no espaço de Fourier \vec{k} ,

$$H_{site}(\vec{k}) = \sum_i \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \epsilon_i \left(\frac{e^{-\vec{k}' \cdot \vec{r}_i}}{\sqrt{N_i}} \right) \left(\frac{e^{\vec{k} \cdot \vec{r}_i}}{\sqrt{N_i}} \right) \hat{a}_{\vec{k}',i}^\dagger \hat{a}_{\vec{k},i} + \sum_j \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \epsilon_j \left(\frac{e^{-\vec{k}' \cdot \vec{r}_j}}{\sqrt{N_j}} \right) \left(\frac{e^{\vec{k} \cdot \vec{r}_j}}{\sqrt{N_j}} \right) \hat{b}_{\vec{k}',j}^\dagger \hat{b}_{\vec{k},j}. \quad (2.8)$$

Simplificaremos a equação, identificando uma delta de Dirac em 2.8:

$$\delta_{\vec{k}', \vec{k}} = \frac{1}{N_i} \sum_i \exp \left[i \left(\vec{k} - \vec{k}' \right) \cdot \vec{r}_i \right]. \quad (2.9)$$

Logo,

$$\hat{H}_{site}(\vec{k}) = \sum_{\vec{k}', \vec{k}} \left[\epsilon_i \left(\delta_{\vec{k}', \vec{k}} \right) \hat{a}_{\vec{k}',i}^\dagger \hat{a}_{\vec{k},i} + \epsilon_j \left(\delta_{\vec{k}', \vec{k}} \right) \hat{b}_{\vec{k}',j}^\dagger \hat{b}_{\vec{k},j} \right], \quad (2.10)$$

com sítios A(B) constituídos pelo mesmo átomo (carbono), as energias $\epsilon_i(\epsilon_j)$ serão iguais por simetria energética entre subredes. Concluindo, os termos de energia de sitio A(B) (*on – site*) serão:

$$\hat{H}_{site}(\vec{k}) = \sum_k \epsilon_i \left(\hat{a}_{\vec{k},i}^\dagger \hat{a}_{\vec{k},i} + \hat{b}_{\vec{k},i}^\dagger \hat{b}_{\vec{k},i} \right) = \hat{H}_{AA}(\vec{k}) + \hat{H}_{BB}(\vec{k}). \quad (2.11)$$

Continuando o desenvolvimento de 2.3 (lado direito), adaptaremos a contribuição

¹Estamos considerando o sistema ilimitado em todas as direções (*bulk*), logo associamos o elétron a uma onda plana com momento arbitrário \vec{k}

eletrônica de salto (*hooping*) entre sítios, também em transformada de Fourier

$$\hat{H}_{hooping}(\vec{k}) = \sum_{i,j} \sum_{k,k'} t_{i,j} \left[\left(\frac{e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i}}{\sqrt{N_i}} \right) \left(\frac{e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j}}{\sqrt{N_j}} \right) a_{\vec{k},i}^\dagger b_{\vec{k}',j} + \left(\frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i}}{\sqrt{N_i}} \right) \left(\frac{e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j}}{\sqrt{N_j}} \right) a_{\vec{k},i} b_{\vec{k}',j}^\dagger \right]. \quad (2.12)$$

Adicionando exponenciais,

$$\begin{aligned} & \exp\left[i\left(\vec{k}'\cdot\vec{r}_j\right)\right] * \exp\left[i\left(-\vec{k}'\cdot\vec{r}_j\right)\right] \\ & \exp\left[i\left(\vec{k}'\cdot\vec{r}_i\right)\right] * \exp\left[i\left(-\vec{k}'\cdot\vec{r}_i\right)\right] \end{aligned} \quad (2.13)$$

respectivamente ao primeiro e segundo termo de 2.12, e considerando número de subredes A(B) iguais $N_i(N_j)$, simplificaremos alguns somatórios,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{hooping}(\vec{k}) = & \sum_i \sum_{k,k'} \left(\frac{1}{N_j} \sum_j e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}_j} \right) \left(t_{i,j} e^{i\vec{k}'\cdot(\vec{r}_j-\vec{r}_i)} \right) a_{\vec{k},i}^\dagger b_{\vec{k}',j} + \\ & \sum_j \sum_{k,k'} \left(\frac{1}{N_i} \sum_i e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}_i} \right) \left(t_{i,j} e^{-i\vec{k}'\cdot(\vec{r}_j-\vec{r}_i)} \right) a_{\vec{k},i} b_{\vec{k}',j}^\dagger. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Logo,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{hooping}(\vec{k}) = & \sum_i \sum_{k,k'} \left(\delta_{\vec{k}',\vec{k}} \right) \left(t_{i,j} e^{i\vec{k}'\cdot(\vec{r}_j-\vec{r}_i)} \right) a_{\vec{k},i}^\dagger b_{\vec{k}',j} + \\ & \sum_j \sum_{k,k'} \left(\delta_{\vec{k}',\vec{k}} \right) \left(t_{i,j} e^{-i\vec{k}'\cdot(\vec{r}_j-\vec{r}_i)} \right) a_{\vec{k},i} b_{\vec{k}',j}^\dagger \rightarrow \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{hooping}(\vec{k}) = & \sum_i \sum_k \left(t_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_j-\vec{r}_i)} \right) a_{\vec{k},i}^\dagger b_{\vec{k},j} + \\ & \sum_j \sum_k \left(t_{i,j} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}_j-\vec{r}_i)} \right) \underbrace{a_{\vec{k},i} b_{\vec{k},j}^\dagger}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Recordando a propriedade de comutação entre dois operadores de campo $[\hat{a}_{k,i}, \hat{a}_{k',j}^\dagger] = \delta_{k,k'} \delta_{i,j}$, comutaremos os operadores do ultimo termo de 2.16, $\hat{a}_{k,i} \hat{b}_{k,j}^\dagger$, ajustando para

$$\hat{H}_{hooping}(\vec{k}) = \sum_k \left[\sum_i \left(t_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_j-\vec{r}_i)} \right) a_{\vec{k},i}^\dagger b_{\vec{k},j} + \sum_j \left(t_{i,j} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}_j-\vec{r}_i)} \right) b_{\vec{k},j}^\dagger a_{\vec{k},i} \right]. \quad (2.17)$$

O primeiro e segundo termo da equação 2.17 são respectivamente: a transição do elétron do sítio $B_j \rightarrow A_i$ para $i = 1, 2$ e 3 ($\hat{H}_{A \rightarrow B}$) e a transição de $A_i \rightarrow B_j$ para $j = 1, 2$ e 3 ($\hat{H}_{B \rightarrow A}$).

De forma a representar o comportamento desses operadores no ket de estado de

subrede, atuaremos os operadores $\hat{a}_{\vec{k},i}^\dagger \hat{b}_{\vec{k},j}$ ao lado esquerdo da equação em $|\psi_{b(\vec{k},j)}\rangle$, logo

$$\begin{aligned} & \sum_{\vec{k}} \sum_i^3 t_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_j - \vec{r}_i)} \hat{a}_{\vec{k},i}^\dagger \hat{b}_{\vec{k},j} |\psi_{b(\vec{k},j)}\rangle \rightarrow \\ & \sum_{\vec{k}} \sum_i^3 T_{i,j}(\vec{k}) \hat{a}_{\vec{k},i}^\dagger \hat{b}_{\vec{k},j} |\psi_{b(\vec{k},j)}\rangle \rightarrow \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned} & \sum_{\vec{k}} \left[T_{1,j}(\vec{k}) \hat{a}_{\vec{k},1}^\dagger \hat{b}_{\vec{k},j} |\psi_{b(\vec{k},j)}\rangle + T_{2,j}(\vec{k}) \hat{a}_{\vec{k},2}^\dagger \hat{b}_{\vec{k},j} |\psi_{b(\vec{k},j)}\rangle + T_{3,j}(\vec{k}) \hat{a}_{\vec{k},3}^\dagger \hat{b}_{\vec{k},j} |\psi_{b(\vec{k},j)}\rangle \right] \rightarrow \\ & \sum_{\vec{k}} \left[T_{1,j}(\vec{k}) \hat{a}_{\vec{k},1}^\dagger |0\rangle + T_{2,j}(\vec{k}) \hat{a}_{\vec{k},2}^\dagger |0\rangle + T_{3,j}(\vec{k}) \hat{a}_{\vec{k},3}^\dagger |0\rangle \right] \rightarrow \\ & \sum_{\vec{k}} \left[T_{1,j}(\vec{k}) |\psi_{a(\vec{k},1)}\rangle + T_{2,j}(\vec{k}) |\psi_{a(\vec{k},2)}\rangle + T_{3,j}(\vec{k}) |\psi_{a(\vec{k},3)}\rangle \right] \rightarrow \\ & \sum_{\vec{k}} \left[\left(T_{1,j}(\vec{k}) + T_{2,j}(\vec{k}) + T_{3,j}(\vec{k}) \right) |\psi_{a(\vec{k},1)}, \psi_{a(\vec{k},2)}, \psi_{a(\vec{k},3)}\rangle \right]. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Compactando os termos mais a notação de ket, $\Pi_j(\vec{k}) = \sum_{i=1}^3 T_{i,j}(\vec{k})$ e $|\psi_{a(\vec{k},1)}, \psi_{a(\vec{k},2)}, \psi_{a(\vec{k},3)}\rangle \rightarrow |\Psi_{A(\vec{k},i)}\rangle$, a equação 2.20 torna-se o termo de transição dos primeiros vizinhos de (B_j) para (A_i), $i = 1, 2$ e 3 :

$$\hat{H}_{B \rightarrow A} |\psi_{b(\vec{k},j)}\rangle = \sum_{\vec{k}} \Pi_j(\vec{k}) |\Psi_{a(\vec{k},i)}\rangle. \quad (2.20)$$

Analogamente, o termo de $A_i \rightarrow B_j$ tem o mesmo formato, atentando-se para o fator complexo conjugado:

$$\hat{H}_{A \rightarrow B} |\psi_{a(\vec{k},i)}\rangle = \sum_{\vec{k}} \Pi_i(\vec{k})^* |\Psi_{b(\vec{k},j)}\rangle. \quad (2.21)$$

Somando todas as contribuições 2.11, 2.20 e 2.21, reproduzimos o hamiltoniano total 2.3, agora reformulado para o espaço de Fourier,

$$\hat{H}(\vec{k}) = \hat{H}_{AA}(\vec{k}) + \hat{H}_{BB}(\vec{k}) + \hat{H}_{B \rightarrow A}(\vec{k}) + \hat{H}_{A \rightarrow B}(\vec{k}). \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{AA} &= \sum_{\vec{k}} \sum_i \epsilon_i \hat{a}_i^\dagger(\vec{k}) \hat{a}_i(\vec{k}) \\ \hat{H}_{BB} &= \sum_{\vec{k}} \sum_j \epsilon_j \hat{b}_j^\dagger(\vec{k}) \hat{b}_j(\vec{k}) \\ \hat{H}_{B \rightarrow A} &= \sum_{\vec{k}} \Pi_j(\vec{k}) = \sum_{\vec{k}} \sum_i^3 T_{i,j}(\vec{k}) \hat{a}_{\vec{k},i}^\dagger \hat{b}_{\vec{k},j} \\ \hat{H}_{A \rightarrow B} &= \sum_{\vec{k}} \Pi_i(\vec{k}) = \sum_{\vec{k}} \sum_j^3 T_{i,j}^*(\vec{k}) \hat{b}_{\vec{k},j}^\dagger \hat{a}_{\vec{k},i} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Nosso intuito é representar a estrutura eletrônica de um elétron no grafeno. Portanto, descreveremos o autoestado desse elétron como uma combinação linear das subredes da célula unitária, $|\Psi\rangle = A|\psi_A\rangle + B|\psi_B\rangle$. Defini-la assim, indica que o elétron está populando as duas subredes. Utilizando a equação de Schrodinger independente do tempo,

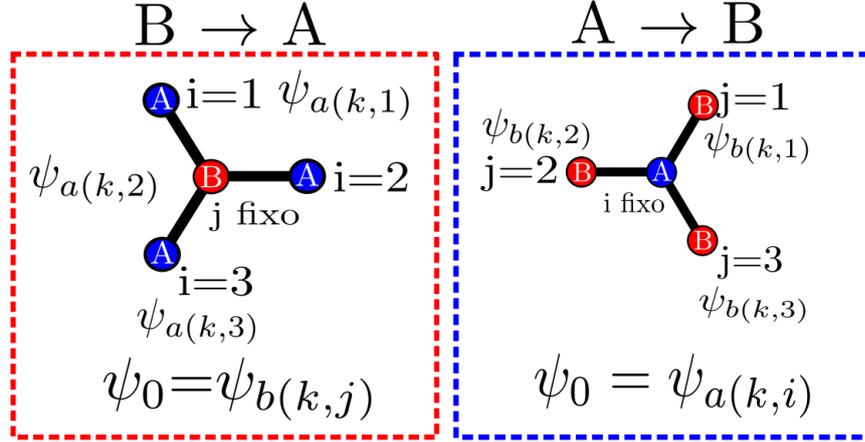


Figura 22 – Representação da transição eletrônica entre sítio A e B

$$\hat{H}(\vec{k}) |\Psi(\vec{k})\rangle = \hat{H}_{AA}(\vec{k}) |\Psi(\vec{k})\rangle + \hat{H}_{BB}(\vec{k}) |\Psi(\vec{k})\rangle + \hat{H}_{B \rightarrow A}(\vec{k}) |\Psi(\vec{k})\rangle + \hat{H}_{A \rightarrow B}(\vec{k}) |\Psi(\vec{k})\rangle \quad (2.24)$$

Termo on – site AA:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{AA}(\vec{k}) |\Psi\rangle &= \sum_{\vec{k}} \sum_i \epsilon_i \hat{a}_{\vec{k},i}^\dagger \hat{a}_{\vec{k},i} \left(A |\psi_A(\vec{k})\rangle + B |\psi_B(\vec{k})\rangle \right) \rightarrow \\ \hat{H}_{AA}(\vec{k}) |\Psi\rangle &= \sum_{\vec{k}} \sum_i \epsilon_i \hat{a}_{\vec{k},i}^\dagger |0\rangle + 0 \rightarrow \\ \hat{H}_{AA}(\vec{k}) |\Psi\rangle &= \sum_{\vec{k}} \sum_i \epsilon_i |\psi_A(\vec{k})\rangle. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Termo on – site BB:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{BB}(\vec{k}) |\Psi\rangle &= \sum_{\vec{k}} \sum_j \epsilon_j \hat{b}_{\vec{k},j}^\dagger \hat{b}_{\vec{k},j} \left(A |\psi_A(\vec{k})\rangle + B |\psi_B(\vec{k})\rangle \right) \rightarrow \\ \hat{H}_{BB}(\vec{k}) |\Psi\rangle &= 0 + \sum_{\vec{k}} \sum_j \epsilon_j \hat{b}_{\vec{k},j}^\dagger |0\rangle \rightarrow \\ \hat{H}_{BB}(\vec{k}) |\Psi\rangle &= \sum_{\vec{k}} \sum_j \epsilon_j |\psi_B(\vec{k})\rangle. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Termo de *hooping* B → A:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{B \rightarrow A} |\Psi\rangle &= \sum_k \sum_i^3 T_{i,j} \hat{a}_{\vec{k},i}^\dagger \hat{b}_{\vec{k},j} \left(A |\psi_A(\vec{k})\rangle + B |\psi_B(\vec{k})\rangle \right) \rightarrow \\
\hat{H}_{B \rightarrow A} |\Psi\rangle &= 0 + \sum_k \sum_i^3 T_{i,j} \hat{a}_{\vec{k},i}^\dagger |0\rangle \rightarrow \\
\hat{H}_{B \rightarrow A} |\Psi\rangle &= \sum_k \sum_i^3 T_{i,j} |\psi_A(\vec{k})\rangle \\
\hat{H}_{B \rightarrow A} |\Psi\rangle &= \sum_k \Pi_j(\vec{k}) |\psi_A(\vec{k})\rangle
\end{aligned} \tag{2.27}$$

Termo de *hooping* A → B:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{A \rightarrow B} |\Psi\rangle &= \sum_k \sum_j^3 T_{i,j} \hat{b}_{\vec{k},j}^\dagger \hat{a}_{\vec{k},i} \left(A |\psi_A(\vec{k})\rangle + B |\psi_B(\vec{k})\rangle \right) \rightarrow \\
\hat{H}_{A \rightarrow B} |\Psi\rangle &= \sum_k \sum_j^3 T_{i,j} \hat{b}_{\vec{k},j}^\dagger |0\rangle + 0 \\
\hat{H}_{A \rightarrow B} |\Psi\rangle &= \sum_k \sum_j^3 T_{i,j} |\psi_B(\vec{k})\rangle \\
\hat{H}_{A \rightarrow B} |\Psi\rangle &= \sum_k \Pi_i(\vec{k}) |\psi_B(\vec{k})\rangle
\end{aligned} \tag{2.28}$$

Representando o hamiltoniano total de forma matricial,

$$\begin{aligned}
\hat{H}(\vec{k}) |\Psi\rangle &= E(\vec{k}) |\Psi\rangle \\
E(\vec{k}) \begin{pmatrix} |\psi_a\rangle \\ |\psi_b\rangle \end{pmatrix} &= \sum_{\vec{k}} \begin{pmatrix} \sum_i \epsilon_i & \sum_j \Pi_j^*(\vec{k}) \\ \sum_i \Pi_i(\vec{k}) & \sum_j \epsilon_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_a\rangle \\ |\psi_b\rangle \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{2.29}$$

Diagonalizar a matriz 2.29 nos dará as autoenergias do elétron no grafeno. Para isso, precisamos definir quantos átomos de subrede A(B) temos em nossa célula unitária, assim fixaremos o número de índices i e j dos somatórios. Para o caso particular de uma folha de grafeno, temos apenas uma subrede de cada sítio na célula unitária. Logo, os termos de energia *on-site* e *hooping* ϵ_i, Π_j e Π_i^* terão somente os índices $i = 1$ e $j = 1$, reduzindo para

$$E(\vec{k}) \begin{pmatrix} |\psi_a\rangle \\ |\psi_b\rangle \end{pmatrix} = \sum_{\vec{k}} \begin{pmatrix} \epsilon_1 & \Pi_1^*(\vec{k}) \\ \Pi_1(\vec{k}) & \epsilon_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_a\rangle \\ |\psi_b\rangle \end{pmatrix}. \tag{2.30}$$

Calcularemos os autovalores de 2.30 por meio da equação característica

$$\det [\mathbf{H} - \lambda \mathbf{1}] = 0, \tag{2.31}$$

$$\sum_{\vec{k}} \left| \begin{pmatrix} \epsilon_1 & \Pi_1^*(\vec{k}) \\ \Pi_1(\vec{k}) & \epsilon_1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix} \right| = 0. \quad (2.32)$$

Logo,

$$\sum_{\vec{k}} \left| \begin{pmatrix} \epsilon_1 - \lambda & \Pi_1^*(\vec{k}) \\ \Pi_1(\vec{k}) & \epsilon_1 - \lambda \end{pmatrix} \right| = 0 \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned} (\epsilon_1 - \lambda)(\epsilon_1 - \lambda) - \Pi_1(\vec{k})\Pi_1^*(\vec{k}) &= 0 \rightarrow \\ \epsilon^2 - 2\lambda\epsilon + \lambda^2 - \Pi(\vec{k})\Pi^*(\vec{k}) &= 0. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Resolvendo a equação para λ

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{2\epsilon \pm \sqrt{4\Pi(\vec{k})\Pi^*(\vec{k})}}{2} \rightarrow \\ \lambda &= \epsilon \pm \sqrt{\Pi(\vec{k})\Pi^*(\vec{k})}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

A solução de 2.35, auto-energia do elétron π do grafeno, possui o nível de Fermi em ϵ . Muitos modelos teóricos descrevem o sistema sem esse deslocamento na energia (*shift*), logo desprezaremos essa contribuição $\epsilon = 0$, concluindo o calculo de energia de um único elétron da banda π do grafeno, no qual o $+$ ($-$) da equação 2.36 é relacionado a banda de condução (valência):

$$E(\vec{k}) = \pm \sqrt{\Pi(\vec{k})\Pi^*(\vec{k})}. \quad (2.36)$$

Nesta etapa do calculo, observaremos como o termo $\Pi(\vec{k})$, chamado fator de estrutura, modifica-se para estrutura tensionada ou submersa em campo magnético uniforme e homogêneo.

2.2.2.1 Termo $\Pi(\vec{k}, \gamma)$ para tensões mecânicas

Neste momento o funcional $\Pi_j(\vec{k})$ depende da distância entre primeiros vizinhos atômicos de A. Para a distâncias iguais entre vizinhos, grafeno ausente de deformações, temos

$$\begin{aligned} \Pi_j(\vec{k}) &= \sum_i^3 t_{i,j} \exp\left[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i)\right] \rightarrow \\ \Pi_j(\vec{k}) &= t_0 \exp\left[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_1)\right] + t_0 \exp\left[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_2)\right] + t_0 \exp\left[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_3)\right] \rightarrow \\ \Pi_j(\vec{k}) &= t_0 \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_3} \right). \end{aligned} \quad (2.37)$$

Com vetores \vec{d}_1 , \vec{d}_2 e \vec{d}_3

$$\begin{aligned}\vec{d}_1 &= \frac{a}{2}\hat{x} - \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{y}, \\ \vec{d}_2 &= -a\hat{x}, \\ \vec{d}_3 &= \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{y}.\end{aligned}\tag{2.38}$$

Substituindo os vetores 2.38 no fator de estrutura 2.37, podemos resolver a equação 2.36 e encontrar as autoenergias permitidas para o elétron π no grafeno,

$$\begin{aligned}E(\vec{k}) &= \pm \left[t_0 \left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_3} \right) t_0 \left(e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_2} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_3} \right) \right]^{1/2} \rightarrow \\ E(\vec{k}) &= \pm t_0 \left[e^{i\vec{k}\cdot(\vec{d}_1-\vec{d}_2)} + e^{i\vec{k}\cdot(\vec{d}_1-\vec{d}_3)} + e^{i\vec{k}\cdot(\vec{d}_2-\vec{d}_1)} + e^{i\vec{k}\cdot(\vec{d}_2-\vec{d}_3)} \right. \\ &\quad \left. + e^{i\vec{k}\cdot(\vec{d}_3-\vec{d}_1)} + e^{i\vec{k}\cdot(\vec{d}_3-\vec{d}_2)} + 1 + 1 + 1 \right]^{1/2} \rightarrow \\ E(\vec{k}) &= \left[3 + 2 \cos(\vec{k} \cdot (\vec{d}_1 - \vec{d}_2)) + 2 \cos(\vec{k} \cdot (\vec{d}_1 - \vec{d}_3)) + 2 \cos(\vec{k} \cdot (\vec{d}_2 - \vec{d}_3)) \right]^{1/2} \rightarrow \\ E(\vec{k}) &= \pm t_0 \left[3 + 2 \cos\left(3ak_x/2 - a\sqrt{3}k_y/2\right) + 2 \cos\left(3ak_x/2 + a\sqrt{3}k_y/2\right) + 2 \cos\left(a\sqrt{3}k_y\right) \right] \\ E(\vec{k}) &= \pm t_0 \left[3 + 4 \cos(3ak_x/2) \cos\left(a\sqrt{3}k_y/2\right) + 2 \cos\left(a\sqrt{3}k_y\right) \right]^{1/2}\end{aligned}\tag{2.39}$$

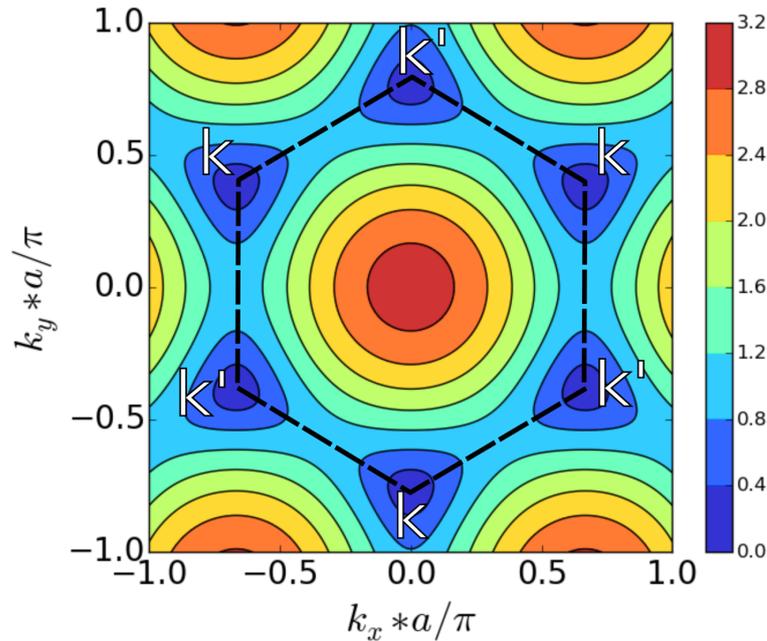


Figura 23 – Estrutura de bandas para o elétron π no grafeno

Para o caso particular de tensão planar no sistema, $T_{i,j}(\vec{k})$, será diferente para distintos tipos de tensões mecânicas.

Tensor de deslocamento:

Utilizando a teoria de elasticidade linear em regime de pequenas deformações, podemos relacionar como os vetores de primeiros vizinhos da célula unitária, transformam-se por meio do tensor de deformação ϵ_{ij} 2.40

$$\epsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \epsilon_x & \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_y \end{pmatrix} \quad (2.40)$$

No qual ϵ_{ij} é um tensor simétrico de *rank* 2 que transforma os vetores primitivos da célula unitária em distensão ou compressão. Fatores ϵ_x e ϵ_y , termos de tensão uniaxial, definem a taxa de alongamento dos vetores, respectivamente, nas direções x e y, assim como os fatores ϵ_{xy} e ϵ_{yx} são responsáveis pelas taxas de cisalhamento simples nas direções x e y, respectivamente.

