



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

Brehmer Braga Bernardo

Pontos quânticos em bicamada de grafeno rotacionada na
presença de junções p-n

Fortaleza
2023

BREHMER BRAGA BERNARDO

PONTOS QUÂNTICOS EM BICAMADA DE GRAFENO ROTACIONADA NA
PRESENÇA DE JUNÇÕES P-N

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa

Fortaleza - CE
17 de julho de 2023

BREHMER BRAGA BERNARDO

PONTOS QUÂNTICOS EM BICAMADA DE GRAFENO ROTACIONADA NA
PRESENÇA DE JUNÇÕES P-N

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 17/07/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa (Orientador)
Departamento de Física – Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. João Milton Pereira Junior
Departamento de Física – Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. Alexandro das Chagas de Sousa Nascimento
Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI) - Campus Parnaíba

À Deus, meus pais, irmã e irmãos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus por ter me dado essa maravilhosa oportunidade de estudar e entender suas magnificas criações.

Sou grato à minha mãe, Maria Vilane, pelo suporte financeiro e emocional que me foi concedido durante toda minha vida. Agradeço ao Departamento de Física da UFC pelo suporte com os professores. Ao meu orientador, Diego Rabelo da Costa, por todos ensinamentos e incentivos. Aos membros do Grupo de Teoria da Matéria Condensada (GTMC), em especial Nathanaell. Aos meus colegas desde a época da graduação, Igor, Júnior, Pedro, Matheus, Germano Agradeço ainda a Funcap, pelo suporte financeiro.

“O que conhecemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano.”
(Isaac Newton)

RESUMO

Desde o primeiro isolamento experimental do grafeno em 2004, um grande número de pesquisas sobre este material tem sido realizado devido às suas propriedades físicas exóticas, decorrentes principalmente de sua dispersão linear próxima ao nível de Fermi. Um grau de liberdade adicional para ajustar as propriedades eletrônicas de sistemas baseados em grafeno está associado à ordem de empilhamento, que é alcançada ao se considerar a sobreposição e o acoplamento entre suas monocamadas, incluindo quaisquer deslocamentos espaciais ou rotações. No sistema de bicamadas, com a rotação de uma das camadas de grafeno, surgem figuras conhecidas como padrões de Moiré, que são estruturas quase periódicas ou, para certos ângulos mágicos, periódicas, caracterizando super-redes de Moiré. Quando o ângulo de rotação se aproxima do ângulo mágico, a estrutura de bandas da bicamada de grafeno, próxima ao nível de Fermi, torna-se plana, levando a um comportamento não convencional de supercondutividade. No contexto de sistemas baseados em bicamadas de grafeno dopadas e, em adição, de dispositivos optoeletrônicos, é natural o estudo de junções formadas por excesso ou escassez de elétrons, isto é, junções p-n que podem ser geradas pela aplicação de potenciais externos, sendo tais junções uma peça-chave para dispositivos semicondutores, como o diodo. Portanto, neste trabalho investigamos teoricamente, com base no método *tight-binding*, o comportamento de elétrons e buracos em pontos quânticos circulares em uma bicamada de grafeno rotacionada quando submetidos à aplicação de potenciais, com o intuito de produzir uma junção p-n. Os pontos quânticos são definidos por um potencial de massa infinita nas bordas, de modo que os efeitos de borda não se manifestem. Os efeitos (i) do ângulo de rotação, (ii) do alinhamento da junção p-n e (iii) da aplicação de um campo magnético perpendicular à superfície do ponto quântico sobre os níveis de energia e a distribuição espacial dos estados confinados são estudados.

Palavras-chave: junção p-n; ponto quântico; bicamada de grafeno rotacionada.

ABSTRACT

Since the first experimental isolation of graphene in 2004, a vast number of research studies on this material have been conducted owing to its exotic physical properties, which are mostly due to its linear dispersion relation near the Fermi level. An additional degree of freedom to tune the electronic properties of graphene-based systems is provided by the stacking order, achieved by considering the overlaying and coupling of its monolayer compounds with offsets or rotations. In a bilayer system with the rotation of one of the graphene layers, figures known as Moiré patterns appear: quasi-periodic structures that, for certain magic angles, become periodic, forming Moiré superlattices. When the twist angle is close to the magic angle, the band structure of bilayer graphene near the Fermi energy becomes flat, leading to an unconventional superconductor-like behavior. Within the context of doped bilayer graphene-based systems and in addition to optoelectronic devices, it is natural to study junctions formed by excess or lack of electrons, that is, p-n junctions that can be generated by doping or application of external potentials, being such junctions a key piece for semiconductor devices, such as the diode. Thus, in this work, we theoretically investigate, using the tight-binding approach, the behavior of electrons and holes in circular twisted bilayer graphene quantum dots for potential applications in p-n junction formation. The quantum dots are defined by an infinite-mass potential, so the specific edge effects are absent. The effects of (i) the twisting angle, (ii) the p-n junction alignment, and (iii) the applied magnetic field perpendicular to the QD surface on the energy levels and on the spatial distribution of the confined states are studied.

Keywords: *p-n* junction; quantum dot; twisted bilayer graphene.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

1 —	Número de transistores em processadores \times tempo.	15
2 —	(a) Monocamada de grafite. (b) Estrutura de bandas do grafeno; no <i>inset</i> , o chamado cone de Dirac.	16
3 —	(a) Rede real do grafeno com vetores de base e célula unitária na região tracejada em vermelho. (b) Rede recíproca com vetores de base e primeira zona de Brillouin em destaque.	17
4 —	(a) Ilustração esquemática da estrutura cristalina da bicamada de grafeno com empilhamento AA. (b) Relação de dispersão da bicamada de grafeno com empilhamento AA. O <i>inset</i> mostra a dispersão no entorno do ponto K	18
5 —	Ilustrações cristalográficas da bicamada de grafeno com empilhamento AB (a) em uma visão perpendicular ao seu plano e (b) em uma visão panorâmica; (c) Relação de dispersão energética da bicamada de grafeno com empilhamento AB. <i>Inset</i> mostra o aumento na região de energia no entorno do ponto K da zona de Brillouin.	19
6 —	Imagens geradas por microscopia de tunelamento em uma bicamada de grafeno, rotacionada em diferentes ângulos θ , que mostram os padrões de Moiré.	20
7 —	Diferentes superredes de acordo com o ângulo θ . Os paralelogramas amarelo tracejado e preto representam as células unitárias de Moiré e da superrede, respectivamente.	21
8 —	Zonas de Brillouin da superestrutura, em linhas tracejadas vermelha e azul primeiras zonas de Brillouin das monocamadas e em linha verde primeira zona de Brillouin da bicamada rotacionada	22
9 —	Relação de dispersão energética da bicamada de grafeno rotacionada no ângulo mágico $\theta = 1,08^\circ$. Em vermelho, destacam-se as bandas quase planas.	23
10 —	Ilustração dos <i>hoppings</i> para os primeiros vizinhos intracamada do sítio A.	26
11 —	Representação dos índices das coordenadas dos sítios na rede de grafeno.	27
12 —	Junção p-n com campo elétrico e região de depleção.	29
13 —	(a) Representação esquemática do preenchimento da estrutura de bandas de um material (a) isolante e (b) condutor, à temperatura $T = 0$ K.	30
14 —	(a) <i>Gap</i> direto - o máximo da banda de valência está no mesmo ponto k do mínimo da banda de condução. (b) <i>Gap</i> indireto - máximo e mínimo das bandas de valência e condução, respectivamente, em diferentes pontos no espaço k	31

- 15 — Bandas de condução e valência com disco azul e círculo vermelho representando os estados de elétron e buraco, respectivamente: (a) sistema na ausência de campo elétrico, ($\mathcal{E} = 0$). (b) e (c) Sistema com a presença de campo elétrico ($\mathcal{E} \neq 0$). 32
- 16 — (a) Representação energética dos semicondutores do tipo p e n separadamente, com o nível de Fermi em cada caso. E_c é a energia da banda de condução, E_v é a energia da banda de valência, E_F é a energia de Fermi e E_i é a energia de Fermi no semiconductor intrínseco. (b) Representação energética da formação de uma junção p - n de semicondutores. 40
- 17 — Densidade de estados em função da dimensionalidade da estrutura. 45
- 18 — (Linha colorida) Energia do *gap* de bandas pelo método *tight-binding* em função do número total de átomos N para um QD triangular com bordas *zigzag* (linha tracejada com quadrados pretos), um QD hexagonal com bordas *armchair* (linha pontilhada com círculos vermelhos) e um QD hexagonal com bordas *zigzag* (linha sólida com losangos azuis). O detalhe (inset) mostra o espectro de energia no modelo *tight-binding* nas proximidades do nível de Fermi para o QD hexagonal com bordas *armchair*. . . . 46
- 19 — Distribuição de densidade eletrônica para o HVL e o LCL na ausência de campo magnético. (a) e (b) HVL e LCL para um ponto quântico com borda *zigzag* com 2 átomos por borda. (c) e (d): o mesmo, mas com 12 átomos por borda. (e) e (f): o mesmo, mas com bordas *armchair* e 9 átomos por borda. 47
- 20 — Níveis de energia (a) na ausência e (b) na presença de uma energia potencial $V = 0, 1$ eV em uma camada e $-V$ na outra como uma função da raiz quadrada da área (\sqrt{S}) do QD, para um QD hexagonal em empilhamento AB e com bordas *zigzag*. O *inset* mostra a tendência do primeiro nível de energia, que apresenta comportamento $1/L^3$, conforme verificado por meio de uma função de ajuste (linha vermelha sólida). (c) A densidade de probabilidade total para o estado fundamental em um ponto quântico hexagonal de bordas *zigzag* com número de anéis de carbono $N = 8 - 15$ em cada lado. 48
- 21 — (a) Espectro de energia de um ponto quântico circular em tBLG de raio $R = 4, 81nm$, como uma função do fluxo magnético Φ (em unidades de Φ_0) para um ângulo de rotação de $\theta = 5.09^\circ$. (b) Densidade de probabilidade correspondente ao intervalo de energia assinalado por N_1 na figura (a) e para $\theta = 0, 02\theta_0$, $l_B = 0, 066 nm < L = 2, 77 nm$). Camada 1 (2) é representada pela cor azul (vermelha) e a região em amarelo indica a barreira de potencial de massa. . . . 48
- 22 — Sistema com raio de corte dos *hopping* levados em consideração igual a $4a_{cc}$. . . 49

- 23 — Espectro de energia para ponto quântico na bicamada, rotacionada pelos ângulos $\theta = 0^\circ$; $\theta = 1,08^\circ$; $\theta = 5,09^\circ$; $\theta = 32,20^\circ$; $\theta = 60^\circ$, e para a direção da junção em relação à vertical, nos ângulos $\alpha = 0^\circ$; 15° ; 30° ; 45° ; 60° ; as linhas pretas são o espectro considerando apenas t_\perp ; as linhas azuis são o espectro considerando o t_n 50
- 24 — Assimetria nos níveis de energia quanto ao potencial controlada pela inclinação α da junção assinalada no topo das figuras. (a)–(e) $\theta = 1,08^\circ$ e (f)–(j) $\theta = 5,09^\circ$. 51
- 25 — Densidade de probabilidade nos pontos assinalados na Figura 24(a). A linha preta central representa a junção n - p . (a), (c), com *hopping* perpendicular (t_\perp) e $U = 0,1$ eV, $U = 0,25$ eV, respectivamente. (b) e (d) com *hoppings* diagonais t_n e $U = 0,1$ eV e $U = 0,25$ eV, respectivamente. 52
- 26 — (a) Ponto quântico na bicamada rotacionada em $\theta = 5,09^\circ$, com as regiões de empilhamento AA, AB e BA indicadas. (b) e (c), densidade de probabilidade para o estado fundamental na ausência da junção p - n e de campo magnético, em (b), considerando apenas o *hopping* perpendicular, e em (c) considerando *hoppings* diagonais. 53
- 27 — Densidade de probabilidade na bicamada rotacionada em $\theta = 5,09^\circ$, a linha preta representa a direção da junção p - n , com ângulo de inclinação $\alpha = 0^\circ$ em (a), $\alpha = 15^\circ$ em (b) e $\alpha = 30^\circ$ em (c). 53
- 28 — Espectro de energia no empilhamento AA com apenas *hopping* perpendicular. Inclinação da junção p - n : (a) $\alpha = 0^\circ$, (b) $\alpha = 15^\circ$, e (c) $\alpha = 30^\circ$ 54
- 29 — Espectro de energia no empilhamento AA com *hoppings* diagonais. Inclinação da junção p - n : (a) $\alpha = 0^\circ$, (b) $\alpha = 15^\circ$, e (c) $\alpha = 30^\circ$. Serão apresentadas as funções de onda dos pontos vermelhos com letras A, B, C e D. 54
- 30 — Densidade de probabilidade em (a) e (e), e corrente de densidade de probabilidade em (b)–(d) e (f)–(h), nos estados assinalados na Figura 29(a) com A e B, respectivamente. 55
- 31 — (a) e (e) Densidade de probabilidade. (b)–(d), (f)–(h) são as correntes de densidade de probabilidade de estados assinalados na Figura 29(a) como C e D, respectivamente. (i) Densidade local de estados (*LDOS*) para uma energia igual à média entre os estados C e D. (j)–(k) são as correntes de densidade dos estados C e D somadas na sub-rede A. 56
- 32 — Espectro do ponto na bicamada rotacionada em $\theta = 1,08^\circ$ considerando apenas *hoppings* perpendiculares. (d)–(f) *hoppings* diagonais. Inclinação da junção p - n : (a) $\alpha = 0^\circ$; (b) $\alpha = 15^\circ$; (c) $\alpha = 30^\circ$ 57
- 33 — Espectro do ponto na bicamada rotacionada em $\theta = 1,08^\circ$ considerando *hoppings* diagonais. Inclinação da junção p - n : (a) $\alpha = 0^\circ$; (b) $\alpha = 15^\circ$; (c) $\alpha = 30^\circ$. (d) Quantidade de *hoppings* não nulos em função do ângulo de rotação θ entre as camadas. 57

- 34 — Espectro do ponto na bicamada rotacionada em $\theta = 5,09^\circ$ considerando apenas os *hoppings* perpendiculares. Inclinação da junção p - n : (a) $\alpha = 0^\circ$; (b) $\alpha = 15^\circ$; (c) $\alpha = 30^\circ$ 58
- 35 — Espectro do ponto na bicamada rotacionada em $\theta = 5,09^\circ$ considerando os *hoppings* diagonais. Inclinação da junção p - n : (a) $\alpha = 0^\circ$; (b) $\alpha = 15^\circ$; (c) $\alpha = 30^\circ$ 58
- 36 — Espectro do ponto na bicamada rotacionada em $\theta = 5,09^\circ$ considerando os *hoppings* diagonais. Inclinação da junção p - n : (a) $\alpha = 0^\circ$; (b) $\alpha = 15^\circ$; (c) $\alpha = 30^\circ$. Nos cantos inferiores à direita de cada figura uma ilustração do ponto para $U = -0.11$ eV. 59
- 37 — Densidade de probabilidade para os estados assinalados em vermelho na Figura 36, (a), (c), (e) E_1 , (b), (d), (f) E_2 . A reta preta cruzando o ponto indica a direção a junção p - n em (a) e (b) $\alpha = 0^\circ$; (c) e (d), $\alpha = 15^\circ$; (e) e (f) $\alpha = 30^\circ$. $U = -0,11$ eV. A borda vermelha do ponto indica o lado p e a azul o lado n 59
- 38 — (a), (e), (i) Densidades locais de estados para energia igual à média das energias dos dois estados assinalados em vermelho nas Figuras 36(a)–36(c). Correntes de densidade de probabilidade: (b)-(d), (f)-(h) e (j)-(k), referentes aos estados (a), (e) e (i), respectivamente. (l) densidade local de estados para estados com energia $E_1 = -0,0110$ eV e $E_2 = -0,0050$ eV e $U = -0,25$ eV. (m)-(n) corrente de densidade de probabilidade dos estados em (l). 60
- 39 — Níveis de energia do ponto quântico na tBG com indicação do ângulo de inclinação α da junção p - n no topo, tomando $\theta = 32,20^\circ$ e considerando (a)-(c) apenas t_\perp e (d)-(f) considerando t_n , e assumindo $\theta = 60^\circ$ e considerando (g)-(i) apenas t_\perp e (j)-(l) considerando t_n 61

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Escopo do trabalho	14
2	BICAMADA DE GRAFENO	16
2.1	Estrutura cristalina e rede recíproca do grafeno	16
2.2	Tipos de empilhamento do grafeno	18
2.2.1	<i>Empilhamento AA</i>	18
2.2.2	<i>Empilhamento AB</i>	19
2.2.3	<i>Bicamada rotacionada</i>	19
2.3	Hamiltoniana <i>tight-binding</i> na bicamada de grafeno	24
2.3.1	<i>Corrente de densidade de probabilidade</i>	26
3	JUNÇÃO P-N	29
3.1	Materiais semicondutores	29
3.1.1	<i>Semicondutores × Condutores × Isolantes</i>	29
3.1.2	<i>Elétrons e Buracos</i>	31
3.1.3	<i>Semicondutores dopados</i>	35
3.1.4	<i>Fabricação da Junção p-n</i>	39
3.1.5	<i>A Barreira de Potencial na junção p-n</i>	39
3.1.6	<i>Carga e Campo na Junção em Equilíbrio</i>	41
4	PONTOS QUÂNTICO	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	Junção <i>p-n</i> na ausência de campo magnético	49
5.2	Junção <i>p-n</i> na presença de campo magnético	53
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	63
	REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

Na busca por aprimorar as tecnologias existentes, torna-se crucial compreender os fenômenos físicos associados ao uso de novos materiais, uma vez que todos os materiais possuem um limite físico no que diz respeito ao seu aproveitamento máximo. Especificamente nas áreas da eletrônica moderna e da optoeletrônica, o silício, material amplamente utilizado, pode estar se aproximando de uma estagnação em seu aproveitamento. Mesmo que o silício ainda não tenha atingido seu limite, é natural buscar materiais capazes de substituí-lo nas mesmas tecnologias, oferecendo maior eficiência. Nesse contexto, o grafeno, objeto de estudo desta dissertação, desponta como um dos possíveis candidatos devido às suas propriedades físicas extraordinárias.

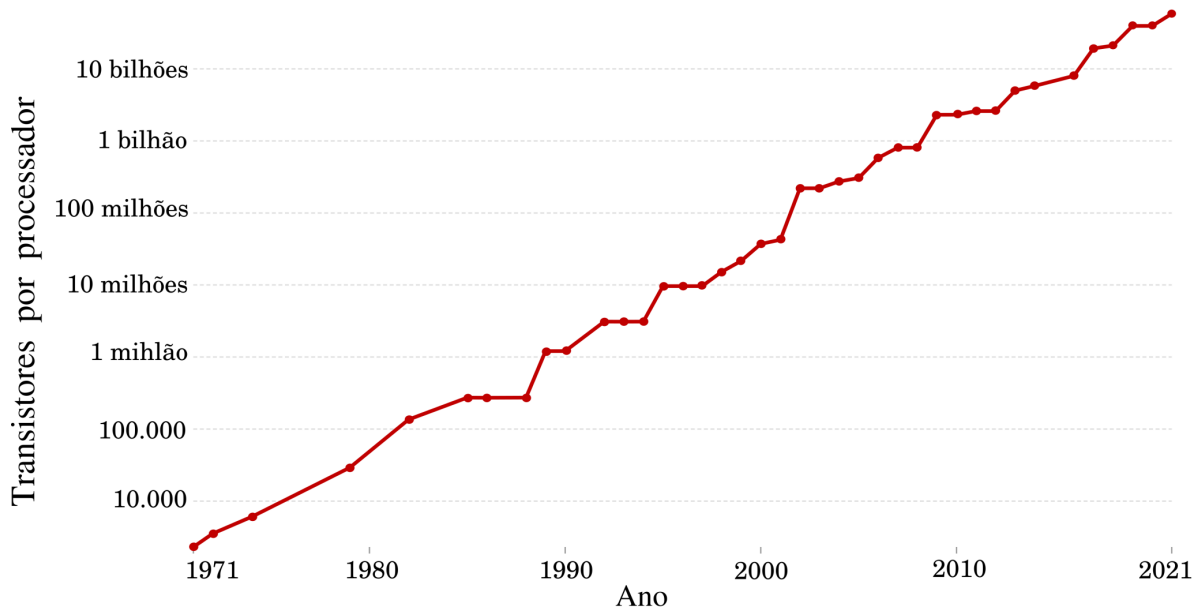
Em 1965, Gordon Moore, ao analisar o desenvolvimento tecnológico de sua época, propôs que o número de transistores em *chips* dobraria a cada dois anos. Essa previsão, conhecida como Lei de Moore, mostrou-se verdadeira, com algumas variações, ao longo dos anos (Figura 1). No entanto, a continuidade da Lei de Moore é limitada pelo empacotamento dos transistores nos processadores. Os atuais processadores de silício já atingiram uma litografia (escala de escultura) de 3 nm e, se a tendência continuar, em breve o tamanho dos transistores chegará às unidades atômicas, resultando em flutuações quânticas significativas. Antes mesmo de se atingir esse ponto crítico, há limitações tecnológicas à litografia em escalas tão reduzidas. Diante desse cenário, torna-se mais interessante explorar tecnologias existentes, mas utilizando novos materiais com maior mobilidade, o que consequentemente reduziria o tempo de processamento e a geração de calor por efeito Joule, entre outros benefícios. Assim, diante do problema apresentado, uma possível solução seria o desenvolvimento de transistores baseados em grafeno ou outros materiais bidimensionais, em vez do silício.

Nesse contexto, o estudo do comportamento dos portadores de carga em nanoestruturas de grafeno tem se tornado um tema de investigação em ascensão. Em particular, as nanoestruturas de confinamento, como pontos quânticos e junções $p-n$ (1), têm despertado um interesse especial, uma vez que são a base estrutural dos transistores. Portanto, é crucial compreender e explorar em profundidade as propriedades e os comportamentos dessas nanoestruturas de grafeno.

1.1 Escopo do trabalho

O restante do trabalho está organizado da seguinte forma: no Capítulo 2, será apresentada a bicamada de grafeno, na qual serão definidas as redes real e recíproca do grafeno. Serão mostrados três tipos de empilhamento: AA, AB ou fase Bernal e a bicamada de grafeno rotacionada (tBG - do inglês, *twisted bilayer graphene*). Seguindo com a descrição dos tipos de átomos, dos *hoppings* e da estrutura de bandas dos empilhamentos AA e AB.

Figura 1: Número de transistores em processadores \times tempo.



Fonte: Figura adaptada da referência (2).

A tBG será explicada, onde é mostrado o que são os padrões de Moiré formados pela rotação e qual a condição para o surgimento da supercélula, seguida de mostrar a rede recíproca e a estrutura de bandas quando rotacionada no ângulo mágico. Mostramos a aplicação da hamiltoniana *tight-binding* no modelo de segunda quantização, considerando ainda o incremento de campo magnético no sistema. Por fim, é realizado o cálculo de corrente de densidade de probabilidade de estados sob um campo magnético.

