



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



JONAS DA SILVA NASCIMENTO

EFEITOS DE DEFORMAÇÃO NAS
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE PONTOS
QUÂNTICOS EM BICAMADAS DE GRAFENO

Fortaleza
2017

JONAS DA SILVA NASCIMENTO

**EFEITOS DE DEFORMAÇÃO NAS
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE PONTOS
QUÂNTICOS EM BICAMADAS DE GRAFENO**

Tese apresentada ao Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Dr. João Milton Pereira Junior

Co-orientador:

Dr. Diego Rabelo da Costa

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

Fortaleza - CE

18 de dezembro de 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca do Curso de Física

C871t Nascimento, Jonas da Silva
Efeitos de deformação nas propriedades magnéticas de bicamadas de pontos quânticos de grafeno / Jonas da Silva Nascimento. - Fortaleza, 2017.

123 f.:il. algumas color. enc.; 30 cm.

Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2017.

Orientação: Prof. Dr. João Milton Pereira Jr.

Coorientação: Dr. Diego Rabelo da Costa.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

1. Bicamadas de grafeno. 2. Pontos quânticos. 3. Propriedades magnéticas. 4. Deformação. I. Pereira Jr., João Milton. II. Rabelo, Diego da Costa. III. Título.

CDD 530.41

JONAS DA SILVA NASCIMENTO

**EFEITOS DE DEFORMAÇÃO NAS PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS DE PONTOS QUÂNTICOS EM BICAMADAS
DE GRAFENO**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada em: 18/12/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Milton Pereira Junior (Orientador)
Departamento de Física – UFC

Dr. Diego Rabelo da Costa (Co - orientador)
Departamento de Física – UFC

Prof. Raimundo Nogueira da Costa Filho
Departamento de Física – UFC

Profa. Dra. Silvia Helena Roberto de Sena
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira – UNILAB

Prof. Dr. Eduardo Costa Girão
Departamento de Física – UFPI

*À minha família,
meus pais e amigos.*

Agradecimentos

Primeiramente, quero agradecer a Deus e minha família, especialmente minhas filhas *Luiza Helena* e *Sophia Loren* que são as maiores riquezas que já recebi nesta vida e meus pais, *Miguel Antônio* e *Maria Neta*, por todas as coisas que eles fizeram por mim, incluindo os conselhos, bem como os ensinamentos éticos e morais que me ajudaram e me ajudam a conduzir meu caminho de acordo com os princípios mais elevados de conduta humana. Quero expressar meus sinceros agradecimentos a minha querida sogra, *Maria de Lourdes*, e meu sogro, *João Batista*, por proporcionarem momentos de alegria, descontração e muita união, bem como por me ajudarem a perceber o amor e carinho que o ser humano pode desenvolver durante a vida. Também desejo expressar minha profunda gratidão por minha maravilhosa esposa e eterna companheira, *Crislane Cristina*, pelo apoio durante todos esses anos, incentivando meu crescimento profissional e, acima de tudo, por seu constante amor trazer paz e ânimo para eu enfrentar os desafios da vida.

Esta tese foi elaborada com ajuda de muitos amigos, a quem devo, por retribuição, prestar agradecimentos. Gostaria de agradecer ao Professor *João Milton Pereira Junior* pela disponibilidade em me orientar, bem como pelos conselhos, discussões e pela força durante meu doutorado e, principalmente, pela paciência, gentileza e educação com que sempre me tratou durante esse período. Ao mesmo tempo, quero agradecer ao meu grande amigo e co-orientador Dr. *Diego Rabelo da Costa*, cujas numerosas discussões, comentários e correções foram fundamentais para finalização deste trabalho. Ao Professor *Andrey Chaves*, agradeço pelo apoio e colaboração durante o período no qual nos encontramos, em especial pela atenção e dicas ao tratarmos dos assuntos importantes que encontram-se neste trabalho. Ao meu colaborador *Mohammad Zarenia*, agradeço por sua orientação e atenção.

Quero agradecer aos membros da banca, Professora *Silvia Helena*, Professor *Eduardo Girão*, bem como o Professor Raimundo Nogueira, pelo tempo oferecido para ler este trabalho, assim como por seus importantes comentários, correções e sugestões que foram cruciais para elevar a qualidade da versão final desta tese.

Reconheço a contribuição de meus amigos e colegas, pois sem seu apoio as coisas se

tornariam mais difíceis. Em particular, *Maurisan Lino*, *Isabel Cristina* e todos meus amigos do “302”, pelos papos descontraídos. Aos meus amigos e colegas da UFC, bem como do grupo GTMC, pela amizade e incentivo à pesquisa.

Agradeço aos professores do Programa de Pós-Graduação em Física da UFC por contribuir para minha formação, e aos funcionários pelo auxílio prestado. Aos meus amigos e professores do Departamento de Física da UFPI, agradeço por apoiarem meu afastamento e incentivarem a realização deste projeto.

Finalmente, gostaria de agradecer a CAPES e CNPq por fornecerem apoio financeiro para o desenvolvimento de meus projetos, por auxiliar minha participação nas conferências de minha área e viabilizarem a realização deste trabalho. A todos, muito obrigado.

*“I invite you to not only love each other
more but love each other better.”*

Bonnie D. Parkin

Resumo

As propriedades magnéticas de nanoestruturas derivadas do grafeno, segundo estudos amplamente divulgados na literatura, apresentam propriedades diferentes do *bulk* (folha), devido à superfície, ou mais precisamente, por causa das terminações de suas bordas. Enquanto o *bulk* é um semimetal diamagnético, nanofitas com bordas zigzag têm duas banda achadas no nível de Fermi (energia zero), ou seja, são metais paramagnéticos. Também tem-se verificado que em sistemas confinados, particularmente os pontos quânticos (QDs, *quantum dots*) de mono e bicamada de grafeno, o número e os estados de bordas são sensíveis a geometria do QD, tal que a geometria e o tipo de borda tem um papel muito importante na resposta diamagnética de tais sistemas.

Neste trabalho, estudamos as propriedades magnéticas de pontos quânticos de bicamada grafeno (BLG QD, *bilayer graphene quantum dot*) com diferentes geometrias: hexagonal, triangular e quadrada, considerando dois tipos diferentes de bordas e empilhamentos: zigzag e armchair, e empilhamentos AA e AB, respectivamente, ambos na presença e ausência de uma deformação uniaxial da rede. Em nosso trabalho usamos a aproximação de ligações fortes (TB, *tight-binding*) associada à interação eletrônica, que é descrita pela aproximação de campo médio do modelo de Hubbard, no sentido de investigar como as propriedades magnéticas, tais como a magnetização e os estados de energia, são afetadas pela aplicação de uma deformação uniaxial, em particular aplicada ao longo da direção zigzag do QD. Nossos resultados mostram que as propriedades magnéticas dependem da geometria e não somente da existência de bordas zigzag, demonstrando uma boa concordância com os resultados obtidos anteriormente para pontos quânticos de monocamada de grafeno. Na ausência de deformação, a magnetização como função do termo de Hubbard apresenta diferentes valores mínimos da repulsão coulombiana, denominado de valor crítico U_c para todos os BLG QDs para ambos os empilhamentos e tipos de bordas. Quando a deformação é aplicada, as energia de hopping para os vizinhos mais próximos são naturalmente modificadas. Essas modificações induzem mudanças nos momentos magnéticos locais e, conseqüentemente, nas propriedades magnéticas. Nossos resultados mostram que a magnetização, para todas as geometrias, é aumentada quando sujeita a uma deformação uniaxial e exhibe dois diferentes regimes determinados pelo aumento da amplitude de deformação.

Abstract

The magnetic properties of graphene-based nanostructures present different features from bulk graphene, because of surface, or, more properly, edge states. Whereas bulk graphene is a diamagnetic semimetal, nanoribbons with zigzag edges have two flat bands at the Fermi energy, i.e., are paramagnetic metals. It was also reported that the number and the properties of edge states are sensitive to the geometry of the mono and bilayer GQD, such that geometry and edge type play an important role in the diamagnetic response of the graphene nanostructures.

In this work, we study the magnetic properties of finite-size bilayer graphene quantum dots (BLG QD) with different geometrical shapes: hexagon, triangle and square, by considering two different types of edges and stacking: zigzag and armchair, and AA- and AB-stacking layers, respectively, both in the presence and absence of a certain lattice deformation. In our work, we use the tight-binding approach coupled with electronic interaction term, that is described by the mean-field approximation of the one-orbital Hubbard model, in order to investigate how the magnetic properties, such as magnetization and the energy states, are affected by the presence of an uniaxial strain, in particular, applied along the zigzag edge direction. Our findings show that the magnetic properties depend on the geometry and not only on the existence of zigzag edges, as also observed for monolayer graphene QDs. In the absence of strain, the magnetization as a function of the Hubbard term presents different (equal) minimum on-site Coulomb repulsion U_c for the (AB-)AA-stacked BLG QDs with zigzag edges (for both edge types). When strain is applied, the nearest-neighbor hopping integrals are naturally modified that leads to a modification of the local magnetic moments and consequently on the magnetic properties. Our results show that the magnetization is enhanced under uniaxial strain and exhibits two different regimes by increasing the amplitude of the deformation for all studied geometries.