De forma a elaborar as tensões de maneira arbitrária e dependente de fatores angulares, utilizados para manuseando a direção de tensão, transformaremos o tensor ϵ_{ij} por uma rotação no plano xy,

$$\begin{aligned} \epsilon'_{ij} &= Q_{ip} Q_{jq} \epsilon_{pq} \rightarrow \\ \epsilon'_{ij} &= Q_{ip} \underbrace{\epsilon_{pq} Q_{jq}^T}_{\text{comutou}} \rightarrow \\ \epsilon'_{ij} &= \underbrace{Q_{ip} \epsilon_{pq} Q_{qj}}_{\text{mudança de base}}. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Definindo uma matriz de transformação arbitrária

$$\begin{aligned} Q_{ip} &= \begin{pmatrix} l_1 & m_1 \\ l_2 & m_2 \end{pmatrix}, \\ Q_{jq}^T &= \begin{pmatrix} l_1 & l_2 \\ m_1 & m_2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Adicionando as matrizes 2.42 em 2.41, encontraremos o novo tensor de deformação ϵ'_{ij} agora escrito na base das matrizes Q_{ip}

$$\begin{aligned} \epsilon'_{ij} &= \begin{pmatrix} l_1 & m_1 \\ l_2 & m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_x & \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 \\ m_1 & m_2 \end{pmatrix} \rightarrow \\ \epsilon'_{ij} &= \begin{pmatrix} l_1 \epsilon_x + m_1 \epsilon_{yx} & l_1 \epsilon_{xy} + m_1 \epsilon_y \\ l_2 \epsilon_x + m_2 \epsilon_{yx} & l_2 \epsilon_{xy} + m_2 \epsilon_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 \\ m_1 & m_2 \end{pmatrix} \rightarrow \\ \epsilon'_{ij} &= \begin{pmatrix} \epsilon'_x & \epsilon'_{xy} \\ \epsilon'_{yx} & \epsilon'_y \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Sendo os termos do tensor ϵ'_{ij} em base arbitrária

$$\begin{aligned}\epsilon'_x &= l_1^2 \epsilon_x + m_1^2 \epsilon_y + 2l_1 m_1 \epsilon_{xy}; \\ \epsilon'_y &= l_2^2 \epsilon_x + m_2^2 \epsilon_y + 2l_2 m_2 \epsilon_{xy}; \\ \epsilon'_{xy} &= \epsilon_x l_1 l_2 + \epsilon_y m_1 m_2 + \epsilon_{xy} (l_1 m_2 + l_2 m_1).\end{aligned}\quad (2.44)$$

Redefinindo os termos de 2.42 para que Q_{ip} seja a matriz de rotação, os termos 2.46 serão

$$\begin{aligned}\epsilon'_x &= \epsilon_x \cos^2 \theta + \epsilon_y \sin^2 \theta + 2\epsilon_{xy} \cos \theta \sin \theta; \\ \epsilon'_y &= \epsilon_x \sin^2 \theta + \epsilon_y \cos^2 \theta - 2\epsilon_{xy} \cos \theta \sin \theta; \\ \epsilon'_{xy} &= -\epsilon_x \sin \theta \cos \theta + \epsilon_y \sin \theta \cos \theta + \epsilon_{xy} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta).\end{aligned}\quad (2.45)$$

Que podem ser escritas por meio de arco duplo,

$$\begin{aligned}\epsilon'_x &= \frac{\epsilon_x + \epsilon_y}{2} + \frac{\epsilon_x - \epsilon_y}{2} \cos 2\theta + \epsilon_{xy} \sin 2\theta; \\ \epsilon'_y &= \frac{\epsilon_x + \epsilon_y}{2} - \frac{\epsilon_x - \epsilon_y}{2} \cos 2\theta - \epsilon_{xy} \sin 2\theta; \\ \epsilon'_{xy} &= \frac{\epsilon_y - \epsilon_x}{2} \sin 2\theta + \epsilon_{xy} \cos 2\theta.\end{aligned}\quad (2.46)$$

Por fim, podemos agora transformar as coordenadas dos vetores de primeiros vizinhos, \vec{d}_i ($i=1, 2$ e 3) pela transformação,

$$\vec{d}_i = (\mathbb{I} + \vec{\epsilon}') \vec{d}_i^0, \quad (2.47)$$

sendo \mathbb{I} a matriz identidade, $\vec{\epsilon}'$ a matriz de tensão (strain) e \vec{d}_i^0 o vetor ausente de deformação.

Portanto,

$$\begin{pmatrix} dx'_i \\ dy'_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + \epsilon'_x & \epsilon'_{xy} \\ \epsilon'_{yx} & 1 + \epsilon'_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dx_i^0 \\ dy_i^0 \end{pmatrix}. \quad (2.48)$$

Logo,

$$\vec{d}_i = \left[(1 + \epsilon'_x) dx_i^0 + \epsilon'_{xy} dy_i^0 \right] \hat{x} + \left[\epsilon'_{yx} dx_i^0 + (1 + \epsilon'_y) dy_i^0 \right] \hat{y}. \quad (2.49)$$

Finalmente poderemos definir o fator de estrutura $\Pi(\vec{k})$ para diferentes tipos de tensão e assim resolver 2.36 para encontrar as energias permitidas do elétron π no grafeno tensionado. Desenvolvendo a equação 2.37 para diferentes primeiros vizinhos,

$$\begin{aligned}\Pi_j(\vec{k}) &= \sum_i^3 t_{i,j} \exp \left[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i) \right] \rightarrow \\ \Pi_j(\vec{k}) &= t_{1,j} \exp \left[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_1) \right] + t_{2,j} \exp \left[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_2) \right] + t_{3,j} \exp \left[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_3) \right] \rightarrow \\ \Pi_j(\vec{k}) &= t_1 \exp \left[i\vec{k} \cdot \mathbf{d}'_1 \right] + t_2 \exp \left[i\vec{k} \cdot \mathbf{d}'_2 \right] + t_3 \exp \left[i\vec{k} \cdot \mathbf{d}'_3 \right].\end{aligned}\quad (2.50)$$

Substituindo em 2.36

$$\begin{aligned}
E(\vec{k}) &= \pm \left[\left(t_1 e^{i\vec{k}\cdot\mathbf{d}'_1} + t_2 e^{i\vec{k}\cdot\mathbf{d}'_2} + t_3 e^{i\vec{k}\cdot\mathbf{d}'_3} \right) \left(t_1 e^{-i\vec{k}\cdot\mathbf{d}'_1} + t_2 e^{-i\vec{k}\cdot\mathbf{d}'_2} + t_3 e^{-i\vec{k}\cdot\mathbf{d}'_3} \right) \right]^{1/2} \rightarrow \\
E(\vec{k}) &= \pm [t_1^2 + t_2^2 + t_3^2 + 2t_1 t_2 \cos(\vec{k} \cdot (\mathbf{d}'_1 - \mathbf{d}'_2)) \\
&\quad + 2t_1 t_3 \cos(\vec{k} \cdot (\mathbf{d}'_1 - \mathbf{d}'_3)) + 2t_2 t_3 \cos(\vec{k} \cdot (\mathbf{d}'_2 - \mathbf{d}'_3))]^{1/2}.
\end{aligned} \tag{2.51}$$

A equação 2.51 é a solução analítica geral para o elétron π no grafeno tensionado, no qual termos de subtração vetorial e parâmetro de hopping redefinidos são dados por:

$$\begin{aligned}
\vec{k} \cdot (\mathbf{d}'_i - \mathbf{d}'_j) &= k_x [(1 + \epsilon'_x) D x_{i,j}^0 + \epsilon'_{xy} D y_{i,j}^0] + \\
&\quad k_y [\epsilon'_{yx} D x_{i,j}^0 + (1 + \epsilon'_y) D y_{i,j}^0]; \\
D x_{i,j}^0 &= dx_i^0 - dx_j^0 \\
D y_{i,j}^0 &= dy_i^0 - dy_j^0
\end{aligned} \tag{2.52}$$

e

$$\begin{aligned}
t_i &= V_{pp\pi}(|\mathbf{d}_i^0|) \exp \left[-3.37 \left(|\mathbf{d}'_i|/|\mathbf{d}_i^0| - 1 \right) \right], \\
|\vec{d}'_i| &= \sqrt{[(1 + \epsilon'_x) dx_i^0 + \epsilon'_{xy} dy_i^0]^2 + [\epsilon'_{yx} dx_i^0 + (1 + \epsilon'_y) dy_i^0]^2} \rightarrow \\
|\vec{d}'_i| &= \sqrt{\Delta_x (dx_i^0)^2 + \Delta_y (dy_i^0)^2 + \Delta_{xy} dx_i^0 dy_i^0}, \\
\Delta_x &= (1 + \epsilon'_x)^2 + \epsilon'^2_{yx}; \\
\Delta_y &= (1 + \epsilon'_y)^2 + \epsilon'^2_{xy}; \\
\Delta_{xy} &= 2(1 + \epsilon'_x)\epsilon'_{xy} + 2(1 + \epsilon'_y)\epsilon'_{yx}.
\end{aligned} \tag{2.53}$$

Indo um pouco mais além, com ajuda do tensor de tensão ϵ'_{ij} rotacionado, podemos definir a direção e o tipo de deformação que desejarmos. Como forma de validar a consistência da equação 2.51, definiremos a tensão uniaxial em \mathbf{x} ($\epsilon_x \neq 0$ e $\epsilon_y = \epsilon_{xy} = 0$) com $\theta = 0$ para observar os efeitos de tensão uniaxial na direção *armchair* e com $\theta = \pi/2$ para direção *zigzag*, e assim replicar os resultados de (Vitor M. Pereira et al, 2008)[37]:

Redefinindo os parâmetros para substituí-los em

$$\begin{aligned}
\vec{k} \cdot (\mathbf{d}'_1 - \mathbf{d}'_2) &= k_x (1 + \epsilon'_x)(3a/2) - k_y (\sqrt{3}a/2); \\
\vec{k} \cdot (\mathbf{d}'_1 - \mathbf{d}'_3) &= -k_y (\sqrt{3}a); \\
\vec{k} \cdot (\mathbf{d}'_2 - \mathbf{d}'_3) &= -k_x (1 + \epsilon'_x)(3a/2) - k_y (\sqrt{3}a/2);
\end{aligned} \tag{2.54}$$

temos,

$$E(\vec{k}) = \pm [t_1^2 + t_2^2 + t_3^2 + 2t_1t_2 \cos \left((1 + \epsilon'_x)(3a/2)k_x - (\sqrt{3}a/2)k_y \right) + 2t_1t_3 \cos \left(\sqrt{3}ak_y \right) + 2t_2t_3 \cos \left((1 + \epsilon'_x)(3a/2)k_x + (\sqrt{3}a/2)k_y \right)]^{1/2}, \quad (2.55)$$

com os seguintes casos

$\theta = 0$ (Fig. 24 - (a)) direção *armchair* e $\theta = \pi/2$ (Fig. 24 - (b)) direção *zigzag*:

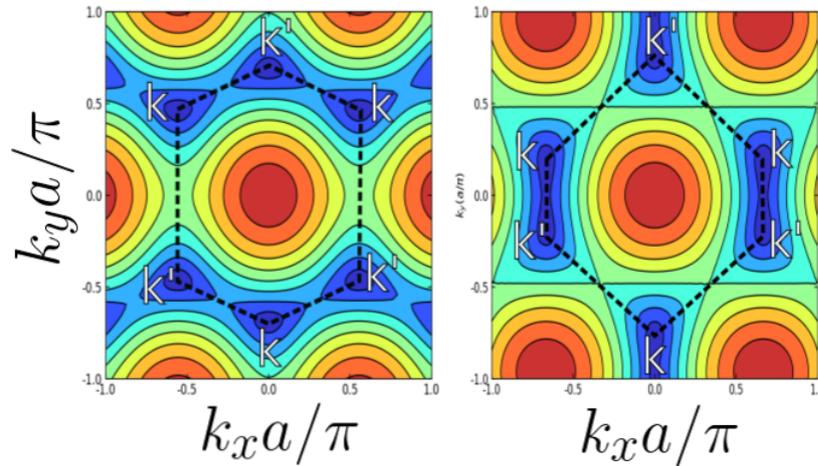


Figura 24 – Estrutura de bandas para o elétron π no grafeno tensionado uniaxialmente: (a) parâmetros $\epsilon_x = 0.2$ e $\theta = 0$ (*armchair*) e (b) $\epsilon_x = 0.2$ e $\theta = \pi/2$ (*zigzag*).

É notável, em Fig. 24, que as tensões uniaxiais comprimem a primeira zona de Brillouini em uma direção, fato este explicável por meio da relação de comutação $[\hat{r}, \hat{p}] \neq 0$ que relaciona a expansão da rede unitária à compressão na rede recíproca. Ao lado esquerdo, Fig. - 24 - (a), percebemos uma compressão na direção de momento k_x ao passo que no lado direito, Fig. 24 (b), na direção de momento k_y . Em adicional a essas compressões no espaço de Fourier, percebemos mudanças nas posições dos cones de Dirac: estudos teóricos investigando esse comportamento afirmam veementemente que as posições dos cones, não dependem exclusivamente da deformação na rede como também de um vetor pseudomagnético induzido por essas deformações [42][43][44].

2.2.2.2 Termo $\Pi(\vec{k}, \Phi)$ para campo magnético uniforme

Desenvolveremos, nessa seção, o fator de estrutura $\Pi(\vec{k})$ para o elétron π do grafeno interagindo com um campo magnético ($B = B_o \hat{z}$). Recordando que tensões na rede, modificam distâncias interatômicas, alterando o funcional de $\Pi(\vec{k})$, temos que para um campo magnético perpendicular ao plano da estrutura, $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$; $\vec{A} = (0, xB_o, 0)$, essas distâncias não modificam-se, porém a probabilidade de transição eletrônica entre sítios, muda conforme a direção de \vec{A} . Portanto, os parâmetros de *hooping* para primeiros vizinhos serão ajustados pela

substituição de Pierls, $t_{i,j} = t_0 \exp \left[-i(2\pi e/c\hbar) \int_{\vec{r}_i}^{\vec{r}_j} \vec{A} \cdot \vec{d}'_l \right]$, em que e é a carga do elétron, \hbar a constante de Planck dividida 2π , c a velocidade da luz e $\vec{d}'_l = d_x \hat{x} + d_y \hat{y}$ um vetor bidimensional que aponta na direção dos vetores de primeiros vizinhos 2.38. Portanto, a equação 2.37 será redefinida para

$$\begin{aligned} \Pi_j(\vec{k}) &= \sum_i^3 t_{i,j} \exp \left[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i) \right] \rightarrow \\ \Pi_j(\vec{k}) &= t_1 \exp \left[i\vec{k} \cdot \vec{d}_1 \right] + t_2 \exp \left[i\vec{k} \cdot \vec{d}_2 \right] + t_3 \exp \left[i\vec{k} \cdot \vec{d}_3 \right] \rightarrow \\ \Pi_j(\vec{k}) &= t_0 \exp \left[i(2\pi/\Phi_0) \int_i^j \vec{A} \cdot \vec{d}_1 \right] \exp \left[i\vec{k} \cdot \vec{d}_1 \right] + t_0 \exp \left[i(2\pi/\Phi_0) \int_i^j \vec{A} \cdot \vec{d}_2 \right] \exp \left[i\vec{k} \cdot \vec{d}_2 \right] \\ &+ t_0 \exp \left[i(2\pi/\Phi_0) \int_i^j \vec{A} \cdot \vec{d}_3 \right] \exp \left[i\vec{k} \cdot \vec{d}_3 \right]. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Resolveremos as integrais separadamente, readaptando os termos para depender do fluxo de campo magnético ($\Phi = |\vec{B} \cdot \vec{A}|$) transpassando um hexágono de carbono de área ($A = 3a^2\sqrt{3}/2$), logo

$$\begin{aligned} \int_j^i \vec{A} \cdot \vec{d}_1 &= xB_0 \int_0^{a\sqrt{3}/2} dy = \frac{B_0 a^2 \sqrt{3}}{2} = \left(\frac{1}{3} \right) \Phi; \\ \int_j^i \vec{A} \cdot \vec{d}_2 &= xB_0 \int_0^{-a\sqrt{3}/2} dy = -\frac{B_0 a^2 \sqrt{3}}{2} = -\left(\frac{1}{3} \right) \Phi; \\ \int_j^i \vec{A} \cdot \vec{d}_3 &= 0. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Com o resultados das integrais 2.57, reformularemos a equação 2.56 e assim, concluiremos o calculo das energias eletrônicas do elétron π , substituindo o termo $\Pi(\vec{k})$ agora dependente de Φ , novamente na solução da equação de autovalores da matriz hamiltoniana 2.35,

$$\begin{aligned} \Pi_j(\vec{k}) &= t_0 \exp \left[i(2\pi/3)(\Phi/\Phi_0) \right] \exp \left[i\vec{k} \cdot \vec{d}_1 \right] + t_0 \exp \left[-i(2\pi/3)(\Phi/\Phi_0) \right] \exp \left[i\vec{k} \cdot \vec{d}_2 \right] \\ &+ t_0 \exp \left[i\vec{k} \cdot \vec{d}_3 \right]. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Substituindo,

$$\begin{aligned}
E(\vec{k}, \Phi) &= \pm \sqrt{\Pi^\dagger(\vec{k})\Pi(\vec{k})} \rightarrow \\
E(\vec{k}, \Phi) &= \pm t_0 \left(e^{i2\pi\Phi/3\Phi_0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_1} + e^{-i2\pi\Phi/3\Phi_0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_3} \right) \times \\
&\quad \left(e^{-i2\pi\Phi/3\Phi_0} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_1} + e^{i2\pi\Phi/3\Phi_0} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_2} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{d}_3} \right) \rightarrow \\
E(\vec{k}, \Phi) &= \pm t_0 [1 + e^{(i4\pi\Phi/3\Phi_0) + i\vec{k}\cdot(\vec{d}_1 - \vec{d}_2)} + e^{(i2\pi\Phi/3\Phi_0) + i\vec{k}\cdot(\vec{d}_1 - \vec{d}_3)} + \\
&\quad e^{(-i4\pi\Phi/3\Phi_0) - i\vec{k}\cdot(\vec{d}_1 - \vec{d}_2)} + 1 + e^{(-i2\pi\Phi/3\Phi_0) + i\vec{k}\cdot(\vec{d}_2 - \vec{d}_3)} + \\
&\quad e^{(-i2\pi\Phi/3\Phi_0) - i\vec{k}\cdot(\vec{d}_1 - \vec{d}_3)} + e^{(i2\pi\Phi/3\Phi_0) - i\vec{k}\cdot(\vec{d}_2 - \vec{d}_3)} + 1] \rightarrow
\end{aligned} \tag{2.59}$$

$$\begin{aligned}
E(\vec{k}, \Phi) &= \pm t_0 [3 + 2 \cos[(4\pi\Phi/3\Phi_0) + \vec{k} \cdot (\vec{d}_1 - \vec{d}_2)] + \\
&\quad 2 \cos[(2\pi\Phi/3\Phi_0) + \vec{k} \cdot (\vec{d}_1 - \vec{d}_3)] + 2 \cos[(2\pi\Phi/3\Phi_0) + \vec{k} \cdot (\vec{d}_2 - \vec{d}_3)]]^{1/2}.
\end{aligned} \tag{2.60}$$

Indo um pouco além, podemos compactar a equação por meio da identidade trigonométrica, $\cos(a) + \sin(b) = 2 \cos((a+b)/2) \cos((a-b)/2)$, e encontrar a energia do elétron π interagindo com um campo magnético homogêneo, uniforme e perpendicular ao plano do grafeno

$$\begin{aligned}
E(\vec{k}, \Phi) &= t_0 [3 + 2 \cos[(4\pi\Phi/3\Phi_0) + \vec{k} \cdot (\vec{d}_1 - \vec{d}_2)] + \\
&\quad 4 \cos[(2\pi\Phi/3\Phi_0) + \vec{k} \cdot (\vec{d}_1 - \vec{d}_2)/2] \cos[\vec{k} \cdot (\vec{d}_1 + \vec{d}_2 - \vec{d}_3)]]^{1/2}.
\end{aligned} \tag{2.61}$$

A ideia principal em perturbar o grafeno por meio de potenciais externos ou tensões de deformação é modificar as regiões energéticas próximas ao nível de Fermi, pois modificações feitas nos espectros de *Bulks*, sejam eles mono ou bicamada, transmitem essas modificação para os espectros em nanoestruturas tipo nanofitas (GNRs), pontos quânticos (GQDs) e anéis quânticos (GQRs), tornando a dinâmica dos elétrons de baixa energia ajustável por mecanismos de controle nos portadores de carga.

2.2.3 Solução analítica para a bicamada de grafeno

Apresentaremos, nesta seção, como definir a matriz hamiltoniana *tight – binding* para o elétron π em uma bicamada de grafeno: construiremos essa estrutura a partir de duas matrizes de dimensão 2×2 (\mathbb{T} matriz 2.30) que definem, dois planos de grafeno, camada inferior e superior, e posteriormente, mais duas matrizes 2×2 responsáveis pelas ligações entre camadas (\mathbb{T}_\perp), Fig. 25 (b). Para melhor ilustrar essa adaptação, usaremos um diagrama matricial com a ordem de arranjo entre as matrizes, obedecendo a seguinte sequência de estados das subredes, $|\Psi\rangle = A |\psi_A\rangle + B |\psi_B\rangle + C |\psi_C\rangle + D |\psi_D\rangle$, Fig. 25

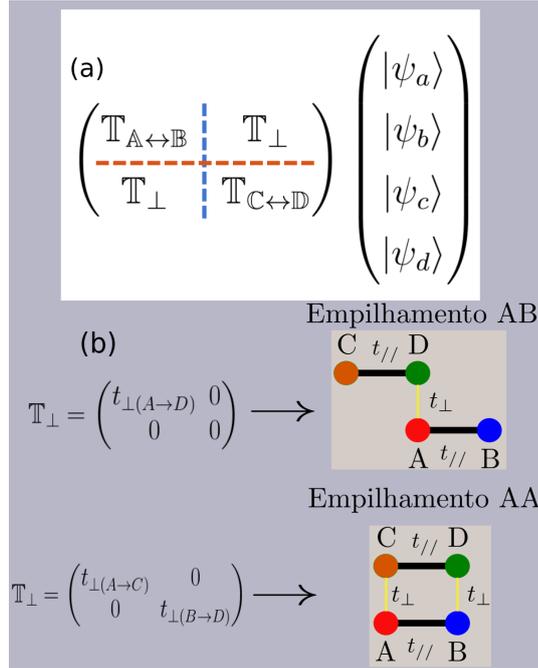


Figura 25 – (a) Representação matricial do hamiltoniano tight binding de uma bicamada de grafeno e (b) Matrizes de *hooping* entre camadas, T_{\perp}^{AB} com $t_{\perp} = -0.4 \text{ eV}$ ou T_{\perp}^{AA} com $t_{\perp} = -0.2 \text{ eV}$

Sendo o hamiltoniano em segunda quantização para um célula unitária contendo 4 subredes A(B) camada inferior e C(D) superior,

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_i V_i (a_i^\dagger a_i + b_i b_i^\dagger + c_i^\dagger c_i + d_i d_i^\dagger) \\
 &- \sum_{i,j} t_{ij} (a_i^\dagger b_j + a_i b_j^\dagger) - \sum_{i,j} t_{ij} (c_i^\dagger d_j + c_i d_j^\dagger) \\
 &- t_{\perp} \sum_{i,j} (a_i^\dagger c_j + a_i c_j^\dagger) - t_{\perp} \sum_{i,j} (b_i^\dagger d_j + b_i d_j^\dagger).
 \end{aligned} \tag{2.62}$$

Expandiremos os operadores de campo em transformada de Fourier de forma a representar o hamiltoniano no espaço dos momentos \vec{k} . Adaptando o hamiltoniano de maneira análoga a uma monocamada de grafeno, cálculos análogos na seção anterior, podemos representar esse operador como uma matriz com dois tipos de empilhamentos possíveis:

Empilhamento AA ($\tau_{\perp} = -0.2 \text{ eV}$):

$$E(\vec{k}, \bar{\epsilon}, V) \begin{pmatrix} |\psi_a\rangle \\ |\psi_b\rangle \\ |\psi_c\rangle \\ |\psi_d\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V & T(\vec{k}, \bar{\epsilon}) & \tau_{\perp} & 0 \\ T^*(\vec{k}, \bar{\epsilon}) & V & 0 & \tau_{\perp} \\ \tau_{\perp} & 0 & -V & T(\vec{k}, \bar{\epsilon}) \\ 0 & \tau_{\perp} & T^*(\vec{k}, \bar{\epsilon}) & -V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_a\rangle \\ |\psi_b\rangle \\ |\psi_c\rangle \\ |\psi_d\rangle \end{pmatrix}. \tag{2.63}$$

Empilhamento AB ($\tau_{\perp} = -0.4$ eV):

$$E(\vec{k}, \epsilon, V) \begin{pmatrix} |\psi_a\rangle \\ |\psi_b\rangle \\ |\psi_c\rangle \\ |\psi_d\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V & T^*(\vec{k}, \epsilon) & \tau_{\perp} & 0 \\ T^*(\vec{k}, \epsilon) & V & 0 & 0 \\ \tau_{\perp} & 0 & -V & T(\vec{k}, \epsilon) \\ 0 & 0 & T^*(\vec{k}, \epsilon) & -V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_a\rangle \\ |\psi_b\rangle \\ |\psi_c\rangle \\ |\psi_d\rangle \end{pmatrix}. \quad (2.64)$$

Com $T(\vec{k}, \bar{\epsilon})$ sendo o fator de estrutura calculado em eq. 2.50, na seção anterior,

$$T(\vec{k}, \bar{\epsilon}) = t_1(\bar{\epsilon}) \exp[i\vec{k} \cdot \mathbf{d}_1(\bar{\epsilon})] + t_2(\bar{\epsilon}) \exp[i\vec{k} \cdot \mathbf{d}_2(\bar{\epsilon})] + t_3(\bar{\epsilon}) \exp[i\vec{k} \cdot \mathbf{d}_3(\bar{\epsilon})]. \quad (2.65)$$