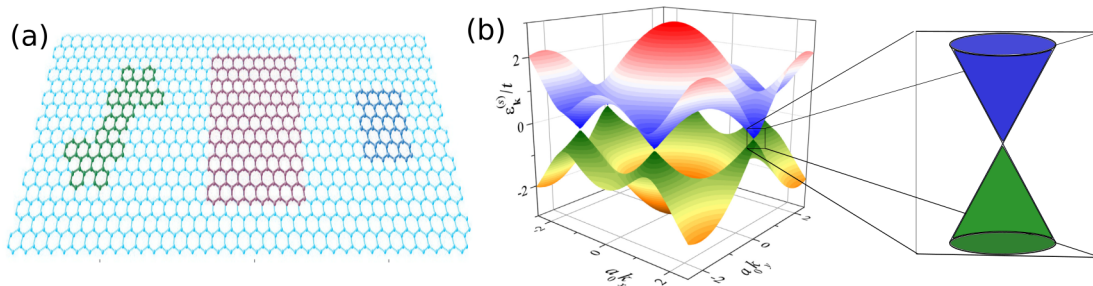
No Capítulo 3, mostraremos o que é uma junção p-n; para isso, explicaremos previamente o que são bandas de energia e a diferença entre condutores, isolantes e semicondutores, bem como o que são as quasipartículas de buraco e sua relação com os elétrons. Seguimos apresentando a fabricação da junção p-n e explicando a fenomenologia envolvida nesse tipo de sistema. No Capítulo 4 discorreremos brevemente sobre pontos quânticos, onde é mencionado um dos trabalhos de referência para essa dissertação. No Capítulo 5, é apresentado o sistema investigado: um ponto quântico em uma bicamada de grafeno rotacionada na presença de uma junção p-n, seguida da apresentação dos espectros de energia para determinados ângulos de rotação entre as camadas e da direção da junção p-n no ponto quântico, considerando duas distâncias diferentes de alcance de interação entre os orbitais atômicos. Após a apresentação dos espectros, é feita a análise da localização de estados através da densidade de probabilidade e do comportamento deles devido à presença de um campo magnético no sistema por meio do cálculo de corrente de densidade de probabilidade. O Capítulo 6 apresenta a conclusão e as perspectivas para trabalhos futuros.

2 BICAMADA DE GRAFENO

A bicamada de grafeno é composta por duas folhas de grafeno, que, por sua vez, consistem em uma única folha de grafite Figura 2(a), sendo, portanto, um material bidimensional (2D) e uma das formas alotrópicas do carbono. O grafeno foi isolado pela primeira vez em 2004 (3), por meio de esfoliação mecânica, o que rendeu aos responsáveis um prêmio Nobel de Física em 2010. Algumas notáveis propriedades do grafeno são sua alta mobilidade eletrônica da ordem de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (4), transparência ótica de 95% e alta condutividade térmica à temperatura ambiente de $2800 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (5). Tais características geram alta expectativa na utilização do grafeno em diversas possíveis aplicações tecnológicas que vão desde seu uso em células solares a telas de dispositivos eletrônicos flexíveis e transistores de alta frequência. O cálculo de sua estrutura de bandas, Figura 2(b), foi realizado pela primeira vez por P. R. Wallace em 1947, com o objetivo de utilizá-la como base para o cálculo da estrutura de bandas do grafite (6).

A monocamada e a bicamada de grafeno possuem algumas propriedades semelhantes a depender da forma em que o empilhamento das monocamadas é feito, por exemplo a alta mobilidade eletrônica, cuja a origem está na dispersão linear da energia na estrutura de bandas para baixas energias, nos chamados cones de Dirac, ilustrado no *inset* da Figura 2(b), e também está presente na bicamada em empilhamento AA mas não no empilhamento AB (fase Bernal).

Figura 2: (a) Monocamada de grafite. (b) Estrutura de bandas do grafeno; no *inset*, o chamado cone de Dirac.



Fonte: Figura adaptada das Referências (7); (8).

2.1 Estrutura cristalina e rede recíproca do grafeno

A hibridização dos orbitais s e p (sp^2) formam 3 ligações σ com um ângulo de 120° entre si, determinando a estrutura cristalina do grafeno conhecida como *honeycomb* com distância carbono-carbono $a_{cc} = 1,42 \text{ \AA}$. Apesar de não ser uma rede de Bravais, ela pode ser descrita pela composição de duas redes de Bravais monoatômicas triangulares, uma

chamada sub-rede A, e a outra sub-rede B, estando essa última rotacionada de 180° em relação a primeira, os vetores de base ilustrados na Figura 3(a) são dados por,

$$\mathbf{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \mathbf{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad (2.1)$$

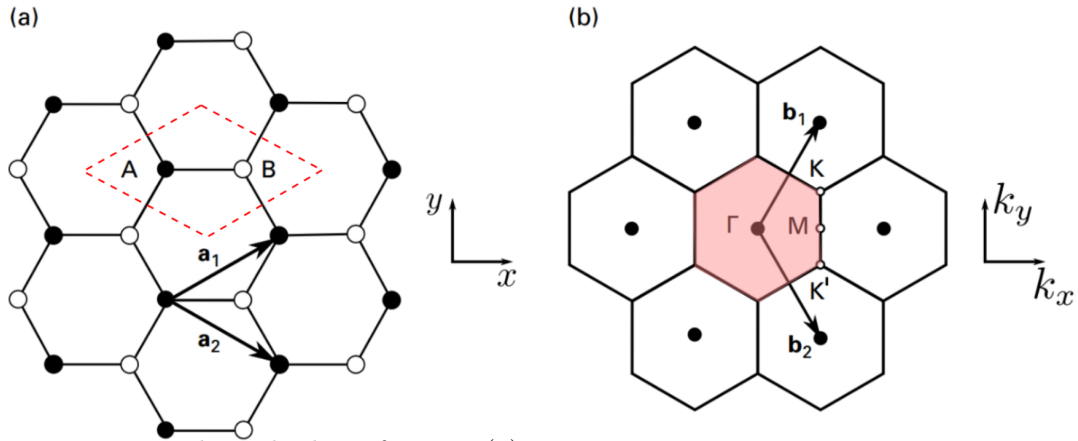
com $a = \sqrt{3}a_{cc}$. Com isso e a relação $a_i b_j = 2\pi\delta_{ij}$, onde b_i são as componentes dos vetores da rede recíproca, obtemos que

$$\mathbf{b}_1 = b \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \mathbf{b}_2 = b \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (2.2)$$

onde $b = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$. Com isso, temos a rede recíproca e, a partir da célula de Wigner-Seitz da rede, obtemos a primeira zona de Brillouin, área sombreada na Figura 3(b), lembrando que a célula de Wigner-Seitz é a menor entidade geométrica formada por planos que seccionam a rede ao meio, retas que ligam um ponto da rede aos demais. Há dois vértices da primeira zona de Brillouin que não são equivalentes, K e K' , os outros são obtidos como uma combinação deles com um vetor da rede recíproca. Tais vértices são conhecidos como pontos de Dirac e serão abordados mais adiante. Há também outros pontos notáveis, como Γ e o M , de alta simetria. As coordenadas de tais pontos são:

$$K = \frac{4\pi}{3a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad K' = \frac{4\pi}{3a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad \Gamma = (0, 0), \quad M = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} (1, 0). \quad (2.3)$$

Figura 3: (a) Rede real do grafeno com vetores de base e célula unitária na região tracejada em vermelho. (b) Rede recíproca com vetores de base e primeira zona de Brillouin em destaque.



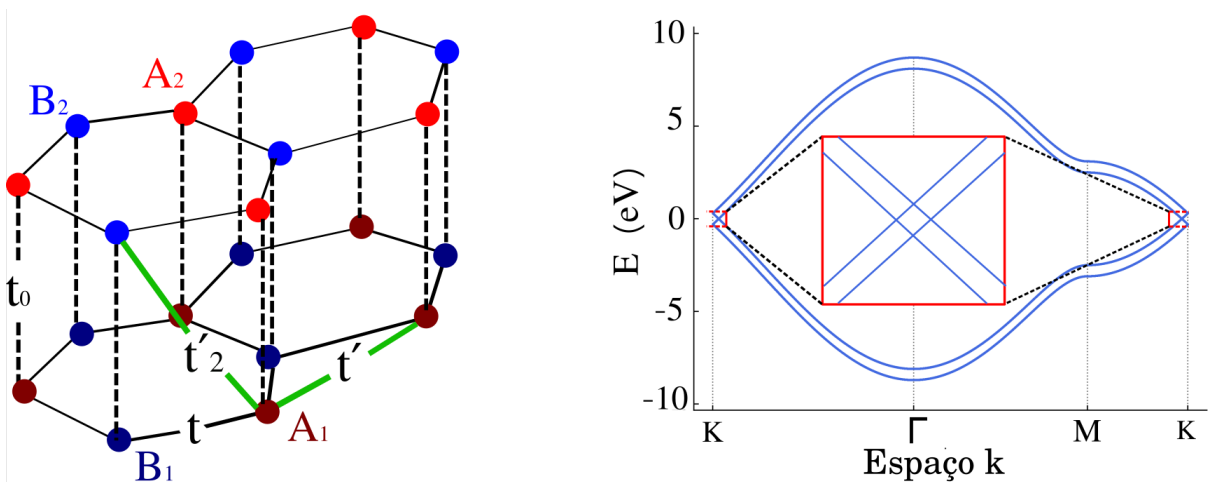
Fonte: Figura adaptada da Referência (9).

2.2 Tipos de empilhamento do grafeno

2.2.1 Empilhamento AA

Na configuração de empilhamento AA, as duas camadas estão justapostas e separadas por uma distância de $d = 0,335 \text{ nm}$ (10), Figura 4(a). Isso significa que cada átomo possui um vizinho imediatamente acima ou abaixo na camada adjacente. Embora essa forma de empilhamento seja mais simples, não é a mais estável e, portanto, não é muito comum na natureza. A estrutura de bandas dessa configuração é formada por duas bandas do grafeno, separadas por um deslocamento de energia de $2\gamma_0$, onde $\gamma_0 \approx 0,3 \text{ eV}$ (8), como ilustrado na Figura 4(b). Esse parâmetro de *hopping*, t_0 , é responsável pelo acoplamento entre as camadas, enquanto $t = 2,7 \text{ eV}$ (11) é o parâmetro de *hopping* para primeiros vizinhos, $t' \approx 0,1 \text{ eV}$ (12) o *hopping* para segundos vizinhos na camada e $t_g \approx -0,3 \text{ eV}$ (13) para segundos vizinhos na outra camada. Vale ressaltar que as bandas 2 e 3 se cruzam no nível de Fermi próximo aos pontos de Dirac, como ilustrado no *inset* na Figura 4(b); esse cruzamento indica que o material é um metal. Apesar do perfil metálico, é possível criar uma faixa proibida de energia (*gap*) na estrutura de bandas ao submeter a bicamada a um campo elétrico, diferentemente de outros materiais em que é necessário um *dopping* químico. Essa propriedade é importante para a aplicação do material em dispositivos eletrônicos.

Figura 4: (a) Ilustração esquemática da estrutura cristalina da bicamada de grafeno com empilhamento AA. (b) Relação de dispersão da bicamada de grafeno com empilhamento AA. O *inset* mostra a dispersão no entorno do ponto K.

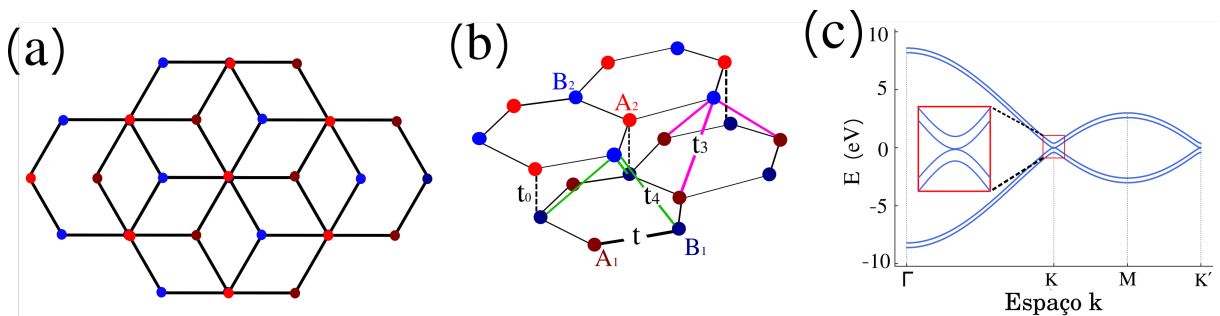


Fonte: Elaborada pelo autor.

2.2.2 Empilhamento AB

O empilhamento mais comum encontrado no grafite é conhecido como tipo AB (14) ou fase de Bernal. Nessa forma de empilhamento, um átomo da sub-rede B de uma camada está localizado acima de um átomo da sub-rede A da outra camada, conforme ilustrado nas Figuras 5(a) e 5(b). Nesse arranjo, os orbitais dos átomos não-dímeros são responsáveis pela física de baixas energias, em que os átomos não-dímeros são pares de átomos que não possuem outro átomo exatamente acima ou abaixo deles. Ao contrário dos espectros da monocamada e da bicamada AA, a estrutura de bandas do empilhamento AB apresenta uma dispersão quadrática em torno dos pontos de Dirac (K , K'), como mostra a Figura 5(c). Nessa configuração, as medições para os parâmetros de *hopping* são de t variando de 2,9 eV a 3,16 e t_0 variando de 0,3 eV a 0,4 eV (15). No ponto em que as bandas se tocam, uma descrição mais detalhada dessa região de baixas energias inclui o efeito do hopping entre os pares de átomos não dímeros, indicado por $t_3 = 0,3$ eV (**kuzmenko2009determination**) na Figura 5(b). Esse efeito distorce a forma parabólica dessas duas bandas, resultando em três pontos de toque adicionais em uma curta distância, com um ponto de sela entre esses pontos de interseção das bandas. Essa descrição mais precisa para baixas energias é chamada de *trigonal warping* (16). Vale ressaltar que o parâmetro de *hopping* $t_4 = 0,14$ eV (**kuzmenko2009determination**) responsável pela quebra de simetria nos níveis de energia das bandas de elétron e buraco, frequentemente omitido em cálculos teóricos para simplificação, sem perda qualitativa nos resultados, é incluído para ajustar os valores teóricos aos resultados experimentais (15).

Figura 5: Ilustrações cristalográficas da bicamada de grafeno com empilhamento AB (a) em uma visão perpendicular ao seu plano e (b) em uma visão panorâmica; (c) Relação de dispersão energética da bicamada de grafeno com empilhamento AB. *Inset* mostra o aumento na região de energia no entorno do ponto K da zona de Brillouin.

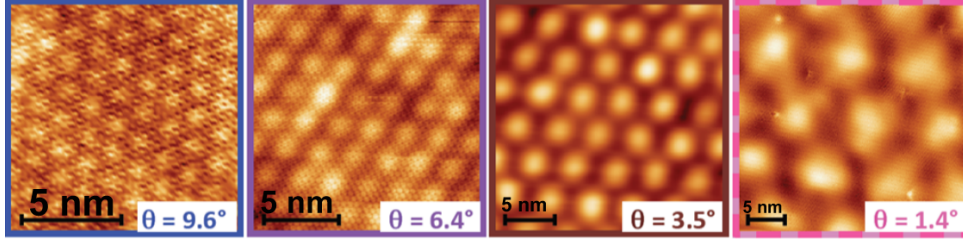


Fonte: Elaborada pelo autor.

2.2.3 Bicamada rotacionada

Na bicamada rotacionada, o número de átomos dímeros e não dímeros varia de acordo com o ângulo de rotação θ , geometricamente, pode-se chegar ao empilhamento AB a

Figura 6: Imagens geradas por microscopia de tunelamento em uma bicamada de grafeno, rotacionada em diferentes ângulos θ , que mostram os padrões de Moiré.



Fonte: Figura adaptada da Referência (17).

partir do AA rotacionando uma das camadas por um ângulo de $\theta = 60^\circ$ (8). Para outros ângulos de rotação θ surgem padrões de Moiré, onde o comprimento da célula é dado por $L = a/\text{sen}(\theta/2)$ em que $a = 0,246$ nm é o parâmetro de rede do grafeno. Esses padrões podem ser observados em imagens geradas a partir de STM (do inglês *scanning tunneling microscopy* - microscopia de tunelamento), como mostrado na Figura 6.

Supercélula da bicamada de grafeno rotacionada

Em ângulos de rotação específicos θ , surge uma estrutura comensurada, uma supercélula que possui vetores primitivos obtidos a partir dos vetores primitivos do grafeno. A posição de átomos das subredes A_1 e B_1 são dadas respectivamente pelos seguintes vetores,

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_{A1} &= m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2, \\ \mathbf{r}_{B1} &= m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 + \delta_1,\end{aligned}\tag{2.4}$$

onde $m, n \in \mathbb{Z}$ e $\delta_1 = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$. Considerando a bicamada de grafeno com empilhamento AA, a posição de um átomo das sub-redes A_2 e B_2 após uma rotação de um ângulo θ será dada respectivamente por,

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_{A2} &= m\tilde{\mathbf{a}}_1 + n\tilde{\mathbf{a}}_2 + d_0\hat{\mathbf{z}}, \\ \mathbf{r}_{B2} &= m\tilde{\mathbf{a}}_1 + n\tilde{\mathbf{a}}_2 + d_0\hat{\mathbf{z}} + \tilde{\delta}_1,\end{aligned}\tag{2.5}$$

onde $d_0 = 0,335$ nm é a distância entre as camadas, $\tilde{\mathbf{a}}_i = R(\theta)\mathbf{a}_i$, $\tilde{\delta}_1 = R(\theta)\delta_1$ e $R(\theta)$ sendo a matriz de rotação,

$$R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\text{sen}(\theta) \\ \text{sen}(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}.\tag{2.6}$$

Quando temos a rede comensurada, um átomo da subrede A_1 , na posição $n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, está exatamente abaixo de um átomo da subrede A_2 , na posição $m\tilde{\mathbf{a}}_1 + n\tilde{\mathbf{a}}_2$. A posição desses átomos determina os vetores da supercélula:

$$\begin{aligned}\mathbf{L}_1 &= n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 = m\tilde{\mathbf{a}}_1 + n\tilde{\mathbf{a}}_2, \\ \mathbf{L}_2 &= R(\pi/3)\mathbf{L}_1.\end{aligned}\tag{2.7}$$

Os ângulos de rotação que formam a rede comensurada obedecem à seguinte relação (18):

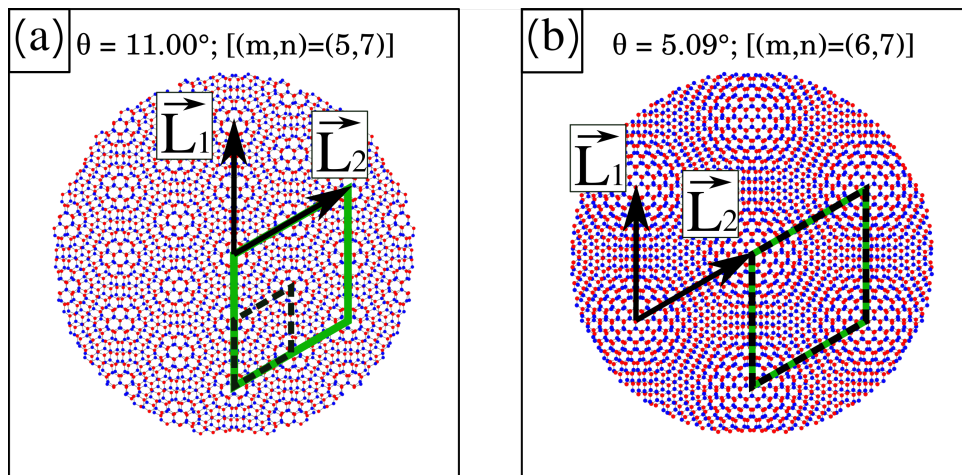
$$\cos(\theta_{mn}) = \frac{1}{2} \frac{m^2 + n^2 + 4mn}{m^2 + n^2 + mn}. \quad (2.8)$$

O período da superrede formada não necessariamente é igual ao da célula de Moiré, como ilustram as Figuras 7(a) e 7(b), nas quais o losango verde delimita a célula da superrede e o preto, a da célula de Moiré. Repare que na Figura 7(b), o átomo do centro do quase-círculo onde se tem um vértice do losango não está no próximo quase-círculo vizinho, e sim após ele, sendo assim, a rede de supercélulas é uma rede de Bravais, mais especificamente hexagonal, enquanto que a rede de células de Moiré não é. O período da supercélula é dado por:

$$|\mathbf{L}| = \frac{|m - n|a}{2\text{sen}(\theta/2)}. \quad (2.9)$$

Logo, a diferença entre ele e o da célula de Moiré é $|m - n|$, que coincide quando m e n são consecutivos.

Figura 7: Diferentes superredes de acordo com o ângulo θ . Os paralelogramos amarelo tracejado e preto representam as células unitárias de Moiré e da superrede, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Rede recíproca da bicamada de grafeno rotacionada

Assim como os vetores da superrede são obtidos através dos vetores primitivos do grafeno, o mesmo acontece com a rede recíproca da bicamada de grafeno rotacionada, sendo estes dados por

$$\mathbf{G}_1 = \frac{2(m+n)\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2}{m^2 + mn + n^2}, \quad (2.10)$$

$$\mathbf{G}_2 = \frac{-n\mathbf{b}_1 + m\mathbf{b}_2}{m^2 + mn + n^2}, \quad \text{se,} \quad n = 4m,$$

ou,

$$\mathbf{G}_1 = \frac{1}{3} \frac{(m + 2n)\mathbf{b}_1 + n\mathbf{b}_2}{m^2 + 5mn + n^2}, \quad (2.11)$$

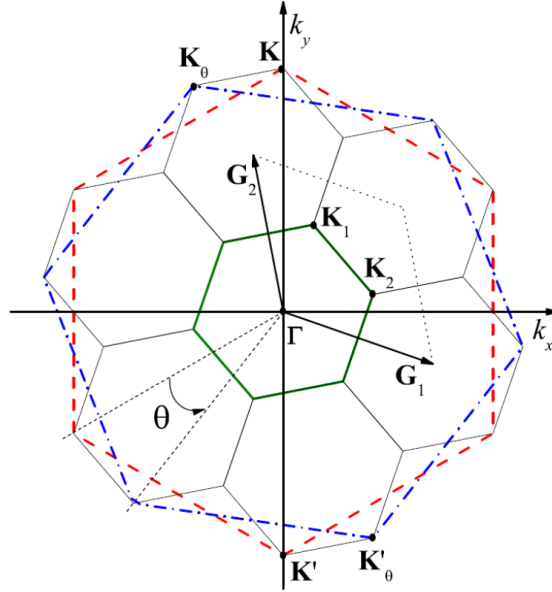
$$\mathbf{G}_2 = \frac{1}{3} \frac{-n\mathbf{b}_1 + (m + n)\mathbf{b}_2}{m^2 + 5mn + n^2}, \quad \text{se, } n \neq 4m,$$

A primeira zona de Brillouin da tBG (do inglês *twisted bilayer graphene*) está ilustrada na Figura 8. Ela é um hexágono de lado $|\mathbf{G}_2 - \mathbf{G}_1|/3$ e os pontos de Dirac da superrede são:

$$\mathbf{K}_1 = \frac{\mathbf{G}_1 + 2\mathbf{G}_2}{3}, \quad \mathbf{K}_2 = \frac{2\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2}{3}. \quad (2.12)$$

Para os ângulos que temos as camadas comensuradas, os chamados não equivalentes

Figura 8: Zonas de Brillouin da superestrutura, em linhas tracejadas vermelha e azul primeiras zonas de Brillouin das monocamadas e em linha verde primeira zona de Brillouin da bicamada rotacionada



Fonte: Figura adaptada da Referência (19).

pontos de Dirac da superrede possuem uma dupla degenerescência, este fato é observado através da relação entre os vetores primitivos da rede recíproca da tBG e os pontos de Dirac das duas monocamadas, como segue,

$$\begin{aligned} \mathbf{K} &= -\mathbf{K}' = m\mathbf{G}_2 + \frac{n-m}{3}(\mathbf{G}_1 + 2\mathbf{G}_2), \\ \mathbf{K}_\theta &= -\mathbf{K}'_\theta = m\mathbf{G}_2 + \frac{n-m}{3}(\mathbf{G}_2 + \mathbf{G}_1), \end{aligned} \quad (2.13)$$

se $n \neq 4m$, ou

$$\begin{aligned}\mathbf{K} &= -\mathbf{K}' = \frac{n-m}{3}\mathbf{G}_2 + \frac{m}{3}(\mathbf{G}_2 - \mathbf{G}_1), \\ \mathbf{K}_\theta &= -\mathbf{K}'_\theta = -\frac{n-m}{3}\mathbf{G}_1 + \frac{m}{3}(\mathbf{G}_2 - \mathbf{G}_1),\end{aligned}\quad (2.14)$$

se $n = 4m$, em que $K(K')$ são os não equivalentes pontos de Dirac da monocamada não rotacionada e $\mathbf{K}_\theta(\mathbf{K}'_\theta)$ os da monocamada rotacionada. Para $n \neq 4m$ temos

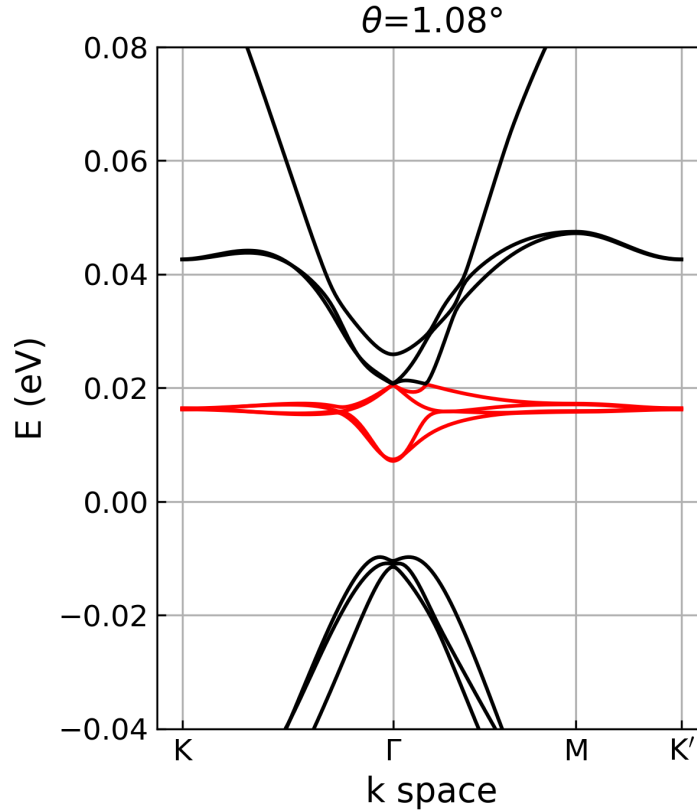
$$\mathbf{K}' \sim \mathbf{K}_\theta, \quad \text{e} \quad \mathbf{K} \sim \mathbf{K}'_\theta, \quad (2.15)$$

e para $n = 4m$,

$$\mathbf{K} \sim \mathbf{K}_\theta, \quad \text{e} \quad \mathbf{K}' \sim \mathbf{K}'_\theta. \quad (2.16)$$

A dupla degenerescência mencionada ocasiona a separação e geração de *gap* na estrutura de bandas da tBG (19). A estrutura de bandas da bicamada rotacionada no ângulo mágico $\theta = 1,08^\circ$ (20) possui bandas planas (em vermelho na Figura 9) responsáveis pelo fenômeno de supercondutividade, que dependem do preenchimento da banda.