Sumário

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xviii
Lista de Abreviações	xx
Lista de nomenclaturas	xxi
Nomenclature	34
1 Introdução	34
1.1 Grafeno: Algumas propriedades e fatos históricos	34
1.1.1 Evolução histórica para obtenção do grafeno	34
1.1.2 Algumas propriedades do grafeno	36
1.2 Potencial aplicação do grafeno	39
1.2.1 Energia	39
1.2.2 Eletrônica	41
1.2.3 Revestimento e compósitos	43
1.3 Síntese de grafeno	44
1.3.1 Abordagens <i>bottom-up</i>	45
1.3.2 Abordagens <i>top-down</i>	47
1.4 Produção experimental de nanoestruturas de grafeno	50
2 Grafeno	52
2.1 Estrutura eletrônica do grafeno	52
2.1.1 Modelo <i>tight-binding</i>	52
2.1.2 Modelo de massa efetiva e férmions de Dirac	56
2.2 Bicamada de grafeno	58
2.3 Tipos de bordas	62

2.3.1	Borda armchair	64
2.3.2	Borda zigzag	64
3	Interação elétron-elétron	66
3.1	Problema de muitos corpos	66
3.1.1	Segunda quantização	67
3.1.2	Aproximação de Campo Médio	71
4	Teoria da Elasticidade	73
4.1	Tensor de deformação (<i>strain</i>)	73
4.2	Tensor de tensão (<i>stress</i>)	76
4.2.1	Relação entre tensão e deformação	78
4.2.2	Relações entre tensão e deformação para materiais isotrópicos	80
4.3	Pseudocampo magnético no grafeno	82
5	Propriedades magnéticas de pontos quânticos de bicamadas de grafeno	85
5.1	Modelo teórico	87
5.2	Resultados numéricos	90
5.2.1	Na ausência de deformação	90
5.2.2	Na presença de deformação	98
5.2.3	Efeito da deformação sobre a densidade de spin	105
6	Conclusões e perspectivas	111
Appendix B		
	Publications related to this thesis	113
	Referências Bibliográficas	114

Lista de Figuras

1.1	Camada única de grafeno (esquerda) e grafite (direita).	35
1.2	a) Suspensão em água de óxido de grafite. b) Imagem TEM de flocos grafiticos ultrafinos do começo dos anos de 1960. c) Imagem SEM de plaquetas grafiticas por clivagem mecânica e d) STM de crescimento de grafeno em Pt (tamanho da imagem é $100 \times 100 \text{ nm}^2$). Adaptada da Ref. [17].	36
1.3	Representação esquemática mostrando a hibridização sp^2 como uma combinação linear dos orbitais $ s\rangle$, $ p_x\rangle$ e $ p_y\rangle$ para formar três orbitais hibridizados sp_1^2 , sp_2^2 e sp_3^2	37
1.4	a) Transmitância de grafeno de uma ou duas camadas preparado pelo método da esfoliação mecânica e b) Espectro de transmitância de grafeno de uma só camada. Adaptada da Ref. [30].	38
1.5	Visão geral das aplicações do grafeno em diferentes setores, variando de tinta condutora a sensores químicos, dispositivos de emissão de luz, ligas, energia, painéis sensíveis ao toque e eletrônicos de alta frequência. Adaptada da Ref. [34].	39
1.6	Visão esquemática de bateria avançada de íons de lítio baseada em um anodo de grafeno e um catodo de fosfato de ferro lítico. Adaptada da Ref. [35].	40
1.7	Células solares de perovskita com notável desempenho de até 15.6% de eficiência de conversão Adaptada da Ref. [47].	41
1.8	Fotografias de aplicações. (a)-(c) Operação de um chip de LED com circuitos de grafeno em um substrato de papel sob -180 de dobragem e 180 de dobragem, (d) arranjo de chips de LED em uma placa de circuito tridimensional incluindo ângulo de dobragem positivo e negativo, (e)-(g) operação de um chip de LED em uma placa de circuito baseada em papel antes e depois do amassar. Adaptada da Ref. [48].	42

1.9	a) Esquema de laminados e fibras/pergaminhos, (b) laminado de (Gr/PMMA) ₁₆ , (c) UV/ vis espectro de diagrama de (Gr/PMMA) ₁₆ e laminados de (PMMA) ₁₆ e (d) fotografia de fibra de (PMMA) ₁ (esquerda) e fibra de (Gr) ₆ /(PMMA) ₁ (direita). Adaptada da Ref. [58].	43
1.10	a) Arranjo de grafeno em torno da proteína de fibra MASP2, b) energia dissipada correspondente (aqui chamada dureza) [65] e c) diagrama esquemático das diferentes estruturas de materiais compostos de grafeno. Adaptada da Ref. [66].	44
1.11	Visão geral das duas principais técnicas de produção de grafeno: <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> . Adaptada da Ref. [74].	46
1.12	Ilustração esquemática da produção de grafeno sobre Ga líquido em um substrato de W. (a) Uma gotícula de Ga é disposta em uma lâmina de suporte de W, (b) produção por CVD de grafeno em superfície líquida de Ga, (c) o grafeno obtido é revestido em uma camada de PMMA por processo de revestimento de spin, (d) o grafeno revestido com PMMA é gradualmente separado da lâmina de W conduzido por bolhas de H ₂ produzidas na interface entre o grafeno e o substrato de Ga-W, (e) grafeno transferido para um substrato de SiO ₂ /Si e (f) a lâmina de W pode ser reusada como suporte de Ga. Adaptada da Ref. [76].	47
1.13	(a)-(d) Formação passo a passo de grafeno pelo método da “fita adesiva”: mostrando as repetidas esfoliações com fita adesiva. Adaptada da Ref. [82].	48
1.14	Produção de grafeno usando tecnologia de mistura de cisalhamento.(a) Máquina de Silverson L5M de mistura de alto cisalhamento com um cabeçote em um <i>beaker</i> de 5L de grafeno disperso. Uma imagem mais próxima de (b) um cabeçote de D = 32mm e (c) um de D = 16mm com o rotor separado do estator. (d) Dispersões de Grafeno-NMP (N-metil-2-pirrolidona) produzido por esfoliação de cisalhamento. (e) Imagem de TEM de nano folhas de esfoliação de grafeno por cisalhamento depois da centrifugação. Imagem TEM de (f) nano folhas individuais e (g) multicamadas e nanocamadas quando evidenciado por seus padrões de difração eletrônico. (h) Imagem de alta resolução de TEM de uma monocamda. Adaptada da Ref. [85].	49
1.15	(a) Desenho esquemático do corte de grafeno por partículas de Ni. (b) Imagem AFM do corte de uma folha de grafeno produzindo nanoestruturas geométricas e (c) de grafite mostrando o aperecimento de trincheiras com ângulos de 30°, 90° e 150°, sugerindo a existência tanto de bordas <i>zigzag</i> quanto <i>armchair</i> . Adaptada da Ref. [86].	50

1.16	(a) Fotografia de um microfluidor típico. Dentro do tanque, uma suspensão aquosa de grafite é forçada através de microcanais por uma pressão de 30 kpsi. Representação esquemática (b) dos microcanais de formato Z e (c) fluxo dentro dos canais com velocidade de 400 m/s, onde os flocos de grafites são exfoliados e depois fragmentados em GQDs. Adaptada da Ref. [90].	51
2.1	(a) Rede <i>honeycomb</i> de grafeno. A região destacada pelo losângulo mostra a célula unitária. $\vec{a}_{1,2}$ são os vetores primitivos enquanto $\vec{\delta}_{1,2,3}$ são os vetores entre átomos vizinhos. (b) A região azul representa a primeira ZB e a região verde, a segunda zona. $\vec{b}_{1,2}$ representam os vetores da rede recíproca, enquanto os pontos K e K' são pontos não equivalentes formando três grupos dos seis vértices do hexágono da primeira ZB.	53
2.2	Espectro de energia do grafeno com aproximação dos vizinhos mais próximos. No destaque, a primeira zona de Brillouin, mostrando que as bandas se tocam nos pontos de Dirac, e um zoom, mostrando a relação cônica da energia próxima desses pontos.	56
2.3	(a) Estrutura cristalina da BLG no empilhamento Bernal e (b) no empilhamento AA.	59
2.4	Banda de energia da BLG próximo do ponto K ($4\pi/3\sqrt{3}, 0$) (a) sem e (b) com um campo elétrico perpendicular correspondente a um potencial de $V = 0.5$ eV, onde fixamos $t_{\perp} = 0.4$ eV e $t = -2.8$ eV.	61
2.5	Esquemas das bordas de uma folha semi-infinita de grafeno. As esferas pintadas de vermelhas representam os átomos de carbono da subrede A, ao passo que as pintadas de azul representam os átomos da subrede B. O hexágono em destaque indica a célula unitária. Os eixos indicam que as bordas zigzag e armchair estão relacionadas entre si por um ângulo de 90°	63
4.1	Representação esquemática de uma rede não deformada (a) e uma rede deformada (b).	74
4.2	Ilustração das componentes da tensão sobre a superfície de um cubo infinitesimal de volume δV	76
4.3	Ilustração das forças aplicadas sobre uma superfície de área A do cubo mostrado na Figura 4.2.	77
4.4	Estrutura de rede do grafeno com uma rotação θ entre o eixo x e a direção armchair.	84
5.1	Níveis de energia como função da raiz quadrada da área S de GQDs hexagonal [(a), (c) e (e)] e triangular [(b), (d) e (f)] com condições de contorno zigzag [(a) e (b)], armchair [(c) e (d)] e massa-infinita [(e) e (f)] na ausência de campo magnético. Adaptado da Ref. [124].	86