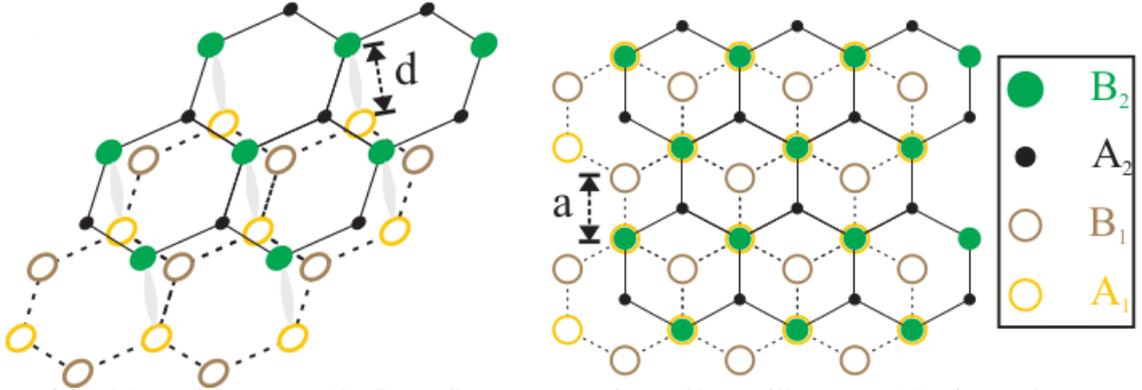


Figura 26 – (a) empilhamento AB (Bernal) em perspectiva e (b) empilhamento AB visto pelo topo com subredes destacadas em diferentes cores. Figura adaptada de

Para encontrar o espectro de energia dependente do parâmetro de tensão mecânica $\bar{\epsilon}$ e da diferença de potencial entre camadas (*bias*) V é necessário diagonalizar as matrizes [2.63] e [2.64], pois o fator de estrutura possui formato analítico, como já calculado em 2.37. Logo, encontraremos as seguintes energias para cada configuração de empilhamento,

Bandas de energia provenientes do empilhamento AA ($\tau = -0.2$ eV):

$$\begin{aligned} E_1 &= -\frac{1}{2} \sqrt{4E(\vec{k}, \bar{\epsilon})_{mono}^2 + 4\tau^2 + V^2 - 4\sqrt{E(\vec{k}, \bar{\epsilon})_{mono}^2(4\tau^2 - V^2)}} \\ E_2 &= \frac{1}{2} \sqrt{4E(\vec{k}, \bar{\epsilon})_{mono}^2 + 4\tau^2 + V^2 - 4\sqrt{E(\vec{k}, \bar{\epsilon})_{mono}^2(4\tau^2 - V^2)}} \\ E_3 &= -\frac{1}{2} \sqrt{4E(\vec{k}, \bar{\epsilon})_{mono}^2 + 4\tau^2 + V^2 + 4\sqrt{E(\vec{k}, \bar{\epsilon})_{mono}^2(4\tau^2 - V^2)}} \\ E_4 &= \frac{1}{2} \sqrt{4E(\vec{k}, \bar{\epsilon})_{mono}^2 + 4\tau^2 + V^2 - 4\sqrt{E(\vec{k}, \bar{\epsilon})_{mono}^2(4\tau^2 - V^2)}} \end{aligned} \quad (2.66)$$

Bandas de energia provenientes do empilhamento AB ($\tau = -0.4$ eV):

$$\begin{aligned}
 E_1 &= -\frac{1}{2}\sqrt{4E(\vec{k}, \bar{\epsilon})_{mono}^2 + 2\tau^2 + V^2 - 2\sqrt{4E(\vec{k}, \bar{\epsilon})_{mono}^2\tau^2 + \tau^4 + E(\vec{k}, \bar{\epsilon})_{mono}^2V^2}} \\
 E_2 &= \frac{1}{2}\sqrt{4E(\vec{k}, \bar{\epsilon})_{mono}^2 + 2\tau^2 + V^2 - 2\sqrt{4E(\vec{k}, \bar{\epsilon})_{mono}^2\tau^2 + \tau^4 + E(\vec{k}, \bar{\epsilon})_{mono}^2V^2}} \\
 E_3 &= -\frac{1}{2}\sqrt{4E(\vec{k}, \bar{\epsilon})_{mono}^2 + 2\tau^2 + V^2 + 2\sqrt{4E(\vec{k}, \bar{\epsilon})_{mono}^2\tau^2 + \tau^4 + E(\vec{k}, \bar{\epsilon})_{mono}^2V^2}} \\
 E_4 &= \frac{1}{2}\sqrt{4E(\vec{k}, \bar{\epsilon})_{mono}^2 + 2\tau^2 + V^2 + 2\sqrt{4E(\vec{k}, \bar{\epsilon})_{mono}^2\tau^2 + \tau^4 + E(\vec{k}, \bar{\epsilon})_{mono}^2V^2}}
 \end{aligned} \tag{2.67}$$

O espectro possui 4 soluções, pois estamos tratando com um sistema bicamada, no qual o número de subredes pertencentes a célula unitária, especificam a ordem de dimensão da matriz hamiltoniana, neste caso 4 x 4. Note que as energias encontradas, dependem de resultados anteriores de monocamada: para analisar os casos de tensão mecânica na rede, basta substituir em local específico ($E(\vec{k}, \delta)_{mono}^2$) a solução analítica 2.51, particularizando os casos de tensão mecânica na matriz de transformação de coordenadas $\bar{\epsilon}$, eq. 2.40 . De mesma forma, podemos utilizar a solução 2.61 e estabelecer a atuação coletiva de campo magnético (Φ) mais diferença de potencial entre camadas (V) no espectro de bicamada de grafeno.

Esses tipos de alterações feitas nos bulks mono e bicamada de grafeno são transferidas as nanoestruturas do tipo nanofita. Na próxima seção iremos desenvolver o modelo teórico como ferramenta para analisar os espectros e as consequências de atuar esses potenciais externos ao sistema.

3 ABERTURA DE GAP EM NANOFITAS DE GRAFENO POR APLICAÇÃO DE DEFORMAÇÃO DE CISALHAMENTO SIMPLES E CAMPO ELÉTRICO NO PLANO

3.1 Modelo Teórico

Calculamos a estrutura de bandas do elétron π em nanoestruturas de grafeno tensionadas e submetidas a um campo elétrico no plano, utilizando o hamiltoniano *tight – binding* em primeiros vizinhos,

$$\hat{H} = \sum_i^N \epsilon_i(F_i) \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i + \sum_{i,j}^N t_{i,j}(d_i) \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j + h.c., \quad (3.1)$$

no qual, \hat{c}_i^\dagger (\hat{c}_i) são os operadores de criação (destruição), $\epsilon(F_i)$ o termo de energia *on – site* dependente do potencial eletrostático dependente da posição $F(y_i)$, e $t_{i,j}(d_i)$ a energia de *hooping* entre os orbitais π que incorporam as distâncias atômicas entre primeiros vizinhos (\vec{d}_i^0): $\mathbf{d}_1^0 = a(1/2, -\sqrt{3}/2)$, $\mathbf{d}_2^0 = a(-1, 0)$ e $\mathbf{d}_3^0 = a(1/2, \sqrt{3}/2)$ (*armchair*); $\mathbf{d}_1^0 = a(\sqrt{3}/2, 1/2)$, $\mathbf{d}_2^0 = a(0, -1)$ e $\mathbf{d}_3^0 = a(-\sqrt{3}/2, 1/2)$ (*zigzag*), onde $a = 0.142$ nm é a distância C-C de equilíbrio.

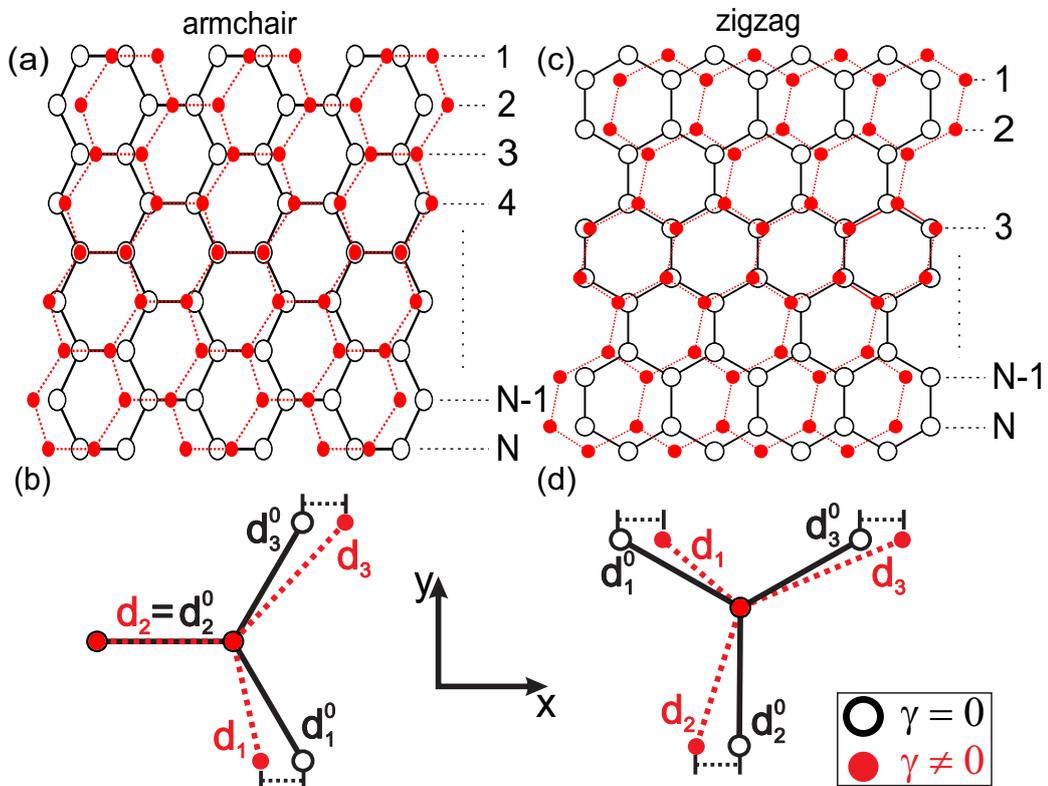


Figura 27 – figura esquemática do processo de cisalhamento em nanofitas de borda *armchair* e *zigzag*. (a) nanofita *armchair* sob tensão de cisalhamento, (b) vetores de primeiros vizinhos para borda *armchair*, (c) nanofita *zigzag* sob tensão de cisalhamento e (d) vetores de primeiros vizinhos para borda *zigzag*

Construímos as fitas por meio da célula unitária in Fig. 27, no qual o comprimento periódico ao longo da direção \hat{x} é dado por $l_x = 3a (\sqrt{3}a)$ para borda *armchair* (*zigzag*) com linhas atômicas destacadas em linhas pontilhadas em preto N e comprimento na direção \hat{y} dado por, $W_{arm}(N) = \sqrt{3}a(N - 1)/2$ ($W_{zz} = (3N/2 - 1)a$)

Adicionamos o campo elétrico paralelo à direção \hat{y} , incluindo o potencial $F_i = -eE_0y(i)$ no fator de energia *on-site*, onde e é a carga fundamental do elétron, $y(i)$ a localização vertical dos sítios em cada linha da fita e E_0 a intensidade do campo elétrico com amplitude máxima de até 1V/nm. Campos eletroestáticos dessa ordem, induzem efeitos de alongação na rede: tensões uniaxiais em magnitude de $\approx 2\%$ na direção de incidência do campo [45], contudo iremos desprezar esse tipo de influência em nosso modelo.

Tensões mecânicas submetidas na rede são impostas por modificações conjuntas na alongação dos vetores de primeiros vizinhos e na modificação dos parâmetro de *hopping*. Utilizando a teoria da elasticidade linear, os vetores d_i^0 transformam-se por meio de $\mathbf{d}_i = (\mathbb{I} + \bar{\varepsilon})\mathbf{d}_i^0$, no qual \mathbb{I} é a matriz identidade e $\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} e_{xx} & e_{xy} \\ e_{yx} & e_{yy} \end{pmatrix}$ é a matriz de tensão que transforma os vetores de primeiros vizinhos com termos na diagonal principal $e_{xx}(e_{yy})$ representando os fatores de tensões uniaxiais, e termos da diagonal secundária $e_{xy}(e_{yx})$, as tensões de cisalhamento simples, ambos nas direções $\hat{x}(\hat{y})$. Restringiremos nosso caso à tensão de cisalhamento simples na direção periódica \hat{x} ($e_{xy} \neq 0$) com intuito de preservar a espessura das fitas, portando, faremos $e_x = e_y = e_{xy} = 0$, limitando a matriz de tensão para $\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & e_{xy} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$. Redefinido o módulo desses novos vetores por, $d_i = a\sqrt{1 + \Delta_i(\gamma)}$ onde os diferentes parâmetros $\Delta_i(\gamma)$ estão contidas na tabela 2. Definimos o parâmetro γ para representar a porcentagem de tensão na direção x das fitas, com fator $\gamma = e_{xy}\sqrt{3}$ ($e_{xy}/\sqrt{3}$) para borda *armchair*(*zigzag*). A amplitude máxima de γ em nosso modelo irá até 0.2, ou seja, 20% de alongação na direção \hat{x} .

Modificamos o parâmetro de *hopping* entre vizinhos alongados pela substituição: $t_i(d_i) = t_0 \exp[-3.37(d_i/a - 1)]$ [37], no qual $t_0 \approx -2.7$ eV é a magnitude de energia entre ligações carbônicas não deformados (d_i^0).

Tabela 2: Termos da matriz de *hopping*

$\Delta_i(\gamma)$	Armchair	Zigzag
Δ_1	$\gamma(\gamma - 2)/4$	$3\gamma(\gamma + 2)/4$
Δ_2	0	$3\gamma^2$
Δ_3	$\gamma(\gamma + 2)/4$	$3\gamma(\gamma - 2)/4$

Com as seguintes definições estabelecidas, já podemos calcular o espectro de energia em nanofitas: expandindo os operadores de criação e destruição em relação ao momento

conservado k_x ,

$$\begin{aligned}
 a_i &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k_x} e^{ik_x r_{xi}} a_{k_x, i}, \\
 a_i^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k_x} e^{-ik_x r_{xi}} a_{k_x, i}^\dagger, \\
 b_j &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'_x} e^{ik'_x r_{xj}} b_{k'_x, j}, \\
 b_j^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'_x} e^{-ik'_x r_{xj}} b_{k'_x, j}^\dagger.
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Substituindo esses novos operadores no hamiltoniano eq. 3.1, chegamos a seguinte expressão:

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_i V_i \left[\sum_{k_x} \left(a_{k_x, i}^\dagger a_{k_x, i} + b_{k'_x, j}^\dagger b_{k'_x, j} \right) \right] \\
 &\quad - \frac{1}{N} \sum_{i, j} \sum_{k'_x, k_x} t_{ij} e^{-ik_x r_{xi}} e^{ik'_x r_{xj}} a_{k_x, i}^\dagger b_{k'_x, j} \\
 &\quad - \frac{1}{N} \sum_{i, j} \sum_{k'_x, k_x} t_{ij} e^{-ik'_x r_{xj}} e^{ik_x r_{xi}} b_{k'_x, j}^\dagger a_{k_x, i}.
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

Por meio de manipulação algébrica análogas, executadas na seção anterior, podemos simplificar alguns termos do somatório, e assim chegar em uma equação matricial que depende do potencial eletrostático (V) e do parâmetro de tensão de cisalhamento simples (γ), assim como já calculado em eq. 2.29:

$$E(\vec{k}) \begin{pmatrix} |\psi_a\rangle \\ |\psi_b\rangle \end{pmatrix} = \sum_{\vec{k}} \begin{pmatrix} \sum_i \epsilon_i & \sum_j \Pi_j^*(\vec{k}) \\ \sum_i \Pi_i(\vec{k}) & \sum_j \epsilon_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_a\rangle \\ |\psi_b\rangle \end{pmatrix}. \tag{3.4}$$

Perceba que na seção anterior, fixamos a condição de que a célula unitária continha somente dois átomos em sua base, entretanto em nosso tratamento de nanofitas, a célula unitária conterá, dependendo do número de linhas atômicas: $N_{\text{atomos}} = 2 * N_{\text{Linhas}}$ átomos na célula unitária. Portanto os somatório em i (j), respectivos a subrede A(B), iram até o valor N_{Linhas} . Redefinindo a matriz anterior para,

$$E(k_x, \gamma, F) \begin{pmatrix} |\psi_a\rangle \\ |\psi_b\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon(F) & \mathbb{T}^\dagger(k_x, \gamma) \\ \mathbb{T}(k_x, \gamma) & \epsilon(F) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_a\rangle \\ |\psi_b\rangle \end{pmatrix}. \tag{3.5}$$

onde ϵ é a matriz de energia *on-site*, $\epsilon_{i,j} = eE_0\delta_{i,j}W_j$,

$$\epsilon = eE_0 \begin{pmatrix} W_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & W_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & W_N \end{pmatrix}_{N_L \times N_L}, \quad (3.6)$$

e \mathbb{T} é a matriz de *hopping* com parâmetros α , β e η , no qual a representação matricial para cada configuração de borda é

$$\mathbb{T}_{i,j} = \eta\delta_{i,j} + \beta\delta_{i,j-1} + \alpha\delta_{i,j+1} \text{ (armchair),}$$

$$\mathbb{T}_{arm} = \begin{pmatrix} \eta & \beta & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \alpha & \eta & \beta & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \alpha & \eta & \beta & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \cdots & \alpha & \eta \end{pmatrix}_{N_L \times N_L}, \quad (3.7)$$

onde $\alpha = t_1 e^{ik_x(\mathbf{d}_1 \cdot \hat{x})}$, $\eta = t_2 e^{ik_x(\mathbf{d}_2 \cdot \hat{x})}$ e $\beta = t_3 e^{ik_x(\mathbf{d}_3 \cdot \hat{x})}$, e

$$\mathbb{T}_{i,j} = \beta\delta_{i,j+(-1)^i} + \alpha\delta_{i,j-(-1)^i} \text{ (zigzag),}$$

$$\mathbb{T}_{zz} = \begin{pmatrix} 0 & \beta & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \beta & 0 & \alpha & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \alpha & 0 & \beta & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 & 0 \end{pmatrix}_{N_L \times N_L}, \quad (3.8)$$

onde $\beta = t_1 e^{ik_x(\mathbf{d}_1 \cdot \hat{x})} + t_3 e^{ik_x(\mathbf{d}_3 \cdot \hat{x})}$ e $\alpha = t_2 e^{ik_x(\mathbf{d}_2 \cdot \hat{x})}$.

Os autovalores de energia associados a essa matriz hamiltoniana 3.5 são as energias permitidas para dinâmica de um único elétron pertencente a rede deformada e eletrostaticamente modificada pelo campo elétrico. A técnica numérica utilizada para diagonalizar esse tipo de matriz pentadiagonal de ordem $[2N \times 2N]$ é a rotina computacional *EIGH* pertencente ao pacote numérico *NumPy* por meio da linguagem computacional Python.

3.2 Resultados

Nanofitas de grafeno possuem regime de configuração distinto para diferentes números de linhas atômicas. Em zGNR(N) o regime eletrônico sempre é condutor, bandas de condução e valência tocam-se em $k_x = \pm 1/\sqrt{3}$ na estrutura de bandas, enquanto que em aGNR(N) as configurações possuem três tipos de regime eletrônico: $N = 3p -$ (semicondutor), $N = 3p + 1 -$ (semicondutor de *gap* menor) e $N = 3p + 2 -$ (condutor), na qual p é um inteiro positivo. Todas com *gap* direto em $k_x = 0$. Na Literatura, Young-Woo Son, et al [28], desenvolveram uma expressão analítica que relaciona o *gap* em diferentes famílias de aGNR(N) para cada número de linhas (N),

$$\begin{aligned}\Delta(N)_{3p} &= t \left[4 \cos \left(\frac{p\pi}{3p+1} \right) - 2 \right], N = 3p, \text{ para } p = 1, 2, \dots \\ \Delta(N)_{3p+1} &= t \left[2 - 4 \cos \left(\frac{(p+1)\pi}{3p+1} \right) \right], N = 3p+1, \text{ para } p = 1, 2, \dots \\ \Delta(N)_{3p+2} &= 0.\end{aligned}\tag{3.9}$$

Note que o aumento do número de linhas $N \rightarrow \infty$ tende o valor de *gap* à zero, regressando ao comportamento metálico intrínseco ao grafeno. Esse tipo de variedade nos valores de *gap* não é presente em nanofitas *zigzag*.

Estudos de tensão de cisalhamento simples em nanofitas de grafeno foram desenvolvidos por S. H. R. Sena, et al [46], no qual investigaram como esse tipo de tensão mecânica modifica a estrutura eletrônica das nanofitas. Neste contexto, o aumento na intensidade de tensão de cisalhamento simples em aGNR, tendem a aproximar as bandas, fechar *gap*, enquanto que em zGNR à distanciar as bandas, abrir *gap*. Um comportamento interessante nas modificações da estrutura de bandas, especificamente para bordas *armchair*, é a suavização dos estados próximos ao nível de Fermi, modificando regimes lineares em energia, $E(k_x) \sim k_x$, para regimes parabólicos $E(k_x) \sim k_x^2$, região entorno de $k_x = 0$. Essa suavização é explicada por meio do aparecimento de estados bem localizados do elétron. Veremos posteriormente, por meio de gráficos das funções de onda (Figs. 32 e 29), que o elétron tende a localizar-se no meio da fita, região menos tensionada no processo de cisalhamento simples, Fig. 27.

Organizamos os gráficos das estruturas de bandas, Figs. 28, 30 e 33, em ambas as bordas, de modo a representar as modificações ocorridas para perturbações individuais e conjuntas de tensão mecânica de cisalhamento simples γ com alongação de 10% na direção periódica da fita \hat{x} , mais campo elétrico homogêneo F com intensidade de 0.1 V/nm na direção paralela a espessura da fita \hat{y} . Perceba que as perturbações estão aplicadas em direções distintas, em que linhas em preto (vermelho) destacam configurações ausentes (presentes) da ação

do campo elétrico. Na Fig. (a) ($\gamma = 0, F = 0$), exibimos configurações ausentes de perturbação, enquanto que as Figs. (b) ($\gamma = 0, F = 0.1 \text{ V/nm}$) e (c) ($\gamma = 10\%, F = 0$), apresentam modificações relacionadas as perturbações individuais e distintas, atuantes: campo elétrico e tensão de cisalhamento simples, respectivamente. Já para a Fig. (d) ($\gamma = 10\%, F = 0.1 \text{ V/nm}$), exibimos a estrutura de bandas respectiva a ação conjunta de ambas perturbação na fita. Definimos o estado de momento $k_x = K_{CV}$ correspondente a energia $E(k_x) = E_{CV}$, $k_x \rightarrow K_{CV}$, com siglas CV que definem C para banda de condução e V para a banda de valência, especificando o estado de menor energia na banda de condução. Utilizaremos esses estados para exibir a densidade de probabilidade do elétron nas estruturas.

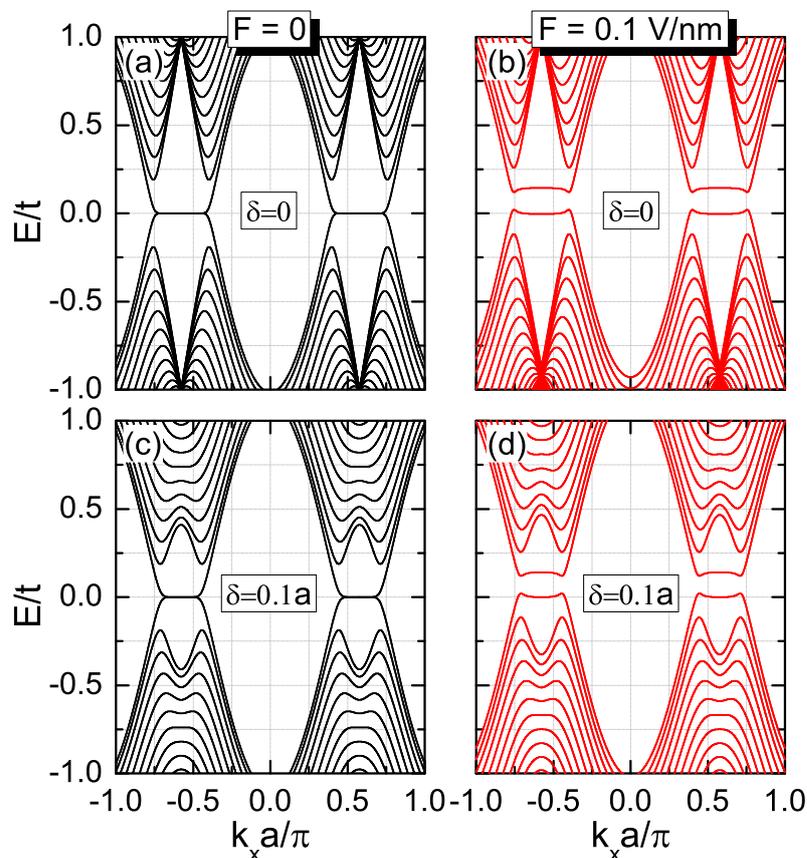


Figura 28 – Relação de dispersão para nanofita ZGRN(46), submetida a diferentes intensidades do campo e tensão de cisalhamento simples: (a) $F = 0$ e $\delta = 0$, (b) $F = 0.1 \text{ V/nm}$ e $\delta = 0$, (c) $F = 0$ e $\delta = 0.1a$, (d) $F = 0.1 \text{ V/nm}$ e $\delta = 0.1a$.