Figura 9: Relação de dispersão energética da bicamada de grafeno rotacionada no ângulo mágico $\theta = 1,08^\circ$. Em vermelho, destacam-se as bandas quase planas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

2.3 Hamiltoniana *tight-binding* na bicamada de grafeno

A hamiltoniana total do sistema é dada pela soma das hamiltonianas de cada uma das monocamadas mais a referente ao acoplamento entre as camadas ($H_1 + H_2 + H_{1\leftrightarrow 2}$). No formalismo de segunda quantização, temos que

$$\hat{H}_1 = \sum_i \epsilon_i a_i^\dagger a_i + \sum_j \epsilon_j b_j^\dagger b_j + \sum_{ij} t_{ij} (a_i^\dagger b_j + b_j^\dagger a_i), \quad (2.17a)$$

$$\hat{H}_2 = \sum_i \epsilon_i a_i^\dagger a_i + \sum_j \epsilon_j b_j^\dagger b_j + \sum_{ij} t_{ij} (a_i^\dagger b_j + b_j^\dagger a_i), \quad (2.17b)$$

$$\hat{H}_{1\leftrightarrow 2} = \sum_i t_0 a_i^\dagger a_i^{(2)} + \sum_j t_0 b_j^{(1)\dagger} b_j^{(2)} + \sum_{ij} t_{ij} \left(a_i^\dagger b_j^{(2)} + b_j^\dagger a_i^{(2)} \right), \quad (2.17c)$$

onde t_{ij} é o parâmetro de *hopping* (salto) de um átomo em \mathbf{r}_i para outro em \mathbf{r}_j , $a_i^\dagger(a)$ é o operador de criação (aniquilação) que atua na subrede A_1 e $b_j^\dagger(b)$ é o operador de criação (aniquilação) que atua na subrede B_1 com os índices entre parênteses referentes às camadas 1 e 2. Os dois primeiros termos dão a energia *on site*, ϵ , que, usualmente, é considerada zero sem perda de generalidade. A fim de obtermos a energia no espaço dos momentos, é necessário fazer a transformada de Fourier dos operadores de campo,

$$\begin{aligned} a_i &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} a_{\mathbf{k}i}, \\ b_j &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_j} b_{\mathbf{k}'j}, \end{aligned} \quad (2.18)$$

onde N é o número de átomos na subrede A ou B . Com isso as Eqs. (2.17a) e (2.17b) podem ser reescritas na forma

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{ij} t_{ij} \left(\frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}}{\sqrt{N}} \frac{e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_j}}{\sqrt{N}} a_{\mathbf{k}i}^\dagger b_{\mathbf{k}'j} + \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j}}{\sqrt{N}} \frac{e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_i}}{\sqrt{N}} b_{\mathbf{k}'j}^\dagger a_{\mathbf{k}i} \right). \quad (2.19)$$

Multiplicando o primeiro membro por $e^{i\mathbf{k}r_j} \times e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j}$ e o segundo por $e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_i} \times e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_i}$ a fim de usar a identidade para a delta de Kronecker,

$$\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{1}{N} \sum_i e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_i}, \quad (2.20)$$

temos que

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{ij} t_{ij} \left(e^{-i(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)\cdot\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}_j} a_{\mathbf{k}i}^\dagger b_{\mathbf{k}'j} + e^{i(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)\cdot\mathbf{k}'} e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}_i} b_{\mathbf{k}'j}^\dagger a_{\mathbf{k}i} \right) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{ij} t_{ij} \left(e^{-i(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)\cdot\mathbf{k}} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}i}^\dagger b_{\mathbf{k}'j} + e^{i(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)\cdot\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}'j}^\dagger a_{\mathbf{k}i} \right) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{ij} t_{ij} \left(e^{-i(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)\cdot\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}i}^\dagger b_{\mathbf{k}j} + e^{i(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)\cdot\mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}j}^\dagger a_{\mathbf{k}i} \right). \end{aligned} \quad (2.21)$$

Tomando

$$c_i^\dagger = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} a_{i\mathbf{k}}^\dagger, \quad c_j = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} b_{j\mathbf{k}}, \quad (2.22)$$

podemos reescrever a Eq. (2.21) da seguinte forma mais simplificada:

$$\hat{H} = \sum_{i,j} -t(\mathbf{d}_{ij}) c_i^\dagger c_j + H.c, \quad (2.23)$$

onde $H.c$ é o hermitiano conjugado do primeiro termo, $d_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ é a distância entre os pontos da rede ($\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$), $t(\mathbf{d}_{ij})$ é a integral de transferência ou *hopping*. Segundo Slater-Koster (18, 21), o *hopping* entre os átomos em i e j pode ser escrito na forma

$$\begin{aligned} t(d_{ij}) &= -V_{pp\pi} \left[1 - \left(\frac{\mathbf{d}_{ij} \cdot \mathbf{e}_z}{d_{ij}} \right)^2 \right] - V_{pp\sigma} \left[\left(\frac{\mathbf{d}_{ij} \cdot \mathbf{e}_z}{d_{ij}} \right)^2 \right], \\ V_{pp\pi} &= V_{pp\pi}^0 \exp \left[- \left(\frac{d_{ij} - a_{cc}}{\delta_0} \right)^2 \right], \\ V_{pp\sigma} &= V_{pp\sigma}^0 \exp \left[- \left(\frac{d_{ij} - d_0}{\delta_0} \right)^2 \right], \end{aligned} \quad (2.24)$$

onde $a_{cc} = a/\sqrt{3} \approx 0,142$ nm é a distância entre os átomos de carbono no grafeno, $\delta_0 = 0,184a$ é o comprimento de decaimento, $V_{pp\pi}^0 \approx -2.7$ eV e $V_{pp\sigma}^0 \approx 0.48$ eV são os parâmetros intra e intercamada, respectivamente. Para a intracamada, considera-se apenas o *hopping* entre os primeiros vizinhos, mas, para a intercamada, considera-se o acoplamento entre todos os vizinhos em um raio de corte $d_{ij} \leq 4a_{cc}$.

Para adicionarmos a contribuição de campo magnético no Hamiltoniano *tight-binding*, consideramos a substituição de Peierls, que corresponde a uma fase adicional no parâmetro de *hopping*, da seguinte forma

$$t_{mn} \rightarrow t_0 e^{2\pi i \Phi_{mn}}, \quad (2.25)$$

em que

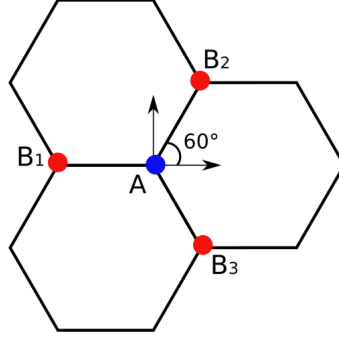
$$\Phi_{mn} = \frac{1}{\Phi_0} \int_{\mathbf{r}_m}^{\mathbf{r}_n} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}, \quad (2.26)$$

onde $\Phi_0 = \frac{h}{e}$ é o *quantum* de fluxo magnético e \mathbf{A} é o potencial vetor do campo magnético, que aqui consideramos como sendo perpendicular ao plano do grafeno, tal como $\mathbf{B} = -B\hat{z}$, em que se usa o *gauge* de Landau $\mathbf{A} = (By, 0, 0)$.

Vamos agora mostrar o cálculo do fluxo magnético para o potencial vetor escolhido considerando os primeiros vizinhos na integral de linha da substituição de Peierls. Assim, a fase de Peierls na transição entre primeiros vizinhos de um átomo B na origem é

$$\begin{aligned} \Phi_{\mathbf{r}_m \mathbf{r}_n} &= \frac{1}{\Phi_0} \int_{\mathbf{r}_m}^{\mathbf{r}_n} \mathcal{B} y(x) \hat{\mathbf{x}} \cdot (dx \hat{\mathbf{x}} + dy \hat{\mathbf{y}}) \\ &= \frac{\mathcal{B}}{\Phi_0} \int_{r_0}^{r_{n,x}} y(x) dx. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Figura 10: Ilustração dos *hoppings* para os primeiros vizinhos intracamada do sítio A.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando a Figura 10, na transição de A para B_1 , $y(x) = \sqrt{3}x$; de A para B_2 , $y(x) = -\sqrt{3}x$; e de A para B_3 , $y(x) = 0$. Sendo \mathbf{r}_i o vetor posição do sítio A_i , a fase de Peierls para os primeiros vizinhos é

$$\begin{aligned}\Phi_{\mathbf{r}_0\mathbf{r}_1} &= \frac{\sqrt{3}B}{\Phi_0} \int_0^{(a_{cc}/2)} x dx \\ &= \frac{\sqrt{3}B}{2\Phi_0} \frac{a_{cc}^2}{4} \\ &= \frac{1}{12} \frac{\Phi_c}{\Phi_0},\end{aligned}\tag{2.28}$$

onde $\Phi_c = 3\sqrt{3}a_{cc}^2B/2$ é o fluxo magnético transpassando um hexágono de carbono de lado $a_{cc} = 0,142$ nm, que é a distância interatômica. Com isso, os parâmetros de *hopping* entre os primeiros vizinhos são dados por

$$t_1(\Phi) = t_0 \exp\left[\frac{i\pi}{6} \frac{\Phi_c}{\Phi_0}\right],\tag{2.29a}$$

$$t_2(\Phi) = t_0 \exp\left[-\frac{i\pi}{6} \frac{\Phi_c}{\Phi_0}\right],\tag{2.29b}$$

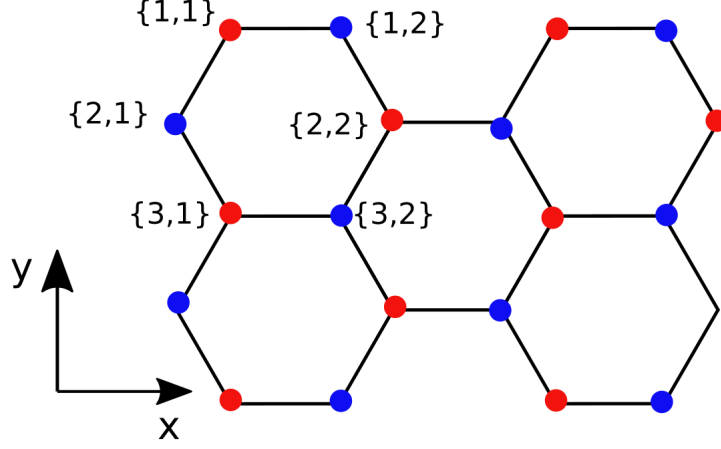
$$t_3(\Phi) = t_0,\tag{2.29c}$$

em que t_0 é o parâmetro de *hopping* na ausência de campo magnético.

2.3.1 Corrente de densidade de probabilidade

A probabilidade de encontrar um elétron em todo o espaço é normalizada e conservada, e existe uma equação que ilustra esse fato, a equação da continuidade. Usando esse raciocínio, expressa-se a corrente de densidade de probabilidade por meio de tal equação, a qual considera o fluxo de densidade de probabilidade de encontrar um elétron em um determinado sítio como sendo igual à variação no tempo da densidade de probabilidade naquele sítio. Esse fluxo é a corrente de densidade de probabilidade j . Dessa maneira,

Figura 11: Representação dos índices das coordenadas dos sítios na rede de grafeno.



Fonte: Elaborada pelo autor.

analisaremos a equação de continuidade para se obter a corrente discreta em um sítio n , dada por

$$j_n - j_{n+1} = a \frac{\partial}{\partial t} \rho_{n,n}, \quad (2.30)$$

onde $\rho_{n,n} = \langle n | \hat{\rho} | n \rangle$ são os elementos da matriz do operador de densidade $\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ e j_n é o fluxo da probabilidade de encontrar o elétron em um sítio n . O lado direito da Eq. (2.30) pode ser reescrito como

$$\frac{d}{dt} \rho_{n,n} = \frac{d}{dt} \langle n | \hat{\rho} | n \rangle = \frac{d}{dt} [\langle n | \Psi \rangle \langle \Psi | n \rangle] = \left\langle n \left| \frac{d\Psi}{dt} \right\rangle \langle \Psi | n \right\rangle + \left\langle n | \Psi \right\rangle \left\langle \frac{d\Psi}{dt} | n \right\rangle. \quad (2.31)$$

Para desenvolver o termo acima, usaremos a equivalência da derivada temporal segundo a equação de Schrödinger. Assim a Eq. (2.31) é reescrita como

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_{n,n} &= \left\langle n \left| \frac{-i}{\hbar} H \Psi \right\rangle \Psi_n^* + \Psi_n \left\langle n \left| \frac{-i}{\hbar} H \Psi \right\rangle^* \right. \\ &= \sum_{n,m} \left[\frac{-i}{\hbar} \langle n | n \rangle H_{nm} \langle m | \Psi \rangle \Psi_n^* + \frac{i}{\hbar} \Psi_n (\langle n | n \rangle H_{nm} \langle m | \Psi \rangle)^* \right] \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_m [\Psi_n \Psi_m^* H_{mn} - H_{nm} \Psi_m \Psi_n^*]. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Por fim, levando em consideração só os primeiros vizinhos, ou seja, $H_{nm} = 0$ se $|m-n| > 1$, a Eq. (2.32) é escrita como

$$\frac{d}{dt} \rho_{n,n} = \frac{i}{\hbar} [(\Psi_n \Psi_{n+1}^* H_{n+1,n} - H_{n,n+1} \Psi_{n+1} \Psi_n^*) + (\Psi_n \Psi_{n-1}^* H_{n-1,n} - H_{n,n-1} \Psi_{n-1} \Psi_n^*)],$$

e pode ser simplificada se escrevermos como a parte imaginária de um número complexo, deixando-a na seguinte forma

$$\frac{d}{dt} \rho_{n,n} = -\frac{2}{\hbar} \mathcal{J}[\Psi_n \Psi_{n+1}^* H_{n+1,n}] - \frac{2}{\hbar} \mathcal{J}[\Psi_n \Psi_{n-1}^* H_{n-1,n}]. \quad (2.33)$$

Como a parte imaginária de um número complexo é igual a menos a parte imaginária do seu complexo conjugado, ou seja, $\Im[z] = -\Im[z^*]$, a Eq. (2.33) é reescrita como

$$\frac{d}{dt}\rho_{n,n} = -\frac{2}{\hbar}\Im[\Psi_n\Psi_{n+1}^*H_{n+1,n}] + \frac{2}{\hbar}\Im[\Psi_{n-1}\Psi_n^*H_{n,n-1}]. \quad (2.34)$$

Agora, comparando as Eqs. (2.30) e (2.34) podemos definir a densidade de probabilidade por sítio n como

$$j_n = 2\frac{a}{\hbar}\Im[\Psi_{n-1}\Psi_n^*H_{n,n-1}]. \quad (2.35)$$

Definindo a localização dos sítios através de suas posições na linha n e na coluna m segundo a Figura 11, as componentes j_x e j_y da corrente de densidade de probabilidade \mathbf{j} são

$$j_x(n, m) = \pm\frac{a_{cc}}{\hbar}\{2\Im[\Psi_{n,m}\Psi_{n,m\pm 1}^*t_{n,m\pm 1}] - \Im[\Psi_{n,m}\Psi_{n-1,m}^*t_{n-1,m}] - \Im[\Psi_{n,m}\Psi_{n+1,m}^*t_{n+1,m}]\}, \quad (2.36a)$$

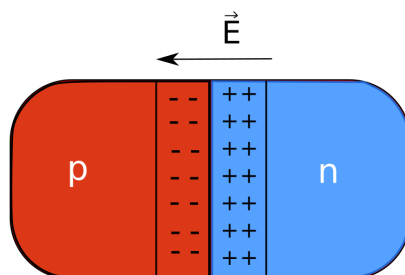
$$j_y(n, m) = \frac{\sqrt{3}a_{cc}}{\hbar}\{\Im[\Psi_{n,m}\Psi_{n+1,m}^*t_{n+1,m}] - \Im[\Psi_{n,m}\Psi_{n-1,m}^*t_{n-1,m}]\}, \quad (2.36b)$$

onde o sinal \pm em j_x será positivo (negativo) se o sítio (n, m) pertence à subrede A (B) e $t_{n,m}$ é o parâmetro de *hopping*, o qual, na presença de campo magnético, é dado via substituição de Peierls [Eq. (2.25)].

3 JUNÇÃO P-N

Dar-se o nome de junção $p-n$ a um semiconductor com uma fina camada de transição que separa uma região do tipo p de uma do tipo n , as quais consistem em regiões dopadas com falta ou excesso de elétrons, respectivamente. Esse tipo de configuração é a estrutura-base para o funcionamento de diversos dispositivos eletrônicos, como o diodo de junção. A Figura 12 apresenta uma ilustração de uma junção $p-n$; na região em vermelho há falta de elétrons e na azul excesso deles, exceto na estreita região rente à interface, denominada região de depleção, onde a concentração de portadores de carga positiva e negativa é invertida, formando um campo elétrico, como ilustrado na figura. Antes de chegar no foco do capítulo, faz-se necessário explanar sobre o que são semicondutores entre outros princípios.

Figura 12: Junção $p-n$ com campo elétrico e região de depleção.



Fonte: Elaborada pelo autor.

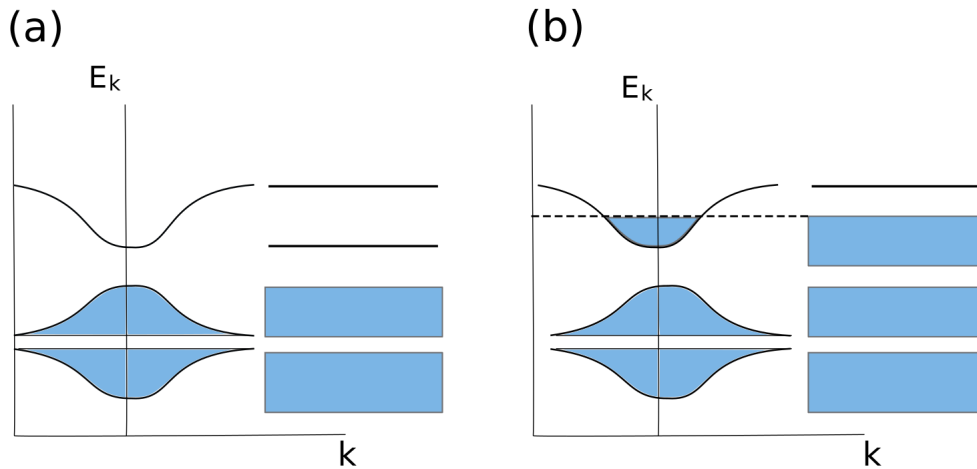
3.1 Materiais semicondutores

3.1.1 *Semicondutores* \times *Condutores* \times *Isolantes*

Um átomo isolado possui estados com níveis de energia discretos; no entanto, em um sólido, a distância entre os átomos é tal que há interação entre os elétrons, o que perturba os níveis de energia permitidos. Por conta disso, os níveis deixam de ser discretos e passam a formar uma faixa contínua, chamada banda de energia. A forma como essas bandas são ocupadas e o intervalo entre elas é o que define se um material é capaz de conduzir corrente elétrica a certa temperatura e, conseqüentemente, se é classificado como um material condutor, isolante ou semiconductor.

Em temperatura $T = 0$ K, um isolante apresenta todos os estados da última banda ocupados, conforme ilustrado na Figura 13(a). Uma condição necessária para isso é ter um número par de elétrons por célula unitária. Por outro lado, os condutores possuem a última banda parcialmente preenchida, como mostrado na Figura 13(b). Isso ocorre porque possuem um número ímpar de elétrons por célula unitária. Alguns exemplos de

Figura 13: (a) Representação esquemática do preenchimento da estrutura de bandas de um material (a) isolante e (b) condutor, à temperatura $T = 0$ K.



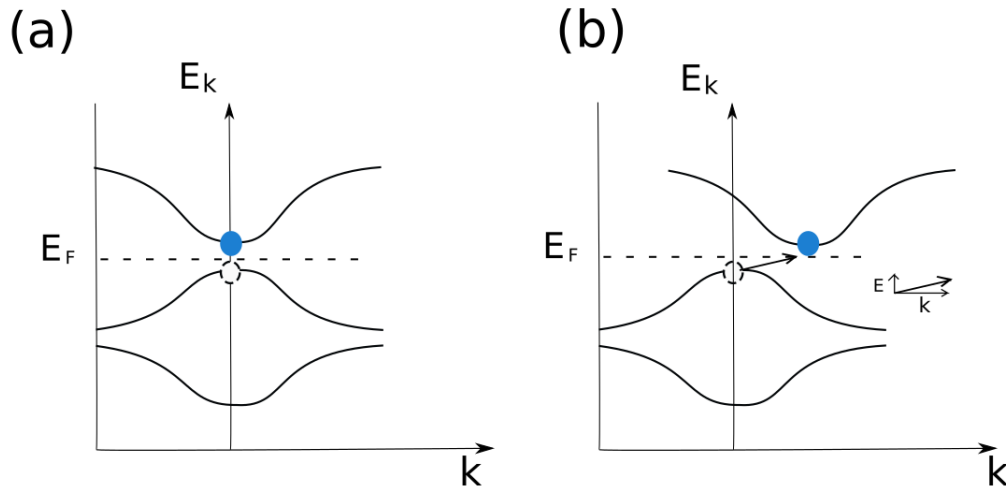
Fonte: Elaborada pelo autor.

condutores são o lítio, utilizado em baterias de celulares, e os metais nobres, como o cobre, a prata e o ouro, conhecidos por sua alta condutividade elétrica. Existem outros condutores que possuem um número par de elétrons por célula unitária, mas cuja estrutura de bandas é ligeiramente diferente. No entanto, eles não são tão eficientes em conduzir eletricidade quanto os mencionados anteriormente. Um exemplo desses condutores é o dos metais alcalino-terrosos.