- 5.2 Níveis de energia de GQDs triangular [(a) e (b)] e hexagonal [(c) e (d)], com borda zigzag, como função do índice do autovalor obtido pela aproximação TB (painéis superiores) e pelo modelo contínuo (painéis inferiores) utilizando três diferentes tamanhos de ponto: $N_s = N_{borda} = 12, 24, 40$ com suas respectivas áreas de superfície $S = 4.42, 16.37, 44.03 \text{ nm}^2$, para o caso triangular e $N_s = 10, 20, 30$ com suas respectivas áreas de superfície $S = 14.68, 60.78, 138.32 \text{ nm}^2$, para o caso hexagonal. O *inset* do triangular compara o *gap* de energia como função de N_s obtido do modelo TB (quadrados escuros) e modelo contínuo (quadrados verdes), enquanto o detalhe do hexagonal mostra o *gap* usando o modelo TB. Adaptado de [124]. 87
- 5.3 Variação da magnetização como função da interação de Hubbard U/t para diferentes tamanho de pontos e para geometria triangular, com bordas *armchair* (a, b) e zigzag (c, d). Os painéis superior (inferior) correspondem ao empilhamento AA (AB) do BLG. As energias de *hopping* intercambiada são $t_{\perp} = 0.2 \text{ eV}$ e $t_{\perp} = 0.4 \text{ eV}$ para empilhamentos AA e AB, respectivamente. 91
- 5.4 O mesmo da Figura 5.3, mas agora considerando uma geometria quadrada. 92
- 5.5 O mesmo da Figura 5.3, mas agora considerando uma geometria hexagonal. Os *insets* nos painéis (c) e (d) mostram a variação do valor crítico da interação de Hubbard U como função do tamanho N dos pontos. 93
- 5.6 O mesma da Figura 5.3, mas agora considerando diferentes energias de *hopping* t_{\perp} . Assumimos $N = 4$ para todas as geometrias. O *inset* no painel (c) mostra o valor crítico da interação de Hubbard U como função de t_{\perp} 94
- 5.7 O mesma da Figura 5.4, mas agora considerando diferentes energias de *hopping* t_{\perp} . Assumimos $N = 4$ para todas as geometrias. O *inset* no painel (a) representam o valor crítico da interação de Hubbard U como função de t_{\perp} 95
- 5.8 O mesma da Figura 5.5, mas agora considerando diferentes energias de *hopping* t_{\perp} . Assumimos $N = 4$ para todas as geometrias. O *inset* no painel (c) representa o valor crítico da interação de Hubbard U como função de t_{\perp} . 96
- 5.9 (a)-(g) Evolução dos níveis de energia de spin próximo à energia de Fermi ($E = 0$) para BLG QD na forma triangular-zigzag-AB. Consideramos nosso sistema com $N = 4$ hexágonos de carbono em cada lado, e tomamos diferentes valores da interação de Hubbard U/t . A energia de *hopping* intercambiada é $t_{\perp} = 0.4 \text{ eV}$. Os triângulos azuis para baixo (vermelhos para cima) correspondem aos níveis de energia dos spin-down (spin-up). (h) *Gap* de energia induzido pela interação de Hubbard. 97

- 5.10 Representação esquemática do efeito da deformação ao longo da direção x (armchair) da distância C-C, em duas situações: (a) mantendo as posições atômicas na direção y inalteradas, e (b) considerando uma deformação elástica em ambas as direções. 99
- 5.11 Os mesmos da Figura 5.3, mas agora para diferentes amplitudes de deformações ϵ , numa faixa de 0 a 0.2, em que $\epsilon = 0$ representa o caso não-deformado acima. Fixamos $N = 4$ para todas as geometrias e o parâmetro de hopping t , ao longo da direção não-deformada, é o mesmo original, ou seja, $|t| = 2.8$ eV. Os *insets* mostram uma transição de fase de primeira ordem da magnetização devido à magnitude da deformação, considerando uma interação de Coulomb U/t fixa. 101
- 5.12 Os mesmos da Figura 5.4, mas agora para diferentes amplitudes de deformações ϵ , numa faixa de 0 a 0.2, em que $\epsilon = 0$ representa o caso não-deformado acima. Fixamos $N = 4$ para todas as geometrias e o parâmetro de hopping t , ao longo da direção não-deformada, é o mesmo original, ou seja, $|t| = 2.8$ eV. As curvas de magnetização exibem um cruzamento entre os casos deformado e não-deformado em torno de $U/t \approx 1.42$. Os *insets* mostram uma transição de fase de primeira ordem da magnetização devido à magnitude da deformação, considerando uma interação de Coulomb U/t fixa. 102
- 5.13 Os mesmos da Figura 5.5, mas agora para diferentes amplitudes de deformações ϵ , numa faixa de 0 a 0.2, em que $\epsilon = 0$ representa o caso não-deformado acima. Fixamos $N = 4$ para todas as geometrias e o parâmetro de hopping t , ao longo da direção não-deformada, é o mesmo original, ou seja, $|t| = 2.8$ eV. Os *insets* mostram uma transição de fase de primeira ordem da magnetização devido à magnitude da deformação, considerando uma interação de Coulomb U/t fixa. 103
- 5.14 Níveis de energia de spin próximo da energia de Fermi (nível zero) e (e)-(h) densidade de spin para BLG QDs na forma triangular com borda armchair e com amplitudes de deformação $\epsilon = 0$ (a, c, e, g) e $\epsilon = 0.01$ (b, d, f, h) e empilhamentos AA (a, b, e, f) e AB (c, d, g, h). Assumimos uma repulsão coulombiana $U/t = 2.5$. Os triângulos azuis para cima (vermelhos para baixo) correspondem aos elétrons de spin *up* (spin *down*) nos painéis (a) a (d). Os símbolos cheios (vazios) indicam a camada superior (inferior) nos painéis (e) a (h), e o tamanho dos símbolos é proporcional à polarização do spin. 104
- 5.15 O mesmo da Figura 6.9, mas agora para BLG QDs triangular com bordas zigzag e repulsão coulombiana $U/t = 2.0$ 105
- 5.16 O mesmo da Figura 6.9, mas agora para BLG QDs hexagonal com bordas armchair e repulsão coulombiana $U/t = 2.0$ 106

5.17 O mesmo da Figura 6.9, mas agora para BLG QDs hexagonal com bordas zigzag e repulsão coulombiana $U/t = 2.5$	107
5.18 O mesmo da Figura 6.9, mas agora para BLG QDs quadrado e repulsão coulombiana $U/t = 2.0$	108

Lista de Tabelas

1.1	Estado da arte das principais abordagens de produção e aplicações previstas. Adaptada da Ref. [34].	45
3.1	Possíveis estados de um dado sítio de um sistema	70
4.1	Relações com diferentes constantes elásticas. (λ, ν) são as constantes de Lamè, E , μ , e K são o módulo de Young, razão de Poisson, e a compressibilidade, respectivamente.	82

Lista de Abreviações

<i>2D</i>	Bidimensional
<i>3D</i>	Tridimensional
AFM	Atomic force microscopy
BLG	Bilayer graphene
CVD	Chemical vapor deposition
QDs	Quantum dots
HOPG	Highly oriented pyrolytic graphite
LEDs	Light emitting diodes
OLEDs	Organic light emitting diodes
GICs	Graphite intercalation compounds
GO	Graphite oxide
RF	Radio frequency
SEM	Scanning electron microscopy
STM	Scanning tunneling microscopy
CVD	Chemical vapor deposition
TB	Tight-binding
ZB	Zona de Brillouin

Lista de nomenclaturas

v_F	Velocidade de Fermi
$\tau_{ij\sigma}, t_{ij}, t_{\perp}$	Parâmetros de hopping
$g(\mathbf{k})$	Fator de estrutura do cristal
\hbar	Constante de Plank
K	Cone de Dirac K
K'	Cone de Dirac K'
ϵ_i	Energia por sítio ou autoenergia do sítio i
$\Psi_A(\Psi_B)$	A probabilidade de encontrar o elétron nas subredes A e B
e	Carga elementar do elétron
\mathbf{A}	Potencial vetor
B	Módulo do vetor campo magnético
λ_B	Comprimento magnético
\mathbf{p}	Vetor momentum
\hat{h}	Operador helicidade
\vec{a}_i	Vetor da rede real i
\vec{b}_i	Vetor da rede recíproca i
\vec{F}	Força
\mathbf{k}	Vetor de onda
H	Hamiltoniana
$H_{Hubbard}$	Hamiltoniana de Hubbard
$U(U_c)$	Parâmetro de Hubbard (crítico)
H_{TB}	Hamiltoniana de tight binding
\mathbf{c}_i^{\dagger}	Operador de criação de elétrons no sítio i
\mathbf{c}_i	Operador aniquilação de elétrons no sítio i
m_i	Momento magnético total no sítio i

ϵ	Tensor de deformações
e_{ij}	Componentes da deformação
τ	Tensor de tensões
τ_{ij}	Componentes da tensão
C_{ijkl}	Constante de rigidez elástica
C_{ijkl}	Constante de deformação elástica
μ, λ	Constantes de Lamè
ν	Razão de Poisson
\mathbf{R}	Vetor rotação
N	Número de anéis de carbono
S	Spin total
k	Módulo do vetor de onda
σ	Matriz de Pauli
a	Lattice parameter
E	Energia
E_g	Gap de energia

Neste Capítulo, faremos uma introdução detalhada do grafeno e suas propriedades básicas. Após este percurso histórico, mostraremos ainda algumas aplicações do grafeno nas mais variadas áreas tecnológicas e, finalmente, apresentaremos diferentes métodos de produção do grafeno.

1.1 Grafeno: Algumas propriedades e fatos históricos

1.1.1 Evolução histórica para obtenção do grafeno

O grafite é um material tridimensional ($3D$), constituído de muitas camadas planas de hexágonos compostos de carbono, organizados em uma rede do tipo favo de mel com uma distância entre os átomos de carbono adjacentes equivalente a 0.142 nm e com a distância entre os planos de 0.335 nm. O termo grafite foi apresentado em 1789 por Abraham Gottlob Werner como sendo uma pedra de escrita. Historicamente, a palavra *grafeno* vem da palavra grega *graphein*, que significa escrever, vinculada a um dos primeiros usos do material [1, 2]. O grafeno, uma monocamada de grafite, foi estudado teoricamente pela primeira vez em 1947 por P. R. Wallace e, em seguida, por J. W. McClure em 1956 e G. W. Semenoff em 1984 [3, 4, 5]. Posteriormente Peierls, Landau e, mais tarde, Mermin avaliaram que o isolamento do grafeno não seria possível termodinamicamente à temperatura ambiente, pois eles esperavam que a rede $2D$ não fosse estável devido às flutuações térmicas e, portanto, a ordem cristalina de longo alcance seria impedida [6, 7].