Em nanofitas de borda *zigzag*, cujo o regime é especificamente condutor. O número de bandas desse espectro é duas vezes o número de linhas atômicas $2*N$, definidos em nossa célula unitária, contabilizando subredes A e B em cada linha N. Em Fig. 28 (a), o sistema possui 27 bandas duplamente degenerados em ambas camadas de valência e condução, que constituem $27+27 = 54$ bandas, assim como o número de linhas das fitas, $N = 54$. Para essa configuração de linhas a zGNR(54) possui espessura da ordem $W \approx 5,6 \text{ nm}$. A densidade de

probabilidade para o estado eletrônico de momento $k_x = k_{CV}$ nessa configuração é um estado de borda, pois o elétron popula as bordas da fita igualmente, como demonstrado em Fig. 29 - (a) linhas em preto. Com a inclusão de perturbações na estrutura, na Fig. 28 (b), o campo elétrico abre um *gap* na estrutura de bandas, quebra a degenerescência de alguns estados e desloca nível de Fermi em magnitude de ≈ 0.1 eV. Para explicação da abertura de *gap*, a quebra de simetria entre subredes é relacionada, pois o elétron, interagindo com o campo elétrico, tende a ocupar em maior intensidade um lado da borda, digamos o lado superior da fita, já que $\vec{E} \sim -E_o\hat{y}$ aponta na direção negativa em \hat{y} , sendo assim, o elétron possuirá densidade de probabilidade desequilibrada entre bordas, já que cada borda em uma zGNR é ocupada exclusivamente por subredes diferentes, contribuindo assim para a quebra de simetria entre subredes, Fig. 29 (a) - linhas em vermelho.

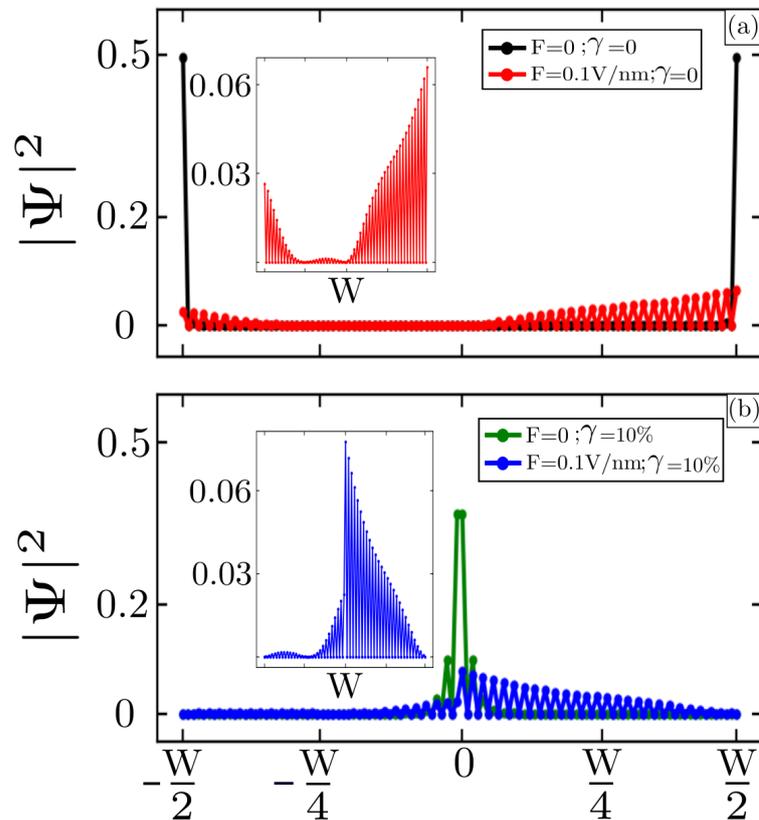


Figura 29 – Densidade de probabilidade $|\Psi|^2$ com relação ao comprimento da fita W para estados de momento k_{CV} , superior: ($F = 0$ e $\gamma = 0$ - preto) e ($F = 0.1V/nm$ e $\gamma = 0$ - vermelho), inferior: ($F = 0$ e $\gamma = 10\%$ - verde) e ($F = 0.1V/nm$ e $\delta = 0.1a$ - azul)

Comportamentos desse tipo são análogos aos encontrados na literatura em modelos que induzem a abertura de *gap* no grafeno pela quebra de simetria de subrede, como por exemplo, o ajuste do *gap* pelo empilhamento entre o grafeno e o nitreto de boro [21, 47] ou a abertura de *gap* em uma bicamada de grafeno [48] por meio de uma assimetria eletrostática entre camadas. Na Fig. 28 (c), a tensão de cisalhamento simples γ , quebra as degenerescências

na proximidade do estado $k_x = \pm 1/\sqrt{3}$ do espectro: Essa quebra de degenerescência dos estados é uma consequência da quebra de simetria no valor de *hooping* na estrutura, note que na ausência de deformações, a distância entre primeiros vizinhos atômicos é igual, portanto os valores de *hooping* sempre serão $t_o = -2.7eV$ entre dois sítios, entretanto ao aplicarmos a deformação de cisalhamento simples, linhas mais distantes do centro da fita ($y > 0$ ou $y < 0$) são mais tensionadas, ou seja, o modulo do parâmetro *hooping* modifica-se, levando as bandas a possuírem energias distintas, assim como as tensões individuais em cada linha da nanofita, quebrando assim essa degenerescência. Outro efeito presente desse tipo de deformação é a contração da primeira zona de Brillouin: comportamento induzido pela expansão da rede real, advinda como consequência da comutação, $[\hat{x}, \hat{p}_x] \geq i\hbar$. No contexto de densidade de probabilidade, temos que o estado eletrônico, correspondente ao estado de momento K_{CV} , é centrado em maior intensidade no meio da fita, Fig. 29 (b) - linhas em verde.

Por fim, na Fig. 28 (d), a ação coletiva de campo elétrico mais tensão de cisalhamento simples, apenas somatiza os efeitos individuais das perturbações. Portanto, com respeito a densidade de probabilidade nos estados eletrônicos K_{CV} dos espectros, temos que campo elétrico quebra a simetria de subredes, efeito que explica a abertura de *gap*, Fig. 29 (a) - (linhas e pontos em vermelho) ($K_{CV} \neq 0$), diferente da tensão de cisalhamento simples que localiza a densidade de probabilidade no meio da fita, Fig. 29 (b) - (linhas e pontos em verde) ($K_{CV} = 0$). Porém no efeito coletivo das perturbações, caso Fig. 28 (d), o elétron localiza-se de maneira assimétrica com relação ao comprimento W , Fig. 29 (b) - linhas em azul, representando o efeito aditivo das perturbações.

Diferente das configurações *zigzag*, como já mencionado, as fitas de borda armchair possuem famílias semicondutoras e condutoras, sendo assim, exibiremos gráficos da estrutura de bandas em configurações de famílias : aGNR(46) ($W \approx 5.53$ nm - semicondutora) e aGNR(47) ($W \approx 5.65$ nm - condutora). Escolhemos essas configurações de linhas, pois ambas possuem comprimento da ordem das fitas *zigzag* zGNR(54) ($W \approx 5.61$ nm), portanto analisaremos as perturbações em fitas de bordas diferentes, porém de comprimento específico aproximado $W_{arm} \approx W_{zz}$. Em Fig. 30 (a), observamos uma configuração semicondutora e ausente de perturbações. O número de bandas no espectro é igual ao número de linhas da fita, desse modo, temos 46 bandas na banda de condução e valência, igualmente, no qual o tipo de *gap* do espectro é direto em $k_x = K_{CV} = 0$ com magnitude de ≈ 0.2 eV. Uma característica presente nessas nanofitas semicondutoras é que a velocidade de grupo, especificamente em K_{CV} , é de grande magnitude, $Vg(K_{CV}) \sim \partial_{k_x} E(k_x)|_{k_x=K_{CV}}$, $\partial_{k_x} \rightarrow \partial/\partial k_x$, visto que a velocidade de grupo depende linearmente da taxa de crescimento da energia, entretanto, no que diz respeito a massa efetiva do elétron, $m^*(K_{CV}) = 1/\partial_{k_x}^2 E(k_x)|_{k_x=K_{CV}}$, o elétron tem massa efetiva pequena, o que é esperado para uma partícula com relação de dispersão aproximadamente linear. Na Fig.

30 (b), o campo elétrico quebra a degenerescência de alguns níveis e modifica ambas velocidade de grupo e massa efetiva do elétron na vizinhança do nível de Fermi.

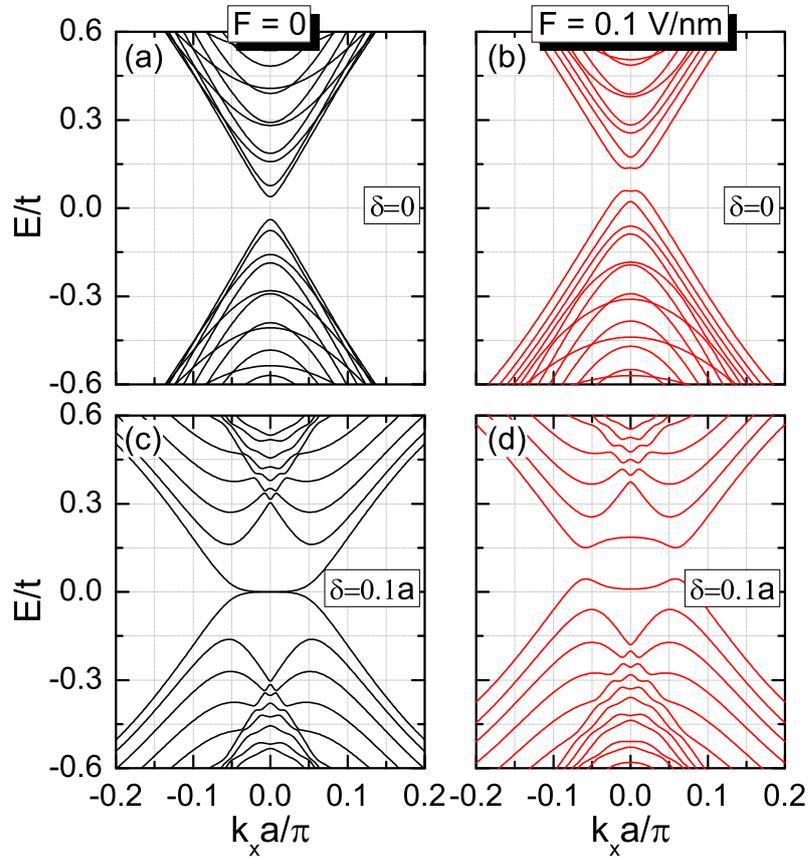


Figura 30 – Relação de dispersão para nanofita AGRN(46), submetida a diferentes intensidades do campo e tensão: (a) $F = 0$ e $\delta = 0$, (b) $F = 0.1V/nm$ e $\delta = 0$, (c) $F = 0$ e $\delta = 0.1a$, (d) $F = 0.1V/nm$ e $\delta = 0.1a$.

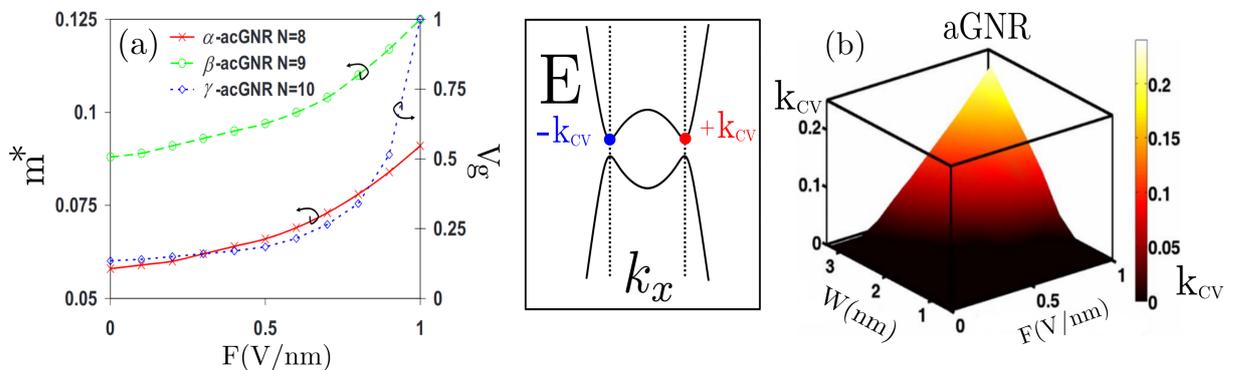


Figura 31 – (a) - gráfico em duplo eixo que especifica o comportamento da massa efetiva (m^*) e da velocidade de grupo (v_g) no estado de momento $kx=k_{CV}$ para aumento na intensidade do campo elétrico (F). (b) - lado esquerdo - diagrama de representação da estrutura de bandas. (b) - lado direito - magnitude de momento K_{CV} para aumento da espessura da fita (W) e campo elétrico (F)

Perceba que massa efetiva e velocidade de grupo, crescem em intensidade com o aumento do campo elétrico, veja Fig. 31 (a): lado esquerdo correspondente a massa efetiva (m^*) e lado direito a velocidade de grupo (V_g). Note também que o valor de momento para gap direto K_{CV} , é diferente de zero, constituindo dois pontos de momento $k_x = \pm k_{CV}$ para a região de menor energia entre bandas, veja Fig. 31 (b). Campos elétricos transmitem essa modificação na estrutura de bandas em nanofitas de grafeno, como investigados por Hassan Raza e Edwin C. Kan [49]: na Fig. 31 (c), observamos essa dependência crescente do módulo de $|k_{CV}|$ com relação ao aumento da espessura da fita W e campo elétrico F .

Retornando para o painel de estrutura de bandas, Fig. 30 (c), a tensão de cisalhamento simples na direção \hat{x} tende a fechar o gap, como reportado por S H R Sena, et al [46]. Em adicional a esse efeito, a tensão mecânica, ao suavizar os estados próximos ao nível de Fermi, diminui a velocidade de grupo da partícula e em contrapartida, aumenta a sua massa efetiva, comportamento distinto ao apresentado pela m^* e V_g no contexto de campo elétrico em nanofitas, Fig. 31 (a). Todas essas modificações são provenientes da concavidade parabólica nas bandas próximas ao nível de Fermi.

Para contextualizar as modificações mencionadas, observe a densidade de probabilidade para perturbações individuais e conjuntas, para estados de momento $k_x = K_{CV}$ nos espectros. Na Fig. 32 (a) os estados da estrutura de bandas são correspondentes a densidade de probabilidade em Figs. 30 (a) e (b), e em Fig. 32 (b) aos estados da Fig. 30 (c) e (d). Com intuito de simplificar as notações para a discussão, iremos compactar a palavra "densidade de probabilidade" para DP.

Nos gráficos superiores, Fig. 32 (a) (linhas e pontos em preto) ($K_{CV} = 0$), observamos a DP de um espectro ausente de perturbações. Esse tipo de comportamento em configurações semi-condutoras de aGNR foram investigados por L. Brey e H. A. Fertig [50]. Perceba que o número de pontos do gráfico é igual ao número de subredes da célula unitária, portanto existem (linhas $N=46$)*2 = 92 pontos em preto, assim como em todas as configurações da DP. Note, também, que o elétron tende a popular em maior intensidade as posições próximas de $y = \pm W/4$ na fita. Em Fig. 32 (a) (linhas e pontos em vermelho) ($K_{CV} \neq 0$), temos uma configuração ainda simétrica com relação ao comprimento da fita, no qual o elétron popula em maior intensidade posições próximas de $y = 0$ e $W/2$. Perceba a diferença de $+ W/2$ entre as regiões mais populadas na densidades de probabilidade entre linhas em preto e vermelho: esse efeito é devido a assimetria eletrostática em \hat{y} gerada pelo campo elétrico externo. Já para os gráficos inferiores, Fig. 32 (b) (linhas e pontos em verde) ($K_{CV} = 0$) a DP possui maior intensidade em $y = 0$, portanto é observado que a deformação de cisalhamento simples na rede, gera estados eletrônicos bem localizados na proximidade de $k_x \approx 0$, especificamente para localização eletrônica ao meio da fita. E por fim, em Fig. 32 (b) (linhas e pontos em

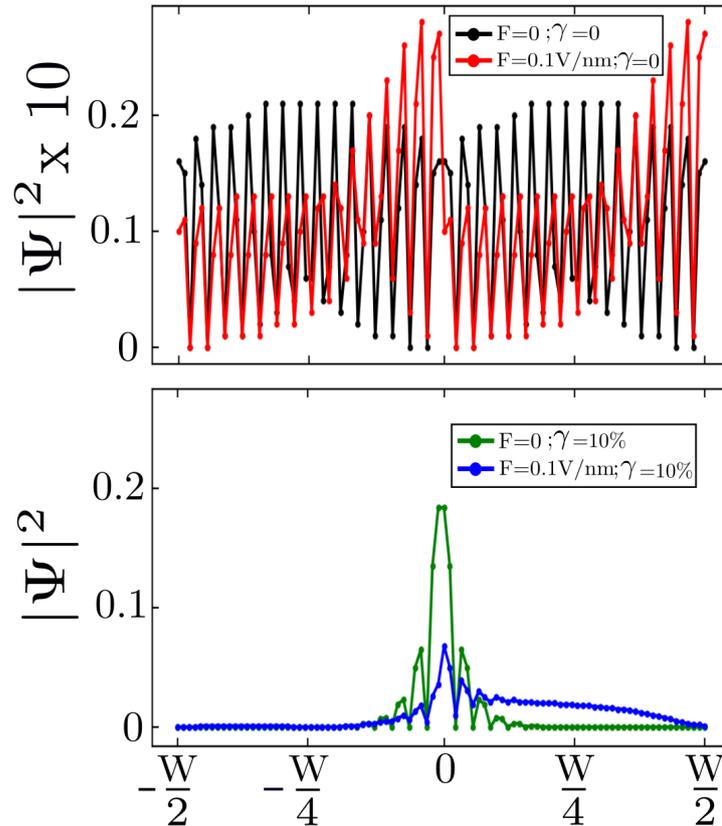


Figura 32 – Densidade de probabilidade $|\Psi|^2$ com relação ao comprimento da fita W , superior: ($F = 0$ e $\gamma = 0$ - preto) e ($F = 0.1V/nm$ e $\gamma = 0$ - vermelho), inferior: ($F = 0$ e $\gamma = 10\%$ - verde) e ($F = 0.1V/nm$ e $\delta = 0.1a$ - azul)

azul) ($K_{CV} = 0$) a DP continua sendo bem localizada, consequência induzida pela tensão de cisalhamento simples em \hat{x} , porém deslocada à direita, demonstrando a assimetria gerada pelo campo elétrico. Concluindo, os efeitos somatizados geram densidade de probabilidade localizada, porém assimetria com relação ao comprimento da fita.

Em nanofitas de família condutora, aGNR(47) Fig. 33, estudos na literatura demonstram que perturbações eletrostáticas [51][49], magnetoestáticas [52] e até mecânicas, atuantes na direção periódica da fita, tipo uniaxial [37] ou cisalhamento simples [46], não induzem abertura de gap na estrutura de bandas. Perceba que esses tipos de deformação não deformam a fita na direção paralela ao comprimento \hat{y} . Caso isso fosse verdadeiro, alterando-se o comprimento da fita, a configuração aGNR de família condutora oscilará entre comprimentos de regimes semicondutores e condutores de famílias de AGNRs, como é demonstrando em [53][54], podendo assim ajustar a magnitude de *gap* nessas estruturas. O que de fato nos motivou a investigar o nosso sistema, pois em Figs. 30 33 letra (d), perturbações combinadas de campo elétrico no plano \hat{y} mais tensão de cisalhamento simples \hat{x} aplicada na direção periódica \hat{x} , abrem *gap* na relação de dispersão em nanofitas do tipo armchair, seja de família semicondutora ou condutora,

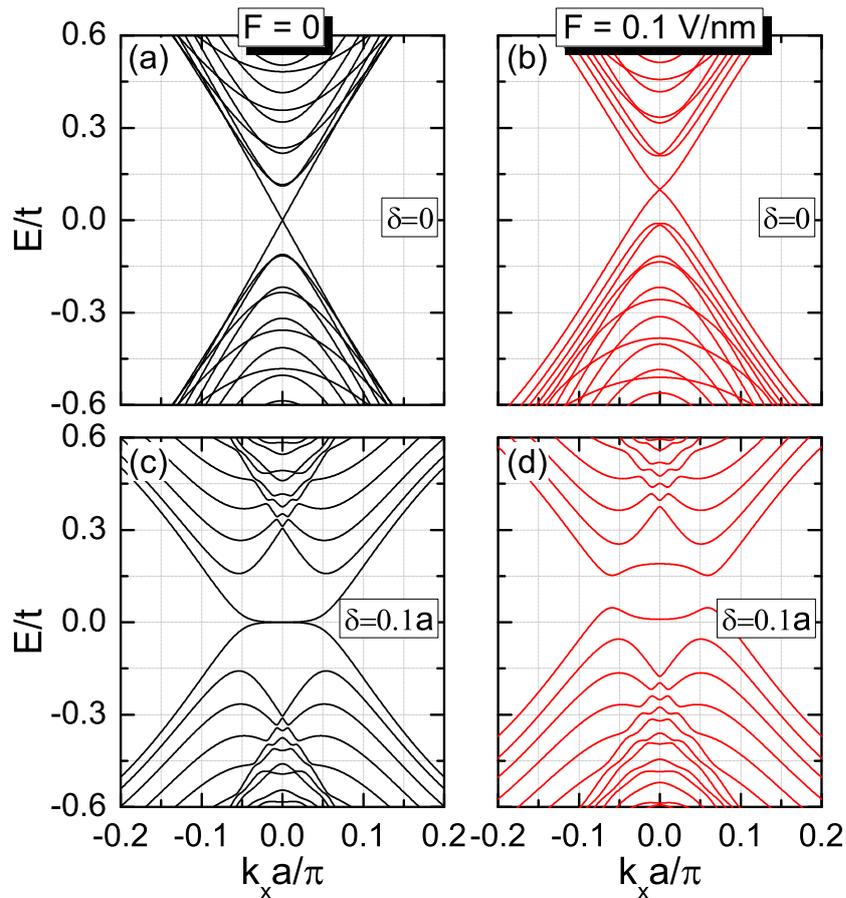


Figura 33 – Relação de dispersão para nanofita AGRN(47), submetida a diferentes intensidades do campo e tensão: (a) $F = 0$ e $\delta = 0$, (b) $F = 0.1V/nm$ e $\delta = 0$, (c) $F = 0$ e $\delta = 0.1a$, (d) $F = 0.1V/nm$ e $\delta = 0.1a$.

o que é contraintuitivo se lembrarmos que as perturbações individuais não possuem essa propriedade. Desta maneira, note as possíveis modificações eletrônicas ocorridas em uma aGNR condutora, perturbada em maneira individual e conjunta de γ e F .

Observe na Fig. 33 (a) uma configuração condutora, as bandas tocam-se linearmente no ponto $k_x=0$, e ausente de perturbações externas. Já para a Fig. 33 (b), com perturbações individuais de campo elétrico, alguns estados quebram degenerescência, o nível de Fermi sofre um deslocamento e não existe abertura de *gap* no espectro. Para a Fig. 33 (c), com perturbações do tipo cisalhamento simples, as modificações eletrônicas são análogas ao caso Fig. 30 (c), as bandas modificam de maneira parabólica próximo ao momento $k_x=0$ e não existe abertura de *gap*. E finalmente para a Fig. 33 (d), a combinação entre as duas perturbações abrem um *gap* na estrutura de bandas ≈ 0.3 eV. A ocorrência desse comportamento nos motivou a investigar como as perturbações γ e F em diferentes intensidade para ambas as bordas, colaboram para a abertura do *gap* na relação de dispersão em fitas aGNR(46) (semicondutora - Fig. 30), aGNR(47) (condutora - Fig. 33) e zGNR(54) (condutora - Fig. 28).

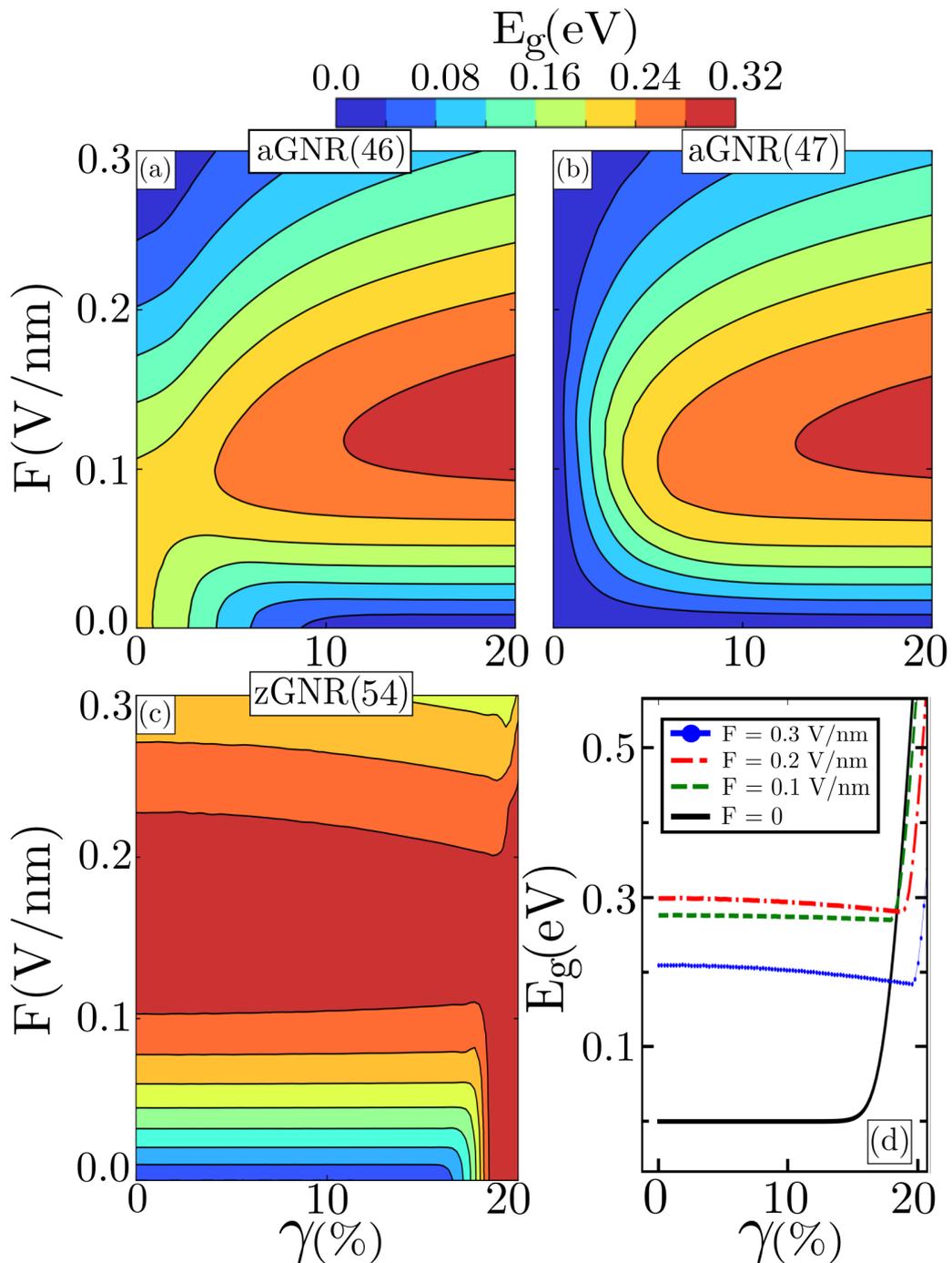


Figura 34 – Gráfico de contorno para valores de *gap* com relação ao parâmetro de deformação de cisalhamento simples γ e campo elétrico F em nanofitas de comprimento fixo: (a) - aGNR(46) e (b) - aGNR(47), e (c) - zGNR(54).