Em uma temperatura $T > 0$ K, os elétrons de um isolante possuem energia suficiente para saltar da banda de valência para a de condução. A probabilidade disso acontecer é tão maior quanto menor for a diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, essa diferença é chamada de *gap* (do inglês, que significa lacuna; compreende a região de energia proibida). Por fim, um semiconductor é um material que, à temperatura $T = 0$ K, possui a última banda cheia e um *gap* da ordem de 1 eV ou menos.

Existem outros meios pelos quais o elétron salta da banda de valência para a de condução, além do ganho de energia térmica. Como exemplo, o elétron também pode ganhar energia por meio da absorção de um fóton. Os semicondutores em que o elétron faz a transição da banda de valência para a banda de condução por meio da absorção de fóton, são classificados como de *gap* direto. Se, para que a transição ocorra, também é necessária a absorção de fônon, então o semiconductor é classificado como de *gap* indireto. A absorção do fônon é necessária para manter a conservação do momento. A Figura 14 ilustra a forma das bandas de *gap* direto e de *gap* indireto. Observa-se que, no *gap* direto, o mínimo da banda de condução possui o mesmo ponto k no espaço de fase que o máximo da banda de valência, ou seja, $k_{cmin} = k_{vmáx}$. Por outro lado, isso não é observado no *gap* indireto.

Figura 14: (a) *Gap* direto - o máximo da banda de valência está no mesmo ponto k do mínimo da banda de condução. (b) *Gap* indireto - máximo e mínimo das bandas de valência e condução, respectivamente, em diferentes pontos no espaço k .



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.1.2 Elétrons e Buracos

Como mencionado na seção anterior, a temperatura acima do zero absoluto fornece a energia necessária para que alguns elétrons passem da banda de valência para a de condução. O estado que ele deixou não passa a ser ocupado por outro elétron; esse vazio que ele deixa é como se uma carga positiva tivesse surgido na banda. Essa ausência de carga negativa chamamos de buraco e, na prática, ela se comporta como um portador de carga positiva, tendo efetiva participação na condução de corrente elétrica em um semicondutor, diferentemente de um condutor, em que a corrente elétrica é formada somente por elétrons. Portadores de carga podem ser inseridos em um semicondutor por meio da inserção de um heteroátomo. Semicondutores dessa forma são chamados de dopados ou extrínsecos. De outra forma, quando não há dopagem, diz-se que o semicondutor é puro ou intrínseco.

O comportamento do buraco pode ser entendido analisando a equação de movimento dos elétrons na banda de condução e de valência quando submetidos a um campo elétrico, digamos $\mathcal{E} = \mathcal{E} \hat{x}$, passando a atuar uma força,

$$F = \frac{dp}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt}, \quad (3.1)$$

e os elétrons terão aceleração,

$$a = \frac{dv_g}{dt},$$

onde $v_g = \frac{d\omega}{dk}$ é a velocidade de grupo com a qual o elétron se move. Lembrando que $E = \hbar\omega$, temos que

$$a = \frac{d}{dt} \left(\frac{d\omega}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial t \partial k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{dk}{dt}. \quad (3.2)$$

Substituindo dk/dt conforme a segunda lei de Newton, Eq. (3.1),

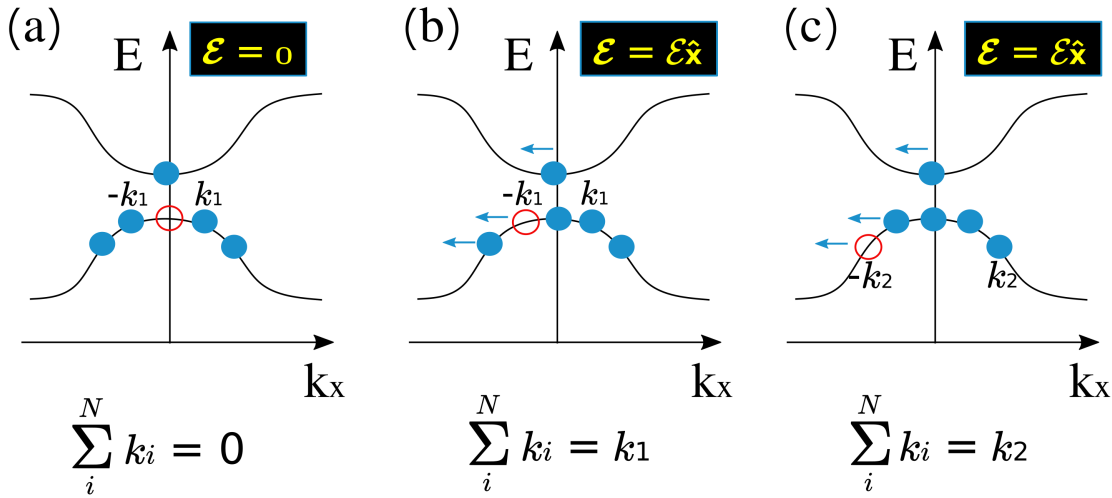
$$F = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2} a. \quad (3.3)$$

Assim vemos que o elétron sob a ação de um campo elétrico move-se de forma semelhante a um elétron livre, mas com uma massa efetiva, dada por

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2}. \quad (3.4)$$

Como a banda de condução tem curvatura para cima, a massa efetiva do elétron próximo ao fundo da banda é positiva e ele se move em sentido oposto ao do campo elétrico; já na banda de valência, a massa efetiva é negativa, o que implica movimento no sentido do campo.

Figura 15: Bandas de condução e valência com disco azul e círculo vermelho representando os estados de elétron e buraco, respectivamente: (a) sistema na ausência de campo elétrico, ($\mathcal{E} = 0$). (b) e (c) Sistema com a presença de campo elétrico ($\mathcal{E} \neq 0$).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para entender o comportamento do buraco, suponhamos um único buraco no topo da banda de valência, ver Figura 15(a), com a aplicação do campo elétrico, temos segundo a Eq. (3.1):

$$\hbar \frac{dk_x}{dt} = -e\mathcal{E}_x, \quad (3.5)$$

ou seja, o movimento no espaço $E(k)$ é na direção $-k_x$ como ilustrado nas Figuras 15(b) e 15(c), com uma ausência de momento em $-\mathbf{k}_1 = -\hbar\mathbf{k}_1$. Sendo assim, inicialmente sem o campo elétrico, temos

$$\sum_{i=2}^N \mathbf{k}_i = 0.$$

Após a aplicação do campo, encontramos

$$\sum_{i=2}^N \mathbf{k}_i = \mathbf{k}_1 = +\hbar k_1.$$

Dessa forma, temos que o momento do sistema é o mesmo de um único elétron com vetor de onda $\hbar k$, ou seja, no sentido oposto ao do elétron, Eq. (3.5), e assim a relação dos vetores de onda do buraco e do elétron é dada por

$$\mathbf{k}_b = -\mathbf{k}_e. \quad (3.6)$$

Usando essa igualdade na segunda lei de Newton a fim de mostrar o sentido do movimento dos portadores

$$e\mathcal{E} = \hbar \frac{dk_b}{dt}, \quad (3.7)$$

vê-se que o buraco age como uma partícula de carga positiva.

Concentração de Elétrons e Buracos em Equilíbrio Térmico

Para determinarmos a condutividade elétrica em um semicondutor, é essencial conhecermos o *gap* e a concentração de portadores de carga nas bandas, no qual o último depende do número de estados disponíveis na banda e da probabilidade de estarem ocupados. Segundo a distribuição de Fermi-Dirac, a probabilidade de encontrar um estado com energia entre E e $E + dE$, em uma dada temperatura T , é obtida por

$$f(E)dE = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/K_B T}} dE, \quad (3.8)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann, E_F é o nível de Fermi, que é determinado ainda no cálculo da concentração de portadores. Sabemos que em $T = 0$ K a banda de condução está vazia e a de valência cheia, logo, a energia de Fermi encontra-se entre as energias permitidas para bandas de condução e valência, $E_v < E_F < E_c$, onde E_v e E_c são os máximos e mínimos das bandas de valência e condução, respectivamente.

O valor da concentração de portadores de carga depende do número de estados possíveis de ocupação nas bandas de energia e, para conhecê-lo, é preciso conhecer a forma das bandas. Supondo que elas sejam simétricas e parabólicas, a energia na banda de condução pode ser escrita como

$$E - E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*}, \quad (3.9)$$

e na banda de valência,

$$E_v - E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*}, \quad (3.10)$$

em que m_c^* e m_v^* são as respectivas massas efetivas das bandas de condução e de valência. Para obtermos a concentração de portadores, precisamos do número de estados com energia entre $(E, E + dE)$, que é dado por $VD(E)dE$, onde V é o volume do cristal e $D(E)$

é a densidade de estados. No espaço dos momentos k , as superfícies de energia constante são esferas de raio k , assim, o volume entre as energias E e $E + dE$ é a superfície entre as esferas de raio k_E e k_{E+dE} , e o número de estados nesse intervalo é obtido através do produto dessa superfície pelo número de estados por unidade de volume no espaço k , que é $2/((2\pi)^3/V)$. O fator 2 no numerador é devido ao elétron possuir spin meio, logo, cada unidade de volume no espaço k pode abrigar 2 estados, assim temos,

$$VD(E)dE = 2 \left(\frac{V}{(2\pi)^3} \right) 4\pi k_E^2 dk, \quad (3.11)$$

onde k_E é o módulo do vetor de onda relativo a energia E . Portanto, da Eq. (3.9) temos que

$$k_E^2 dk = \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} dE, \quad (3.12)$$

que substituindo na Eq. (3.11) encontramos

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}. \quad (3.13)$$

Semelhantemente, a densidade de estados de buracos na banda de valência é

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_v^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2}. \quad (3.14)$$

Enfim, integra-se o produto da densidade de estados $D(E)$ com a probabilidade de ocupação $f(E)$, Eq. (3.8), para se obter a concentração de elétrons na banda de condução

$$n = \int_{E_c}^{\infty} D(E)f(E)dE. \quad (3.15)$$

Nesta equação, não há problema em integrá-la até o infinito, pois $f(E)$ decresce exponencialmente com E . A fim de facilitar a integração, podemos fazer a seguinte aproximação para a distribuição de Fermi-Dirac

$$f(E) \simeq e^{-(E-E_F)/K_B T}. \quad (3.16)$$

A aproximação é justificável, uma vez que em temperatura ambiente $T \simeq 290$ K, o termo implica em $K_B T \simeq 0,025$ eV, lembrando também que o *gap* de um semiconductor é por volta de 1 eV, e E_F é próximo à metade, então $E - E_F \gg K_B T$. Usando essa aproximação e a Eq. (3.13) na Eq. (3.15), temos que

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_c}^{\infty} (E - E_c)^{1/2} e^{-(E-E_F)/K_B T} dE, \quad (3.17)$$

e fazendo a substituição de variável $(E - E_c)^{1/2} = x$ e $\alpha = K_B T$, encontramos que

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-(E_c-E_F)/K_B T} \int_{E_c}^{\infty} x^{1/2} e^{-x/\alpha} dx, \\ &= \frac{\alpha^{3/2} \pi^{1/2}}{2} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-(E_c-E_F)/K_B T}, \\ &= N_c e^{-(E_c-E_F)/K_B T}, \end{aligned} \quad (3.18)$$

onde

$$N_c = 2 \left(\frac{m_c^* K_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (3.19)$$

Observa-se que o resultado da Eq. (3.18) também seria obtido se a densidade de estados fosse

$$D(E) = N_c \delta(E - E_c), \quad (3.20)$$

com $\delta(E - E_c)$ sendo a função delta de Dirac. Assim, N_c pode ser interpretado como uma concentração de estados totalmente localizados na energia $E = E_c$.

Como buracos surgem quando elétrons passam para a banda de condução, temos que o número de buracos na banda de valência é

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} [1 - f(E)] D(E) dE. \quad (3.21)$$

Observando mais uma vez que $E_F - E \gg K_B T$, podemos fazer a aproximação

$$1 - f(E) \simeq e^{(E - E_F)/K_B T}, \quad (3.22)$$

e seguindo de forma semelhante na obtenção de n , encontramos a densidade de buracos na banda de valência, ou seja,

$$p = N_v e^{-(E_F - E_v)/K_B T}, \quad (3.23)$$

onde N_v , análogo a N_c , é a concentração efetiva de estados com valor constante N_v no intervalo $(E_v, E_v - K_B T)$, dada por

$$N_v = 2 \left(\frac{m_v^* K_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (3.24)$$

3.1.3 Semicondutores dopados

A dopagem é realizada em um semicondutor, entre outros motivos, para tornar suas propriedades eletrônicas menos suscetíveis às variações de temperatura. Ao realizar a dopagem com impurezas doadoras, tem-se um semicondutor do tipo n; quando é com impurezas aceitadoras, tem-se um semicondutor do tipo p. Quando um cristal de silício ou germânio, por exemplo, é dopado com átomos de gálio ou arsênio, alguns átomos do cristal dão lugar aos átomos da impureza. Em pequenas quantidades, a substituição afeta pouco a estrutura da rede (22). Observando que, se a impureza possui 5 elétrons na camada de valência, quatro deles formam ligações covalentes e o elétron restante é ionizado, passando para a banda de condução do semicondutor a temperaturas a partir de 50 K (22), ou seja, a impureza doa elétrons ao semicondutor. Semelhantemente, quando a dopagem é feita com átomos como o alumínio ou o gálio, que possuem 3 elétrons na camada de valência, para formar as quatro ligações covalentes, eles roubam um elétron da banda de valência do cristal, criando, conseqüentemente, buracos nessa banda.

Dopando o cristal, quebra-se a invariância de translação do potencial periódico e surgem funções de onda localizadas nas proximidades da impureza. Pode-se obter as energias associadas solucionando a equação de Schrödinger para o elétron dentro do potencial do heteroátomo. Os níveis de energia encontrados são discretos e podem estar nas bandas proibidas para o elétron no cristal puro. Observando que a transferência de elétrons ocorre a temperaturas consideravelmente baixas, a energia encontrada na impureza doadora é próxima à da banda de condução, enquanto a da impureza aceitadora é próxima à da banda de valência. Os níveis dentro do *gap* de energia, podem ser calculados tendo como base o modelo de energia de ionização do átomo de hidrogênio no estado fundamental. No caso de dopagem com As em um cristal de germânio, é necessário adaptar a teoria do átomo de Bohr para levar em consideração a permissividade elétrica do meio e a massa efetiva m_e^* com a qual o elétron se desloca na banda. A energia do nível da impureza é dada por (22)

$$E = \frac{m_e^* e^4}{2(4\pi\epsilon)^2 \hbar^2} = \frac{m_e^*}{m_o} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^2 E_H, \quad (3.25)$$

em que ϵ é a permissividade elétrica do semiconductor e E_H é a energia de ionização do átomo de hidrogênio (13,6 eV). Substituindo os valores dos parâmetros referentes ao cristal, temos

$$E = \frac{0,12m_o}{m_o} \left(\frac{\epsilon_0}{16\epsilon_0} \right)^2 \times 13,6 \simeq 0,006 \text{ eV}. \quad (3.26)$$

A energia de ionização é a diferença entre o nível de energia da impureza e o nível de energia mínimo da banda de condução.

Concentração de Elétrons e Buracos em Semicondutores Dopados

A determinação da concentração de portadores em semicondutores extrínsecos utiliza as mesmas equações que as de semicondutores intrínsecos. No entanto, existe uma diferença no nível de Fermi, que, segundo sua definição, é maior se compararmos um cristal puro com um dopado com impurezas doadoras, obedecendo à relação $E_d < E_F < E_c$, onde E_d é a energia da impureza doadora. As equações de concentração de portadores de carga em equilíbrio térmico para semicondutores dopados são

$$n_0 = N_c e^{-(E_c - E_F)/K_B T}, \quad (3.27a)$$

$$p_0 = N_v e^{-(E_F - E_v)/K_B T}. \quad (3.27b)$$

Observa-se que, à temperatura ambiente, E_F está próximo de E_c , o que implica $n_0 > p_0$. O significado físico associado a esse evento é que muitos elétrons são doados ao cristal, no qual parte deles se recombina com buracos, reduzindo sua concentração. Do produto das concentrações, obtém-se uma relação importante

$$n_0 p_0 = N_c N_v e^{-E_g/K_B T},$$

onde E_g é a energia de *gap*, ou seja, como não depende do nível de Fermi, temos

$$n_0 p_0 = n_i^2, \quad (3.28)$$

sendo n_i a concentração de portadores num semiconductor intrínseco, que, pela conservação de elétrons, impõe $n = p \equiv n_i$. A Eq. (3.28) é conhecida como lei de ação das massas e nos mostra que o produto $n_0 p_0$ não depende do tipo nem da concentração da impureza. De posse da lei de ação das massas, as Eqs. (3.27a) e (3.27b) podem ser reescritas como

$$n_0 = n_i e^{(E_F - E_i)/K_B T}, \quad (3.29a)$$

$$p_0 = n_i e^{(E_i - E_F)/K_B T}, \quad (3.29b)$$

em que E_i é a energia de Fermi em um semiconductor intrínseco. A partir das concentrações de portadores, obtêm-se mais resultados úteis. Definindo N_d^+ como a concentração de impurezas doadoras ionizadas que doaram um elétron e ficaram com carga líquida positiva, e N_a^- como concentração de impurezas aceitadoras ionizadas, temos para um semiconductor eletricamente neutro que

$$n_0 + N_a^- = p_0 + N_d^+. \quad (3.30)$$

Este resultado é conhecido como equação de neutralidade das cargas. Agora de posse das Eqs. (3.27a) a (3.30), podemos obter o nível de Fermi no semiconductor dopado. Supondo um semiconductor do tipo n onde todas as impurezas doadoras estão ionizadas, ou seja $N_d^+ \simeq N_d$, então

$$n_0 \simeq p_0 + N_d. \quad (3.31)$$

Usando a lei de ação das massas, Eq. (3.28), na Eq. (3.31) temos

$$\begin{aligned} n_0 &\simeq \frac{n_i^2}{n_0} + N_d, \\ n_0^2 - n_0 N_d &\simeq n_i^2, \\ \left(n_0 - \frac{N_d}{2}\right)^2 - \left(\frac{N_d}{2}\right)^2 &\simeq n_i^2, \\ n_0 &= \frac{N_d}{2} + \left[\left(\frac{N_d}{2}\right)^2 + n_i^2\right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Aplicando a Eq. (3.28) novamente em Eq. (3.31), resolvendo para p_0 , encontramos

$$p_0 = -\frac{N_d}{2} + \left[\left(\frac{N_d}{2}\right)^2 + n_i^2\right]^{1/2}. \quad (3.33)$$

Considerando $N_d \gg n_i$, podemos desprezar a contribuição de n_i na Eq. (3.32) e assim temos

$$n_0 \simeq N_d. \quad (3.34)$$

No caso da Eq. (3.33), expandindo o termo dentro da raiz em série de Taylor até o termo de segunda ordem obtemos,

$$p_0 \simeq \frac{n_i^2}{N_d}. \quad (3.35)$$

Finalmente, substituindo a Eq. (3.34) na Eq. (3.27a), obtemos a energia de Fermi

$$E_F = E_c - K_B T \ln \left(\frac{N_c}{N_d} \right). \quad (3.36)$$

Em função de E_i , basta substituírmos a Eq. (3.34) na Eq. (3.29a), obtendo

$$E_F = E_i + K_B T \ln \left(\frac{N_d}{n_i} \right). \quad (3.37)$$

Em um semiconductor do tipo p , em que todas as impurezas aceitadoras estão ionizadas, ou seja, $N_a^- \simeq N_a$. A equação da neutralidade de cargas, Eq. (3.30), diz que

$$p_0 \simeq n_0 + N_a. \quad (3.38)$$

Usando a lei de ação das massas Eq. (3.28) na Eq. (3.38) vem que

$$\begin{aligned} p_0 &\simeq \frac{n_i^2}{p_0} + N_a, \\ p_0^2 - p_0 N_a &\simeq n_i^2, \\ \left(p_0 - \frac{N_a}{2} \right)^2 - \left(\frac{N_a}{2} \right)^2 &\simeq n_i^2, \\ p_0 &\simeq \left(\frac{N_a}{2} \right) + \left[\left(\frac{N_a}{2} \right)^2 + n_i^2 \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Aplicando a lei de ação das massas Eq. (3.28) novamente na Eq. (3.38) e resolvendo para n_0 , encontramos que

$$n_0 = -\frac{N_a}{2} + \left[\left(\frac{N_a}{2} \right)^2 + n_i^2 \right]^{1/2}. \quad (3.40)$$

Considerando $N_a \gg n_i$ podemos desprezar a contribuição de n_i na Eq. (3.39) dessa forma, temos que

$$p_0 \simeq N_a. \quad (3.41)$$

No caso da Eq. (3.40), expandindo o termo dentro da raiz em série de Taylor até o termo de segunda ordem obtemos

$$n_0 \simeq \frac{n_i^2}{N_a}. \quad (3.42)$$

Finalmente substituindo, a Eq. (3.41) na Eq. (3.27b) obtemos a energia de Fermi

$$E_F = E_v - K_B T \ln \left(\frac{N_v}{N_a} \right). \quad (3.43)$$

Em função de E_i utilizando a Eq. (3.41) na Eq. (3.29b), encontramos que

$$E_F = E_i + K_B T \ln \left(\frac{N_a}{n_i} \right). \quad (3.44)$$

3.1.4 *Fabricação da Junção p-n*

Discutiremos brevemente algumas técnicas de fabricação de junções *p-n* em semicondutores. A dopagem de semicondutores é realizada principalmente por difusão a alta temperatura. Neste processo, o cristal é aquecido dentro de um forno junto com um gás contendo a impureza em temperaturas que vão de 400 a 700 °C. A temperatura e o tempo de exposição determinam a camada superficial dopada e a concentração de impurezas. O fato de o processo ocorrer a altas temperaturas resulta em uma fronteira pouco definida, ou seja, a concentração de impureza varia gradualmente. Há um outro método chamado implantação iônica, o qual é usado para ter mais controle quanto a fronteira. O processo consiste na injeção de um feixe de íons acelerados com energia na faixa de 10 a 100 keV penetrando a superfície. Neste caso, é possível com essa técnica obter camadas com fronteiras bem definidas da ordem de 1 μm .

Para explanar o método da difusão iônica, tomo como exemplo a fabricação de um diodo de junção p-n com a tecnologia planar. Primeiro, obtém-se o substrato (pastilha do cristal semiconductor) a partir do corte de um bastão do semiconductor, crescido em alta concentração de impurezas do tipo *n*, e, por isso, é indicado por n^+ . A alta concentração é necessária para a formação de contato ôhmico com a camada metálica depositada posteriormente. Em seguida, é depositada sobre o substrato uma camada do semiconductor do tipo *n*, com concentração inferior à do substrato, por meio da técnica de crescimento epitaxial. Supondo que o cristal seja de Si, a etapa seguinte consiste em levar o material a um forno com atmosfera de oxigênio, com a intenção de obter uma camada fina de SiO_2 . Passadas essas fases, é realizada a fotolitografia, usada para remover o óxido das regiões onde se pretende fazer a difusão.