Historicamente o grafite foi amplamente usado como substrato para estudos de Microscopia de Tunelamento por Varredura (*Scanning Tunneling Microscopy* – STM) e que tais investigações envolviam a obtenção usando fita adesiva para expor o plano basal de poucas camadas de grafite. Compreensivamente, os pesquisadores costumavam descartar a fita adesiva com flocos grafíticos nela. Contudo, em 2004, A. K. Geim e K. Novoselov isolaram o grafeno pela fita adesiva *Scotch* e caracterizaram-no com sucesso, o que os proporcionou o recebimento do Prêmio Nobel de Física em 2010 [8]. Eles usaram um método simples de exfoliação mecânica para produzir folhas de grafeno simples a partir

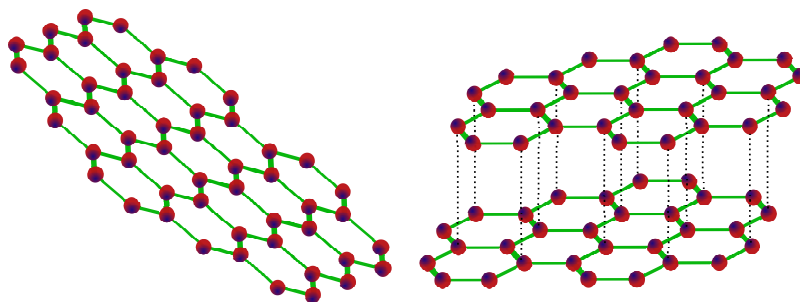


Figura 1.1: Camada única de grafeno (esquerda) e grafite (direita).

do grafite. Flocos de grafite exfoliado foram transferidos para um substrato de dióxido de silício. A morfologia deles foi caracterizada por microscopia ótica e pela Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy* – AFM), possibilitando, assim, que suas propriedades elétricas fossem medidas.

O óxido de grafeno (*graphene oxide* – GO) e os compostos de intercalação de grafite (*graphite intercalation compounds* – GICs) foram estudados em 1840 pelo cientista alemão Schafhaeutl, que relatou a inserção de ácido ou metal alcalino entre as lamelas de carbono, isto é, a intercalação e a exfoliação de grafite com ácidos sulfúrico e nítrico [9]. Muitas intercalações e exfoliações diferentes têm sido usadas, incluindo potássio, outros metais alcalinos, sais de fluoreto de vários tipos e metais de transição (ferro, níquel e muitos outros)[10]. De fato, a síntese de óxido de grafeno tem sido obtida pelo uso de ácidos fortes como intercalantes [11]. Em geral, o óxido de grafeno é sintetizado tanto pelo método de Brodie, Staudenmaier ou Hummers, ou por variações desses métodos [11, 12, 13]. Os três métodos envolvem oxidação de grafite a vários níveis. Brodie e Staudenmaier usaram uma combinação de clorato de potássio (KClO_3) com ácido nítrico (HNO_3) para oxidar o grafite; o método de Hummers envolve o tratamento de grafite com permanganato de potássio (KMnO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) [11, 12, 13]. Boehm *et al.* descobriu que a redução química de dispersões de óxido de grafeno em meio alcalino diluído com hidrazina, sulfeto de hidrogênio ou sais de ferro produz carbono lamelar fino, que contém apenas pequenas porções de hidrogênio e oxigênio e tentaram investigar a mais fina lamela pela microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* – TEM) (veja Figura 1.2 a-b). Entretanto, a identificação exata da monocamada de carbono naquele período era uma tarefa difícil em função dos erros experimentais dos padrões de calibração de espessura [14]. A partir de 1970, o crescimento epitaxial em substratos de metal, em carbonetos isolados como SiC em 1975 e TiC e TaC em 1993 e em grafite em 2001 emergiu com uma nova técnica e filmes grafiticos ultrafinos e até mesmo monocamada original de grafeno foram obtidos [15]. Contudo, antes de 2004, o crescimento epitaxial não foi o único meio para se produzir grafeno original, visto que um trabalho do grupo de Kurs mostrou que o método da fita (exfoliação mecânica) para obter filmes grafiticos ultrafinos já tinha sido usado em 1990 [16]. Eles usaram fita transparente para descascar finas camadas de grafite a partir do grafite pirolítico altamente orientado (*highly ordered pyrolytic graphite*

– HOPG) e estudaram a dinâmica de suporte da amostra.

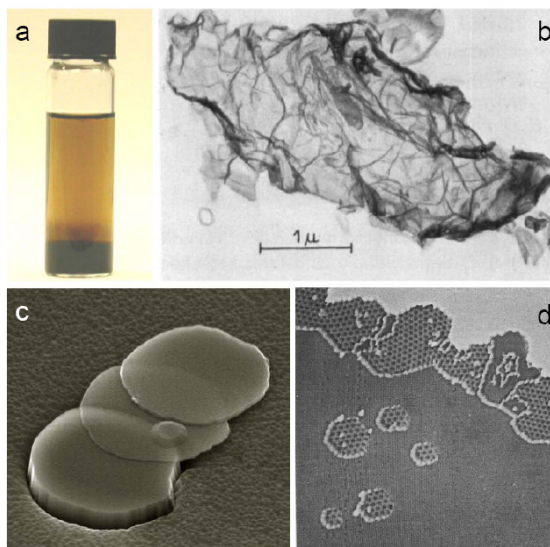


Figura 1.2: a) Suspensão em água de óxido de grafite. b) Imagem TEM de flocos grafíticos ultrafinos do começo dos anos de 1960. c) Imagem SEM de plaquetas grafíticas por clivagem mecânica e d) STM de crescimento de grafeno em Pt (tamanho da imagem é $100 \times 100 \text{ nm}^2$). Adaptada da Ref. [17].

Em 1995, a visualização de grafite de poucos nm de espessura foi reportada usando AFM no topo de HOPG e, em 1999, usando Microscópio Eletrônico de Varredura (Scanning Electron Microscope – SEM) [18, 19] (Veja Figura 1.2(c)). A produção e visualização de amostras ultrafinas de grafite foram acompanhadas de análise de propriedades elétricas para as amostras com espessura abaixo de 60 camadas entre 1997 e 2001 [20]. O crescimento epitaxial ultrafino de filmes de grafite compostos tipicamente por 3 flocos de SiC foi relatado, em 2004, por W. A. de Heer e colaboradores [21]. Em agosto de 2004, o grupo de Philippe Kim descreveu propriedades eletrônicas de plaquetas ultrafinas de grafite (abaixo de ~ 35 camadas), que foram obtidas por clivagem usando-se um nanolápis [22]. Porém, apenas em outubro de 2004 é que K. S. Nozolev e A. K. Geim realizaram, em profundidade e pioneirismo, caracterizações de folhas monocamadas de grafeno [8].

1.1.2 Algumas propriedades do grafeno

O grafeno é uma forma alotrópica do carbono e é definido como uma única camada atômica de átomos de carbono arranjados em uma estrutura hexagonal que é chamada de favo de mel (*honeycomb*), veja Figura 1.1. A sua forma mais conhecida é o grafite, que é simplesmente o empilhamento de planos de grafeno fracamente acoplados via forças de van der Waals [23].

O átomo de carbono tem número atômico igual a 6 e seu estado fundamental tem a seguinte distribuição eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^2$. Os dois elétrons que ocupam o orbital $1s$ são fortemente ligados ao núcleo do átomo formando os chamados elétrons de caroço, e

não contribuem para propriedades eletrônicas e mecânicas do grafeno. Os quatro elétrons restante são mais fracamente ligados ao núcleo do átomo, sendo o orbital $2p$ aproximadamente 4 eV mais energético que o orbital $2s$. Contudo, na presença de outros átomos, como O, H, C, etc., uma ligação covalente de mais baixa energia pode ser mais favorável com a excitação de um elétron do orbital $2s$ para um orbital desocupado $2p$. Portanto, a promoção eletrônica pode ocorrer dando origem a quatro orbitais semi-preenchidos, que podem facilmente formar ligações covalentes com a combinação linear dos estados $|2s\rangle$, $|2p_x\rangle$, $|2p_y\rangle$ e $|2p_z\rangle$. Chamamos a essa mistura de estados de hibridização [24]. Para uma descrição mais detalhada das possíveis combinações, veja a referência [24]. No grafeno, os átomos de carbono são ligados a três vizinhos mais próximos por ligações hibridizadas do tipo sp^2 , que em termos dos orbitais são:

$$|2sp_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|2p_y\rangle, \quad (1.1)$$

$$|2sp_2^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|2sp_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|2sp_y\rangle, \quad (1.2)$$

$$|2sp_3^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|2sp_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|2sp_y\rangle. \quad (1.3)$$

Esquemáticamente, essas hibridizações são mostradas na Figura 1.3. Portanto, esses três orbitais hibridizados criam ligações σ entre os átomos de carbono, organizando-se numa configuração trigonal plana pertencente ao plano xy . O elétron restante do orbital não hibridizado p_z é livre para mover-se e, portanto, é o responsável pelo transporte eletrônico da estrutura. Em razão desta mobilidade, no restante deste trabalho consideraremos apenas os elétrons p_z .

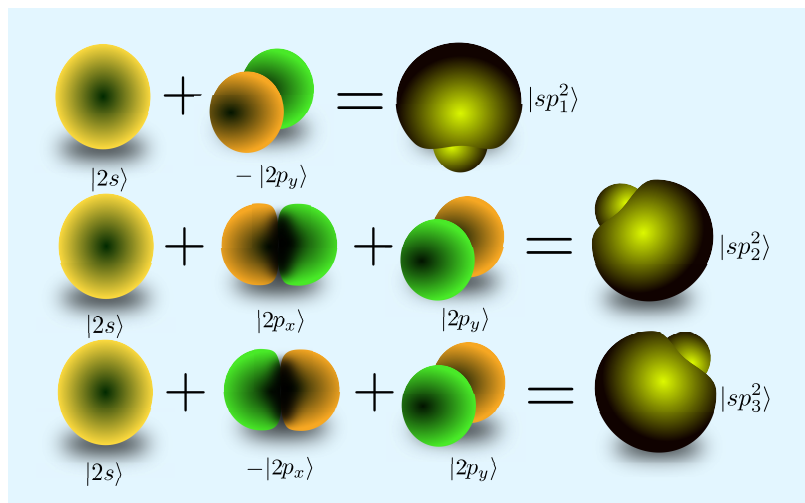


Figura 1.3: Representação esquemática mostrando a hibridização sp^2 como uma combinação linear dos orbitais $|s\rangle$, $|p_x\rangle$ e $|p_y\rangle$ para formar três orbitais hibridizados sp_1^2 , sp_2^2 e sp_3^2 .