Nas Figs. 34 (a) - aGNR(46), (b) - aGNR(47) e (c) - zGNR(54), exibimos um mapa de contorno para representar as variações nos valores de *gap*: espectro de cores entre o menos intenso (azul - 0 eV) para o mais intenso (vermelho ≈ 0.32 eV). Relacionando esses valores por meio da intensidade nas perturbações de tensão de cisalhamento simples na direção \hat{x} , $\gamma = [0, 20\%]$ - eixo horizontal, e no campo elétrico na direção \hat{y} , $F = [0, 0.3$ eV] - eixo vertical.

Em Fig. 34 (a) observamos, na ausência de perturbações ($\gamma = F = 0$), que o *gap* é

da ordem de ≈ 0.24 eV. O que é esperado, conforme Fig. 30 (a). Porém ao aumentarmos a intensidade de γ na ausência de campo elétrico ($\gamma \neq 0$ e $F = 0$) o sistema fecha o *gap* a partir de $\gamma \approx 10\%$. Portanto, temos que o aumento na intensidade de γ , fecha *gap* em configuração semicondutoras de aGNR. De maneira análoga, para o aumento na intensidade do campo elétrico, na ausência de γ ($\gamma = 0$ e $F \neq 0$), o sistema também possui a característica de fechamento de *gap*, a partir de $F \approx 0.25$ V/nm. Note que as perturbações individuais contribuem para o fechamento do *gap*, entretanto para o efeito combinado das perturbações, ($\gamma \neq 0$ e $F \neq 0$), o valor de *gap* aumenta expressivamente de 0.24 eV, caso ausente de perturbações, para 0.32 eV caso presente das perturbações. Observe também, que o aumento de *gap* não é necessariamente vinculado aos maiores valores de γ ou F , haja a vista que a maior magnitude de *gap* alcançada é em regiões mais intensas na tensão de cisalhamento simples γ , porém de intensidade intermediária para campo elétrico, $F \approx 0.1$ V/nm. Já para a configuração condutora, Fig. 34 (b) na ausência de perturbações, o sistema apresenta *gap* nulo, o que é esperado conforme Fig. 33 (a). De forma que o comportamento interessante observado é que perturbações individuais não abrem *gap*: todas as regiões entre ($\gamma \neq 0$ e $F = 0$) e ($\gamma = 0$ e $F \neq 0$) possuem *gap* nulo. No entanto, a combinação conjunta de γ e F abrem um *gap* da ordem de ≈ 0.32 eV, modificando regimes condutores para semicondutores em aGNR.

Em configurações de borda *zigzag*, Fig. 34 (c), percebemos que a tensão de cisalhamento simples γ , na ausência de campo elétrico ($F = 0$), modifica o *gap* apenas em regiões intensas de deformação, a partir de $\gamma \approx 15\%$, e em contrapartida para regiões de campo elétrico diferente de zero ($F \neq 0$), pequenas intensidades de γ , diminuem a magnitude de *gap*: esse comportamento é esperado, pois a tensão de cisalhamento simples em configurações semicondutoras de aGNR, apresentam o fechamento de *gap*. Para observar esse efeito, Na Fig. 34 (d), analisamos o *gap* pelas intensidades individuais de campo elétrico 0, 0.1, 0.2 e 0.3 V/nm. Observe que, como demonstrado em Fig. 34 (c), a abertura de *gap* é predominantemente dominada pelo campo elétrico, no qual o aumento na intensidade do campo, gera efeitos oscilantes do *gap*. Como consequência, note o decréscimo da magnitude de *gap* entre as curvas $F = 0.2$ V/nm (linhas em vermelho) e $F = 0.3$ V/nm (linhas em azul). Outro efeito a ser comentado é que em grandes intensidades de deformação ($\gamma \geq 15\%$), o valor de *gap* cresce rapidamente por γ , chegando a valores de até 0.5 eV com γ em 20%.

De forma a explorar mais ainda esse comportamento, investigamos como o valor de *gap* modifica-se com diferentes ajustes entre a intensidade do campo elétrico (F) e espessura das fitas (W). Analisamos, dessa forma, casos ausentes ($\gamma = 0$) (coluna esquerda) e presentes da tensão de cisalhamento simples ($\gamma = 20\%$) (coluna direita), na qual figuras superiores Figs (a) e (b) são com respeito a fitas aGNR e inferiores Figs (c) e (d) as fitas zGNR.

Na Fig. 35 (a), caso ausente de deformação na rede ($\gamma = 0$), notamos claramente a

intercalação entre regimes semicondutores e condutores na fita aGNR, na qual o campo elétrico induz o fechamento de *gap* em configurações semicondutoras, como já reportado por Chang, et al [51]. Perceba que regiões de comprimentos menores, necessitam de um campo elétrico mais intenso para o fechamento do *gap*, enquanto que em regiões maiores, pequenas intensidades no campo, já induzem o seu fechamento. Já para o caso presente de deformação na rede, Fig. 35 (b) ($\gamma=20\%$), o regime metálico das fitas aGNR, alteram-se para configurações semicondutoras. Em regiões de campo elétrico nulo, percebemos que a tensão de cisalhamento simples fecha o *gap* em grande parte das configurações semicondutoras, enquanto que em regiões de espessura pequena e intensas de campo elétrico, o valor máximo de *gap* alcançado ≈ 0.8 eV. Ao compararmos a variação de *gap* nas Fig 35 (a) e 35 (b), notamos expressivamente a exclusão da alternância brusca entre regimes eletrônicos, de forma que o novo comportamento do *gap* decresce gradativamente com o aumento da espessura. A eficácia em combinar essas duas perturbações é que não precisamos nos preocupar com a configuração exata das linhas para acharmos uma configurações semicondutora, pois combinações específicas entre γ e F , não permitem regime metálicos em aGNR.

Já para configurações zGNR, Fig 35 (c) ($\gamma = 0$), percebemos que na ausência de campo elétrico, o regime eletrônico da fita é exclusivamente condutor, enquanto que ao aumentarmos a intensidade do campo, configurações semicondutoras aparecem. Na Fig. 35 (d) ($\gamma = 20\%$), notamos que a tensão de cisalhamento simples para região de campo elétrico nulo, apresenta a abertura de *gap* na estrutura, como já verificado em Fig. 34 (c). Ao comparar a variação de *gap* entre as Figs 35 (c) e (d) perceba que $\gamma=20\%$ aumenta a magnitude de *gap*, expressivamente para regiões de comprimentos menores.

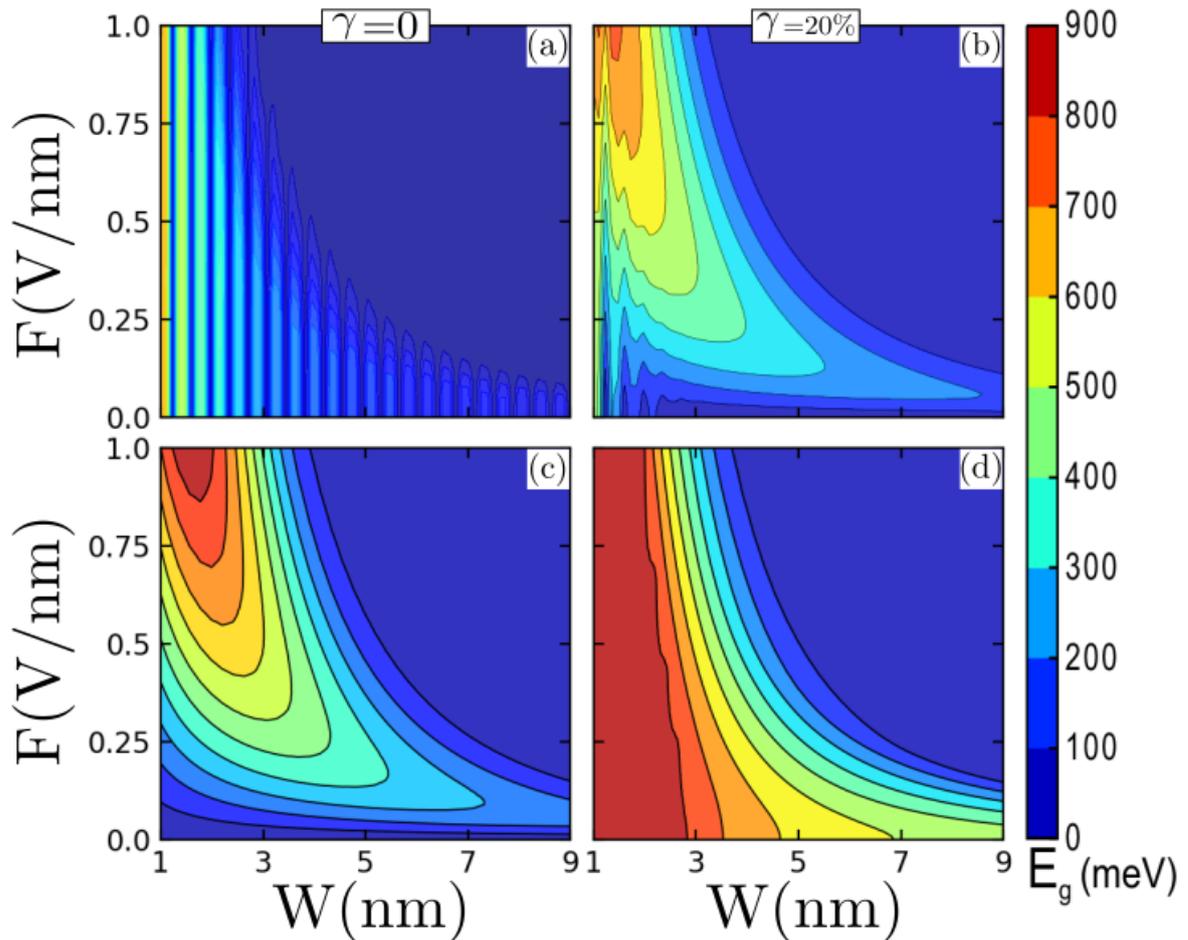


Figura 35 – Magnitude do *gap* para configuração fixa de espessura em relação aos parâmetros livres: campo elétrico $F(V/nm)$ e tensão de cisalhamento δ/a : (a) AGNR(46), (b) AGNR(47) e (c) ZGNR(46).

Na Fig. 36, investigamos a variação no comportamento de *gap* por meio do ajuste entre tensão de cisalhamento simples (γ) e do comprimento das fitas (W). Analisamos, dessa forma, casos ausentes ($F = 0$) (coluna esquerda) e presentes do campo elétrico ($F = 0.2 V/nm$) (coluna direita), na qual figuras superiores (inferiores) são com respeito a fitas aGNR (zGNR). Na Fig. 36 (a), notamos a intercalação dos regimes eletrônicos por meio do aumento do comprimento das fitas. Note que ao aumentarmos a intensidade na tensão de cisalhamento simples γ , o *gap* nas configurações semicondutoras fecha, diferente do caso presente de campo elétrico Fig. 36 (b) ($F = 0.2 V/nm$), no qual modificações de abertura de *gap* em configurações condutoras são aparentes em regiões de tensão mecânica $\gamma \geq 10\%$ e de comprimentos menores $W < 5 nm$.

Em configurações zGNR, Fig. 36 (c) a intensidade na tensão de cisalhamento simples γ produz efeitos de modificação no *gap*, somente a partir de $\gamma \geq 10\%$, enquanto que no caso atuante de campo elétrico, Fig. 36 (d) ($F = 0.2 V/nm$), para valores de tensão mecânica nula ($\gamma = 0$), regiões semicondutoras são presentes. Perceba que independente da atuação do campo elétrico os valores de *gap* somente serão modificados a partir de $\gamma \geq 10\%$.

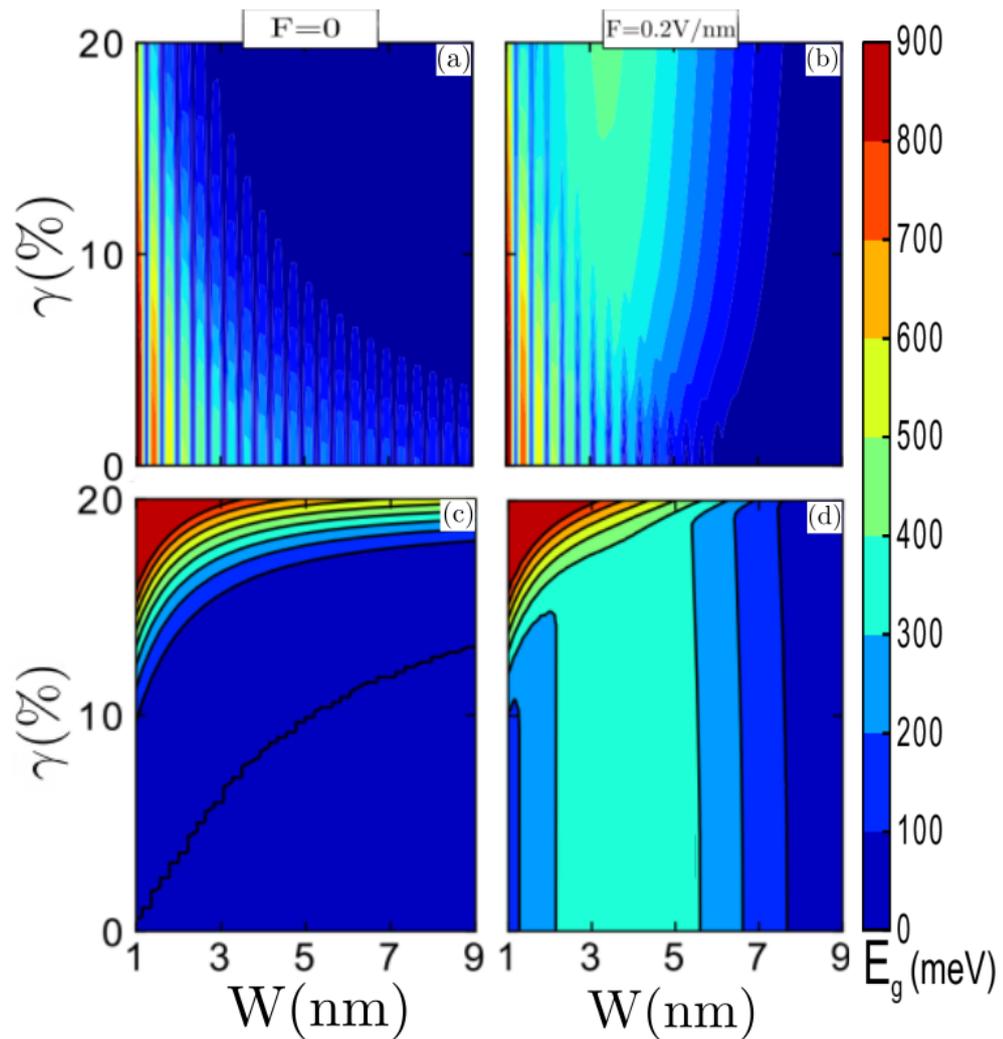


Figura 36 – Magnitude do *gap* em relação aos parâmetros livres: tensão de cisalhamento δ/a e espessura W (nm). A fita é submetida a configurações de campo elétrico transversal: (a) $F = 0$ e (b) $F = 0.1V/nm$ e (c) $F = 0.2V/nm$.

4 ESTRUTURA DE BANDAS EM NANOFITAS DE GRAFENO BICAMADA COM TENSÕES MECÂNICAS DO TIPO CISALHAMENTO SIMPLES MAIS CAMPO ELÉTRICO PERPENDICULAR AO PLANO (*BIAS*)

4.1 Modelo Teórico

O modelo tight binding para uma nanofita bicamada é compatível com um problema entre duas nanofitas monocamada, empilhadas de forma a criar uma célula unitária duplicada. A única diferença do formalismo de monocamada, encontra-se em adicionar mais duas subredes ao hamiltoniano do sistema:

Sendo o hamiltoniano associado a subredes A(B) para uma camada inferior e C(D) para camada superior,

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_i V_i (a_i^\dagger a_i + b_i b_i^\dagger + c_i^\dagger c_i + d_i d_i^\dagger) \\
 & - \sum_{i,j} t_{ij}(k_x, \delta) (a_i^\dagger b_j + a_i b_j^\dagger) - \sum_{i,j} t_{ij}(k_x, \delta) (c_i^\dagger d_j + c_i d_j^\dagger) \\
 & - t_\perp \sum_{i,j} (a_i^\dagger c_j + a_i c_j^\dagger) - t_\perp \sum_{i,j} (b_i^\dagger d_j + b_i d_j^\dagger),
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

no qual o valor do parâmetro τ_\perp depende do tipo de empilhamento escolhido: empilhamento AA¹ ($t_\perp = 0.2$ eV) e para empilhamento AB² ($t_\perp = 0.4$ eV). Executando o mesmo procedimento da seção anterior, chegamos a seguinte matriz hamiltoniana com dimensão $2^*(2N \times 2N)$, dimensão duas vezes maior que o caso monocamada, onde N especifica o número de linhas da nanofita:

Empilhamento AA:

$$E(k_x, \gamma, V) \begin{pmatrix} |\psi_a\rangle \\ |\psi_b\rangle \\ |\psi_c\rangle \\ |\psi_d\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbb{V} & \mathbb{T}^\dagger(k_x, \gamma) & \tau_\perp & 0 \\ \mathbb{T}(k_x, \gamma)^* & \mathbb{V} & 0 & \tau_\perp \\ \tau_\perp & 0 & -\mathbb{V} & \mathbb{T}^\dagger(k_x, \gamma) \\ 0 & \tau_\perp & \mathbb{T}(k_x, \gamma) & -\mathbb{V} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_a\rangle \\ |\psi_b\rangle \\ |\psi_c\rangle \\ |\psi_d\rangle \end{pmatrix}. \tag{4.2}$$

¹Os átomos pertencentes a célula unitária são empilhados de forma a obter o empilhamento perfeito entre as camadas superior e inferior

²Os átomos da célula unitária são empilhados de forma a manter, única ligação atômica entre camadas, relacionadas aos sítios A e D

Empilhamento AB:

$$E(k_x, \gamma, V) \begin{pmatrix} |\psi_a\rangle \\ |\psi_b\rangle \\ |\psi_c\rangle \\ |\psi_d\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbb{V} & \mathbb{T}^\dagger(k_x, \gamma) & \tau_\perp & 0 \\ \mathbb{T}(k_x, \gamma)^* & \mathbb{V} & 0 & 0 \\ \tau_\perp & 0 & -\mathbb{V} & \mathbb{T}^\dagger(k_x, \gamma) \\ 0 & 0 & \mathbb{T}(k_x, \gamma) & -\mathbb{V} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_a\rangle \\ |\psi_b\rangle \\ |\psi_c\rangle \\ |\psi_d\rangle \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

A matriz $\mathbb{T}(k_x, \gamma)$ encontrada nas matrizes 4.2 4.3 é análoga ao caso da nanofita monocamada, eq. 4.4 4.5, na qual sua forma depende do tipo de borda escolhida, ao passo que as matrizes \mathbb{V} são diagonais com fator V_0 , caso análogo a matriz de termo *on-site*, eq. 4.6:

O termo \mathbb{T} é a matriz de *hooping* com parâmetros α , β e η , no qual a representação matricial para cada configuração de borda é

$$\mathbb{T}_{i,j} = \eta\delta_{i,j} + \beta\delta_{i,j-1} + \alpha\delta_{i,j+1} \text{ (armchair),}$$

$$\mathbb{T}_{arm} = \begin{pmatrix} \eta & \beta & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \alpha & \eta & \beta & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \alpha & \eta & \beta & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \cdots & \alpha & \eta \end{pmatrix}_{N_L \times N_L}, \quad (4.4)$$

onde $\alpha = t_1 e^{ik_x(\mathbf{d}_1 \cdot \hat{x})}$, $\eta = t_2 e^{ik_x(\mathbf{d}_2 \cdot \hat{x})}$ e $\beta = t_3 e^{ik_x(\mathbf{d}_3 \cdot \hat{x})}$, e

$$\mathbb{T}_{i,j} = \beta\delta_{i,j+(-1)^i} + \alpha\delta_{i,j-(-1)^i} \text{ (zigzag),}$$

$$\mathbb{T}_{zz} = \begin{pmatrix} 0 & \beta & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \beta & 0 & \alpha & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \alpha & 0 & \beta & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 & 0 \end{pmatrix}_{N_L \times N_L}, \quad (4.5)$$

onde $\beta = t_1 e^{ik_x(\mathbf{d}_1 \cdot \hat{x})} + t_3 e^{ik_x(\mathbf{d}_3 \cdot \hat{x})}$ e $\alpha = t_2 e^{ik_x(\mathbf{d}_2 \cdot \hat{x})}$.

$$\mathbb{V} = V_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Diagonalizar essas matrizes com os diferentes parâmetros γ e V_0 fornecem um conjunto de espectros de energia para distintas bordas. Caso que estudaremos mais a frente.

4.2 Resultados

Iniciamos o estudo do efeito de tensão cisalhamento simples em xBGNR(N)³ para dois tipos de empilhamentos (AA e AB). Com o modelo teórico desenvolvido anteriormente, extraímos resultados relacionados à tensão de cisalhamento simples γ em igual intensidade em ambas camadas, condição que garante que o parâmetro entre camadas τ_{\perp} seja constante e independente da tensão mecânica. Conjuntamente a esse efeito, aplicamos uma diferença de potencial entre camadas (*bias*) incluindo um campo elétrico perpendicular ao plano das fitas: estudos a respeito desse comportamento já foram explorados por Bhagawan Sahu, et al [55]. Os espectros em xBGNR(N) exibem as modificações ocorridas em bandas próximas ao nível de Fermi, no qual figuras superiores são configurações ausentes de tensão mecânica ($\gamma = 0$) e inferiores presentes ($\gamma \neq 0$), com linhas em vermelho especificando o espectro relativo a diferença de potencial entre camadas (*bias*) $V = -0.4$ V/nm.

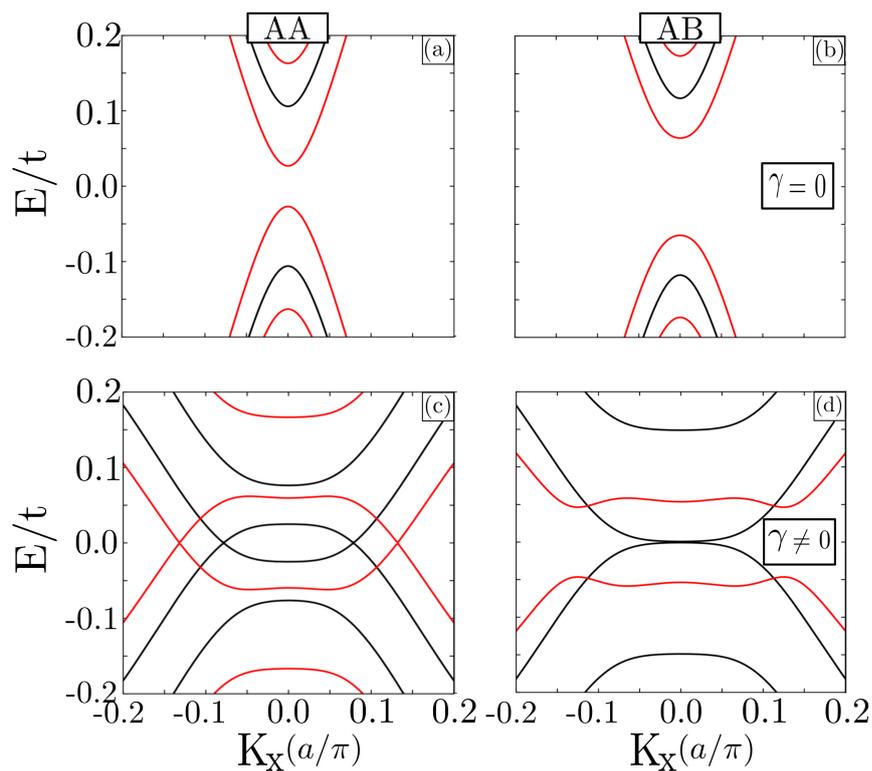


Figura 37 – Relação de dispersão para aBGRN(10) com ambos tipos de empilhamento (AA e AB), submetida a diferentes valores de bias (F_{\perp}) e tensão mecânica de cisalhamento simples (γ): (a) e (b) $F_{\perp} = 0$ (preto) e $F_{\perp} = 0.4V/nm$ (vermelho) ambas com $\gamma = 0$, (c) e (d) $F_{\perp} = 0$ (preto); $F_{\perp} = 0.4V/nm$ (vermelho) ambas com $\gamma = 20\%$.