3.1.5 *A Barreira de Potencial na junção p-n*

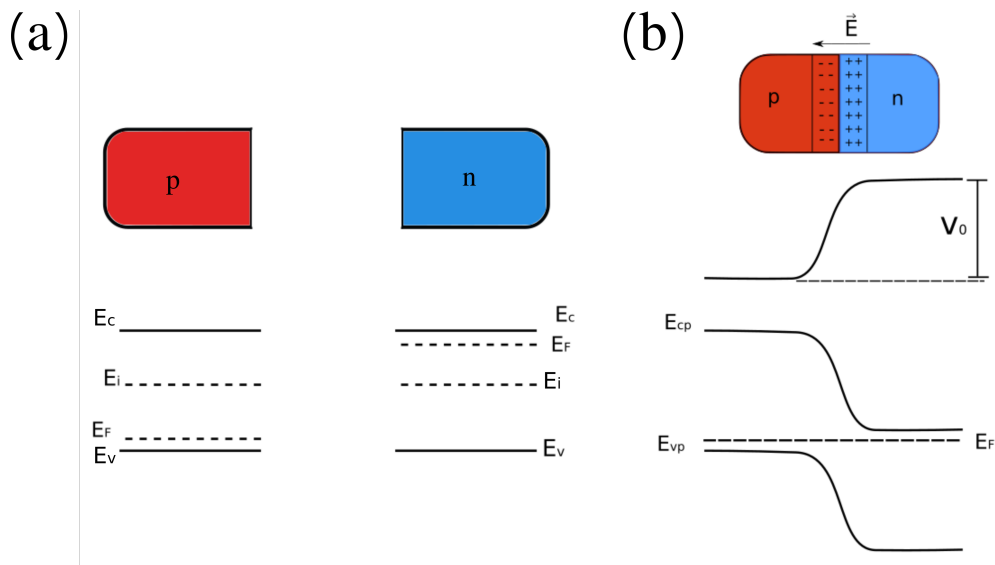
A junção em equilíbrio apresenta um campo elétrico que atravessa a camada de transição. O campo tem sentido da região *n* para *p*, sendo definido pelo acúmulo de cargas opostas que outrora atravessaram a barreira como corrente de difusão gerada pelo gradiente de concentração de portadores dos tipos *n* e *p* em cada lado da junção. A corrente é cessada pelo campo que a produziu, uma vez que este se opõe ao movimento dos portadores de carga (Figura 12). O entorno da camada de transição, onde há as cargas responsáveis pelo campo, é denominado região de carga espacial; nela, existe uma diferença de potencial V_0 que é chamada de barreira de potencial, sendo o nome referente ao degrau de energia que ela produz entre portadores de carga em lados opostos da barreira, como ilustra a Figura 16(b). A barreira surge devido à premissa de que o nível de Fermi é um só no material, então, como se tem no lado *p* o nível de Fermi próximo à banda de valência e no lado *n* próximo à banda de condução, para alinhar o nível de Fermi dos dois lados, as bandas de energia do lado *p* devem subir e do lado *n* devem descer. Com isso, para o elétron sair da região *n* para a *p* ele precisa subir uma barreira, já que a banda de

condução do lado p está em um nível de energia maior. Para entender tal influência nos níveis de energia, basta lembrar que a energia de um elétron num potencial eletrostático é $E = -eV$, sendo assim, a diferença entre as energias das bandas de condução das regiões p e n é,

$$E_{cp} - E_{cn} = -e(\phi_p + \phi_n) = eV_0, \quad (3.45)$$

onde ϕ_p e ϕ_n são os potenciais eletrostáticos nas regiões p e n , respectivamente, em unidades de eV. É exatamente o valor da diferença de potencial, o que condiz também com a teoria de perturbação independente do tempo – a correção de primeira ordem para a energia é o valor esperado no estado não perturbado. Nesse caso, considera-se o fundo da banda de condução no semiconductor intrínseco como estado não perturbado e as perturbações são causadas pelas dopagens que baixam o nível de Fermi no lado p e aumentam no lado n , como ilustra a Figura 16(a).

Figura 16: (a) Representação energética dos semicondutores do tipo p e n separadamente, com o nível de Fermi em cada caso. E_c é a energia da banda de condução, E_v é a energia da banda de valência, E_F é a energia de Fermi e E_i é a energia de Fermi no semiconductor intrínseco. (b) Representação energética da formação de uma junção p - n de semicondutores.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode-se obter o valor V_0 da barreira de potencial, partindo do fato de que o nível de Fermi é constante na junção e o semiconductor intrínseco é o mesmo nas duas regiões. Assim, usando a Eq. (3.29b) para fora da região de carga espacial, podemos relacionar as concentrações e as energias por

$$p_{p0} = n_i e^{(E_{ip} - E_F)/K_B T}, \quad (3.46a)$$

$$p_{n0} = n_i e^{(E_{in} - E_F)/K_B T}. \quad (3.46b)$$

Sendo p_{p0} e p_{n0} as concentrações de equilíbrio de buracos nos lados p e n , respectivamente.

Isto implica que

$$\frac{p_{p0}}{p_{n0}} = e^{(E_{ip} - E_{in})/K_B T}. \quad (3.47)$$

A diferença entre os níveis de Fermi nas duas regiões é igual à diferença entre os níveis do fundo da banda de condução em cada lado da junção, Eq. (3.45), pois o nível de Fermi mantém uma diferença constante em relação à banda, $E_{ip} - E_{in} = eV_0$. Substituindo isto na Eq. (3.47) e resolvendo para V_0 , temos

$$V_0 = \frac{K_B T}{e} \ln \frac{p_{p0}}{p_{n0}}. \quad (3.48)$$

Usando a lei de ação das massas, Eq. (3.28) na Eq. (3.48), é possível encontrar o potencial em função das concentrações de elétrons, dado por

$$V_0 = \frac{K_B T}{e} \ln \frac{n_{n0}}{n_{p0}}. \quad (3.49)$$

Com isso em mãos, conseguimos obter o potencial em função da concentração de impurezas usando as Eqs. (3.35) e (3.41) na Eq. (3.48), o que resulta em

$$V_0 = \frac{K_B T}{e} \ln \frac{N_a N_d}{n_i^2}, \quad (3.50)$$

sendo tal relação válida quando a concentração de impurezas aceitadoras é muito maior que a concentração de portadores no semiconductor intrínseco, ou seja, $N_a \gg n_i$.

3.1.6 Carga e Campo na Junção em Equilíbrio

Encontraremos, nesta seção, o campo elétrico na região de carga espacial, bem como a barreira de potencial em função das concentrações de impureza e do comprimento da região de carga espacial. O campo elétrico nas proximidades da camada de transição da junção impede que elétrons passem de p para n e buracos de n para p , empurrando-os de volta ao respectivo sítio de origem. O campo elétrico é essencialmente devido aos íons de impurezas doadoras e aceitadoras. Esse esgotamento de cargas móveis na região de carga espacial é o motivo pelo qual essa região também é chamada de região de depleção.

Sendo N_d a concentração de impurezas doadoras que cederam elétrons ao semiconductor, tornando-se positivas, e N_a a concentração de impurezas que tomaram elétrons do mesmo, tornando-se negativas, então a densidade de carga no lado n é $\rho = eN_d$, constante até uma distância l_n da interface, e zero fora dela. Do mesmo modo, na região p , a densidade de carga será $\rho = -eN_a$ em uma camada de espessura l_p . Como a junção é eletricamente neutra, o módulo das cargas nas duas regiões é o mesmo. Sendo A a área de seção reta da junção e a carga total dada pelo produto da densidade volumétrica de carga pelo volume, temos

$$eN_d A l_n = eN_a A l_p, \quad (3.51)$$

o que resulta em

$$N_d l_n = N_a l_p. \quad (3.52)$$

Chamando de $l = l_p + l_n$ a largura total, podemos relacionar a espessura de cada camada às concentrações de impurezas, com sendo

$$l_p = \frac{N_d}{N_a + N_d}l, \quad \text{e} \quad l_n = \frac{N_a}{N_a + N_d}l. \quad (3.53)$$

Observa-se que a espessura em um lado é tanto maior quanto menor for a dopagem.

Podemos obter o campo elétrico aplicando a lei de Gauss na forma diferencial, isto é

$$\frac{d\mathcal{E}}{dx} = \frac{\rho}{\epsilon}, \quad (3.54)$$

e integrando a equação no intervalo $(-l_p, 0)$, temos

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{eN_a}{\epsilon}x - \mathcal{E}_0, \quad (3.55)$$

em que \mathcal{E}_0 é uma constante de integração referente ao valor de $\mathcal{E}(0)$, na qual encontramos o seu valor explorando a condição de contorno $\mathcal{E}(x = -l_p) = 0$ devido ao campo ser nulo fora da região de depleção, o que nos dá $\mathcal{E}_0 = eN_al_p/\epsilon$. Por outro lado, integrando a Eq. (3.54) dessa vez no intervalo $(0, l_n)$, encontramos

$$\mathcal{E}(x) = \frac{eN_d}{\epsilon}x - \mathcal{E}_0, \quad (3.56)$$

Usando a condição de contorno $\mathcal{E}(x = l_n) = 0$, obtemos $\mathcal{E}_0 = eN_dl_n/\epsilon$. Assim

$$\mathcal{E}_0 = eN_al_p/\epsilon = eN_dl_n/\epsilon. \quad (3.57)$$

De posse do campo elétrico, encontraremos o potencial em p e n usando a relação $\mathcal{E}(x) = -d\phi(x)/dx$ e integrando em cada região. Assim, para a região p vem

$$\phi_p(x) = \frac{1}{2} \frac{eN_a}{\epsilon}x^2 + \frac{eN_al_p}{\epsilon}x + C, \quad (3.58)$$

onde C é uma constante arbitrária de referência para o potencial. Escolhendo $\phi(-l_p) = 0$ e substituindo na Eq. (3.58) temos

$$C = -\frac{eN_al_p^2}{\epsilon}, \quad (3.59)$$

$$\phi_p(x) = \frac{eN_a}{2\epsilon}(x + l_p)^2.$$

Agora, integrando o $\mathcal{E}(x)$ na região n , temos

$$\phi_n(x) = -\frac{1}{2} \frac{eN_d}{\epsilon}x^2 - \frac{eN_dl_n}{\epsilon}x + C_1. \quad (3.60)$$

O potencial é contínuo, o que implica $\phi_p(0) = \phi_n(0)$, e conseqüentemente

$$C_1 = \frac{eN_al_p^2}{2\epsilon} = \frac{eN_d}{2\epsilon}l_pl_n, \quad (3.61a)$$

$$\phi_n(x) = -\frac{eN_d}{\epsilon} \left(\frac{x^2}{2} - l_nx - \frac{l_pl_n}{2} \right). \quad (3.61b)$$

Finalmente, a barreira de potencial $V_0 = \phi(l_n) - \phi(l_p)$ é dada por

$$V_0 = \phi_n(l_n) = \frac{eN_d}{\epsilon} \left(\frac{l_n^2}{2} - l_n^2 - \frac{l_p l_n}{2} \right), \quad (3.62a)$$

$$V_0 = \frac{eN_d}{2\epsilon} l_n l = \frac{1}{2} \mathcal{E}_0 l. \quad (3.62b)$$

4 PONTOS QUÂNTICO

Um ponto quântico é uma estrutura nanométrica que pode ser considerada um átomo artificial. Essa comparação se deve à capacidade dos pontos quânticos de confinar elétrons e à quantização dos níveis de energia permitidos. Para compreender melhor o efeito de quantização dos níveis de energia, vamos analisar a densidade de estados (DOS, do inglês *density of states*) em função da dimensionalidade do sistema. A DOS é a quantidade de estados por nível de energia $N(E)$. Para um gás de elétrons livres em três dimensões (3D) a energia é dada por

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (4.1)$$

Então, a quantidade de estados por nível de energia $N(E)$ possui uma energia entre E e $E + dE$, sendo $D(E)$ a densidade de estados, ou seja, $N(E) = D(E)dE$. No espaço k , estados com a mesma energia estão em uma superfície esférica de raio k^2 , e o número de estados com essa energia, $N(k)$ é igual ao seu volume por unidade de espaço ocupado por estado, que em três dimensões é $V_k = (2\pi)^3/V$, sendo V o volume no espaço real. Daí,

$$\begin{aligned} D(E)dE &= \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi^2 dk \\ &= \frac{V}{2\pi} k^2 dk. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Da Eq. (4.1), temos que

$$dk = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} dE, \quad (4.3)$$

e substituindo a Eq. (4.3) na Eq. (4.2) chegamos à seguinte expressão

$$D(E)dE = \frac{V}{2\pi} \cdot \frac{2mE}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} dE \quad (4.4)$$

que, levando em conta o *spin*, temos 2 estados por nível de energia, resultando portanto em

$$\frac{D(E)}{V} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (4.5)$$

Ao reduzir o espaço para duas dimensões, ao invés do espaço de isoenergias ser uma superfície esférica, ele é um aro, daí

$$D(E)dE = \frac{k}{A_k} dk, \quad (4.6)$$

onde $A_k = (2\pi)^2/A$ é o volume, ou nesse caso a área ocupada por um estado no espaço k , e A a área no espaço real, o que nos dá

$$\begin{aligned} D(E)dE &= \frac{A}{(2\pi)^2} \cdot \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \cdot \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} dE \\ \rightarrow \frac{D(E)}{A} &= \frac{m}{\pi^2 \hbar^2}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

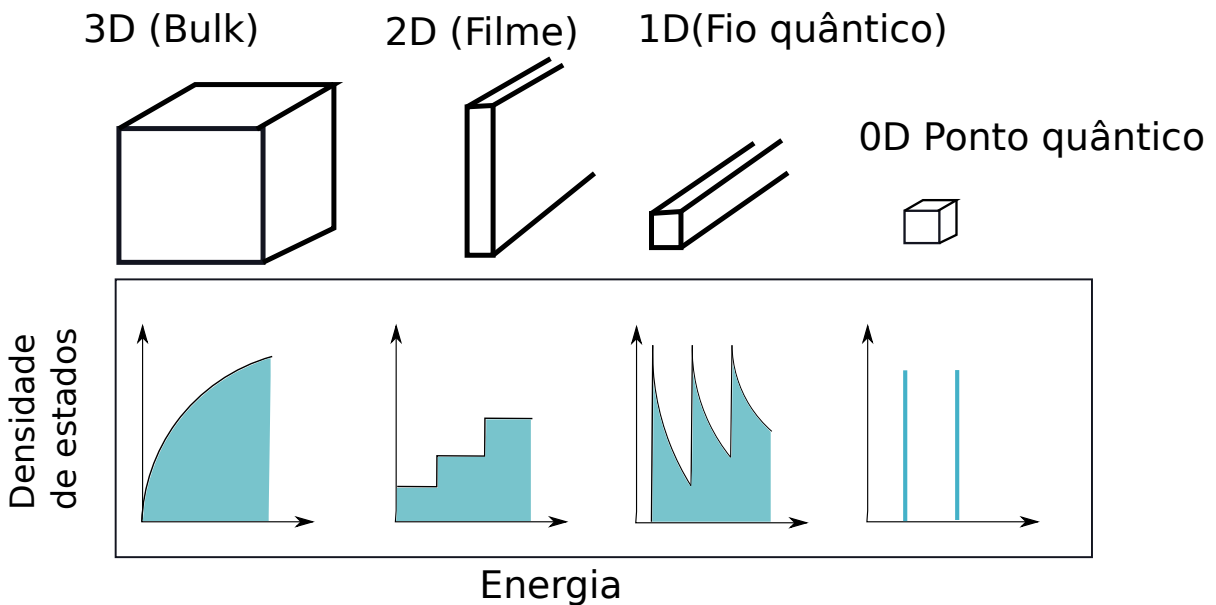
E para uma dimensão temos $D(E)dE = (2/L_k)dk$, sendo $L_k = 2\pi/(L)$ o espaço ocupado por um estado no espaço k e L o comprimento no espaço real, tal que

$$D(E)dE = \frac{L}{\pi} \cdot \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} dE \quad (4.8)$$

$$\rightarrow \frac{D(E)}{L} = \frac{1}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}}.$$

Continuando a redução de dimensionalidade, chegamos à dimensão zero, um ponto quântico. Em uma estrutura 0-D, os valores de k são quantizados em todas as direções. Todos os estados disponíveis existem apenas em energias discretas e podem ser representados por uma função delta. A Figura 17 mostra a DOS em função da dimensionalidade da estrutura.

Figura 17: Densidade de estados em função da dimensionalidade da estrutura.

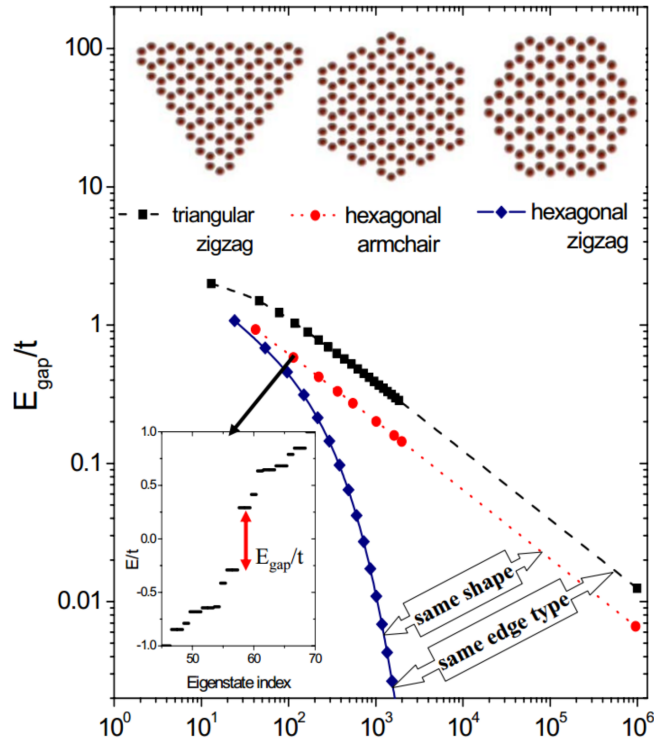


Fonte: Elaborada pelo autor.

Através da conexão de eletrodos aos pontos quânticos (QDs - do inglês, *quantum dot*), é possível observar o comportamento dos portadores de carga por meio de medições de transporte eletrônico. Em um ponto quântico de grafeno, o número de níveis discretos de energia é igual ao número de átomos presentes, uma vez que cada átomo contribui com um orbital π associado a energias próximas ao nível de Fermi. É importante ressaltar que a redução da dimensionalidade aumenta o *gap* no espectro de energia da nanoestrutura de grafeno, e esse efeito diminui exponencialmente com o número de átomos e varia de acordo com a geometria das bordas e o tipo, isto é, se é *zigzag* ou *armchair* (23, 24); ver figura 18.

A localização dos estados do fundo da banda de condução (LCL - do inglês, *lowest conduction level*) e do topo da banda de valência (HVL - do inglês, *highest valence level*)

Figura 18: (Linha colorida) Energia do *gap* de bandas pelo método *tight-binding* em função do número total de átomos N para um QD triangular com bordas *zigzag* (linha tracejada com quadrados pretos), um QD hexagonal com bordas *armchair* (linha pontilhada com círculos vermelhos) e um QD hexagonal com bordas *zigzag* (linha sólida com losangos azuis). O detalhe (inset) mostra o espectro de energia no modelo *tight-binding* nas proximidades do nível de Fermi para o QD hexagonal com bordas *armchair*.

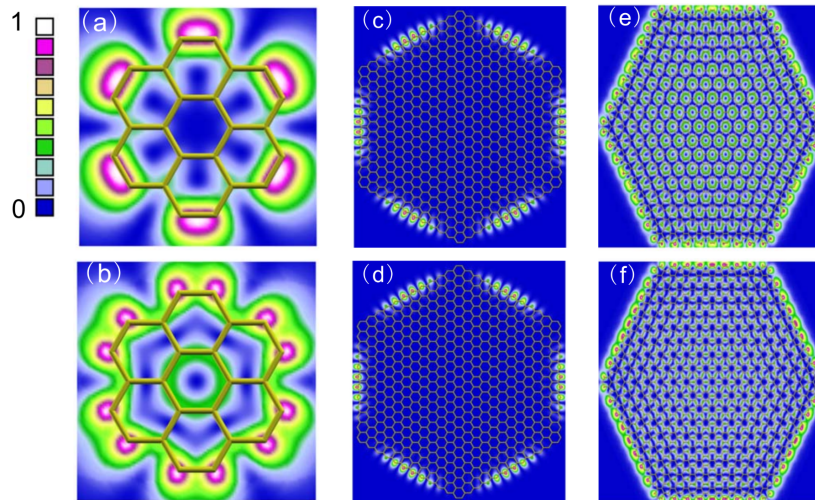


Fonte: Figura adaptada da Referência (23).

em QD de grafeno hexagonais com diferentes bordas foi estudada por Zhang (25), e seus resultados apontam para uma localização predominante destes estados nas bordas, quando estas são *zigzag*, e espalhada quando são *armchair*, como pode ser visto na Figura 19.

Pontos quânticos de bicamada de grafeno, tanto no empilhamento AA quanto no AB, também já tiveram a localização de estados analisada conforme o tipo de borda, o tamanho do ponto quântico e sua geometria (formato hexagonal ou triangular) em um trabalho de da Costa (26). Diferentemente da monocamada de grafeno, na bicamada pode-se obter uma abertura de *gap* por meio de um campo elétrico perpendicular quando se tem o empilhamento AB. Neste trabalho mencionado, observou-se que a dependência dos níveis de energia em relação ao tamanho do QD na bicamada difere da observada para um QD na monocamada; ver Figura 20(a). Além disso, foi constatada a existência de estados no *gap* de energia $|E| < 0.2$ eV entre as duas camadas quando o ponto quântico estava em empilhamento AB e com bordas em *zigzag*, conforme a Figura 20(b); tais estados estão

Figura 19: Distribuição de densidade eletrônica para o HVL e o LCL na ausência de campo magnético. (a) e (b) HVL e LCL para um ponto quântico com borda *zigzag* com 2 átomos por borda. (c) e (d): o mesmo, mas com 12 átomos por borda. (e) e (f): o mesmo, mas com bordas *armchair* e 9 átomos por borda.

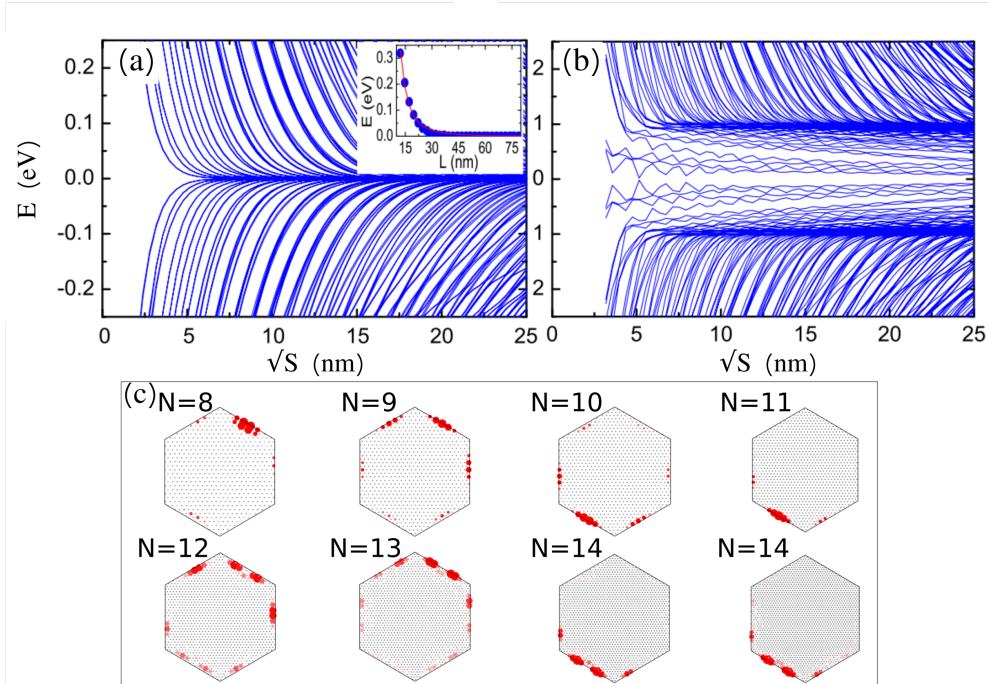


Fonte: Figura adaptada da Referência (23).

localizados nas bordas, conforme a Figura 20(c).