Os orbitais planares que formam as ligações σ são também responsáveis pela maior parte da energia de ligação e pelas propriedades elásticas da folha de grafeno. A ligação carbono-carbono é muito forte, o que dá origem à excelente resistência, assim como à estabilidade estrutural e química. Sua resistência mecânica é maior do que diamante e 300 vezes maior que filme de aço da mesma espessura, porém ainda leve, flexível e elástica até o limite de 20% de seu comprimento inicial [25, 26].

Os orbitais $2p_z$ restantes apresentam orientação de simetria π , resultante da sobreposição de dois orbitais perpendiculares e vizinhos. A sobreposição desses estados orbitais entre átomos vizinhos desempenha um grande papel nas propriedades eletrônicas e térmicas do grafeno, que tem uma condução térmica ($> 500 \text{ W/mK}$) mais alta que todas as outras estruturas de carbono, e área de superfície de $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ [27]. Os elétrons movem-se até 100 vezes mais rápido no grafeno que no silício e podem fluir através do grafeno mais facilmente do que através do cobre [28]. De fato, o grafeno é semicondutor com gap de energia zero e os portadores de carga no grafeno tem massa efetiva nula de forma que as mobilidades de portadores são da ordem de $200000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ e a densidade de portador da ordem de 10^{12} cm^{-2} [29]. A opacidade de uma única camada de grafeno é de 2.3% (Figura 1.4), logo sua transparência ótica é de 97.7% observada na gama visível e diminui linearmente de acordo com o aumento no número de camadas. Consistindo de uma única camada de átomos de carbono, o grafeno é o material mais fino e completamente impermeável até mesmo para átomos de He [31].

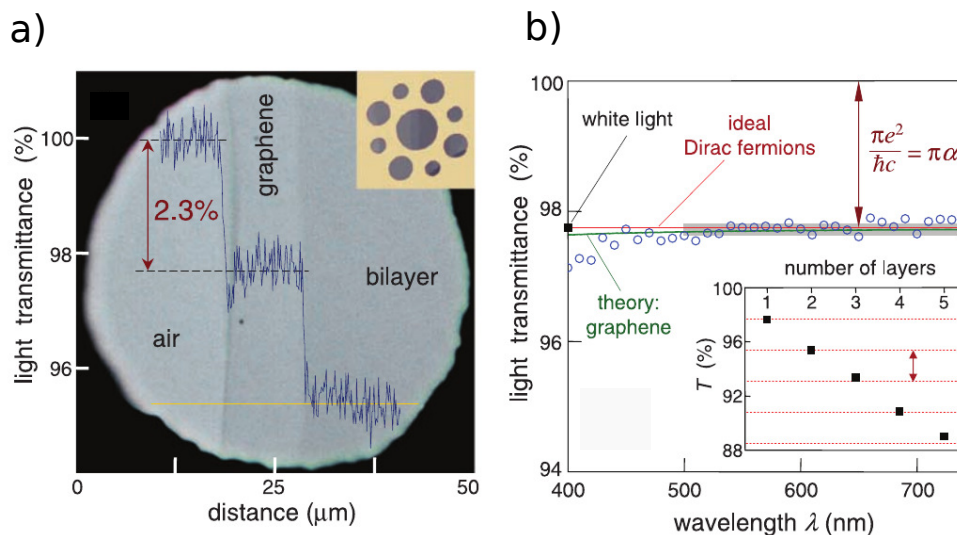


Figura 1.4: a) Transmitância de grafeno de uma ou duas camadas preparado pelo método da esfoliação mecânica e b) Espectro de transmitância de grafeno de uma só camada. Adaptada da Ref. [30].

A adsorção e dessorção de gases tais como o hidrogênio e o monóxido de carbono é possível na superfície de grafeno como na de grafite [32]. Moléculas bem organizadas podem adsorver na superfície de grafeno via fracas interações como de van der Waals ou a interação de empilhamento $\pi - \pi$ através do ar, vácuo ou depósito líquido. Os blocos

construídos destas moléculas não-convалentes tornam possível ajustar ou impulsionar as propriedades do grafeno. Além de formar fraca adsorção na superfície do grafeno, o grafite pode ser também oxidado a óxido de grafeno (*graphene oxide* – GO), que é forma funcionalizada de grafeno com grupos funcionais como epóxi e carboxila [33]. Redução térmica ou química adicional gera óxido de grafeno reduzido (rGO).

1.2 Potencial aplicação do grafeno

As propriedades excepcionais, discutidas na Seção 1.1, permitem que o grafeno seja aplicado para sanar desafios em áreas diversas (Figura 1.5). Quatro áreas principais foram priorizadas nas seções seguintes.



Figura 1.5: Visão geral das aplicações do grafeno em diferentes setores, variando de tinta condutora a sensores químicos, dispositivos de emissão de luz, ligas, energia, painéis sensíveis ao toque e eletrônicos de alta frequência. Adaptada da Ref. [34].

1.2.1 Energia

Sistemas baseados no grafeno para a produção de energia (fotovoltaica, células de energia e células solares), armazenamento de energia (supercapacitores e bateria) e armazenamento de hidrogênio são indicados como soluções alternativas para os desafios industriais da atualidade.

A capacidade de armazenar energia crescente em volumes menores é o fator-chave que dirige a pesquisa sobre baterias. Catodos disponíveis comercialmente para baterias de

íons de lítio têm uma condutividade relativamente baixa, a qual pode ser alterada pela adição de grafite ou carbono negro. O grafeno, com sua estrutura estratificada, pode ser usado tanto como agente de enchimento condutivo quanto como estruturas inovadoras nanocompostas do tipo sanduíche. Ao desenhar novos sistemas tendo alta condutividade, seria possível superar o principal fator de limitação, a baixa densidade de energia específica. Por exemplo, uma bateria de íons de lítio fabricada de um anodo de tinta de grafeno e um catodo de fosfato de ferro lítico exibe um alto desempenho em termos de capacidade específica com 165 mAh/g, e uma densidade de energia estimada em torno de 190 Wh/kg. Além disso, provou-se a operação estável para mais de 80 ciclos de carga e descarga [35]. Mais recentemente, outros exemplos de novas baterias baseadas no grafeno têm sido divulgadas [36, 37].

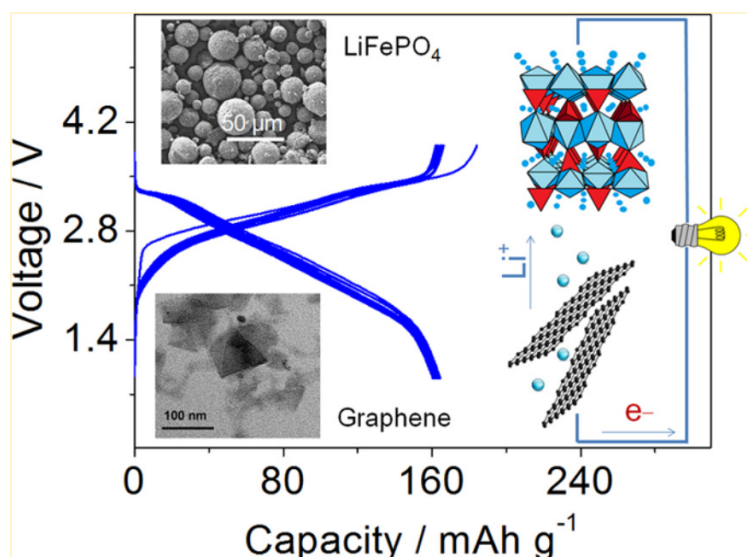


Figura 1.6: Visão esquemática de bateria avançada de íons de lítio baseada em um anodo de grafeno e um catodo de fosfato de ferro lítico. Adaptada da Ref. [35].

Supercapacitores combinam alta capacidade de armazenamento de alta energia de baterias e a possibilidade de alta potência dos capacitores. Eles armazenam energia elétrica diretamente em forma de carga eletrônica em capacitor de dupla camada eletrotérmico, comparados a baterias que armazenam energia elétrica em forma de ligações químicas [38]. A conversão de energia química para energia elétrica é um processo que leva tempo e, portanto, por circunverter esse processo, um supercapacitor pode carregar como distribuir energia a uma taxa alta. Por sua alta condutividade elétrica, suas estruturas de poros acessíveis e sua temperatura altamente estável, os materiais baseados em grafeno constituem uma das melhores opções. Trabalhos recentes têm mostrado a possibilidade de desenvolver supercapacitores baseados em grafeno com capacidade de armazenamento ainda melhor [39, 40].

Considerando a vantagem de suas propriedades exclusivas, como alta transparência óptica, alta condução elétrica e flexibilidade mecânica, o grafeno e seus derivados têm sido

investigados no campo das células solares. Em particular, tem-se mostrado que o grafeno pode ser usado como eletrodos (anodos transparentes [41], anodos não transparentes [42], catodos transparentes [43]) e como contraeletrodos [44]. Mas o grafeno também pode ser usado como camada ativa, ou, em outros termos, como material de colheita de luz [45, 46]. Em 2013, Wange e seus colaboradores desenvolveram células solares, baseadas no grafeno, com uma eficiência de conversão de energia de até 15.6% (Figura 1.7) [47].



Figura 1.7: Células solares de perovskita com notável desempenho de até 15.6% de eficiência de conversão Adaptada da Ref. [47].