³xBGNR (*bilayer graphene nanoribbon*) com N linhas e borda x (a - *armchair* ou z - *zigzag*)

Na Fig. 37 (a), exibimos o espectro de uma aBGNR(10) com 10 linhas atômicas de borda *armchair*, empilhamento AA, semicondutora e ausente de perturbações. O número de bandas do espectro é igual a $2 \times (2) \times 10 = 40$, o dobro do número de estados em uma nanofita monocamada. Na Fig. 37 (b), configuração de empilhamento AB, destacamos os estados energéticos próximos ao nível de Fermi, no qual a diferença de potencial entre camadas (*bias*), claramente tende a fechar o *gap*, como demonstrado pelas linhas em vermelho. Essa característica é presente em ambos os empilhamentos, Figs. 37 (a) e (b) - linhas em vermelho. Já para os espectros presentes de tensão de cisalhamento simples $\gamma \neq 0$, as Figs. 37 (c) e (d), demonstram que a tensão mecânica de deformação tende a aproximar as bandas, porém de maneira distinta, dependendo do tipo de empilhamento. No caso de empilhamento AA, Fig. 37 (c), notamos que a bandas ao juntar-se, formam uma configuração de duplo cone próximo ao nível de Fermi: esse tipo de comportamento é esperado, já que configurações de bicamada de grafeno com empilhamento AA, possuem as bandas de condução e valência juntas dessa forma, como investigado por [56]. Para o caso de empilhamento AB, Fig. 37 (d), temos que a junção das bandas é feita de maneira parabólica, assim como os espectros em bicamada de grafeno com empilhamento AB Bernal.

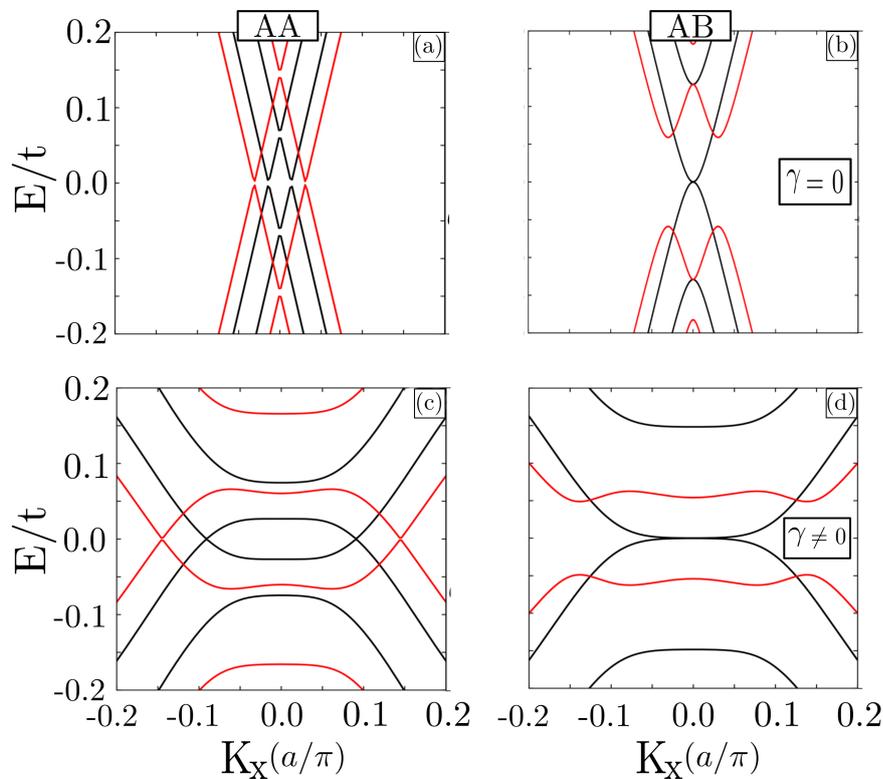


Figura 38 – Relação de dispersão para aBGNR(10) e empilhamento AA, submetida a diferentes valores de *bias* (F_{\perp}) e tensão mecânica de cisalhamento simples (γ): (a) $F_{\perp} = 0$ e $\gamma = 0$, (b) $F_{\perp} = 0$ (preto); $F_{\perp} = 0.4$ V/nm (vermelho) e $\gamma = 0$, (c) $F_{\perp} = 0$ e $\gamma = 20\%$, (d) $F_{\perp} = 0$ (preto); $F_{\perp} = 0.4$ V/nm (vermelho) e $\gamma = 20\%$.

Para configurações condutoras, aBGRN(11) com 11 linhas atômicas, em ambos os empilhamentos, apresentamos os seguintes resultados: Fig. 38 (a), configuração condutora de empilhamento AA com bandas juntas em dois pontos, ligação entre bandas do tipo duplo cone, no qual a adição de que uma diferença de potencial entre camadas, *bias*, não modifica a característica condutora da fita. Já para o empilhamento AB, Fig. 38 (b), a *bias* abre um gap na relação de dispersão, por conta da quebra de simetria de subredes, induzida pela assimetria eletroestática entre camadas. Já para os espectros presentes de tensão de cisalhamento simples $\gamma \neq 0$, Figs. 38 (c) e (d), os regimes eletrônicos continuam imutáveis, porém com um possível alongamento na região de contato entre bandas.

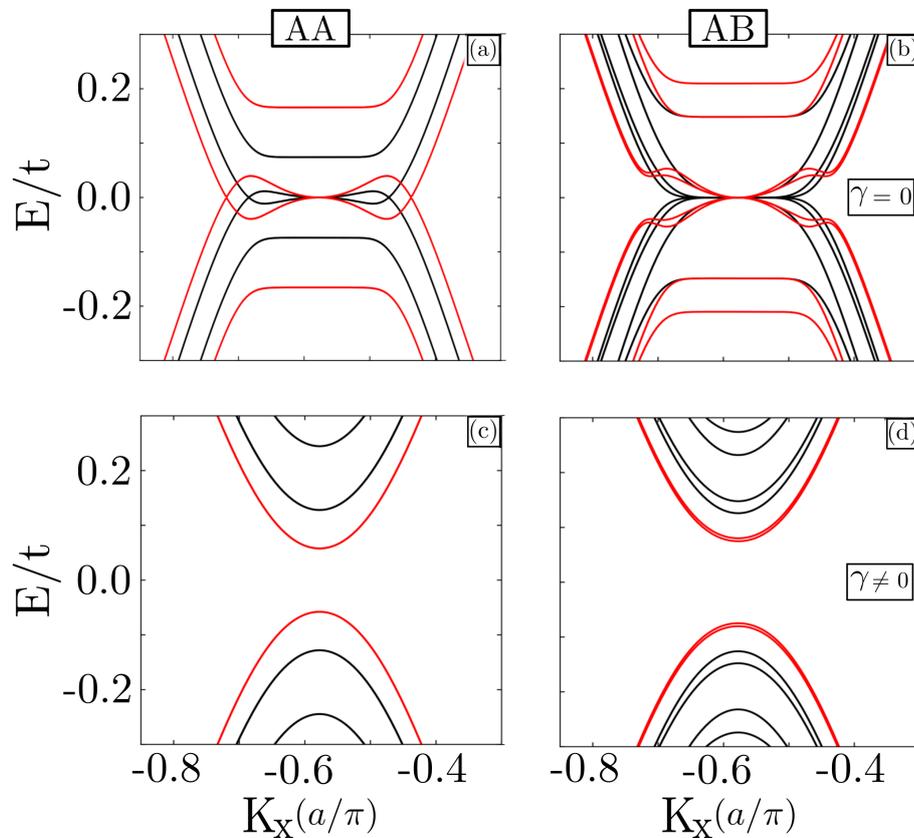


Figura 39 – Relação de dispersão para aBGRN(11) com empilhamento AA, submetida a diferentes valores de campo (F_{\perp}) e tensão (δ): (a) $F_{\perp} = 0$ e $\delta = 0$, (b) $F_{\perp} = 0$ (preto); $F_{\perp} = 0.4V/nm$ (vermelho) e $\delta = 0$, (c) $F_{\perp} = 0$ e $\delta = 0.2a$, (d) $F_{\perp} = 0$ (preto); $F_{\perp} = 0.4V/nm$ (vermelho) e $\delta = 0.2a$.

Concluindo os resultados com fitas *armchair* em diferentes empilhamentos (AA e AB), Figs. 37 e 38, notamos que, com respeito a tensão de cisalhamento simples (γ) o efeito na estrutura de bandas sempre é o mesmo: aproximação das bandas e suavização das estados próximo ao nível de Fermi. No entanto, para configurações de empilhamento AA, as bandas ligam-se por meio de um duplo cone. Já com relação a influência da *bias* entre camadas, percebemos que a magnitude de *gap* diminui em configurações semicondutoras em ambos os empilhamentos, entretanto para configurações metálicas ambos empilhamentos possuem com-

portamento distinto: (i) - empilhamento AB - abre-se um *gap* no espectro de estrutura de bandas, (ii) - empilhamento AA - não existem repostas nos níveis de energia para a abertura de *gap*.

Em espectros de nanofitas *zigzag*, percebemos que a junção das bandas de condução e valência refletem a assinatura do empilhamento: bandas tocando-se em três pontos (empilhamento AA) e de forma parabólica (empilhamento AB). Os espectros nas Figs. 39, ambas com 10 linhas atômicas, possuem similaridades qualitativas assim como a abertura de *gap* por meio do aumento da tensão de cisalhamento simples (γ). O único resultado discrepante entre as configurações está na Fig. 39 (b), quando a *bias* diminuí a região de contato entre bandas de condução e valência. Concluindo, o espectro em nanofitas de borda *zigzag* para perturbações do tipo cisalhamento simples, apresentam comportamento de abertura de *gap*, diferente da perturbação eletrostática tipo diferença de potencial entre camadas (*bias*), na qual não contribuí para a abertura de *gap*.

5 DEPENDÊNCIA DE CAMPO MAGNÉTICO E AUMENTO ESTRUTURAL NOS NÍVEIS DE ENERGIA EM ANÉIS QUÂNTICOS EM BICAMADA DE GRAFENO

5.1 Modelo Teórico

O método *tight-binding* para o elétron π na construção de estruturas finitas é desenvolvido por meio da equação de autovalores hamiltoniana, $\hat{H} |N\rangle = E_N |N\rangle$. Na figura 40 especificamos uma estrutura hexagonal de borda *zigzag* com sítios rotulados entre o número 1 até o número de átomos constituindo a estrutura, neste caso $N = 24$.

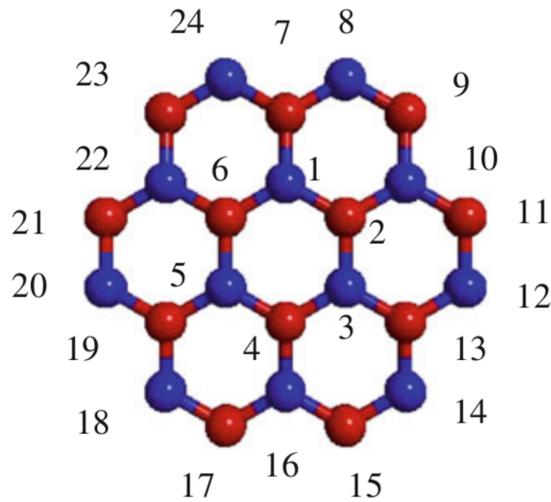


Figura 40 – Diagrama estrutural de uma configuração hexagonal com borda *zigzag*-HGQD. Figura adaptada: [5]

Seguindo um modelo ilustrativo para a construção da matriz hamiltoniano, temos que, como o sítio 1 é ligado por três primeiros vizinhos (2, 6 e 7), a equação de autovalor hamiltoniana é formada pelo estado de energia *on-site* relacionado ao sítio 1, mais a igual probabilidade de tunelamento para os sítios vizinhos ($t = -2.7$ eV), logo

$$\hat{H} |1\rangle = E_1 |1\rangle - t |2\rangle - t |6\rangle - t |7\rangle, \quad (5.1)$$

onde o termo E_1 é a energia *on-site* associada ao sítio 1 e o parâmetro t é chamado parâmetro de *hopping*¹. Continuando o desenvolvimento, iremos através desse processo, adquirir um conjunto de 24 equações 5.2 de autovalores que refletem a dinâmica do elétron π sobre cada sítio

¹Analogamente aos métodos anteriores, a adição de campo magnético ou tensões mecânicas ao sistema são acrescentadas no parâmetro de *hopping*

da estrutura, definindo assim a matriz de ordem 24 x 24 associada a estrutura da Fig. 40:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} |1\rangle &= E_1 |1\rangle - t |2\rangle - t |6\rangle - t |7\rangle, \\
 \hat{H} |2\rangle &= E_2 |2\rangle - t |1\rangle - t |3\rangle - t |10\rangle, \\
 \hat{H} |3\rangle &= E_3 |3\rangle - t |2\rangle - t |4\rangle - t |13\rangle, \\
 &\vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \\
 \hat{H} |24\rangle &= E_{24} |1\rangle - t |7\rangle - t |23\rangle.
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

$$\hat{H} \begin{pmatrix} |1\rangle \\ |2\rangle \\ |3\rangle \\ |4\rangle \\ |5\rangle \\ |6\rangle \\ |7\rangle \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 & -t & 0 & 0 & 0 & -t & -t & \cdots \\ -t & E_2 & -t & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & -t & E_3 & -t & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & -t & E_4 & -t & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & -t & E_5 & -t & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -t & E_6 & -t & \cdots \\ \vdots & 0 & 0 & 0 & 0 & -t & E_7 & \cdots \\ \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |1\rangle \\ |2\rangle \\ |3\rangle \\ |4\rangle \\ |5\rangle \\ |6\rangle \\ |7\rangle \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{5.3}$$

Observe na Fig. 40 que analisar quais rótulos de primeiros vizinhos estão conectados a um sítio específico, é uma maneira bastante complicada e exaustiva de montar a matriz. Entretanto podemos mapear a estrutura em uma rede quadrada, facilitando assim sua implementação numérica (Fig. 41):

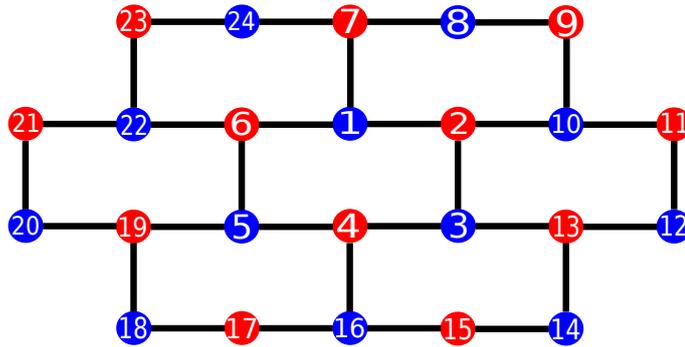


Figura 41 – Representação da Fig. 40 em forma quadrada.

Para representar uma configuração tipo anel, necessitamos retirar os átomos (1, 2, 3, 4, 5 e 6) e suas respectivas ligações com átomos vizinhos.

$$\begin{pmatrix} [6 \times 6] & \cdots \\ \vdots & \ddots \end{pmatrix}_{24 \times 24} \tag{5.4}$$

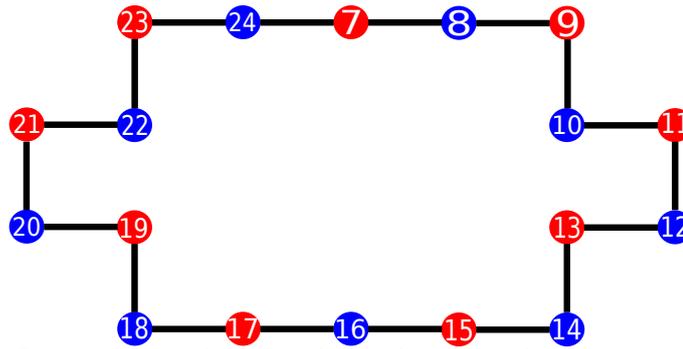


Figura 42 – Representação de um anel quântico mapeado em uma rede quadrada.

Note que para desligar os átomos [1-6] é necessário excluir as linhas [1-6], correspondente a dinâmica do elétron saindo do sítios marcados para os seus primeiros vizinhos, e colunas [1-6] para excluir as ligação dos outros átomos com esses sítios. Logo, essa situação é análoga a excluir, retirar os valores de *hooping* da matriz e acrescentar zero à eles, a uma matriz 6×6 da matriz, como representado em 5.4.

Em nossas estruturas, iremos analisar anéis quântico em bicamada de grafeno com tipo de empilhamento entre camadas (AB - Bernal), onde definiremos es estruturas da ordem de $\sqrt{S} \approx 10nm$, estruturas de área superficial de $S \approx 100 nm^2$. O método acima mencionado é vantajoso apenas para ilustração do processo de criação da matriz hamiltoniana. A maneira como construímos nossas estruturas é através do pacote de calculo *tight-binding* disponível em linguagem python, *PyBinding* - Dean Moldovan - [57]. Neste momento, iremos brevemente explicar algumas funcionalidades desse pacote e como é executado a linha lógica de criação das estruturas.

Funcionamento do pacote *Pybinding*

O *Pybinding* é um pacote científico escrito em *Python* para calculo numérico *tight-binding* em física do estado sólido, onde estruturas cristalinas são definidas por meio de translações feitas em células unitárias (definida no programa) para o preenchimento de figuras geométricas (região de confinamento das estruturas). A criação de estruturas seguem 3 etapas bem estabelecidas: [1] - definição da célula unitária (*Lattice*), [2] - desenvolvimento geométrico da estrutura (*Shape*) e [3] - elaboração da matriz hamiltoniana que associa as energias permitidas para o elétron na estrutura (*Model*).

Etapa - [I]

Definimos inicialmente as posições dos átomos da rede unitária, posição do sítio **A**: $(0, -a_{cc}/2)$ e sítio **B**: $(0, a_{cc}/2)$, com vetores da rede real, $\vec{a}_1: (a, 0)$ e $\vec{a}_2: (a/2, \sqrt{3}a/2)$. Note que ao adicionarmos essas definições, o programa ao fazer o plote da estrutura Fig. 43, já exibe uma previa das possíveis translações da célula unitária. O código aqui desenvolvido, caracteriza a função inicial a ser chamada: *Lattice* responsável pela determinações geométrica e energética

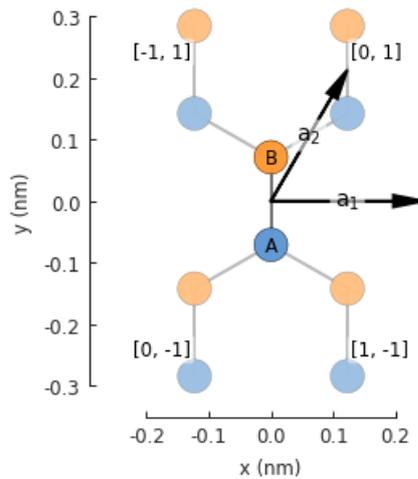


Figura 43 – Representação da célula unitária definida no programa Pybinding.

da célula unitária. Na Fig. 44 exibimos o código que define essa célula unitária.

```

from math import sqrt

def monolayer_graphene():
    a = 0.24595 # [nm] unit cell length
    a_cc = 0.142 # [nm] carbon-carbon distance
    t = -2.8 # [eV] nearest neighbour hopping

    lat = pb.Lattice(a1=[a, 0],
                    a2=[a/2, a/2 * sqrt(3)])
    lat.add_sublattices(('A', [0, -a_cc/2]),
                       ('B', [0, a_cc/2]))

    lat.add_hoppings(
        # inside the main cell
        ([0, 0], 'A', 'B', t),
        # between neighboring cells
        ([1, -1], 'A', 'B', t),
        ([0, -1], 'A', 'B', t)
    )
    return lat

lattice = monolayer_graphene()
lattice.plot()
plt.show()

```

Figura 44 – Código que define a célula unitária no Pybinding.

Etapa - [II]:

Para definir regiões geométricas para o preenchimento através de translações da célula unitária é necessária especificar os pontos no plano que definem a figura geometria. Neste caso em específico, definimos uma estrutura geométrica retangular (Fig. 45), note que modificações nesses pontos (x_0 e y_0) criam uma variedade de classes de polígonos:

```
def rectangle(width, height):
    x0 = width / 2
    y0 = height / 2
    return pb.Polygon([[x0, y0], [x0, -y0], [-x0, -y0], [-x0, y0]])

shape = rectangle(1.6, 1.2)
shape.plot()
```

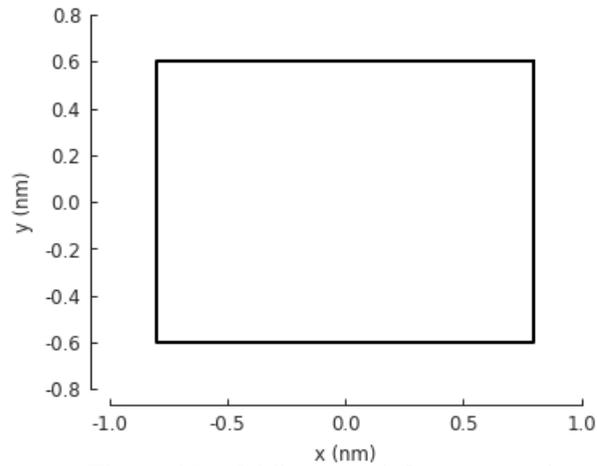


Figura 45 – Código que define uma região retangular

Etapa - [III]:

Na ultima etapa, preencheremos a figura geométrica por translações da célula unitária feitas apenas na região interna. Observe a figura 46.

```
model = pb.Model(
    graphene.monolayer(),
    rectangle(width=1.6, height=1.2)
)
model.plot()
```

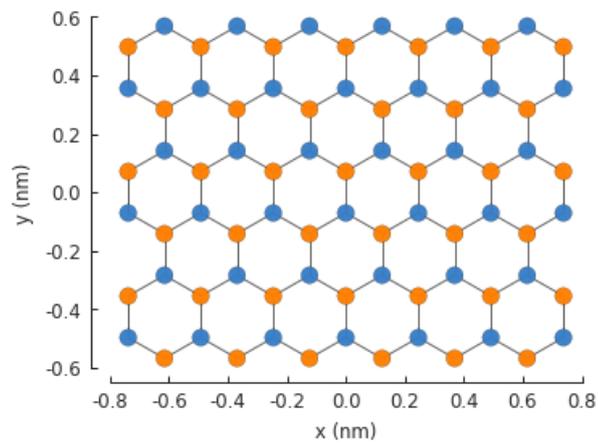


Figura 46 – Código responsável pela preenchimento da figura geometria pela célula unitária

Esse ponto quântico de geometria retangular, associa uma matriz hamiltoniana no pybinding chamada: *Model*. Essa matriz tem maneira de construção similar a matrix 5.3, onde a mesma carrega especificações de *hopping* entre vizinhos e distância a_c entre os sítios a partir da definição de célula unitária 43. Note que o processo final do programa será então diagonalizar essa matriz (*Model*) por métodos numéricos já conhecidos como: *LAPACK* ou *ARPACK*.

O nosso trabalho concentrou-se na definição de anéis quânticos em bicamada de grafeno. Esse tipo de estrutura é definida inicialmente na etapa(I), onde definimos a célula unitária contendo 4 subredes e interligamos o sítio A ou C através de hopping ($t = -0.4$ eV), observe a Fig. 47, no qual o nosso próximo passo é definir as geometrias de interesse, hexagonal ou triangular (Etapa II), e preenchê-las pela translação da célula unitária definida em Fig. 47 (Etapa III). Para desenvolver essas estruturas de borda *armchair* ou *zigzag* é necessário modificar definições iniciais na célula unitária, observe a representação das estruturas de nossos anéis quânticos:

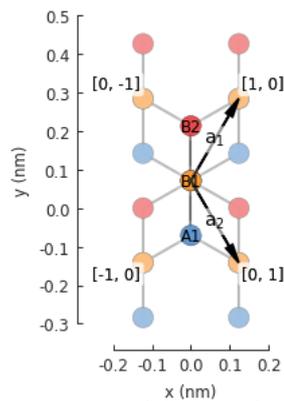


Figura 47 – Código responsável pela definição da célula unitária para o grafeno bicamada com empilhamento(AB)

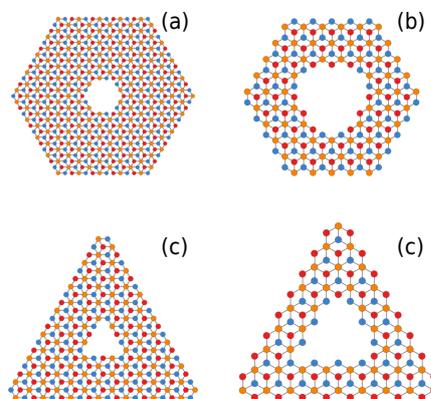


Figura 48 – Nanoestruturas tipo anel quântico em bicamada de grafeno: painel(a): aHGQR, painel(b): zHGQR, painel(c): aTGQR, e painel(d): zTGQR

5.2 Resultados

Em anéis quânticos de bicamada de grafeno, submetemos o sistema ao aumento na extensão estrutural, mantendo a espessura entre bordas interna e externa fixa. Para isso, definimos uma região chamada raio médio, $R_m = (R_{ext} - R_{int})/2$, no qual esse tipo de procedimento garante espessura constante nos anéis. Com isso, investigamos o comportamento dos níveis de energia de maneira a comparar nossos resultados numéricos com reportados por Zarenia et al, 2010 [35], aonde o mesmo estudou a evolução dos níveis de energia para anéis em bicamada de grafeno por via o modelo analítico, proveniente das equação de Dirac com o termo de massa finita.