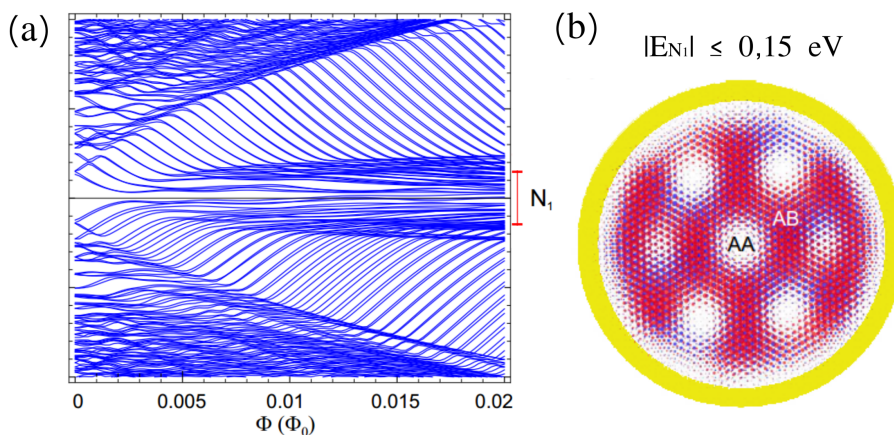
Um estudo realizado por Mirzakhani investigou as propriedades eletrônicas de um ponto quântico de bicamada de grafeno rotacionada (tBLG, do inglês - *twisted bilayer graphene*) (27), analisando a relação entre o ângulo de rotação da bicamada e dos níveis de energia do sistema, bem como a densidade de probabilidade dos estados na presença e ausência de campo magnético, no sistema em questão os efeitos de borda não são considerados devido à um potencial de massa infinita nas bordas. Nesse trabalho, foi averiguado que a localização dos estados de baixa energia deixa de estar nos pontos de empilhamento AA quando o comprimento magnético $l_B = \sqrt{\hbar/eB}$ é menor do que a periodicidade L da rede de Moiré, como se vê na Figura 21.

Figura 20: Níveis de energia (a) na ausência e (b) na presença de uma energia potencial $V = 0,1$ eV em uma camada e $-V$ na outra como uma função da raiz quadrada da área (\sqrt{S}) do QD, para um QD hexagonal em empilhamento AB e com bordas *zigzag*. O *inset* mostra a tendência do primeiro nível de energia, que apresenta comportamento $1/L^3$, conforme verificado por meio de uma função de ajuste (linha vermelha sólida). (c) A densidade de probabilidade total para o estado fundamental em um ponto quântico hexagonal de bordas *zigzag* com número de anéis de carbono $N = 8 - 15$ em cada lado.



Fonte: Figura adaptada da Referência (26).

Figura 21: (a) Espectro de energia de um ponto quântico circular em tBLG de raio $R = 4,81\text{nm}$, como uma função do fluxo magnético Φ (em unidades de Φ_0) para um ângulo de rotação de $\theta = 5.09^\circ$. (b) Densidade de probabilidade correspondente ao intervalo de energia assinalado por N_1 na figura (a) e para $\theta = 0,02\theta_0$, $l_B = 0,066\text{nm} < L = 2,77\text{nm}$. Camada 1 (2) é representada pela cor azul (vermelha) e a região em amarelo indica a barreira de potencial de massa.

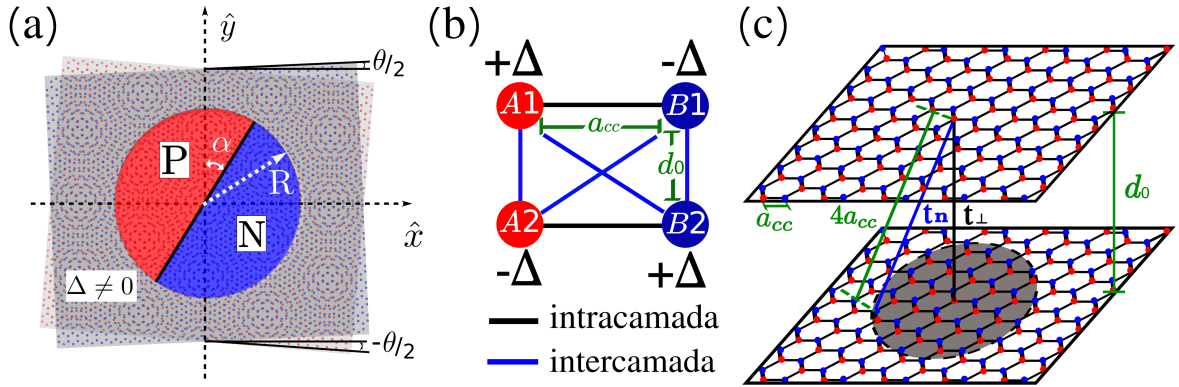


Fonte: Figura adaptada da Referência (27).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Usando os conceitos e cálculos do modelo *tight binding* apresentados nos capítulos anteriores, será analisado um sistema constituído por um ponto quântico na bicamada de grafeno rotacionado na presença de uma junção *p-n*. A definição do ponto quântico é feita mediante a aplicação de um potencial de massa infinita dependente da posição do sítio na região externa a um raio de 4,81 nm [Figuras 22(a) e 22(b)], a fim de que não sejam considerados efeitos de borda. Experimentalmente, esse potencial pode ser reproduzido colocando a bicamada entre dois substratos, tais que as subredes A e B percebam um potencial diferente (28). A junção *p-n* é modelada por meio da adição de uma energia U dependente da posição, $-U$ para a região *p* e U para a região *n*.

Figura 22: Sistema com raio de corte dos *hopping* levados em consideração igual a $4a_{cc}$



Fonte: Elaborada pelo autor.

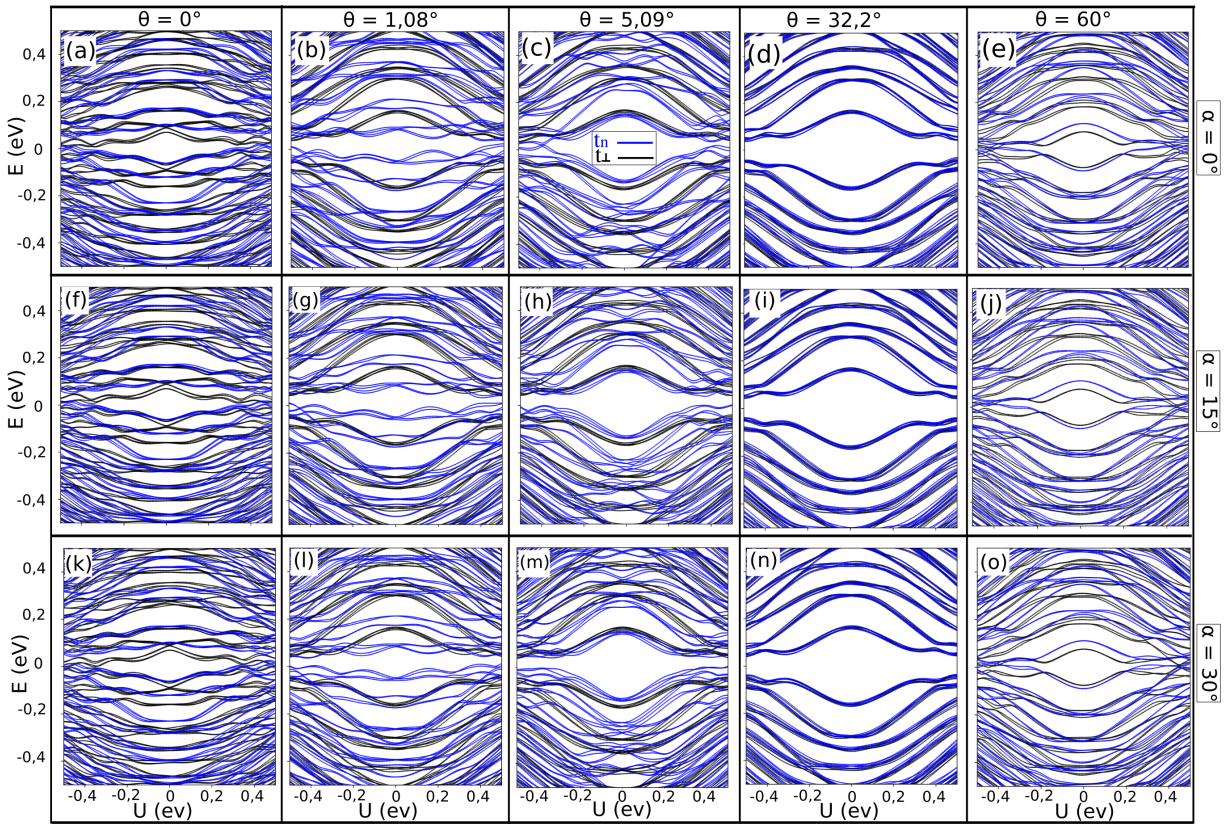
Nesse sistema, investigamos os níveis de energia, a localização dos estados e seu comportamento na presença ou ausência de campo magnético. Além disso, a direção da interface da junção *p-n* e a distância $r = 4a_{cc}$ para os *hoppings* intercamadas considerados nos cálculos da Figura 22(c). Serão usados ângulos de rotação entre as camadas tais que: (i) formam uma rede comensurada, $\theta = 5,09^\circ$, $\theta = 32,20^\circ$; (ii) o ângulo mágico onde surge a supercondutividade, $\theta = 1,08^\circ$; (iii) e as configurações de empilhamento AA e AB, $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 60^\circ$ respectivamente. Inicialmente, será realizada a análise da junção *p-n* na ausência de campo magnético; em seguida, será aplicado um campo magnético. Os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos utilizando o pacote Pybinding (29), uma biblioteca em Python que realiza cálculos por meio do modelo *tight-binding*.

5.1 Junção *p-n* na ausência de campo magnético

Começamos nossa investigação analisando o espectro das configurações mostradas na Figura 23, em que, nas colunas, estão os ângulos de rotação entre camadas e, nas linhas,

os ângulos que a junção p - n faz com a vertical. As linhas pretas correspondem ao espectro considerando, na interação intercadas, apenas o acoplamento de orbitais a uma distância $d = 0,335$ nm, que é a distância entre as camadas, ou seja, usando apenas o *hopping* perpendicular t_{\perp} , enquanto que as linhas azuis correspondem ao espectro considerando a interação dos orbitais a uma distância $r = 4a_{cc}$, ou seja, usando *hoppings* t_n .

Figura 23: Espectro de energia para ponto quântico na bicamada, rotacionada pelos ângulos $\theta = 0^{\circ}$; $\theta = 1,08^{\circ}$; $\theta = 5,09^{\circ}$; $\theta = 32,20^{\circ}$; $\theta = 60^{\circ}$, e para a direção da junção em relação à vertical, nos ângulos $\alpha = 0^{\circ}$; 15° ; 30° ; 45° ; 60° ; as linhas pretas são o espectro considerando apenas t_{\perp} ; as linhas azuis são o espectro considerando o t_n .

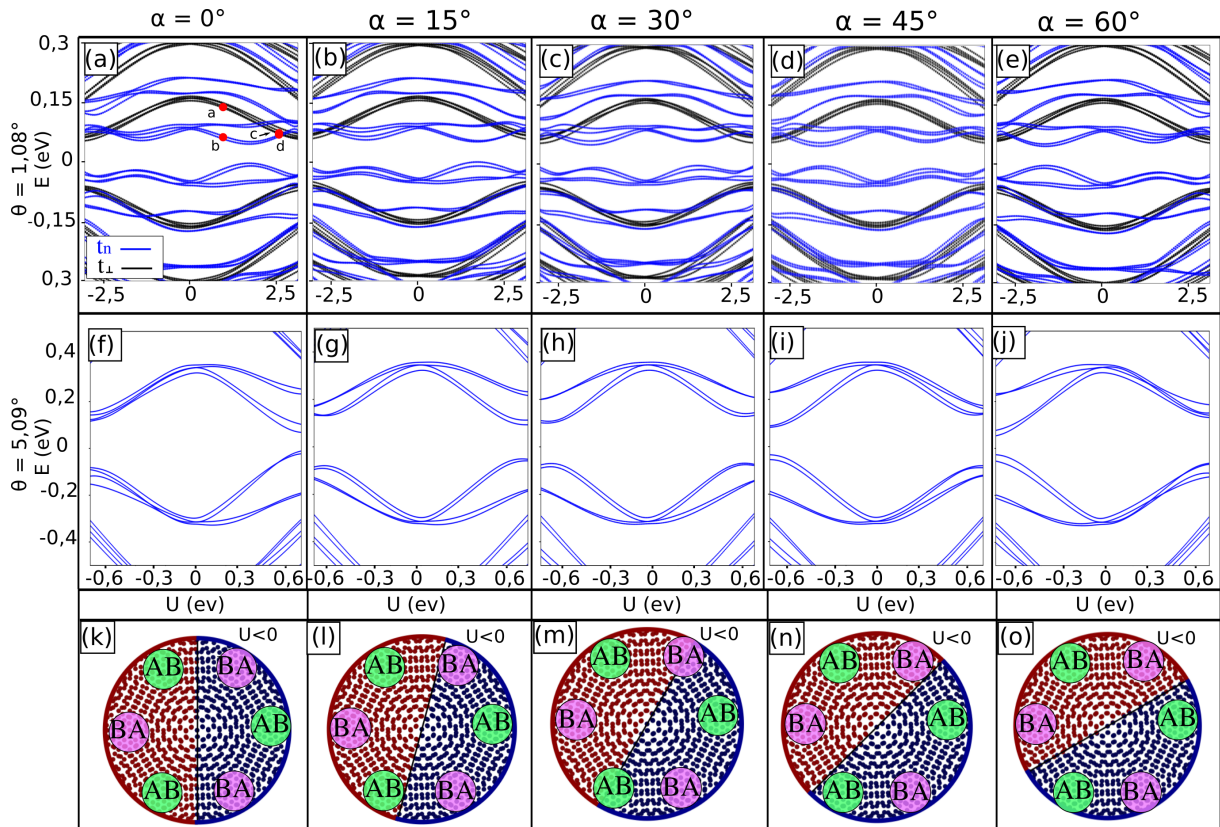


Fonte: Elaborada pelo autor.

Inicialmente, vemos a quebra de simetria dos níveis de energia de elétron e de buraco devida ao *hopping* t_4 entre pares de átomos, tanto dímeros quanto não dímeros, como mencionado no Capítulo 2. Isso ocorre para todos os casos, exceto para $\theta = 32,20^{\circ}$ nas Figuras 23(d), 23(i) e 23(n) vemos as linhas pretas e azuis praticamente coincidindo. Esse efeito ocorre porque, para grandes ângulos de rotação, a célula unitária da superrede é muito pequena e as camadas se comportam como desacopladas (27). Dentre os expostos, o caso mais notável é o da bicamada rotacionada no ângulo mágico, $\theta = 1,08^{\circ}$. Ao considerarmos t_n , além da quebra de simetria de energia de elétrons e de buracos, observa-se também uma mudança na simetria do espectro em relação a U , passando de assimétrico para simétrico, conforme varia o ângulo α da interface da junção para 0° , 15° e 30° , como se vê nas Figuras 23(b), 23(g) e 23(l). Nesse caso, para $\theta = 1,08^{\circ}$ o comprimento da célula

de moiré (13,05 nm) é maior do que o raio do ponto; dessa forma, o espectro é afetado pela geometria da célula de moiré. Quando $\alpha = 30^\circ$, a interface da junção está sobre um plano de reflexão da célula, o que resulta em um espectro simétrico. Quando $\alpha = 0^\circ$, a interface está em uma posição assimétrica na célula de Moiré, dividindo-a em regiões com diferentes quantidades de empilhamentos AB e BA de cada lado.

Figura 24: Assimetria nos níveis de energia quanto ao potencial controlada pela inclinação α da junção assinalada no topo das figuras. (a)–(e) $\theta = 1,08^\circ$ e (f)–(j) $\theta = 5,09^\circ$.

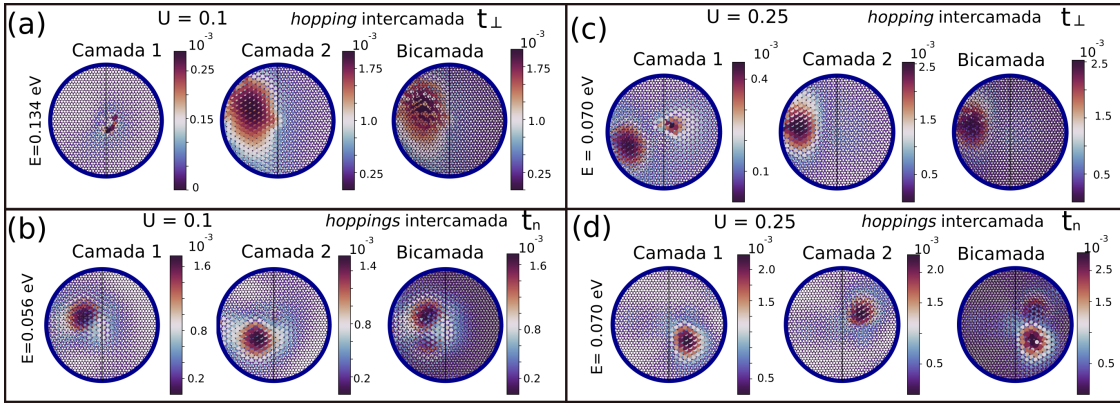


Fonte: Elaborada pelo autor.

Afim de reproduzir a mesma condição de raio de comprimento próximo ao da célula de moiré para um ângulo θ que não fosse o ângulo mágico, foi usado $\theta = 5,09^\circ$, cujo comprimento da célula de moiré é de 2,77 nm, foi reduzido o raio do ponto quântico para 2 nm, verificou-se então o mesmo comportamento no espectro conforme mostram as Figuras 24(a)–24(e) e 24(f)–24(g), de acordo com a variação de α de 0° a 60° . Além disso, é possível observar a inversão do espectro em 24(a) e 24(e); isso ocorre devido ao eixo de rotação impróprio de ordem 6 (S_6). Quando $\alpha = 60^\circ$ a interface está sobre um plano perpendicular a bicamada no qual o sistema se encontra antissimétrico com relação a \hat{z} (eixo perpendicular a bicamada) quando $\alpha = 0^\circ$, ou seja, após uma rotação de 60° na interface, a quantidade de regiões de empilhamento AB e BA dos lados p e n se invertem como mostra as Figuras 24(k)–24(o), essa situação se reflete nos espectros, em que uma junção p - n com $\alpha = 0^\circ$ para um dado U possui o mesmo espectro de uma junção n - p para o mesmo U quando $\alpha = 60^\circ$. Essa diferença de gap entre as junções p - n e n - p é a

propriedade usada em diodos de junção; entretanto, foi mostrado que essa propriedade só existe em certas direções da interface da junção $p-n$. Na Figura 25, onde $\theta = 1,08^\circ$, observa-se a influência dos *hoppings* diagonais na densidade de probabilidade dos estados,

Figura 25: Densidade de probabilidade nos pontos assinalados na Figura 24(a). A linha preta central representa a junção $n-p$. (a), (c), com *hopping* perpendicular (t_\perp) e $U = 0,1$ eV, $U = 0,25$ eV, respectivamente. (b) e (d) com *hoppings* diagonais t_n e $U = 0,1$ eV e $U = 0,25$ eV, respectivamente.



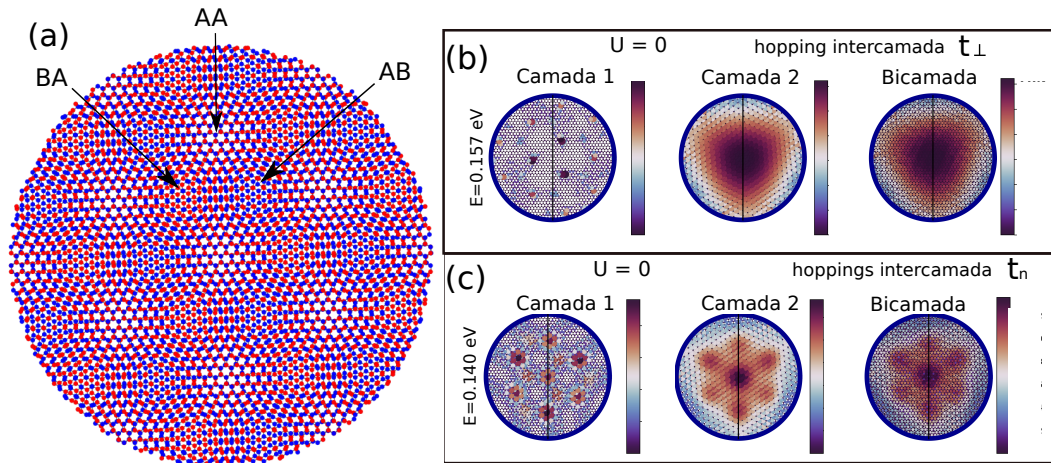
Fonte: Elaborada pelo autor.

a descrição do sistema apenas com t_\perp aponta para um localização dos estados de elétron somente na região n , podendo coincidir com a localização no caso em que se considera os *hoppings* diagonais, como mostra as Figuras 25(a) e 25(b) ou não, como se vê nas Figuras 25(c) e 25(d), isso ocorre devido à diferença na inclinação das bandas, no caso da Figura 25(d) a energia do estado cresce como o potencial, então a região n não é onde está o mínimo de energia desejado pelo estado de elétron, ao contrário dos estados nas Figuras 25(a) e 25(c) onde a energia do estado diminui conforme o potencial cresce.

Na ausência da junção $p-n$ e de campo magnético, as observações da densidade de probabilidade dos estados fundamentais quanto às duas descrições de *hoppings* consideradas, mostram que a localização dos estados nas regiões de empilhamento AA é majoritariamente de responsabilidade dos *hoppings* diagonais, como se vê na comparação da Figuras 26(b) e 26(c), é notável ainda uma localização de pequena amplitude, mas bem concentrada nas regiões de empilhamento AB na camada 1, onde nas Figuras 26(b) e 26(c) vê-se a localização semelhante ao *trigonal warping* que é a descrição fina da estrutura de bandas em baixas energias na bicamada em empilhamento AB, como mencionado no Capítulo 2.

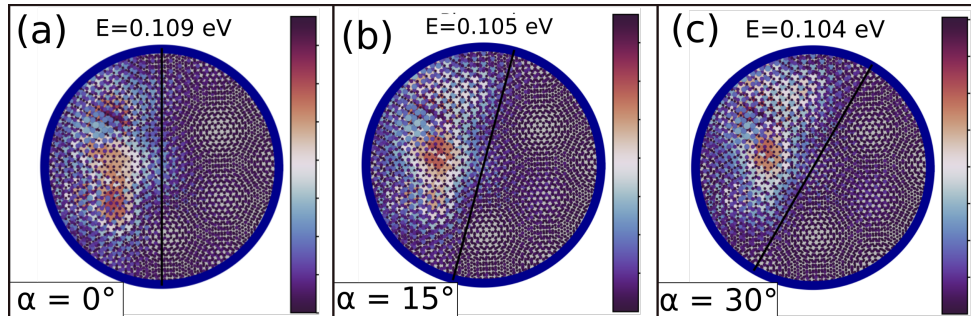
Na presença da junção $p-n$, os estados fundamentais perdem forma do *trigonal warping* e se localizam na região n sem a preferência nas regiões de empilhamento AA e com deslocamento acompanhando a orientação da junção, como ilustrado na Figura 27.

Figura 26: (a) Ponto quântico na bicamada rotacionada em $\theta = 5,09^\circ$, com as regiões de empilhamento AA, AB e BA indicadas. (b) e (c), densidade de probabilidade para o estado fundamental na ausência da junção $p-n$ e de campo magnético, em (b), considerando apenas o *hopping* perpendicular, e em (c) considerando *hoppings* diagonais.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 27: Densidade de probabilidade na bicamada rotacionada em $\theta = 5,09^\circ$, a linha preta representa a direção da junção $p-n$, com ângulo de inclinação $\alpha = 0^\circ$ em (a), $\alpha = 15^\circ$ em (b) e $\alpha = 30^\circ$ em (c).