1.2.2 Eletrônica

Uma das áreas mais promissoras para as aplicações do grafeno é a eletrônica flexível. De fato, produtos eletrônicos, como *E-paper*, diodos de emissão de luz orgânica (*organic light-emitting diodes* – OLEDs), aparelhos piezoelétricos ou telas sensíveis ao toque requerem mais de 90% de transmitância e uma baixa resistência de folha. A pesquisa em circuitos eletrônicos dobráveis para substratos de papel usando nanoflocos de grafeno está aumentando (veja Figura 1.8) [48]. Diodos de emissão de luz (*light-emitting diodes* – LEDs) feitos a partir do empilhamento de grafeno metálico, bem como materiais bidimensional (2D) bem escolhidos podem ser concebidos [49].

Como mencionamos acima, um dos usos práticos mais bem sucedidos do grafeno tem sido as tintas condutoras, no qual é possível imprimir circuitos ou alguns componentes eletrônicos. Por exemplo, um grupo de pesquisadores utilizaram tinta de grafeno para a construção de antena de radiofrequência (*radio frequency* – RF) [50]. Os pesquisadores misturaram flocos de grafeno com um solvente e, posteriormente, adicionavam um aglutinante, como a etilcelulose, a fim de envolver os flocos de grafeno e assim torná-lo um melhor condutor de eletricidade. Utilizando esse procedimento, os pesquisadores descobriram que podiam aumentar a condutividade do material em mais de 50 vezes quando

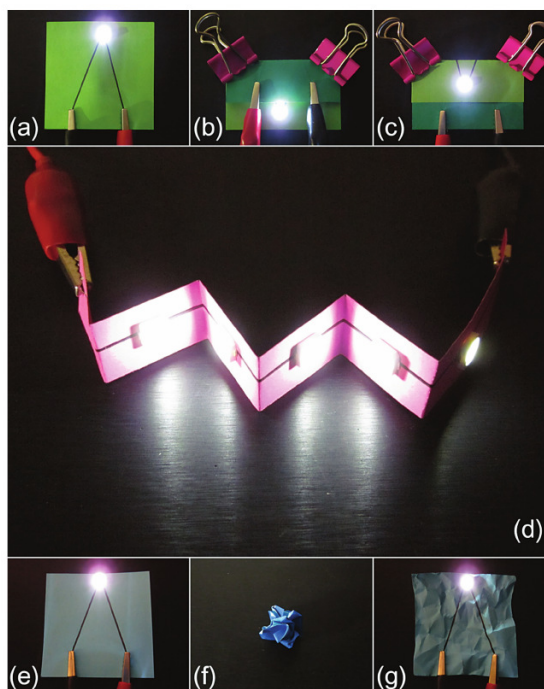


Figura 1.8: Fotografias de aplicações. (a)-(c) Operação de um chip de LED com circuitos de grafeno em um substrato de papel sob -180° de dobragem e 180° de dobragem, (d) arranjo de chips de LED em uma placa de circuito tridimensional incluindo ângulo de dobragem positivo e negativo, (e)-(g) operação de um chip de LED em uma placa de circuito baseada em papel antes e depois do amassar. Adaptada da Ref. [48].

comparado àquele de depósito [50]. O grafeno está em seu estado geral não piezoelétrico, mas tem sido mostrado que efeitos piezoelétricos podem ser alterados para grafeno não piezoelétrico pelo aproveitamento da adsorção de superfície seletiva de átomos [51]. Provou-se que a condutividade térmica do grafeno é a mais alta dos materiais conhecidos e que é dominada por fônons próximos à temperatura ambiente. Tem-se confirmado que os dispersores de calor do grafeno podem diminuir a temperatura de *hotspot* durante a operação do aparelho, o que resulta em desempenho aprimorado e confiabilidade dos aparelhos [52].

Transistores de alta frequência têm sido aceitos, desde o início, como um dos campos mais promissores de aplicação do grafeno, tendo-se o potencial para superar, significativamente, todos os transistores em termos de velocidade. A mobilidade dos portadores de carga, a ampla velocidade de saturação e a natureza $2D$ do grafeno podem fornecer condições para o aperfeiçoamento de aparelhos eletrônicos em diversas escalas. Transistores de grafeno tem potencial para bater os limites de frequência de materiais bem estabelecidos em um futuro próximo. Tudo isso possibilita imaginar novos campos de aplicação até não concebíveis com as tecnologias de ponta, variando desde a comunicação de dados ultrarrápidos à espectroscopia [53, 54, 55].

1.2.3 Revestimento e compósitos

O grafeno é uma barreira efetiva à oxidação e corrosão de um substrato. Tem sido reportado o potencial de materiais baseados em grafeno como revestimento anticorrosivo e antioxidante em diferentes substratos com diversos métodos de revestimento [56, 57]. Além disso, a estrutura única de materiais a base de grafeno é útil em aplicações absorventes. Por exemplo, uma esponja hidrofóbica e oleófila foi fabricada revestindo-se grafeno em melamina via revestimento por imersão (Figura 1.9) exibindo capacidades de absorção de até mais de 165 vezes seu peso, alta sensibilidade, reciclabilidade, leveza, boa robustez e inércia a ambientes corrosivos [56].

Compostos de polímeros têm desempenhado um papel importante quando são incorporados a materiais à base de grafeno resultando assim em polímeros que podem melhorar tanto propriedades elétricas quanto propriedades mecânicas. Tem havido um considerável esforço para a incorporação de grafeno em materiais poliméricos. Até agora, os resultados de pesquisa tem mostrado significativos aumentos nos módulos de Young, estresse de tensão, condutividade elétrica e condutividade térmica [59, 60, 61, 62]. Por exemplo, cientistas usando deposição química em fase de vapor assistida por plasma (CVD) para criar folhas de grafeno de 2 polegadas por 2 polegadas, contendo composto polimérico (Veja Figura 1.9). O grafeno em camadas entre matrizes poliméricas está formando novos materiais, os quais revelam altas propriedades mecânicas e condutividades elétricas [58].

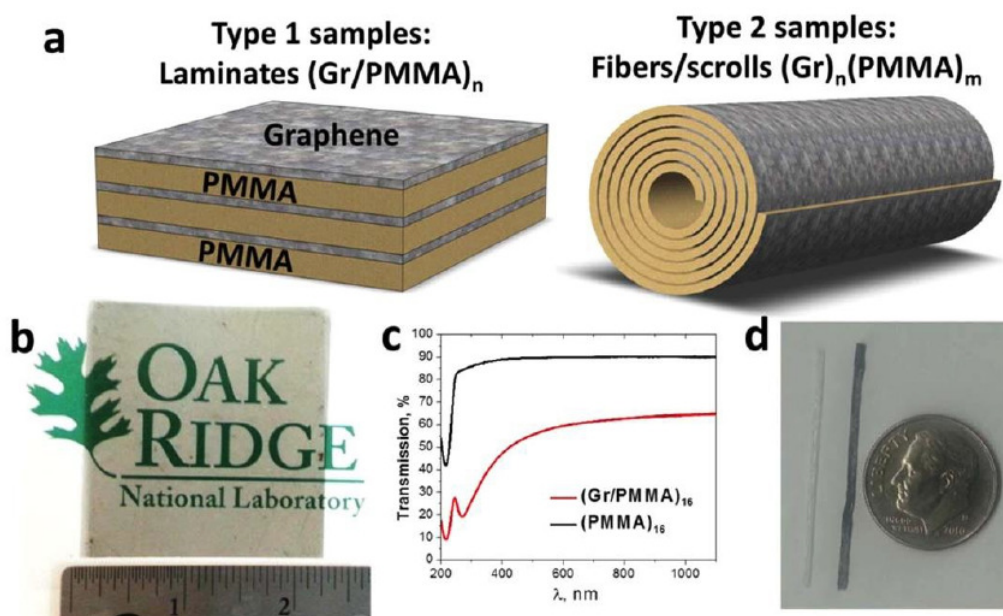


Figura 1.9: a) Esquema de laminados e fibras/pergamINHOS, (b) laminado de $(\text{Gr}/\text{PMMA})_{16}$, (c) UV/ vis espectro de diagrama de $(\text{Gr}/\text{PMMA})_{16}$ e laminados de $(\text{PMMA})_{16}$ e (d) fotografia de fibra de $(\text{PMMA})_1$ (esquerda) e fibra de $(\text{Gr})_6/(\text{PMMA})_1$ (direita). Adaptada da Ref. [58].

A despeito da considerável quantidade de trabalhos sobre compósitos de grafeno-

poliméricos na literatura, o uso de grafeno para reforçar matrizes vítreas e cerâmicas é relativamente limitado. Em um estudo recente, nanoplaquetas de grafeno (GNP) e nanoplaquetas de óxido de grafeno (GONP) foram usadas para reforçar a sílica. Reportou-se que o novo composto tem uma maior usinabilidade comparada à sílica pura [63]. A incorporação de nanopartículas de grafeno em uma massa de cimento apresentou modificações interessantes nas propriedades microestruturais, morfológicas, elétricas e térmicas da massa [64]. Também muito recentemente, a seda diretamente tecida por aranhas apresentou melhores propriedades mecânicas após a exposição de aranhas a dispersões de grafeno (Veja Figura 1.10(a)-(b) [65].