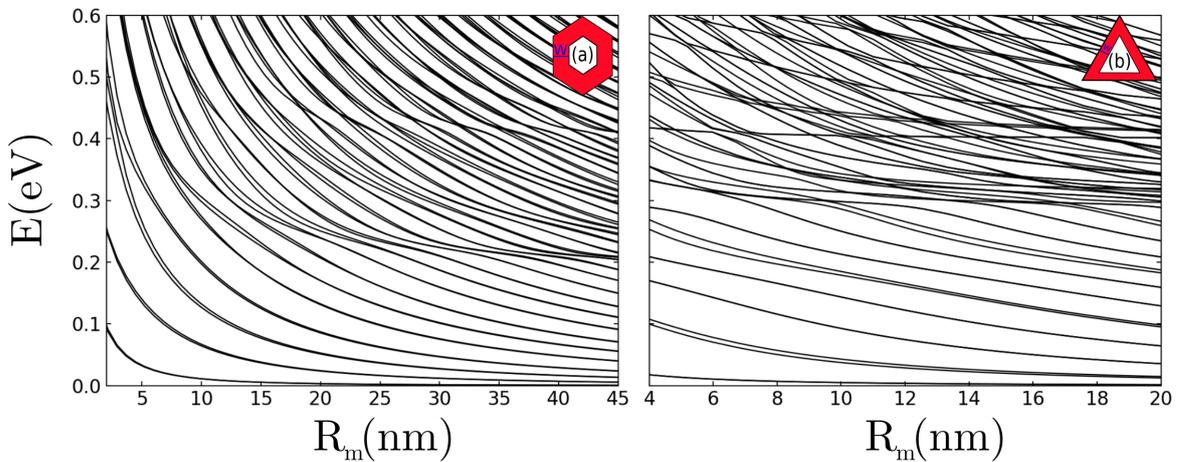


Figura 49 – Comportamento dos níveis de energia por meio do aumento do raio médio de anéis quânticos de bicamada de grafeno com configurações: (a) configuração hexagonal e (b) configuração triangular, ambas com espessura ($W = 5 \text{ H}$) e borda *armchair*.

Na Fig. 49 (a) exibimos o comportamento das energias como função do aumento do raio médio em configurações hexagonais e Fig. 49 (b) triangulares, ambas com borda *armchair*. Nas Figs. 49 (a) e (b), os níveis de energia decrescem em magnitude conforme o aumento do raio médio, notando a existência de gap apenas em regiões de menores (R_m). Percebemos também que uma configuração de menor área superficial, define maior confinamento para o elétron, de forma ao espectro possuir níveis mais espaçados. Portando, conforme o raio médio aumenta e conseqüentemente a área de confinamento aumenta, os níveis ficam mais próximos e a densidade de estados pertencente a região energética do gráfico aumenta. Outro fator interessante é a convergência de um conjunto de autoestados para regiões de energia próxima ao valor energético do parâmetro de *hooping* entre camadas ($\tau = 0.2 \text{ eV}$). Esse comportamento foi observado em nanoestruturas de anéis de pequena espessura [35], porém o nossa estrutura possui espessura finita, ocasionando o desvio de convergência dos níveis para outros valores específicos, como por exemplo em $\tau = 0.4 \text{ eV}$.

Em configurações zigzag, Fig. 50, observamos um aglomerado de estados decrescendo rapidamente com o progresso de R_m , mas o espectro também possui *gap* para pequenos valores de espessura do anel.

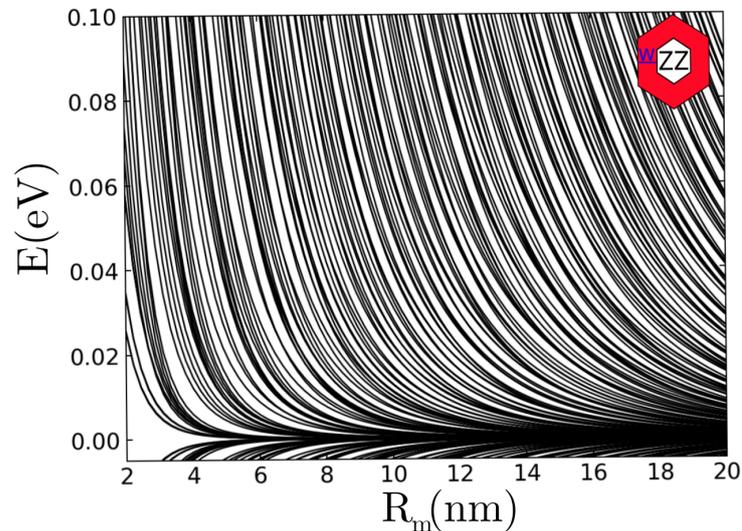


Figura 50 – Comportamento dos níveis de energia através de aumento do raio médio. Configuração hexagonal com espessura ($W = 5$ hexágonos) e borda zigzag.

Com o conjunto de possibilidades disponíveis para investigação da estrutura eletrônica em anéis bicamada, iremos neste momento exibir como os níveis de energia respondem a um campo magnético homogêneo e perpendicular ao plano da estrutura. Iniciaremos nossas investigações, analisando o comportamento dos níveis de energia em pontos quânticos em bicamada de grafeno, e posteriormente, acrescentaremos vacâncias de geometria igual e em menor área que o ponto, preservando a mesmo tipo de borda da área externa. Dessa forma, observaremos quais estados surgem a partir dessas modificações estruturais, pois agora estamos em configurações tipo anel quântico, BGQRs.

Nas Figs.51, 53, 54, 55 exibimos o comportamento dos níveis de energia em função do fluxo magnético (Φ) em nanoestruturas de bicamada de grafeno do tipo anel quântico - BGQRs. Analisamos dessa forma, como os níveis respondem ao aumento da área do anti-ponto, região interna do anel: (i) - Figs (a) são configurações ausentes de anti-ponto, portanto são configuração de pontos quânticos em bicamada de grafeno - BGQDs. (ii) - Figs (b), (c) e (d), são configurações presentes do anti-ponto, observamos como os níveis respondem ao aumento gradual de área da região interna do anel.

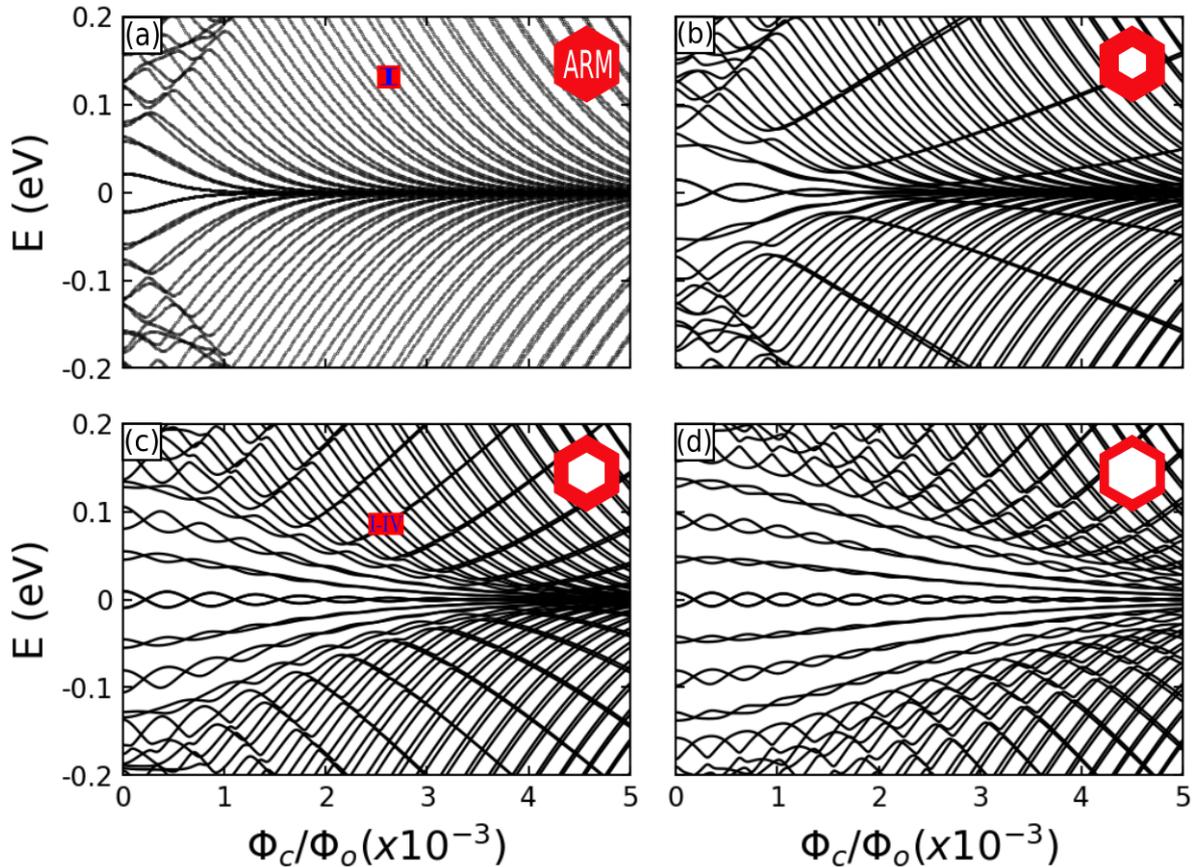


Figura 51 – Comportamento dos níveis de energia em configuração hexagonal *armchair* submetida a campo magnético homogêneo e perpendicular ao plano do anel: (a) - aHGQD ($L_{ext} = 25$), (b) - aHGQR ($L_{ext} = 25$ e $L_{int} = 4$), (c) - aHGQR ($L_{ext} = 25$ e $L_{int} = 9$) e (d) - aHGQR ($L_{ext} = 25$ e $L_{int} = 12$)

Na Fig. 51 (a), os níveis de energia, com aumento na intensidade do fluxo magnético, convergem para os níveis de Landau pertencentes a uma bicamada de grafeno [58]. Note que diferente dos espectros em pontos quânticos em monocamada [6], discutidos na introdução dessa dissertação, os níveis desse espectro, caem aos pares: esse tipo de comportamento é uma assinatura associada a confinamentos em bicamada. Observe a densidade de probabilidade do elétron na Fig. 52, rotulo (I), onde a Fig à esquerda possui a densidade de probabilidade para subredes A(B) e a direita subredes C(D). Note que a densidade de probabilidade total, $\Psi = A|\psi_{ab}|^2 + B|\psi_{cd}|^2$ popula completamente a borda externa do anél. Outro comportamento interessante, associado a este, é o fechamento de *gap*, no qual estados caindo ao pares, convergem para o nível de Landau $n = 0$ ². Nas Figs. 51 (b), (c) e (d), assim como na configuração anterior, estados caindo aos pares são estados de borda externa, como exibido em Fig. 52 (b). Já os estados de borda interna, estados que crescem energeticamente com o aumento da inten-

²A densidade de probabilidade de duplos estados que caem, são estados de borda externa. Já os estados associados ao nível de landal $n=0$ são estados localizados ao centro do ponto quântico

sidade do fluxo magnético, possuem a densidade de probabilidade em maior concentração na borda interna do anel, Fig 52 (c). Perceba também, nesses espectros de energia, a existência de sub-bandas com energias duplamente degeneradas; essas sub-bandas aparecem quando o comprimento magnético l_B , que depende inversamente do fluxo magnético, possuem magnitude aproximada da ordem de espessura do anel (W), dessa maneira, ao desenvolvermos uma maior área interna do anel (anti-ponto), a espessura do anel diminui, igualando-se em ordem de grandeza com o comprimento magnético, ocasionando o aumento expressivo das regiões de sub-bandas que oscilam com o aumento do fluxo magnético. Para esses estados de sub-bandas, como especificado no diagrama em Fig. 52 (d), a densidade de probabilidade possui sobreposição entre estados de borda interna e externa.

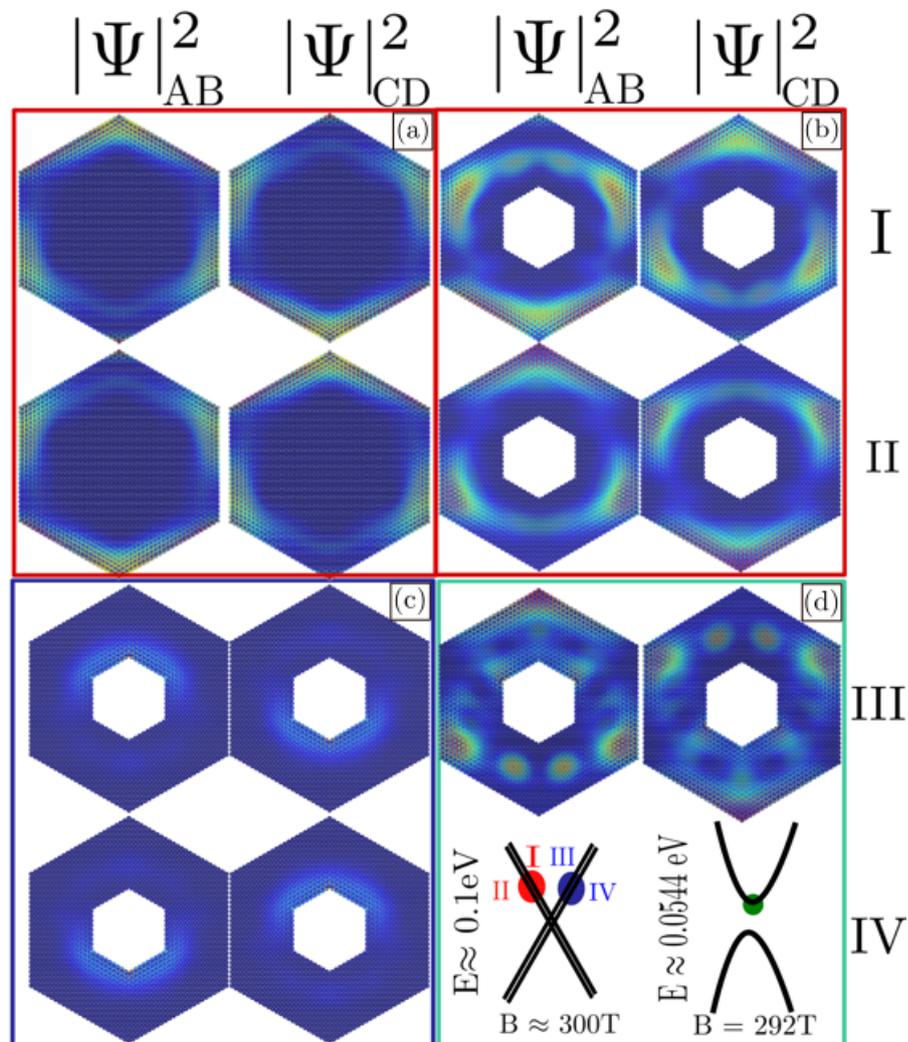


Figura 52 – Densidade de probabilidade relacionada a estados quantum-hall states em um ponto quântico bicamada. A esquerda densidade de probabilidade associada a subredes A(B)($\Psi_{A,B}$) a direita associada a subredes C(D)($\Psi_{C,D}$).

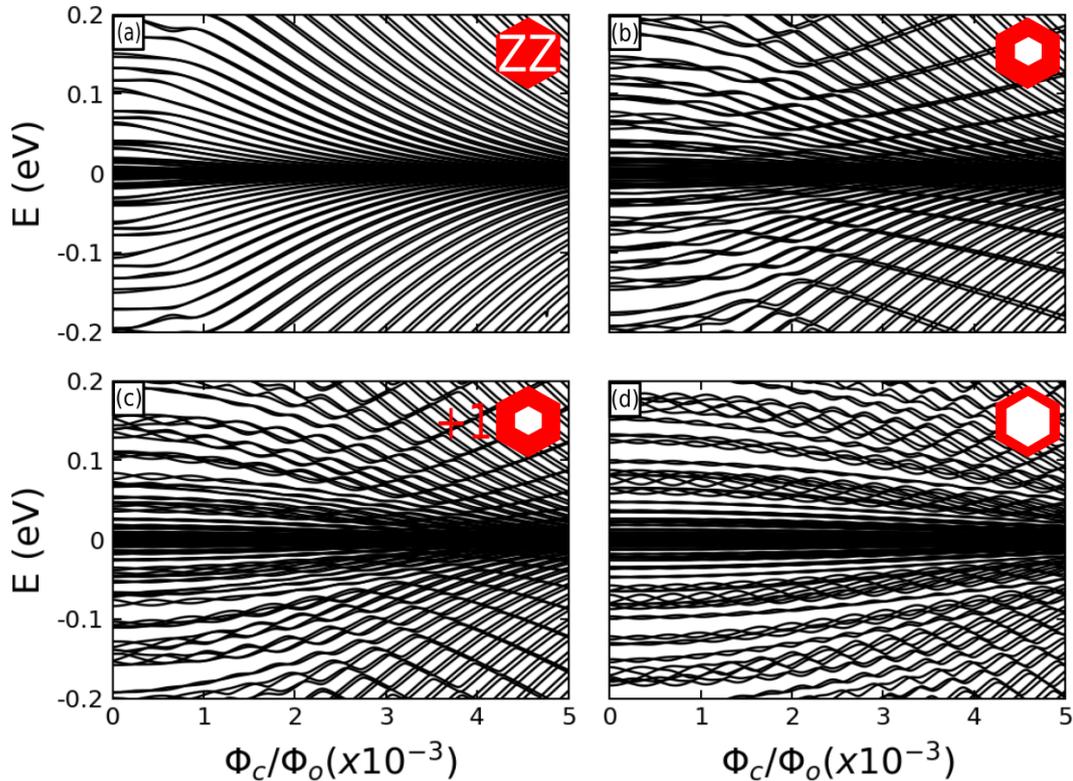


Figura 53 – Comportamento dos níveis de energia em configuração hexagonal zigzag submetida a campo magnético homogêneo e perpendicular ao plano do anel. Painel (a): zHGQD($L_{ext} = 43$), Painel (b): zHGQR($L_{ext} = 43$ e $L_{int} = 9$), Painel (c): zHGQR($L_{ext} = 43$ e $L_{int} = 15$) e Painel (d): zHGQR($L_{ext} = 43$ e $L_{int} = 21$)

Iremos neste momento, explorar os espectros referentes a zBGQRs hexagonais com borda zigzag. Na Fig. 53 (a), o espectro de energia é referente a um ponto quântico bicamada de empilhamento AB, onde existem estados duplos que caem com o aumento do fluxo magnético. Como observado anteriormente em configurações geométricas de borda zigzag, os níveis de energia localizados em $E = 0$, são chamados de estados de energia-zero, pois são induzidos pelo desbalanço no número de subredes. Para o caso específico de quatro subredes que definem uma bicamada, o sistema é duas vezes mais degenerados por níveis de energia zero do que em nanoestruturas tipo anel ou ponto quântico. Na fig. 53 (b), os espectros de energia começam a apresentar estados duplos de borda interna, estados que crescem energeticamente com o fluxo magnético, mais o desenvolvimento de sub-bandas de dois estados referentes a uma simetria do tipo C_{6v} , representativa da geometria hexagonal. Já nas Figs. 53 (c) e (d), conforme aumentamos a área superficial da vacância (anti-ponto), aumenta-se os estados de borda interna e regiões de sub-bandas. Em particular para a Fig. 53 (d), perceba que toda região de fluxo magnético, existem regiões de sub-bandas, demonstrando forte aproximação de magnitude entre comprimento magnético (l_B) e espessura do anel (W).

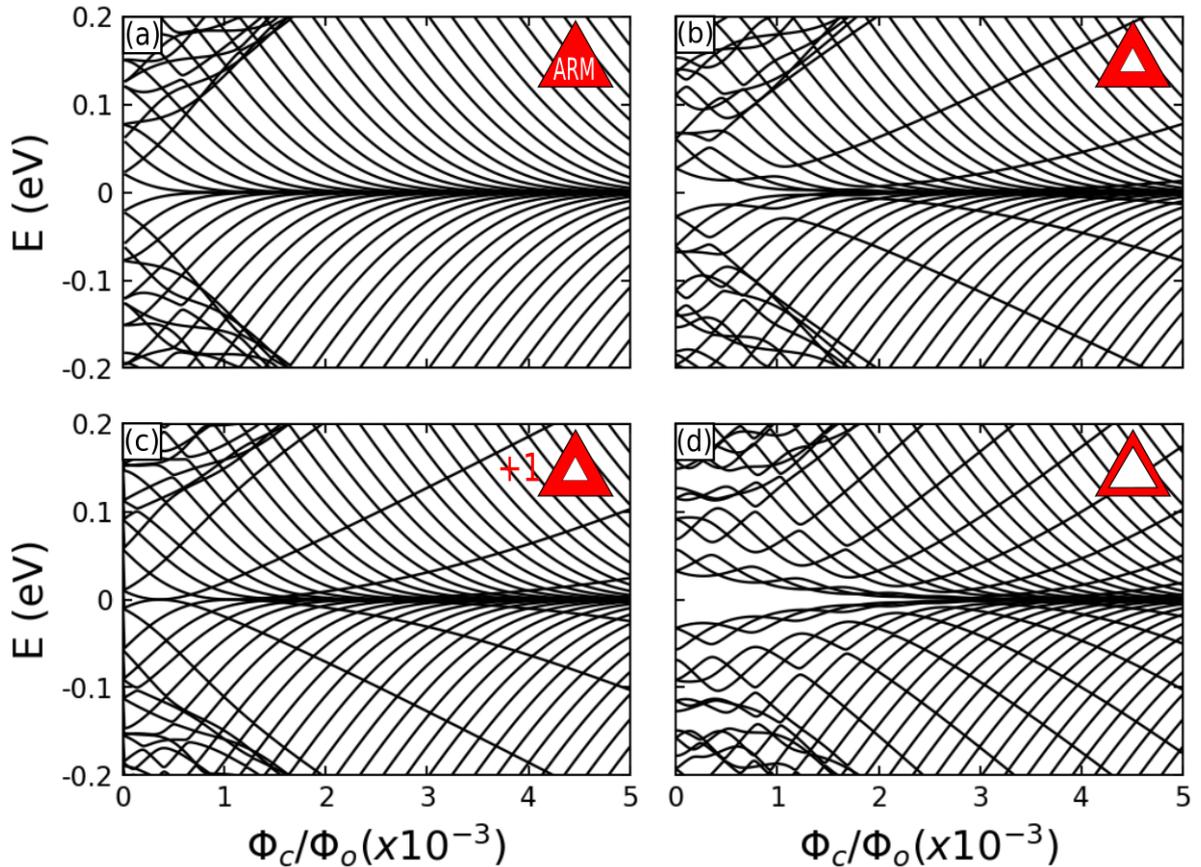


Figura 54 – Comportamento dos níveis de energia em configuração triangular *armchair* submetida a campo magnético homogêneo e perpendicular ao plano do anel. Painel (a): aTGQD ($L_{ext} = 30$), Painel (b): aTGQR ($L_{ext} = 30$ e $L_{int} = 10$), Painel (c): aTGQR ($L_{ext} = 30$ e $L_{int} = 11$) e Painel (d): aTGQR ($L_{ext} = 30$ e $L_{int} = 21$)

Mudando agora para geometria do tipo triangular, iremos investigar como os níveis de energia respondem para esse tipo de configuração. Na Fig. 54 a organização das figuras têm a seguinte ordem: (a)- estrutura aTBGQD com $L_{ext} = 30$ hexágonos de carbono constituindo a borda, (b)- aTBGQR com $L_{ext} = 30$ e $L_{int} = 10$ hexágonos de carbono constituindo as bordas externas e internas respectivamente, (c)- aTBGQR com $L_{ext} = 30$ e $L_{int} = 11$ e (d)- aTBGQRs com $L_{ext} = 30$ e $L_{int} = 21$.