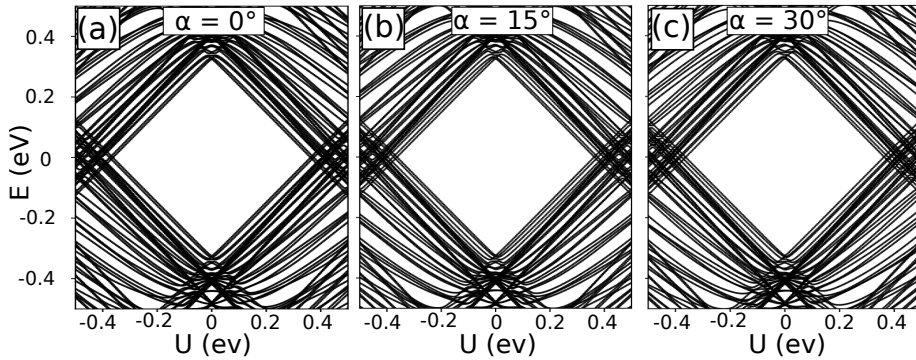
Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2 Junção $p-n$ na presença de campo magnético

Agora faremos uma análise da influência de um campo magnético nos espectros, considerando as configurações de rotação entre as camadas mencionadas. Analisaremos a corrente de densidade de probabilidade e em quais ocasiões observamos a presença de *snake states* (30), que recebem esse nome devido ao cruzamento que fazem ao longo da barreira em *zigzag* na presença de um campo magnético, em razão dos diferentes sentidos das órbitas ciclotrônicas de elétrons e buracos e do tunelamento Klein através da barreira. Também veremos a influência das regiões de empilhamento AA quando $\theta = 5,09^\circ$. Para isso, será aplicado um campo magnético $B = -B\hat{z}$ no *gauge* de Landau $\mathbf{A} = (By, 0, 0)$. Para os níveis de energia sentirem os efeitos do campo magnético, foi necessário um campo magnético de intensidade $B \approx 789$ T, afim de reproduzir fluxo magnético $\Phi_c = 0,01$ em

unidades de quantum de fluxo $\Phi_0 = \frac{h}{e}$ mencionado no capítulo 2.3. Apesar do alto valor de \mathbf{B} , longe de ser alcançado experimentalmente, os efeitos aqui escalonam com o fluxo magnético, que é proporcional à área, portanto, é viável estabelecer um fator de escala que permite ampliar os resultados para abranger valores inferiores de campo magnético usando maiores pontos quânticos (31).

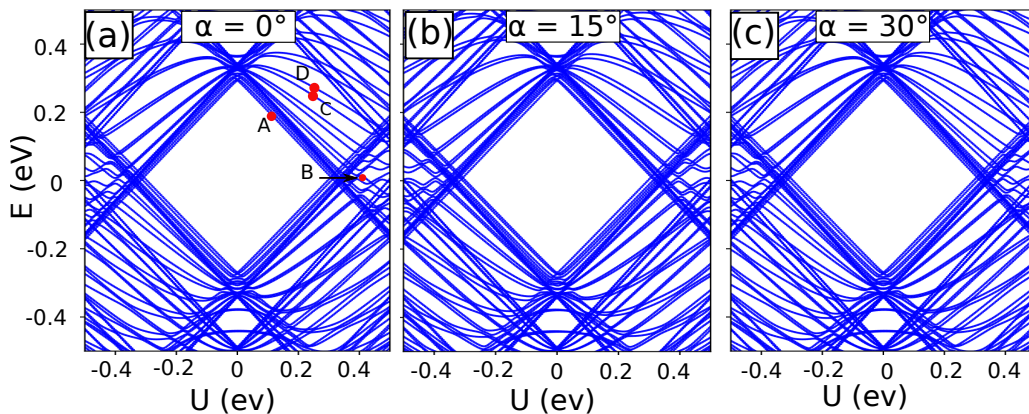
Figura 28: Espectro de energia no empilhamento AA com apenas *hopping* perpendicular. Inclinação da junção *p-n*: (a) $\alpha = 0^\circ$, (b) $\alpha = 15^\circ$, e (c) $\alpha = 30^\circ$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

No empilhamento AA, $\theta = 0^\circ$, as diferenças nos espectros apresentados são um *gap* de energia de 0,650 eV nos cálculos feitos com t_\perp e de 0,562 eV nos feitos com t_n na ausência da junção *p-n* ($U = 0$), como ilustram as Figuras 28 e 29. Há ainda uma maior degenerescência de estados de dependência linear com U quando se usa t_n , e a presença de uma região de pontos de anticruzamento das bandas a partir de $U > 0,36$ eV. Não se observa dependência no espectro quanto ao ângulo α usando t_\perp , porém, no caso de t_n , observam-se leves variações na região dos pontos de anticruzamento e uma pequena separação nos níveis de energia acima dos níveis lineares com U .

Figura 29: Espectro de energia no empilhamento AA com *hoppings* diagonais. Inclinação da junção *p-n*: (a) $\alpha = 0^\circ$, (b) $\alpha = 15^\circ$, e (c) $\alpha = 30^\circ$. Serão apresentadas as funções de onda dos pontos vermelhos com letras A, B, C e D.



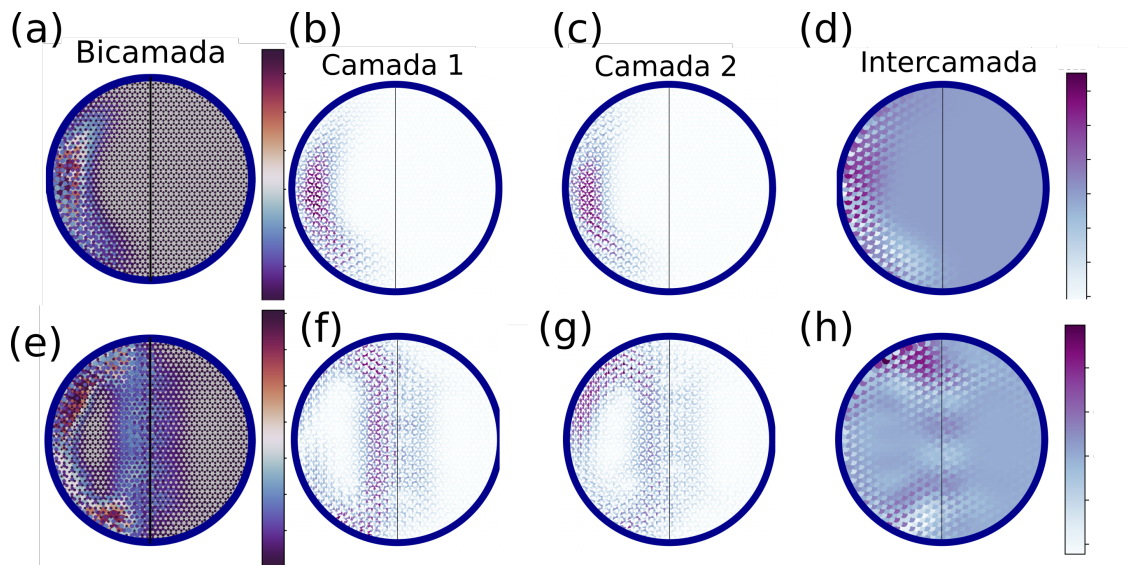
Fonte: Elaborada pelo autor.

Verificando a densidade de probabilidade dos estados assinalados com pontos vermelhos na Figura 29(a), observam-se diferentes padrões de comportamento em função da presença do campo magnético. Os estados que têm relação linear com U estão presos longe das bordas, apresentando pequenas órbitas ciclotrônicas em torno dos hexágonos de carbono e transições entre as camadas, como ilustra a Figura 30(b).

Os estados da região de pontos de anticruzamento das bandas, como o representado por B, apresentam deslocamento ao longo da borda e da junção [ver Figuras 30(f)–30(g)] e são conhecidos como *snake states* (32). É notável, ainda, o fluxo de corrente da camada 1 para a camada 2 nas extremidades da junção visível na Figura 30(h). Sobre os *snake states*, vale mencionar que há trabalhos que relatam interferência nas propriedades eletrônicas de amostras baseadas em grafeno no regime Hall quântico (33).

Os estados com energia acima dos dependentes lineares de U (onde se encontra o ponto A), como o assinalado por C na Figura 29(a), têm o mesmo comportamento em relação ao campo magnético do caso anterior, ocupando a borda e a junção. No entanto, observando melhor a corrente próxima à junção, vê-se o mesmo sentido de órbita ciclotrônica nos dois lados dela, e analisando a corrente do próximo estado eletrônico (D) assim como a corrente formada por ambos, verifica-se que a órbita ciclotrônica do estado D também

Figura 30: Densidade de probabilidade em (a) e (e), e corrente de densidade de probabilidade em (b)–(d) e (f)–(h), nos estados assinalados na Figura 29(a) com A e B, respectivamente.

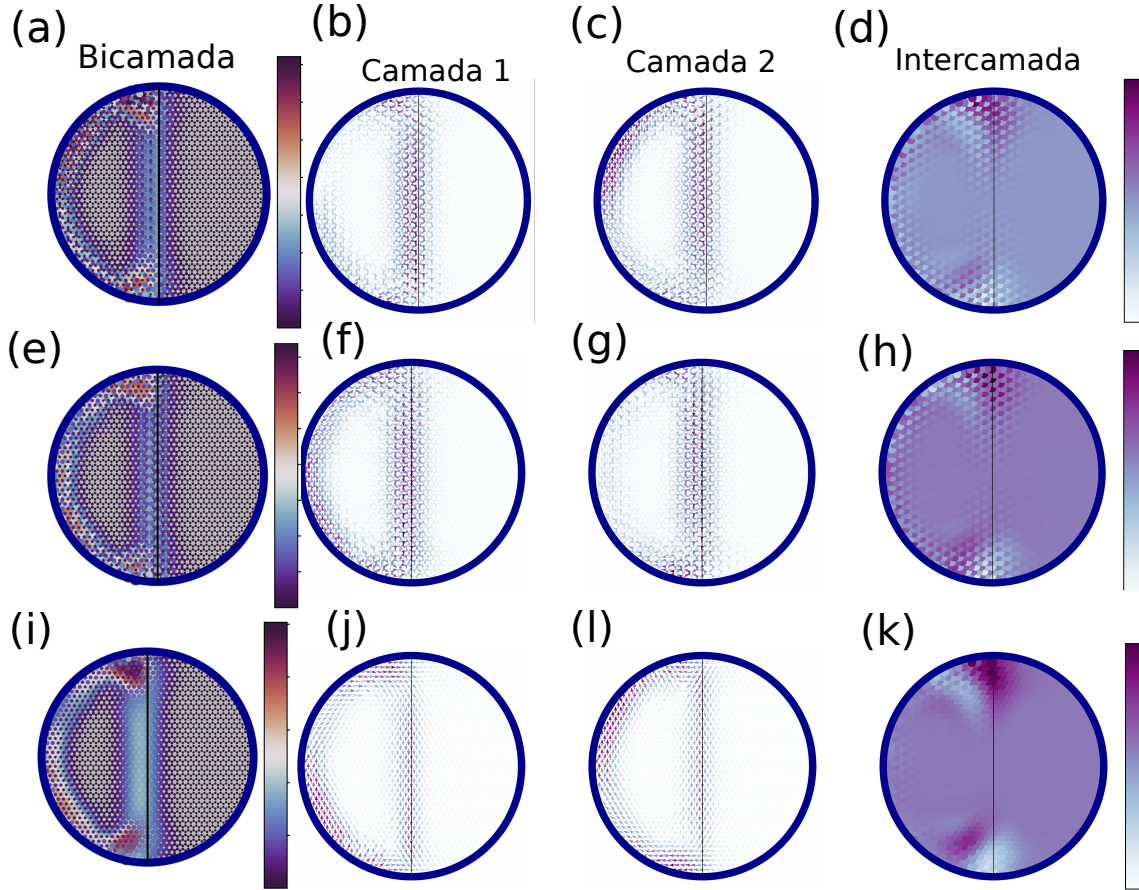


Fonte: Elaborada pelo autor.

possui o mesmo sentido nos dois lados da junção e é oposta à de C, como mostram as Figuras 31(b)–31(f). Também é possível observar, nas Figuras 31(f)–31(h), uma corrente bem coesa formada por esses dois estados, o que evidencia o forte acoplamento entre eles. Nas Figuras 31(j)–31(l) aparecem somente os valores referentes à sub-rede A, sem perda qualitativa em comparação à rede real, apenas para melhor visualização dos vetores.

Nas Figuras 32(a)–32(c) temos o espectro do ponto quando $\theta = 1,08^\circ$, nela vemos

Figura 31: (a) e (e) Densidade de probabilidade. (b)–(d), (f)–(h) são as correntes de densidade de probabilidade de estados assinalados na Figura 29(a) como C e D, respectivamente. (i) Densidade local de estados (*LDOS*) para uma energia igual à média entre os estados C e D. (j)–(k) são as correntes de densidade dos estados C e D somadas na sub-rede A.

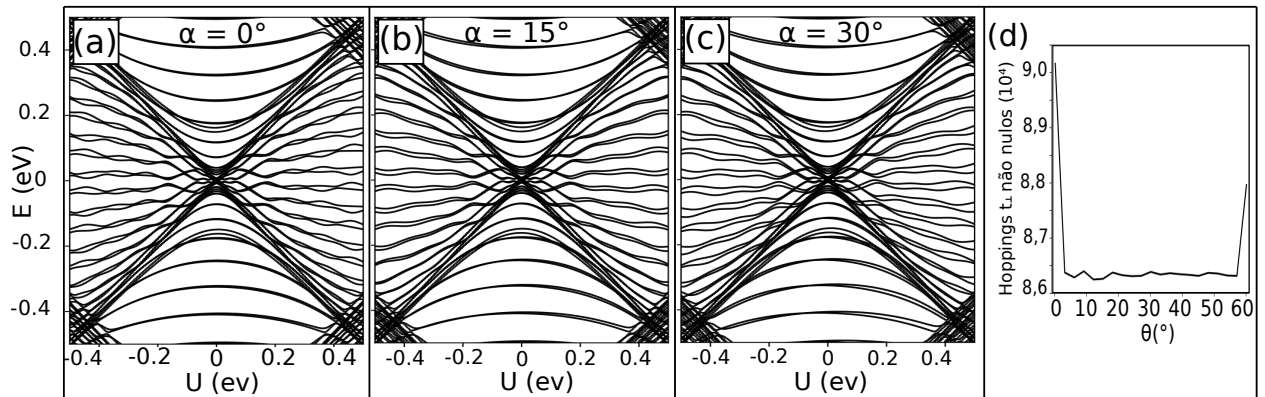


Fonte: Elaborada pelo autor.

que o espectro mostra-se sem *gap* na ausência da junção ($U = 0$ eV), já na presença do potencial observa-se vários pontos de anticruzamento para região abaixo dos níveis de dependência linear com U , quando considera-se apenas t_{\perp} , formando apenas um cone central e comportando-se como se as camadas estivessem desacopladas, possuindo um espectro semelhante ao encontrado por Zarenia (32) em uma junção p - n num ponto quântico retangular de monocamada. A razão para o comportamento de camadas desacopladas pode ser vista na Figura 32(d), onde é mostrada a quantidade de *hoppings* diferentes de zero conforme varia o ângulo de rotação θ . Na figura, vê-se uma brusca queda no número logo nos primeiros ângulos, devido ao desalinhamento dos átomos das camadas.

Ao contrário desse comportamento, para os cálculos com t_n , os resultados mostram um *gap* de energia de 0,368 eV, com as bandas se tocando em $|U| \approx 0,200$ eV para todos os ângulos α da junção, como mostram as Figuras 33(a)–33(c). O menor *gap* em relação ao do espectro do empilhamento AA, é explicado pela Figura 32 (d), nele vê-se uma crescente

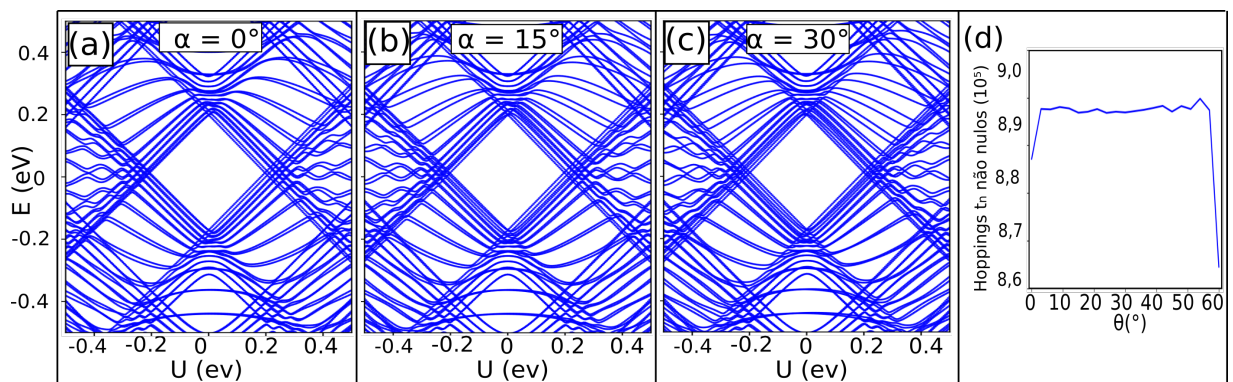
Figura 32: Espectro do ponto na bicamada rotacionada em $\theta = 1,08^\circ$ considerando apenas *hoppings* perpendiculares. (d)-(f) *hoppings* diagonais. Inclinação da junção *p-n*: (a) $\alpha = 0^\circ$; (b) $\alpha = 15^\circ$; (c) $\alpha = 30^\circ$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

quantidade de *hoppings* logo nos primeiros ângulo de rotação entre as camadas, chegando em um mínimo em $\theta = 60^\circ$, caso da fase *Bernal*, onde somente metade dos átomos estão alinhados. Em relação ao ângulo α de inclinação da junção *p-n*, observam-se sutis mudanças na região de anticruzamento.

Figura 33: Espectro do ponto na bicamada rotacionada em $\theta = 1,08^\circ$ considerando *hoppings* diagonais. Inclinação da junção *p-n*: (a) $\alpha = 0^\circ$; (b) $\alpha = 15^\circ$; (c) $\alpha = 30^\circ$. (d) Quantidade de *hoppings* não nulos em função do ângulo de rotação θ entre as camadas.

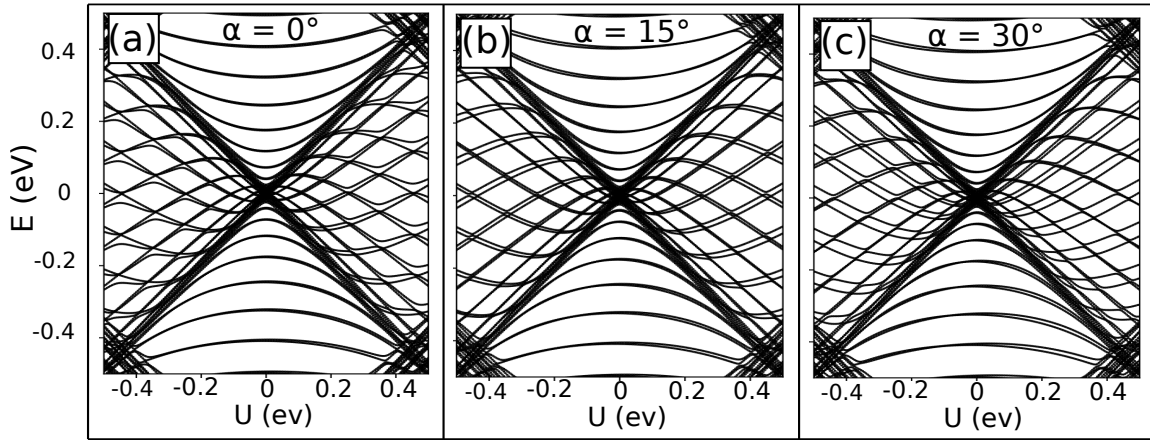


Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a configuração de $\theta = 5,09^\circ$, considerando apenas t_{\perp} , temos novamente o comportamento de camadas desacopladas, com uma variação na forma dos pontos de anticruzamento para energias abaixo do cone, conforme o ângulo α , como ilustrado na Figura 34.

Ao levarmos em conta t_n , vemos o espectro em uma transição entre o comportamento das camadas desacopladas, quando contamos apenas t_{\perp} , e acopladas, como se vê nas Figuras 35(a)–35(c). Nela vemos uma separação dos estados onde antes víamos os co-

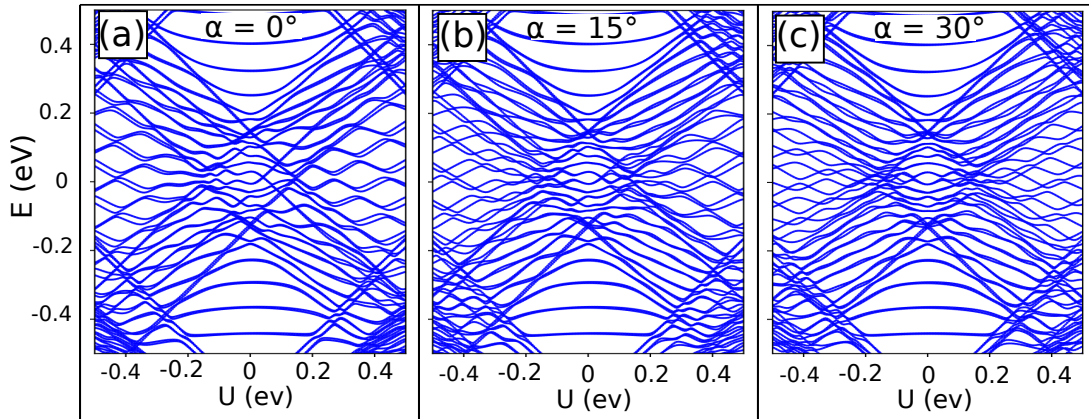
Figura 34: Espectro do ponto na bicamada rotacionada em $\theta = 5,09^\circ$ considerando apenas os *hoppings* perpendiculares. Inclinação da junção *p-n*: (a) $\alpha = 0^\circ$; (b) $\alpha = 15^\circ$; (c) $\alpha = 30^\circ$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

nes referentes aos níveis lineares com U , os quais separavam uma região de pontos de anticruzamento das bandas, abaixo do cone, e outra de bandas semiplanas acima do cone.

Figura 35: Espectro do ponto na bicamada rotacionada em $\theta = 5,09^\circ$ considerando os *hoppings* diagonais. Inclinação da junção *p-n*: (a) $\alpha = 0^\circ$; (b) $\alpha = 15^\circ$; (c) $\alpha = 30^\circ$.

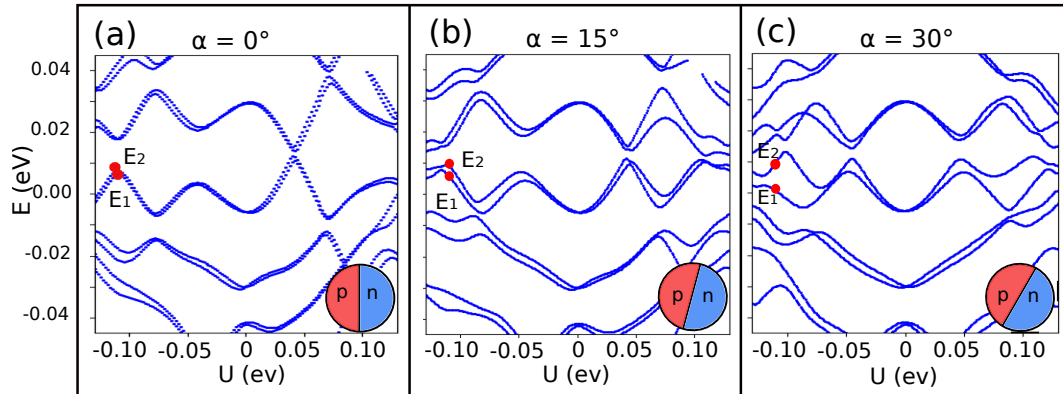


Fonte: Elaborada pelo autor.

Verifica-se ainda uma assimetria em relação ao sinal de U , variável com a inclinação de α , distorcendo as bandas, como mostrado nas Figuras 36(a)–36(c). Essa distorção causa desacoplamento de estados, como se vê nas Figuras 37(a)–37(f). Os resultados obtidos com a densidade de probabilidade e a corrente de densidade mostram uma tendência de localização nas regiões de empilhamentos AA e uma órbita ciclotrônica no sentido oposto ao esperado pela Lei de Lenz nessas regiões, enquanto que no restante do ponto tentam manter o sentido convencional, conforme esteja na região *p* ou *n*.