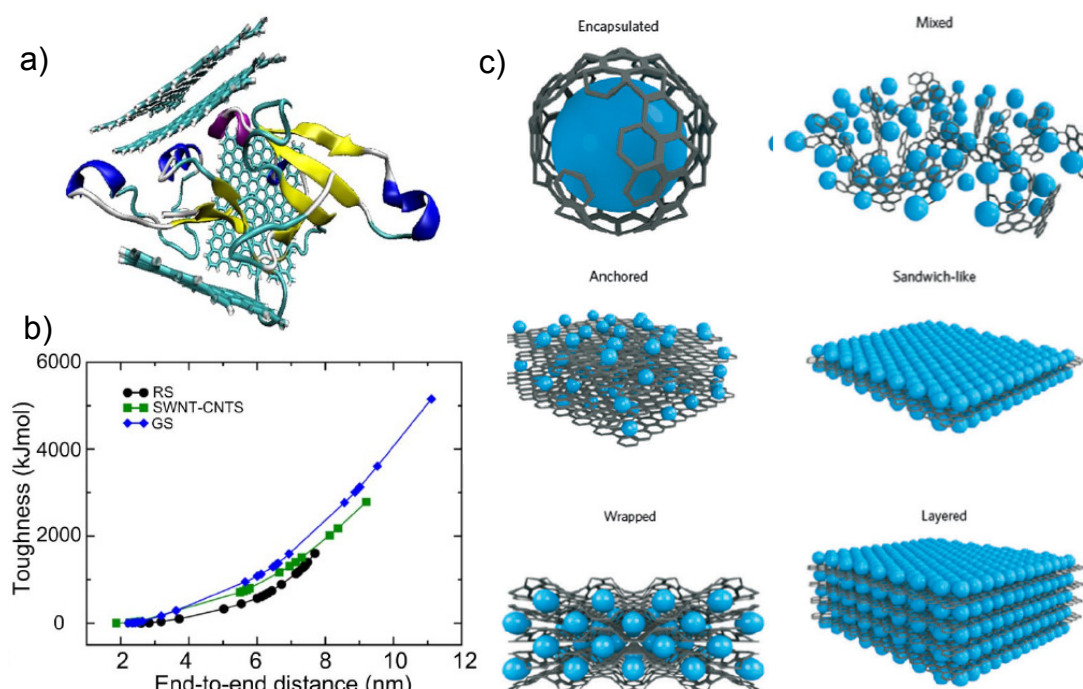


Figura 1.10: a) Arranjo de grafeno em torno da proteína de fibra MASP2, b) energia dissipada correspondente (aquí chamada dureza) [65] e c) diagrama esquemático das diferentes estruturas de materiais compostos de grafeno. Adaptada da Ref. [66].

Compostos de nanopartículas de grafeno são capazes de oferecer numerosas propriedades exclusivas e vantajosas para várias aplicações dependendo das características particulares das nanopartículas empregadas na formação dos compostos. Diversos metais (Au, Ag e Pt)[67, 68, 69] e nanopartículas de óxidos metálicos (FeO_4 , TiO_2 , SnO_2 , MnO_2 , e outros)[70, 71, 72, 73] são amplamente estudados, tanto em nanopartículas encapsuladas de grafeno quanto em grafeno decorado com nanopartículas (Veja Figura 1.10(c)).

1.3 Síntese de grafeno

Mais de 20 métodos têm sido propostos e explorados na última década para a produção de grafeno, fornecendo grafeno com diferentes dimensões, incidências de defeitos

e qualidades. Neste caso, a aplicação final está condicionada aos métodos de produção. Nesse sentido, cada método de produção deve ser promovido a fim de atender ao maior número de aplicações (Veja Tabela 1.1).

Tabela 1.1: Estado da arte das principais abordagens de produção e aplicações previstas. Adaptada da Ref. [34].

Method	Crystallites Size, μm	Sample Size, mm	μ	Applications
Micromechanical cleavage	1000	1	$2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (@T = 4 K) $2 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ @RT	Fundamental research and proof of principle devices
LPE of graphite	0.01–1	0.1–1 (∞ as overlapping flakes)	$100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (for a layer of overlapping flakes) @RT	Inks, coatings, paints, batteries, supercaps, solar cells, fuel cells, composites, sensors, TCs, photonics, flexible electronics and optoelectronics, bio-applications
LPE of GO	>1	>1 (∞ as overlapping flakes)	$1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (for a layer of overlapping flakes) @RT	Inks, coatings, paints, batteries, supercap, solar cells, fuel cells, composites sensors, TCs, photonics, flexible electronics and optoelectronics, bio-applications
Growth on SiC	100	100 (6")	$6 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ @T = 4 K	RF transistors other electronic devices
CVD	50 000	1000	$6.5 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ @T = 1.7 K $3 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ @RT	Photonics, nanoelectronics, TCs, sensors, bio-applications, flexible electronics

Têm-se adotado duas estratégias distintas para produção de grafeno: as abordagens *bottom-up* e *top-down*, resumidas na Figura 1.11.

1.3.1 Abordagens *bottom-up*

A grande variedade de espécies químicas e métodos de produção faz da fabricação do tipo *bottom-up* uma importante candidata para produção de grafeno. Visto que o grafeno pode ser construído de entidades moleculares pequenas ou atômicas discretas, a fabricação pode ser executada com precisão de nível atômico, usando técnicas químicas sintéticas desenvolvidas ao longo do século passado. Abordaremos duas técnicas *bottom-up*, conhecidas como: deposição química de vapor e síntese de SiC.

Deposição química de vapor

A deposição química de vapor (CVD) tornou possível a obtenção de filmes de grafeno uniformes e de grande área, provenientes de precursores sólidos, líquidos ou gasosos. Há diferentes tipos de processo CVD: térmicos, enriquecidos com plasma, parede quente ou fria, reativo, etc. Dependendo do precursor, da qualidade dos materiais, dos equipamentos específicos e das condições para CVD, o filme de grafeno obtido pode variar em termos de desempenho [75]. Basicamente, o procedimento envolve a fase de decomposição em alta temperatura de uma fonte de carbono na presença de um catalisador de metal de transição em que os átomos de carbono serão depositados e rearranjados em estruturas de carbono (Figura 1.12). A fonte de carbono é, geralmente, uma espécie gasosa, como

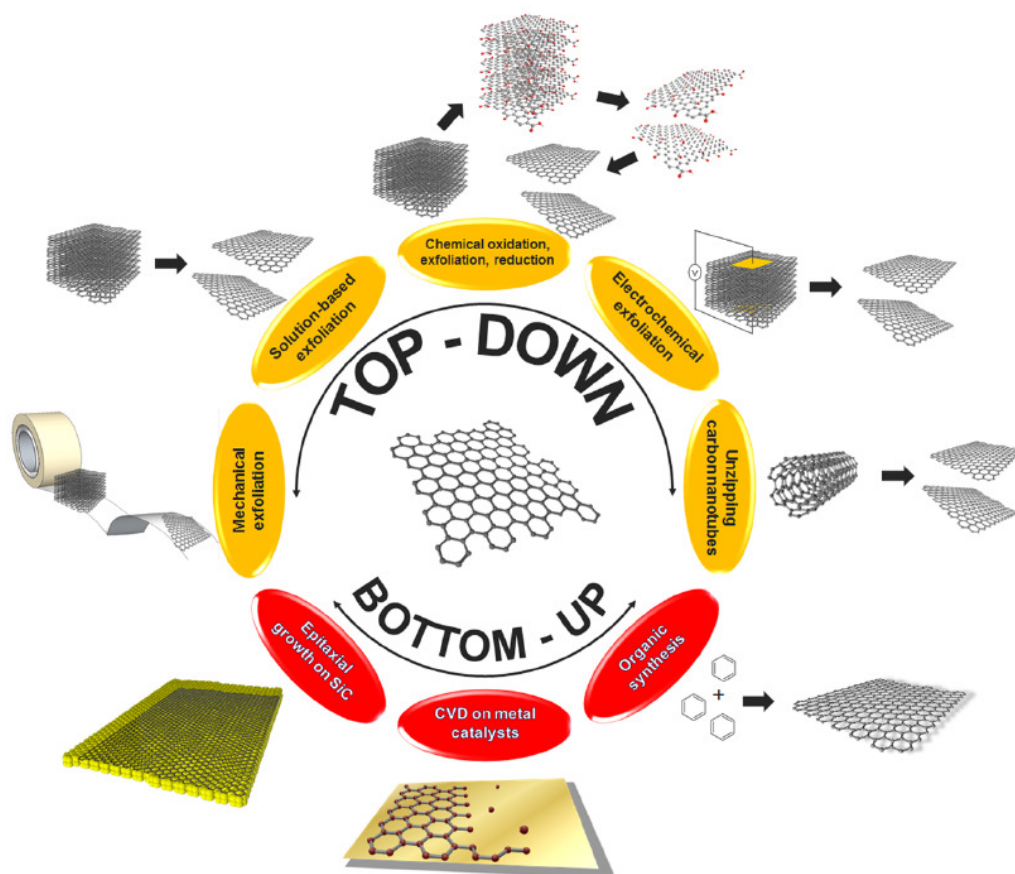


Figura 1.11: Visão geral das duas principais técnicas de produção de grafeno: *top-down* e *bottom-up*. Adaptada da Ref. [74].

metano, etano ou propano, embora o uso de uma fonte sólida já tenha sido comprovado como viável [77, 78].

Síntese de SiC

O desenvolvimento de grafeno tem sido alcançado em substrato de SiC por tratamento de calor a altas temperaturas sob condição de vácuo ultra-alto (UHV) [79]. Durante o processo, os átomos de Si sublimam para deixar uma camada exposta de átomos de carbono que serão rearranjados para formar grafeno epitaxial [80]. O controle preciso das temperaturas de sublimação pode levar à formação de muitas camadas gráficas, ocasionalmente de folhas únicas. As propriedades de grafeno obtido em SiC são diferentes daquelas do grafeno exfoliado mecanicamente. Isso se deve à presença de corrugações induzidas pelo substrato e orientações irregulares das camadas de grafeno, que alteram as propriedades eletrônicas [81].