Na Fig. 54 (a), observamos níveis de energia que convergem para os níveis de Landau: nesse tipo de configuração é mais fácil observar a quebra de degenerescência de vale associada a campos magnéticos em anéis quânticos, no qual estados duplamente degenerados em $\Phi = 0$, separam-se em estados que crescem e decrescem com o fluxo magnético, convergindo para níveis de Landau diferentes. Todos os estados desse espectro são duplamente degenerados, característica da assinatura de um confinamento bicamada. Nas Figs 54 (b) e (c), com a adição de vacâncias (antiponto), aparecem estados de borda interna e sub-bandas formadas por três níveis energéticos. Perceba que essas configurações estruturais são diferentes apenas em sua

borda interna. Em particular a Fig. 54 (c), temos que o espectro é fortemente correlacionado com a borda interna, visto a diferença entre os espectros da Fig. (b) e (c). A explicação para essa forte modificação é relatada para anéis triangulares em estruturas de monocamada: esse comportamento está correlacionado ao alinhamento e desalinhamento dos hexágonos que constituem a borda externa e interna, como investigado por, D.R da Costa et al, 2014 [7]. Aqui neste caso, foi verificado esse fenômeno para nanoestruturas tipo anel em bicamada. Já para a Fig. 53 (d), essa configuração específica, existe uma maior região de *gap* para grande intervalo de fluxo magnético, exibindo mais estados de borda interna e sub-bandas de três estados;

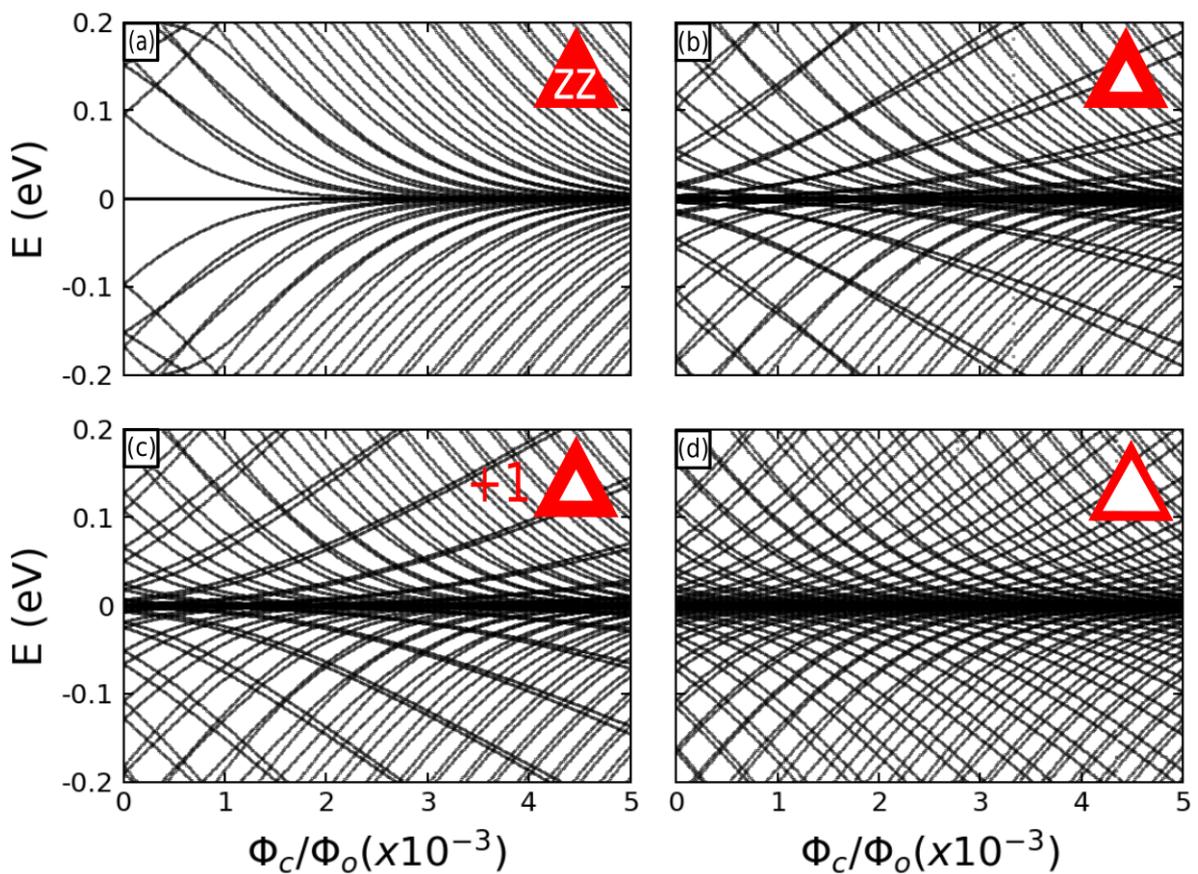


Figura 55 – Comportamento dos níveis de energia em configuração triangular zigzag submetida a campo magnético homogêneo e perpendicular ao plano do anel. Painel (a): zTGQD ($L_{ext} = 60$), Painel (b): zTGQR ($L_{ext} = 60$ e $L_{int} = 15$), Painel (c): zTGQR ($L_{ext} = 60$ e $L_{int} = 15$) e Painel (d): zTGQR ($L_{ext} = 60$ e $L_{int} = 35$)

Por fim iremos analisar a estrutura triangular contendo borda *zigzag*. As figuras são organizados na seguinte ordem: (a) - zTGQD com $L_{ext} = 60$ hexágonos constituindo a borda da estrutura, (b) - zTGQR com $L_{ext} = 60$ e $L_{int} = 15$ hexágonos de carbono definindo as bordas externas e internas, respectivamente, (c)- zTGQR com $L_{ext} = 60$ e $L_{int} = 17$ e (d) - zTGQR com $L_{ext} = 60$ e $L_{int} = 35$. Na Fig. 55 (a), observamos níveis de energia convergindo para os níveis de Landau, onde estados de energia-zero são encontrados e não

modificam-se energeticamente por meio da adição de fluxos magnéticos intensos: esse tipo de efeito foi investigado por [59]. Nas Figs. (b) e (d), o aumento da vacância demonstra o aumento nos estados de borda interna, na qual a região para maiores fluxos magnéticos ficam bastante degenerados, tanto pelos estados subsequentes da quebra de simetria de subrede como pelos níveis que convergiram para o nível de Landau $n = 0$.

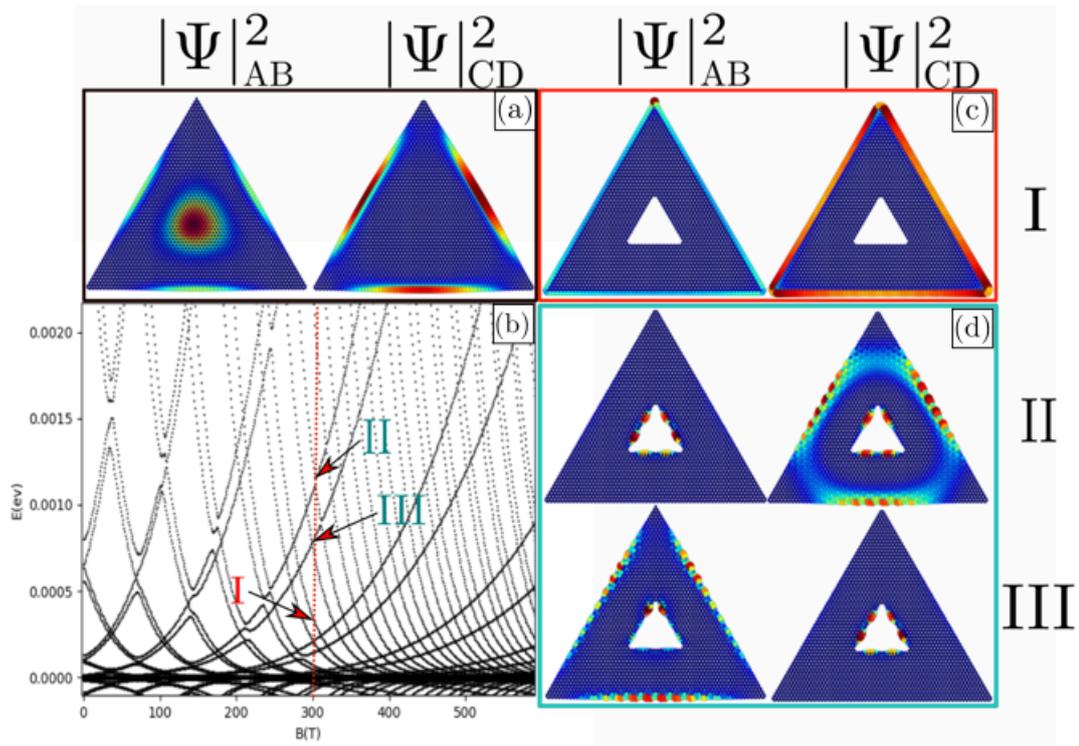


Figura 56 – Densidade de probabilidade relacionada a estados de borda externa e interna. Painéis[(I)-(II)] - estados de borda interna e Painéis[(III)-(IV)] - estados de borda externa.

Com a representação da densidade de estados mencionados na discussão anterior em zBGQRs, exibimos na Fig. 56 a densidade de probabilidade de estados rotulados em Fig 56 (b): esse espectro de energia é referente a um ampliação feita em baixas energias no espectro da Fig. 55 (b). Antes de explorar as possíveis posições do elétron na estrutura é necessário algumas informações estruturais, respectivas as bordas *zigzag*: (i) - a borda externa seja de ponto quântico ou anel quântico é definida por apenas uma subrede. (ii) - os vértices da estrutura possuem um hexágono, portando existe uma alternância entre subredes. Sendo assim, com algumas informação, já podemos descrever alguns comportamentos de ocupação eletrônica. Na Fig. 56 (b) rótulo I, exibimos a densidade de estados para o elétron em um nível de energia que decresce energeticamente com o aumento de campo magnético. Note que esse estado ocupada a borda externa do anel. Já para a Fig. 56 (d) rótulos II e III, selecionamos dois estados de sobreposição entre borda externa e interna. Perceba que esses estados são o cruzamento entre estados crescentes e decrescentes com respeito ao campo magnético.

6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Nesta dissertação, investigamos as possíveis mudanças ocasionadas na estrutura de bandas e níveis de energia em nanoestruturas de grafeno, deformadas por tensões mecânicas ou modificadas por potenciais externos, tipo eletrostático ou magnetoestático, com ajuda da técnica *tight – binding*. Inicialmente, apresentamos uma breve introdução às propriedades estruturais e eletrônicas em nanofitas de grafeno - GNRs, pontos quânticos de grafeno - QDs e anéis quânticos de grafeno - QQRs, apresentando trabalhos correlatos na literatura. Posteriormente, desenvolvemos o modelo teórico com base no hamiltoniano *tight – binding*, usado para investigar a estrutura eletrônica do elétron π no grafeno tensionado uniaxialmente $\epsilon_x(\theta)$ com dependência angular. Além disso, desenvolvemos o formalismo da matriz de deformação rotacionada, matriz que deforma os vetores de primeiros vizinhos, generalizando os casos de tensão de deformação em qualquer direção. Também nessa mesma seção, elaboramos o calculo de inclusão de um campo magnético na estrutura do grafeno. E por fim, definimos a matriz hamiltoniana para o grafeno bicamada com diferentes empilhamentos, de forma a deixa-lá geral para a inclusão simultânea de perturbações mecânicas na rede e potenciais externos. Portanto, com as definições anteriores, foi possível investigarmos os efeitos induzidos pela tensão mecânica de tipo cisalhamento simples em nanoestruturas do tipo nanofita em mono e bicamada de grafeno em diferentes empilhamentos e potenciais eletrostáticos. Desenvolvendo assim, dois trabalhos com essa ferramenta adquirida: (i) - Abertura de *gap* em nanofitas de grafeno por aplicação de deformação de cisalhamento simples (γ) e campo elétrico no plano (F). (ii) - Estrutura de bandas em nanofitas de grafeno bicamada com tensões mecânicas do tipo cisalhamento simples (γ) e campo elétrico perpendicular ao plano das camadas (F_{\perp}) (*bias*).

Em adicional a ferramenta ao hamiltoniano *tight–binding* desenvolvida no modelo teórico, fizemos uma extensão com intuito de explorar as modificações dos níveis de energia em anéis quânticos em bicamada de grafeno em configurações submersas por campo magnético constante e perpendicular ao plano das camadas ou estruturalmente modificadas pelo crescimento lateral dos anéis. Esse modelo teórico possibilitou o seguinte trabalho: (iii) - dependência de campo magnético e aumento estrutural nos níveis de energia em anéis quânticos em bicamada de grafeno.

Separamos nessa seção a conclusão dos três trabalhos distintos desenvolvidos nessa dissertação:

(i) - ABERTURA DE GAP EM NANOFITAS DE GRAFENO POR APLICAÇÃO DE DEFORMAÇÃO DE CISALHAMENTO SIMPLES E CAMPO ELÉTRICO NO PLANO

Por meio das perturbações ao sistema, tensão de cisalhamento simples (γ) e campo elétrico no plano (F), observamos a abertura de *gap* em configurações metálicas de aGNR, no qual perturbações individualmente aplicadas, não contribuem para a modificação do regime metálico em aGNR. Concluímos então, que o efeito combinativo das perturbações, contribuem para exclusão de configurações metálicas tipo família $3N + 2$, em grandes escalas de espessura. Já em nanoestruturas zGNR o efeito da tensão de cisalhamento mais campo elétrico é de adição de efeitos: (i) - o campo elétrico gera um *gap* na estrutura de bandas por meio da quebra de simetria entre subredes. (ii) - a tensão mecânica suaviza os estados próximos ao nível de fermi e a partir de 15% de intensidade a estrutura de bandas abre um *gap*. Como perspectiva de trabalho, estamos desenvolvendo o seguinte artigo científico: *Gap opening in graphene nanoribbons by application of simple shear strain and in-plane electric field*.

(ii) - ESTRUTURA DE BANDAS EM NANOFITAS DE GRAFENO BICAMADA COM TENSÕES MECÂNICAS DO TIPO CISALHAMENTO SIMPLES MAIS CAMPO ELÉTRICO PERPENDICULAR AO PLANO DAS CAMADAS (BIAS)

Conjunto aos resultados investigativos de *gap* de energia em nanofitas em monocamada, desenvolvemos a possibilidade de explorar esse efeito de combinação de perturbações externas em perspectiva de uma nanoestrutura de nanofita em bicamada. Com a escolha dessa estrutura, abrimos possibilidade de novas grandezas a serem investigadas, como por exemplo, o efeito de combinação entre a diferença de potencial entre camadas *bias* mais a tensão de cisalhamento simples, como ferramenta de ajuste na modulação de *gap* para distintos empilhamentos. Em configurações semicondutoras de aBGNR de ambos os empilhamentos, a diminuição de *gap* é característica para aumento de intensidade em *bias* e γ . Entretanto, para configurações condutoras de aBGNR, o *gap* do espectro somente é aberto em configurações de empilhamento AB. Já para configurações zBGNR, em ambos empilhamentos, a diferença de potencial entre camadas não possui a característica de abertura de *gap*. No entanto, a intensidade na tensão de cisalhamento simples γ possui característica de abertura de *gap* a partir de aproximadamente $\approx 15\%$. Como perspectivas, abrimos abertura para o seguinte trabalho: Estrutura e Transporte eletrônico em folhas e nanofitas de grafeno bicamada, tensionadas em várias direções cristalográficas e de maneira distinta entre camadas.

(iii) - DEPENDÊNCIA DE CAMPO MAGNÉTICO E AUMENTO ESTRUTURAL NOS NÍVEIS DE ENERGIA EM ANÉIS QUÂNTICOS EM BICAMADA DE GRAFENO

Nossos estudos desenvolvidos para a investigação do comportamento dos níveis de energia em anéis quânticos em bicamada de grafeno foram confortavelmente consistentes com os seguintes trabalhos já presentes na literatura: (i) Numéricos - anéis quânticos em monocamada de grafeno (D. A. Bahamon et al, 2009 [8]) e pontos quânticos em bicamada de grafeno (D. R. da Costa et al, 2016 [60]). (ii) Analítico - anéis quânticos em mono e bicamada de grafeno de pequena espessura (M. Zarenia et al, 2010 [35]).

Em nossos resultados, analisamos como os níveis de energia respondem ao aumento estrutural ou campo magnético constante e perpendicular ao plano das camadas. Em espectros do tipo hexagonal, para bordas *armchair* e *zigzag*, notamos que a adição de maiores vacâncias gera um aumento da área interna do anel, o que por sua vez ocasiona o desenvolvimento dos estados que crescem com o aumento do fluxo magnético Φ (estados de borda interna), conjunto ao aumento da região de sub-bandas. Esse comportamento de sub-bandas é uma característica da simetria C_6 . Já em configurações triangulares, os níveis também respondem qualitativamente ao caso anterior: o número de estados de borda interna aumentam. No entanto, para o caso de sub-bandas, notamos que existem agora, três sub-bandas duplamente degeneradas, consequência da simetria triangular do anel. Outro comportamento interessante é a forte correlação dos níveis de energia por número de hexágonos constituindo a borda interna. Note que ao adicionarmos um hexágono a mais na borda interna em anéis triangulares *armchair*, o espectro é modificado fortemente. A possibilidade de trabalhar com o sistema bicamada, abre portas para estudo do comportamento dos níveis por meio do sistema submetido a tensões mecânicas, potências eletrostáticos externos (*bias*) e/ou efeito combinado dessas perturbações, tornando esse trabalho bastante promissor para futuras extensões.

REFERÊNCIAS

- [1] M Mitchell Waldrop. More than moore. *Nature*, 530(7589):144–148, 2016.
- [2] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81:109–162, Jan 2009.
- [3] Luis EF Foa Torres, Stephan Roche, and Jean-Christophe Charlier. *Introduction to graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport*. Cambridge University Press, 2014.
- [4] TL BROWN, HE LEMAY, BE BURSTEN, and JR BURDGE. Química: a ciência central. 9ª edição. 2005.
- [5] Alev Devrim Güçlü, Pawel Potasz, Marek Korkusinski, and Pawel Hawrylak. *Graphene quantum dots*. Springer, 2016.
- [6] Mohammad Zarenia, Andrey Chaves, GA Farias, and FM Peeters. Energy levels of triangular and hexagonal graphene quantum dots: a comparative study between the tight-binding and dirac equation approach. *Physical Review B*, 84(24):245403, 2011.
- [7] D. R. da Costa, Andrey Chaves, M. Zarenia, J. M. Pereira, G. A. Farias, and F. M. Peeters. Geometry and edge effects on the energy levels of graphene quantum rings: A comparison between tight-binding and simplified dirac models. *Phys. Rev. B*, 89:075418, 2014.
- [8] DA Bahamon, ALC Pereira, and PA Schulz. Inner and outer edge states in graphene rings: A numerical investigation. *Physical Review B*, 79(12):125414, 2009.
- [9] Mauricio Terrones, Andrés R Botello-Méndez, Jessica Campos-Delgado, Florentino López-Urías, Yadira I Vega-Cantú, Fernando J Rodríguez-Macías, Ana Laura Elías, Emilio Munoz-Sandoval, Abraham G Cano-Márquez, Jean-Christophe Charlier, et al. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano today*, 5(4):351–372, 2010.
- [10] Wanda Andreoni. *The physics of fullerene-based and fullerene-related materials*, volume 23. Springer Science & Business Media, 2000.
- [11] Thomas W Ebbesen. *Carbon nanotubes: preparation and properties*. CRC press, 1996.
- [12] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71:622–634, May 1947.
- [13] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, DA Jiang, Y. Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [14] SV Morozov, KS Novoselov, MI Katsnelson, F Schedin, DC Elias, John A Jaszczak, and AK Geim. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical review letters*, 100(1):016602, 2008.

- [15] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, DA Jiang, Y Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [16] Cory R Dean, Andrea F Young, Inanc Meric, Chris Lee, Lei Wang, Sebastian Sorgenfrei, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Phillip Kim, Kenneth L Shepard, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature nanotechnology*, 5(10):722, 2010.
- [17] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W Kysar, and James Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887):385–388, 2008.
- [18] Abd Rashid bin MohdÁYusoff et al. Graphene based energy devices. *Nanoscale*, 7(16):6881–6882, 2015.
- [19] MI Katsnelson, KS Novoselov, and AK Geim. Chiral tunnelling and the klein paradox in graphene. *Nature physics*, 2(9):620, 2006.
- [20] S Yi Zhou, G-H Gweon, AV Fedorov, de First, PN, WA De Heer, D-H Lee, F Guinea, AH Castro Neto, and A Lanzara. Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene. *Nature materials*, 6(10):770, 2007.
- [21] Gianluca Giovannetti, Petr A Khomyakov, Geert Brocks, Paul J Kelly, and Jeroen Van Den Brink. Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations. *Physical Review B*, 76(7):073103, 2007.
- [22] M Zarenia, O Leenaerts, B Partoens, and FM Peeters. Substrate-induced chiral states in graphene. *Physical Review B*, 86(8):085451, 2012.
- [23] Saverio Russo, Jeroen B Oostinga, Dominique Wehenkel, Hubert B Heersche, Samira Shams Sobhani, Lieven MK Vandersypen, and Alberto F Morpurgo. Observation of aharonov-bohm conductance oscillations in a graphene ring. *Physical Review B*, 77(8):085413, 2008.
- [24] Magdalena Huefner, Françoise Molitor, Arnhild Jacobsen, Alessandro Pioda, Christoph Stampfer, Klaus Ensslin, and Thomas Ihn. The aharonov–bohm effect in a side-gated graphene ring. *New Journal of Physics*, 12(4):043054, 2010.
- [25] P. Potasz, A. D. Güçlü, O. Voznyy, J. A. Folk, and P. Hawrylak. Electronic and magnetic properties of triangular graphene quantum rings. *Phys. Rev. B*, 83:174441, May 2011.
- [26] Cong-Hua Yan and Lian-Fu Wei. Size effects in aharonov–bohm graphene rings. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(29):295503, 2010.
- [27] Hassan Raza. *Graphene nanoelectronics: Metrology, synthesis, properties and applications*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [28] Young-Woo Son, Marvin L Cohen, and Steven G Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical review letters*, 97(21):216803, 2006.
- [29] Katsunori Wakabayashi, Mitsutaka Fujita, Hiroshi Ajiki, and Manfred Sigrist. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Physical Review B*, 59(12):8271, 1999.

- [30] Denis A Areshkin, Daniel Gunlycke, and Carter T White. Ballistic transport in graphene nanostrips in the presence of disorder: Importance of edge effects. *Nano letters*, 7(1):204–210, 2007.
- [31] ZZ Zhang, Kai Chang, and FM Peeters. Tuning of energy levels and optical properties of graphene quantum dots. *Physical Review B*, 77(23):235411, 2008.
- [32] Katsunori Wakabayashi, Mitsutaka Fujita, Hiroshi Ajiki, and Manfred Sigrist. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Physical Review B*, 59(12):8271, 1999.
- [33] LD Landau. Diamagnetismus der metalle. *Zeitschrift für Physik*, 64(9-10):629–637, 1930.
- [34] S Schnez, K Ensslin, M Sigrist, and T Ihn. Analytic model of the energy spectrum of a graphene quantum dot in a perpendicular magnetic field. *Physical Review B*, 78(19):195427, 2008.
- [35] M Zarenia, J Milton Pereira, A Chaves, FM Peeters, and GA Farias. Simplified model for the energy levels of quantum rings in single layer and bilayer graphene. *Physical Review B*, 81(4):045431, 2010.
- [36] John C Slater and George F Koster. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Physical Review*, 94(6):1498, 1954.
- [37] Vitor M Pereira, AH Castro Neto, and NMR Peres. Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene. *Physical Review B*, 80(4):045401, 2009.
- [38] JM Luttinger. The effect of a magnetic field on electrons in a periodic potential. *Physical Review*, 84(4):814, 1951.
- [39] EI Blount. Bloch electrons in a magnetic field. *Physical Review*, 126(5):1636, 1962.
- [40] Walter A. HARRISON. Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond. 2012.
- [41] G. Grosso and C. Piermarocchi. Tight-binding model and interactions scaling laws for silicon and germanium. *Phys. Rev. B*, 51:16772–16777, Jun 1995.
- [42] Gerardo G Naumis, Salvador Barraza-Lopez, Maurice Oliva-Leyva, and Humberto Terrores. Electronic and optical properties of strained graphene and other strained 2d materials: a review. *Reports on Progress in Physics*, 80(9):096501, 2017.
- [43] M Ramezani Masir, D Moldovan, and FM Peeters. Pseudo magnetic field in strained graphene: Revisited. *Solid State Communications*, 175:76–82, 2013.
- [44] M Oliva-Leyva and Gerardo G Naumis. Understanding electron behavior in strained graphene as a reciprocal space distortion. *Physical Review B*, 88(8):085430, 2013.
- [45] Wanlin Guo and Yufeng Guo. Giant axial electrostrictive deformation in carbon nanotubes. *Physical review letters*, 91(11):115501, 2003.
- [46] SHR Sena, JM Pereira Jr, GA Farias, FM Peeters, and RN Costa Filho. The electronic properties of graphene and graphene ribbons under simple shear strain. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(37):375301, 2012.

- [47] Erjun Kan, Hao Ren, Fang Wu, Zhenyu Li, Ruifeng Lu, Chuanyun Xiao, Kaiming Deng, and Jinlong Yang. Why the band gap of graphene is tunable on hexagonal boron nitride. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(4):3142–3146, 2012.
- [48] Eduardo V Castro, KS Novoselov, SV Morozov, NMR Peres, JMB Lopes Dos Santos, Johan Nilsson, F Guinea, AK Geim, and AH Castro Neto. Biased bilayer graphene: semiconductor with a gap tunable by the electric field effect. *Physical review letters*, 99(21):216802, 2007.
- [49] Hassan Raza and Edwin C Kan. Armchair graphene nanoribbons: Electronic structure and electric-field modulation. *Physical Review B*, 77(24):245434, 2008.
- [50] Luis Brey and HA Fertig. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the dirac equation. *Physical Review B*, 73(23):235411, 2006.
- [51] Cheng-Peng Chang, Yuan-Cheng Huang, CL Lu, Jon-Hsu Ho, To-Sing Li, and Min-Fa Lin. Electronic and optical properties of a nanographite ribbon in an electric field. *Carbon*, 44(3):508–515, 2006.
- [52] C Ritter, SS Makler, and A Latgé. Energy-gap modulations of graphene ribbons under external fields: a theoretical study. *Physical Review B*, 77(19):195443, 2008.
- [53] Yang Lu and Jing Guo. Band gap of strained graphene nanoribbons. *Nano Research*, 3(3):189–199, 2010.
- [54] Yang Li, Xiaowei Jiang, Zhongfan Liu, and Zhirong Liu. Strain effects in graphene and graphene nanoribbons: the underlying mechanism. *Nano Research*, 3(8):545–556, 2010.
- [55] Bhagawan Sahu, Hongki Min, AH MacDonald, and Sanjay K Banerjee. Energy gaps, magnetism, and electric-field effects in bilayer graphene nanoribbons. *Physical Review B*, 78(4):045404, 2008.
- [56] Yuehua Xu, Xiaowei Li, and Jinming Dong. Infrared and raman spectra of aa-stacking bilayer graphene. *Nanotechnology*, 21(6):065711, 2010.
- [57] Dean Moldovan, Miša Anđelković, and Francois Peeters. pybinding v0.9.4: a Python package for tight-binding calculations, July 2017. This work was supported by the Flemish Science Foundation (FWO-VI) and the Methusalem Funding of the Flemish Government.
- [58] F Guinea, AH Castro Neto, and NMR Peres. Electronic states and landau levels in graphene stacks. *Physical Review B*, 73(24):245426, 2006.
- [59] Alev Devrim Güçlü, P Potasz, and P Hawrylak. Zero-energy states of graphene triangular quantum dots in a magnetic field. *Physical Review B*, 88(15):155429, 2013.
- [60] D. R. da Costa, M. Zarenia, Andrey Chaves, G. A. Farias, and F. M. Peeters. Magnetic field dependence of energy levels in biased bilayer graphene quantum dots. *Phys. Rev. B*, 93:085401, 2016.