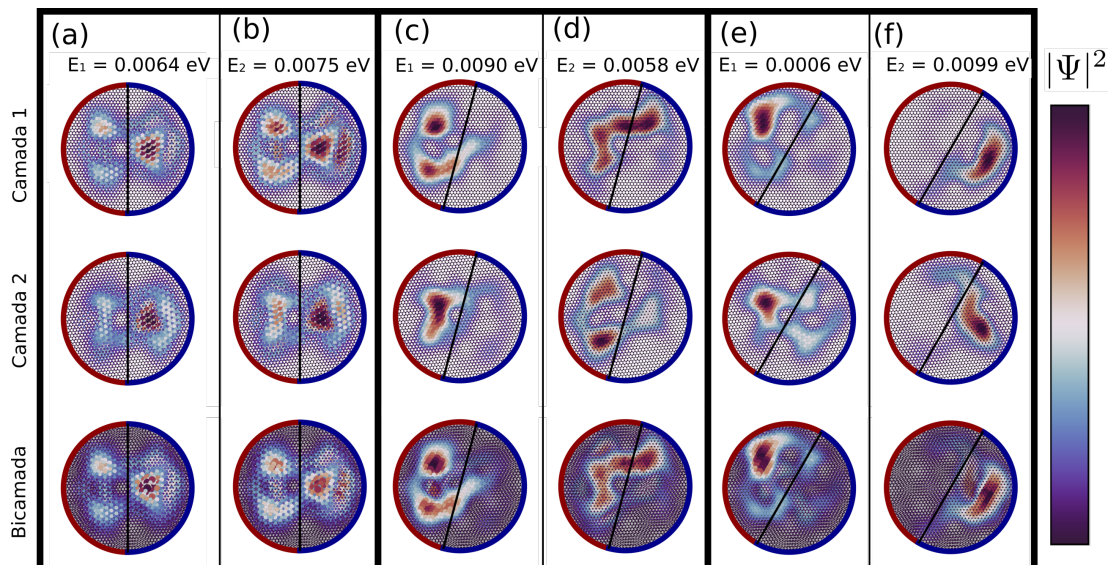
Nas Figuras 38(a), 38(e) e 38(i), temos a densidade local de estados com energia igual a média entre os dois estados E_1 e E_2 assinalados nas Figuras 36(a)–(c). As Figu-

Figura 36: Espectro do ponto na bicamada rotacionada em $\theta = 5,09^\circ$ considerando os *hoppings* diagonais. Inclinação da junção *p-n*: (a) $\alpha = 0^\circ$; (b) $\alpha = 15^\circ$; (c) $\alpha = 30^\circ$. Nos cantos inferiores à direita de cada figura uma ilustração do ponto para $U = -0.11$ eV.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 37: Densidade de probabilidade para os estados assinalados em vermelho na Figura 36, (a), (c), (e) E_1 , (b), (d), (f) E_2 . A reta preta cruzando o ponto indica a direção a junção *p-n* em (a) e (b) $\alpha = 0^\circ$; (c) e (d), $\alpha = 15^\circ$; (e) e (f) $\alpha = 30^\circ$. $U = -0,11$ eV. A borda vermelha do ponto indica o lado *p* e a azul o lado *n*.

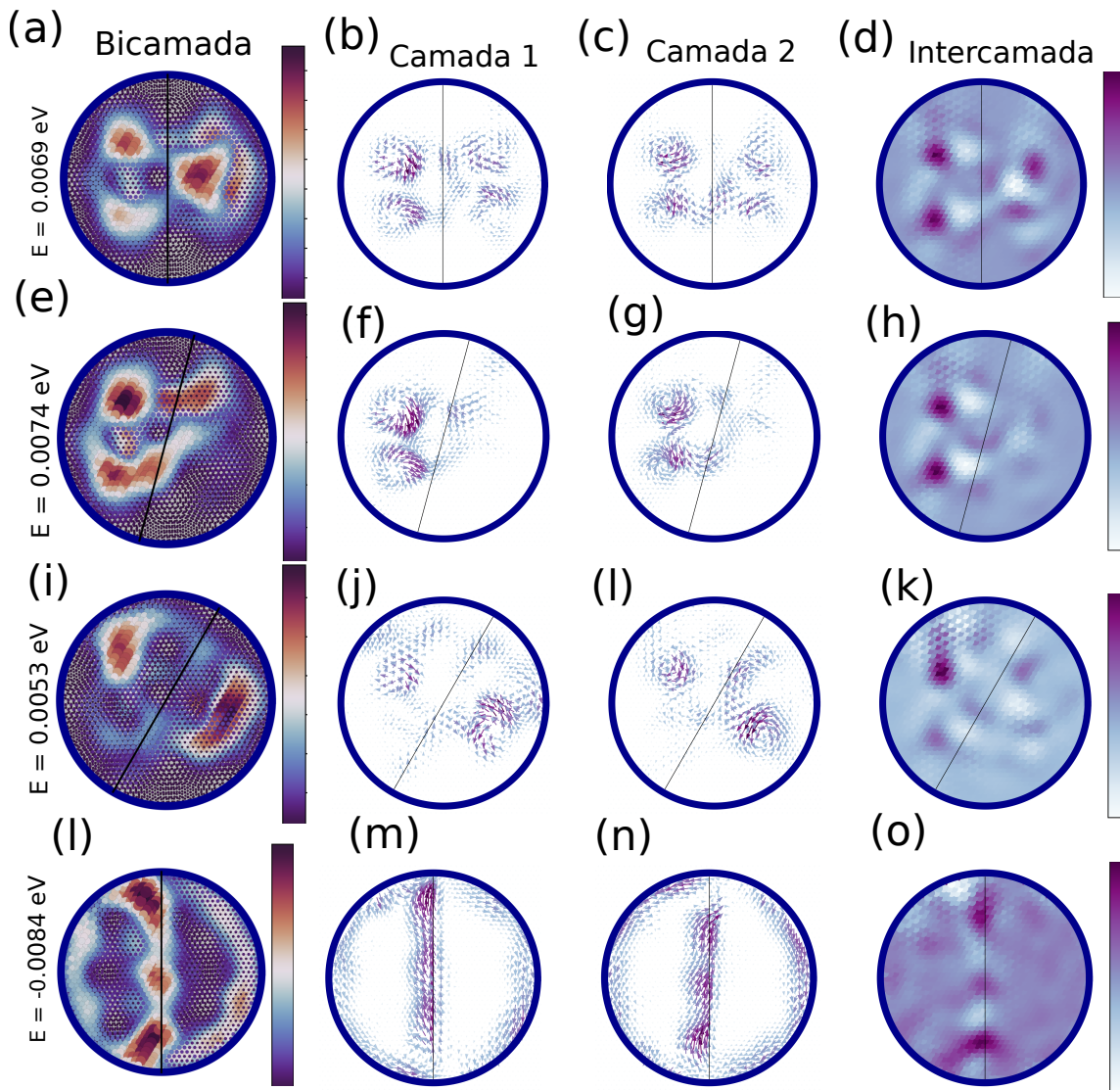


Fonte: Elaborada pelo autor.

ras 38(b)–38(d), 38(f)–38(h) e 38(j)–38(k) são as correntes de densidade de probabilidade de 38(a),(e) e (i), respectivamente, onde são visíveis correntes solenoidais, em que, na camada 1, a componente radial é positiva e, na 2, é negativa. O campo magnético aplicado está entrando no plano da folha como mencionado anteriormente, daí no lado *p* da junção o sentido esperado para corrente é o anti-horário, e no lado *n*, horário. (k) verifica-se a corrente intercamada na camada 1, indicando que a corrente flui de 1 para 2 nas regiões de empilhamento AB e BA e retorna pelas regiões de empilhamento AA. Portanto, da análise

das correntes planares e perpendiculares, a corrente gerada tem um perfil helicoidal. Nas

Figura 38: (a), (e), (i) Densidades locais de estados para energia igual à média das energias dos dois estados assinalados em vermelho nas Figuras 36(a)–36(c). Correntes de densidade de probabilidade: (b)–(d), (f)–(h) e (j)–(k), referentes aos estados (a), (e) e (i), respectivamente. (l) densidade local de estados para estados com energia $E_1 = -0,0110$ eV e $E_2 = -0,0050$ eV e $U = -0,25$ eV. (m)–(n) corrente de densidade de probabilidade dos estados em (l).



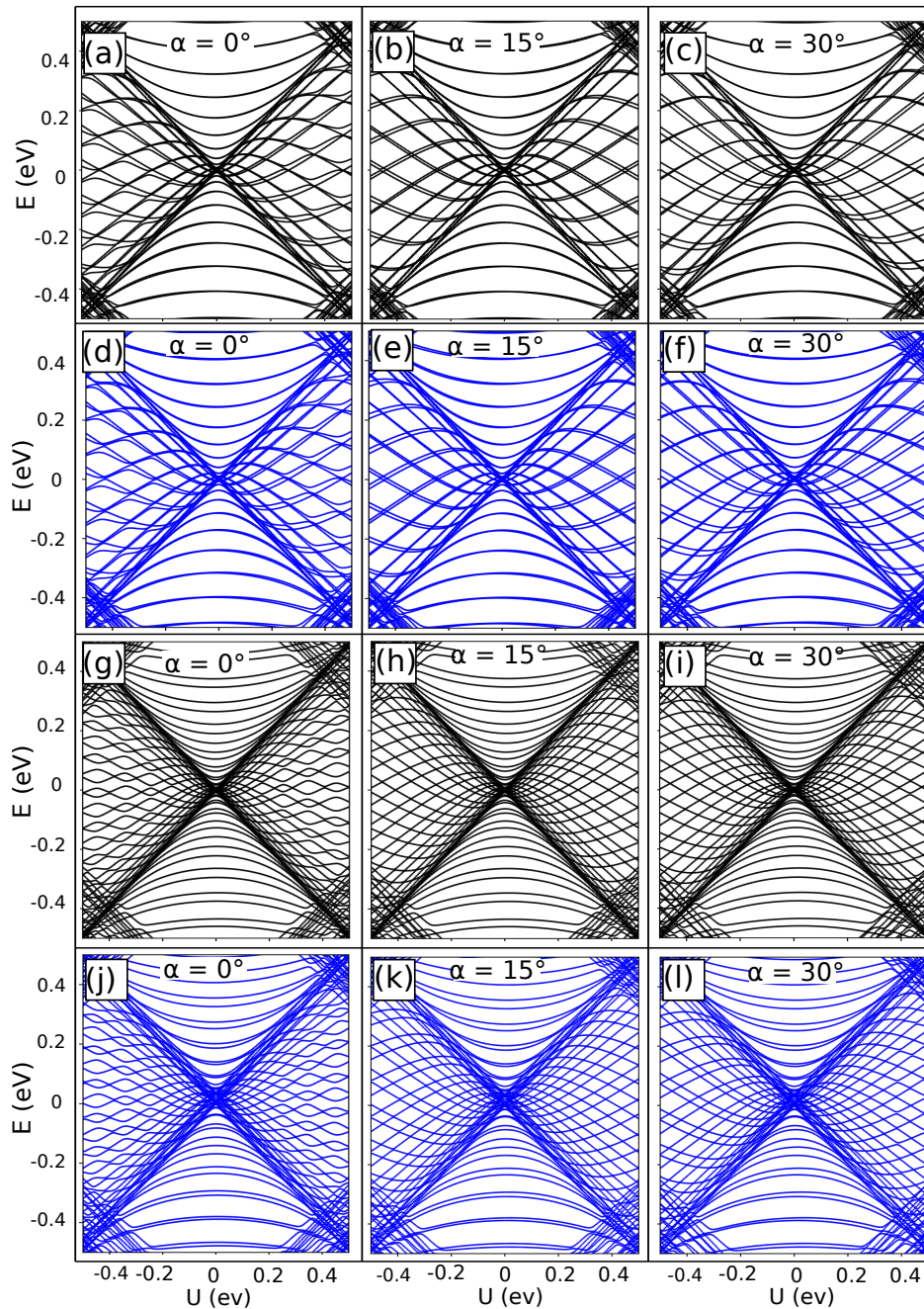
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figuras 38(d), 38(h) e 38

Quando se aumenta o potencial formador da barreira, saímos da região do espectro que fica entre os cones e entramos na região com pontos de anticruzamento das bandas, nessa área, assim como no caso do espectro do empilhamento AA [ver Figura 29] as densidades dos estados localizados estão espalhadas nos limites do ponto e na junção [Figura 38(l)], produzindo uma corrente elétrica nos sentidos esperados conforme região p ou n , como mostrado nas Figuras 38(m) e 38(n), além disso na Figura 38(o) mostra a

corrente completando 3 oscilações entre uma camada e a outra ao longo da junção. Para

Figura 39: Níveis de energia do ponto quântico na tBG com indicação do ângulo de inclinação α da junção p - n no topo, tomando $\theta = 32, 20^\circ$ e considerando (a)-(c) apenas t_\perp e (d)-(f) considerando t_n , e assumindo $\theta = 60^\circ$ e considerando (g)-(i) apenas t_\perp e (j)-(l) considerando t_n .



Fonte: Elaborada pelo autor.

o caso de $\theta = 32, 20^\circ$, os espectros, mais uma vez, são praticamente coincidentes com o caso sem campo magnético [ver Figura 23], como se pode ver nas Figuras 39(a)–39(f), nas quais se observa uma variação na região dos pontos de anticruzamento das bandas. Na situação em que $\theta = 60^\circ$, metade dos átomos possui um átomo imediatamente acima

ou abaixo na camada vizinha; portanto, o espectro para t_{\perp} e t_n também é semelhante ao dos casos desacoplados, porém com o toque das bandas de valência e de condução de forma parabólica. A diferença entre os resultados com t_{\perp} e t_n é a maior quantidade de estados que compõem o cone e a menor separação entre os níveis de energia na região acima do cone, Figuras 39(j) e 39(l). Nota-se ainda uma maior suavidade nos pontos de anticruzamento quando $\alpha = 0^\circ$, conforme observado nas Figuras 39(g) e 39(j).

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Duas décadas depois do isolamento do grafeno em 2004, o material e as composições a partir dele continuam a mostrar propriedades surpreendentes, tais como a supercondutividade. Por conta disso, ao possuir um diagrama de fase semelhante ao de supercondutores de altas temperaturas (34), a bicamada de grafeno rotacionada vem atraindo o foco das pesquisas na área da física de matéria condensada, devido aos comportamentos inesperados e às possíveis aplicações tecnológicas. Portanto, é de suma importância para a ciência e a tecnologia encontrar uma descrição mais precisa dos sistemas, possibilitando uma melhor predição dos observáveis, pois a localização de estados em um material pode ser esperada em diferentes regiões, de acordo com a banda de energia apontada pelo método usado para a descrição, como mostrado no resultado da pesquisa realizada neste trabalho [ver Figura 25].

Dos resultados aqui obtidos, verifica-se que é possível controlar os níveis de energia da junção $p-n$ no ponto quântico, de acordo com a orientação da interface, para os casos em que o raio do ponto é menor que o comprimento da célula de moiré, como mostrado na Figura 24. Ainda ficou demonstrado que, para grandes ângulos de rotação entre as camadas, a estrutura de bandas é a de camadas desacopladas, de tal forma que as duas formas de considerar o acoplamento entre as camadas obtiveram o mesmo resultado tanto na ausência de campo magnético, como mostrado na Figura 23, quanto na presença dele, como visto na Figura 39. O que tem como consequência, uma influência nula ou quase nula da orientação da junção $p-n$ no sistema. Para pequenos ângulos, porém, e quando há campo magnético, o espectro do ponto é fortemente influenciado pela orientação da junção $p-n$, o que pode ser usado para desacoplar estados antes associados, como se verifica na Figura 37.

Dos resultados obtidos para a corrente de resposta ao campo magnético aplicado, pode-se investigar se a mesma também causa interferência na corrente elétrica em dispositivos baseados nesse material, de modo semelhante ao que os *snake states* fazem (33). As correntes de densidade de probabilidade são a resposta ao campo magnético, segundo a Lei de Lenz, e são responsáveis pelo diamagnetismo. A corrente em sentido oposto ao esperado nas regiões de empilhamento AA pode ser interpretada como uma resposta de autoindução do sistema, decorrente da corrente nas bordas.

Como perspectivas, usaremos outros ângulos de rotação entre as camadas que formam uma rede comensurada, de modo a produzir mais regiões de empilhamento AA, e verificaremos se um mesmo padrão para as correntes é estabelecido. Além disso, passar a usar o modelo *Hubbard*, que leva em conta a interação elétron-elétron no sistema, a fim de uma melhor descrição e compreensão da magnetização de sistemas similares, como a tricamada de grafeno, uma vez que, de posse da informação sobre a magnetização do sistema, é pos-

sível calcular também a corrente de densidade de probabilidade de *spin* (35). Pesquisas futuras objetivarão também a investigação de efeitos de borda em nanoestruturas com geometrias, retangular, triangular, hexagonal. Além dos pontos, os anéis quânticos são de grande interesse e serão objeto de estudos futuros.

REFERÊNCIAS

- 1 JENA, D. *Quantum physics of semiconductor materials and devices*. Oxford: Oxford University Press, 2022.
- 2 ROSER, M.; RITCHIE, H. Technological Progress. *Our World in Data*, 2013. Disponível em <https://ourworldindata.org/technological-progress>. Acesso em: 15 abr. 2023.
- 3 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; KATSNELSON, M. I.; GRIGORIEVA, I.; DUBONOS, S. V.; FIRSOV, A.A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 438, n. 7065, p. 197–200, 2005.
- 4 MOROZOV, S. V.; NOVOSELOV, K. S.; KATSNELSON, M. I.; SCHEDIN, F.; ELIAS, D. C.; JASZCZAK, J. A.; GEIM, A. K. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters*, v. 100, n. 1, p. 016602, 2008.
- 5 DEAN, C. R.; YOUNG, A. F.; MERIC, I.; LEE, C.; WANG, L.; SORGENFREL, S.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KIM, P.; SHEPARD, K. L.; HONE, J. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature nanotechnology*, v. 5, n. 10, p. 722–726, 2010.
- 6 WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Physical Review*, APS, v. 71, n. 9, p. 622, 1947.
- 7 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. *Nature materials*, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.
- 8 ROZHKOVA, A. V.; SBOYCHAKOV, A.; RAKHMANOV, A.; NORI, F. Electronic properties of graphene-based bilayer systems. *Physics Reports*, Elsevier, v. 648, p. 1–104, 2016.
- 9 TORRES, L. E. F.; ROCHE, S.; CHARLIER, J.-C. *Introduction to graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport*. Cambridge: Cambridge University Press, 2020.
- 10 LIU, Z.; SUENAGA, K.; HARRIS, P. J. F.; IJIMA, S. Open and Closed Edges of Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* v. 102, p. 015501, 1 jan. 2009.
- 11 KUZMENKO, A. B.; CRASSEE, I.; MAREL, D. van der; BLAKE, P.; NOVOSELOV, K. S. Determination of the gate-tunable band gap and tight-binding parameters in bilayer graphene using infrared spectroscopy. *Phys. Rev. B*, v. 80, p. 165406, out. 2009.
- 12 REICH, S.; MAULTZSCH, J.; THOMSEN, C.; ORDEJON, P. Tight-binding description of graphene. *Physical Review B*, APS, v. 66, n. 3, p. 035412, 2002.

- 13 BRANDT, N.; CHUDINOV, S.; PONOMAREV, Y. G. Modern Problems in Condensed Matter Sciences. v. 20, p. 9–13, 1988.
- 14 SANTOS, J. M. B. L. dos; PERES, N.; CASTRO NETO, A. H. Graphene bilayer with a twist: electronic structure. *Physical review letters*, v. 99, n. 25, p. 256802, 2007.
- 15 MALARD, L. M.; NILSSON, J.; ELIAS, D. C.; BRANT, J. C.; PLENTZ, F.; ALVES, E. S.; CASTRO NETO, A. H.; PIMENTA, M. A. *Physical Review B*, v. 76, p. 201401, 20 nov. 2007.
- 16 MCCANN, E.; FAL'KO, V. I. I. Landau-Level Degeneracy and Quantum Hall Effect in a Graphite Bilayer. *Physical Review Letters*, v. 96, p. 086805, 8 mar. 2006.
- 17 BRIHUEGA, I.; MALLET, P.; GONZÁLEZ-HERRERO, H.; LAISSARDIÈRE, T. G. de; UGEDA, M. M.; MAGAUD, L.; GÓMEZ-RODRÍGUEZ, J. M.; YNDURÁIN, F.; VEUILLEN, J.-Y. Unraveling the Intrinsic and Robust Nature of van Hove Singularities in Twisted Bilayer Graphene by Scanning Tunneling Microscopy and Theoretical Analysis. *Physical Review Letters*, v. 109, p. 196802, nov. 2012.
- 18 MOON, P.; KOSHINO, M. Optical absorption in twisted bilayer graphene. *Physical Review B*, v. 87, n. 20, p. 205404, mar. 2013.
- 19 ROZHKOV, A.; SBOYCHAKOV, A.; RAKHMANOV, A.; NORI, F. Single-electron gap in the spectrum of twisted bilayer graphene. *Physical Review B*, v. 95, n. 4, p. 045119, 2017.
- 20 CAO, Y.; FATEMI, V.; DEMIR, A.; FANG, S.; TOMARKEN, S. L.; LUO, J. Y.; SANCHEZ-YAMAGISHI, J. D.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KAXIRAS, E.; ASHOORI, R. C.; JARILLO - HERRERO, P. Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. *Nature*, v. 556, n. 7699, p. 80–84, 2018.
- 21 KOSHINO, M.; MOON, P. Electronic properties of incommensurate atomic layers. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 84, n. 12, p. 121001, 2015.
- 22 REZENDE, S. M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- 23 GÜÇLÜ, A. D.; POTASZ, P.; HAWRYLAK, P. Excitonic absorption in gate-controlled graphene quantum dots. *Physical Review B*, v. 82, n. 15, p. 155445, 2010.

- 24 RITTER, K. A.; LYDING, J. W. The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons. *Nature materials*, v. 8, n. 3, p. 235–242, 2009.
- 25 ZHANG, Z. Z.; CHANG, K.; PEETERS, F. M. Tuning of energy levels and optical properties of graphene quantum dots. *Physical review B*, APS, v. 77, n. 23, p. 235411, 2008.
- 26 COSTA, D. R. da; ZARENIA, M.; CHAVES, A.; FARIAS, G. A.; PEETERS, F. M. Energy levels of bilayer graphene quantum dots. *Physical Review B*, v. 92, n. 11, p. 115437, 2015.
- 27 MIRZAKHANI, M.; PEETERS, F.; ZARENIA, M. Circular quantum dots in twisted bilayer graphene. *Physical Review B*, v. 101, n. 7, p. 075413, 2020.
- 28 SACHS, B.; WEHLING, T. O.; KATSNELSON, M. I.; LICHTENSTEIN, A. I. Adhesion and electronic structure of graphene on hexagonal boron nitride substrates. *Physical Review B*, v. 84, n. 19, p. 195414, 2011.
- 29 MOLDOVAN, D.; ANDELKOVIC, M.; PEETERS, F. M. pybinding v0.9.5: a Python package for tight-binding calculations. Geneva: ago. 2020.
- 30 PEREIRA JUNIOR, J. M.; PEETERS, F. M.; VASILOPOULOS, P. Magnetic interface states in graphene-based quantum wires. *Physical Review B*, APS, v. 75, n. 12, p. 125433, 2007.
- 31 FERRY, D. K.; HUANG, L.; YANG, R.; LAI, Y.-C.; AKIS, R. Open quantum dots in graphene: Scaling relativistic pointer states. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 220, p. 012015, 2010.
- 32 ZARENIA, M.; PEREIRA JÚNIOR, J. M.; PEETERS, F. M.; FARIAS, G. A. Snake states in graphene quantum dots in the presence of a p-n junction. *Physical Review B*, v. 87, n. 3, p. 035426, 2013.
- 33 WILLIAMS, J. R.; MARCUS, C. M. Snake States along Graphene p-n Junctions. *Physical Review Letters*, v. 107, p. 046602, 4 2011.
- 34 CAO, Y.; FATEMI, V.; FANG, S.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KAXIRAS, E.; JARILLO-HERRERO, P. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature*, v. 556, n. 7699, p. 43–50, 2018.
- 35 MITA, K. Virtual probability current associated with the spin. *American Journal of Physics*, v. 68, n. 3, p. 259–264, 2000.