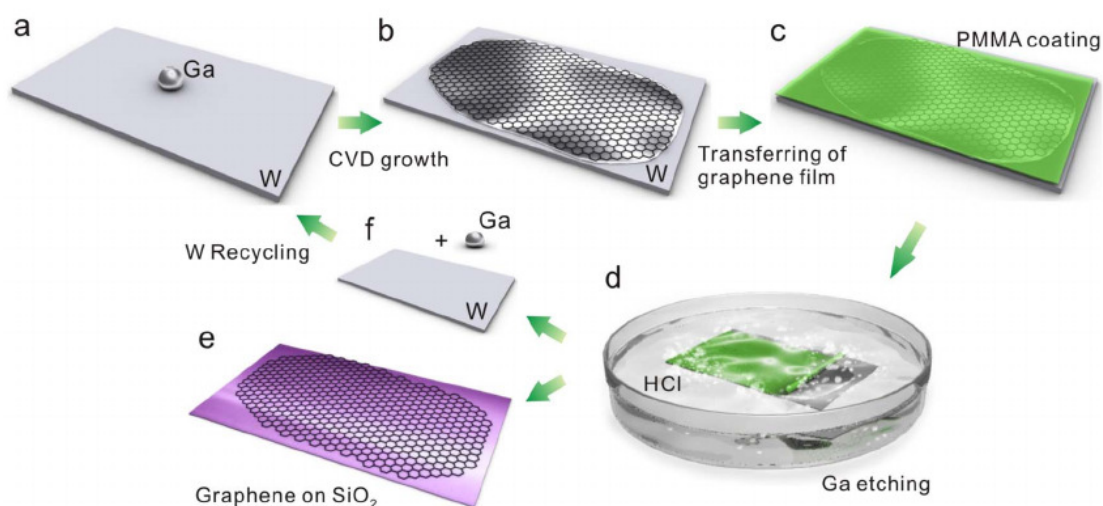


Figura 1.12: Ilustração esquemática da produção de grafeno sobre Ga líquido em um substrato de W. (a) Uma gotícula de Ga é disposta em uma lâmina de suporte de W, (b) produção por CVD de grafeno em superfície líquida de Ga, (c) o grafeno obtido é revestido em uma camada de PMMA por processo de revestimento de spin, (d) o grafeno revestido com PMMA é gradualmente separado da lâmina de W conduzido por bolhas de H₂ produzidas na interface entre o grafeno e o substrato de Ga-W, (e) grafeno transferido para um substrato de SiO₂/Si e (f) a lâmina de W pode ser reusada como suporte de Ga. Adaptada da Ref. [76].

1.3.2 Abordagens *top-down*

A esfoliação de *bulk* de grafite em flocos é o método mais comum para a produção em massa de folhas de grafeno. Dependendo da estratégia usada, há diferenças em rendimento, eficiência, custo, poluição, facilidade de produção e escalabilidade do processo de manufatura. Há, também, diferenças na morfologia, estrutura e propriedades dos produtos, tais como espessura, tamanho lateral, química da superfície, defeito, impureza, condutividade elétrica e térmica. Dentre todas as técnicas *top-down*, apenas duas serão abordadas aqui: esfoliação mecânica e esfoliação de grafite em fase líquida.

Esfoliação mecânica

Um dos métodos mais importantes é a clivagem micromecânica de HOPG, que foi o primeiro método usado para isolar uma camada simples de grafeno [8]. Esse método envolve repetitivas descamações de camadas de grafeno de HOPG com a ajuda de uma fita adesiva para obter camadas simples de grafeno que serão transferidas para uma superfície apropriada por meio de uma técnica de transferência seca ou úmida (Veja Figura 1.13). Também chamado de “método da fita adesiva”, é extremamente simples, viabilizando o isolamento de camada simples de grafeno com até 1 mm de dimensão, com alterações mínimas na folha de grafeno [83]. Embora a esfoliação micromecânica não seja uma boa

candidata para a produção em massa, ainda é o método de preferência para estudos basilares, visto que a maioria das inovações se iniciaram pelo uso dessa técnica.

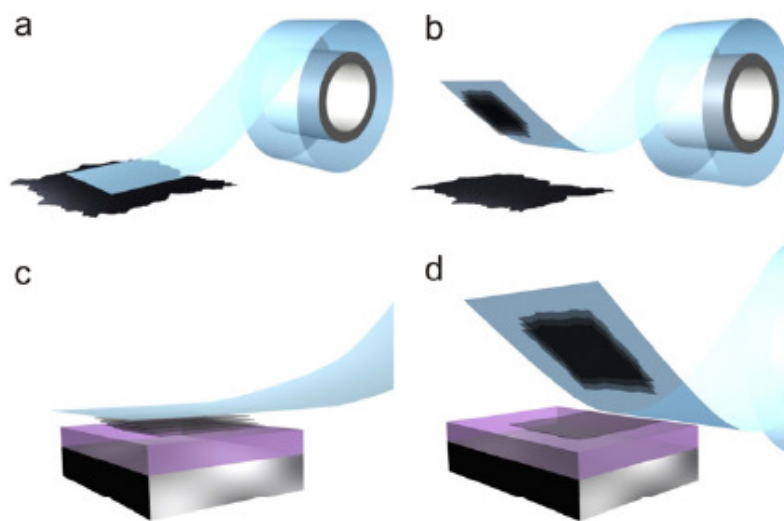


Figura 1.13: (a)-(d) Formação passo a passo de grafeno pelo método da “fita adesiva”: mostrando as repetidas esfoliações com fita adesiva. Adaptada da Ref. [82].

Esfoliação de grafite em fase líquida

O grafite pode ser esfoliado em ambientes líquidos explorando-se a força de corte para extrair camadas individuais [83]. Após a esfoliação, a interação grafeno-solvente precisa balancear as forças atrativas inter-camadas. Várias abordagens para preparar os flocos de grafeno dispersos em fase líquida têm sido reportadas, incluindo processador, misturador, ultrassons, temperatura e esferas de moagem.

Um tratamento por esferas de moagem pode ser empregado para esfoliar o grafite através de interações com melamina disponível comercialmente sob condições sólidas. Esse procedimento permite a produção rápida de quantidades relativamente grandes de material com a presença de poucos defeitos. O tratamento por moagem pode ser modulado para obter flocos de grafeno com diferentes tamanhos. Uma vez preparadas, as amostras de grafeno podem ser redispersas em solventes orgânicos ou água formando dispersões estáveis que podem ser usadas para múltiplos propósitos [84].

Em 2014, Coleman e colaboradores mostraram que mistura de alto cisalhamento de grafite em líquidos estáveis adequados resulta em esfoliação de grande escala para gerar dispersões de grafeno conforme retratado na Figura 1.14. Eles desenvolveram um modelo simples que mostra a esfoliação a ocorrer quando a taxa de cisalhamento local excede 10^4 s^{-1} (Figura 1.14). Caracterizando completamente o comportamento de escala de taxa de produção de grafeno, eles mostraram que a esfoliação pode ser obtida em volumes líquidos de centenas de mililitros até centenas de litros.

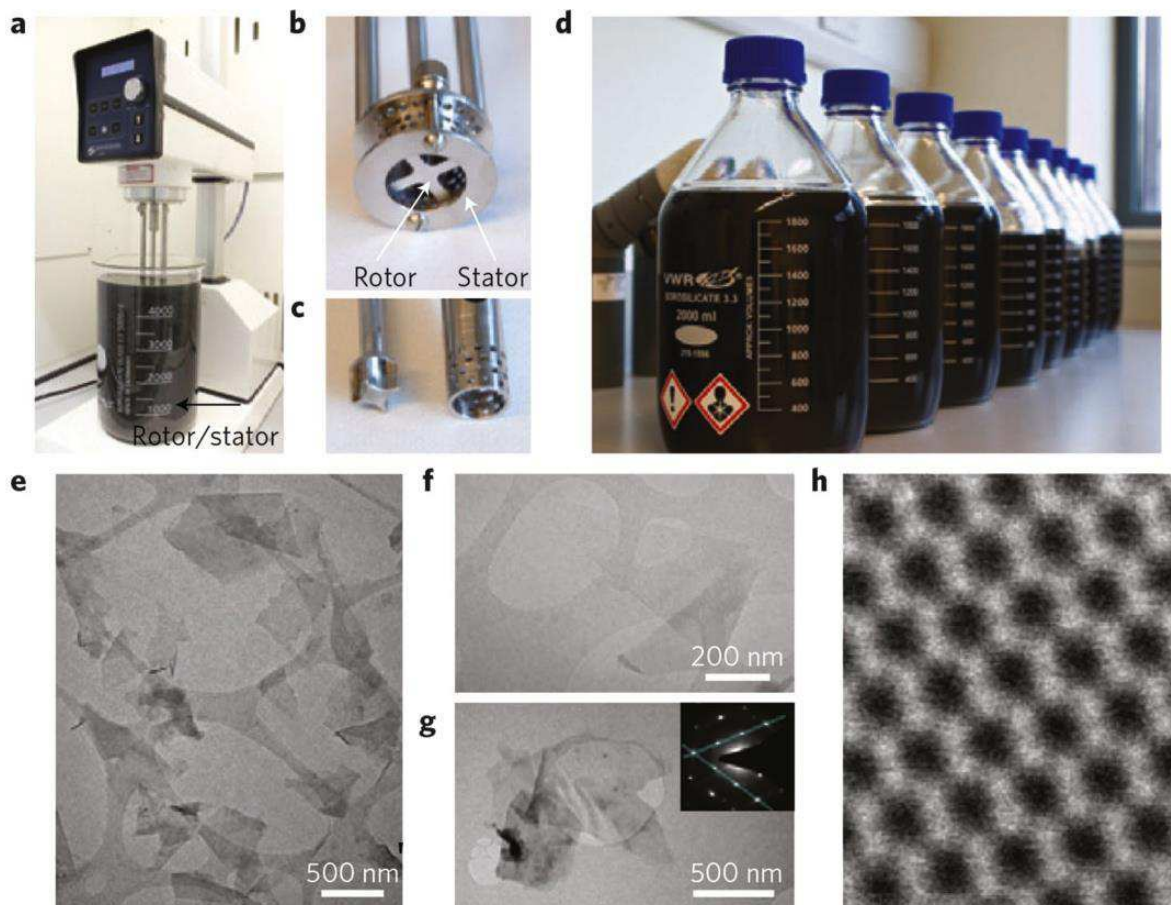


Figura 1.14: Produção de grafeno usando tecnologia de mistura de cisalhamento. (a) Máquina de Silverson L5M de mistura de alto cisalhamento com um cabeçote em um *beaker* de 5L de grafeno disperso. Uma imagem mais próxima de (b) um cabeçote de $D = 32\text{mm}$ e (c) um de $D = 16\text{mm}$ com o rotor separado do estator. (d) Dispersões de Grafeno-NMP (N-metil-2-pirrolidona) produzido por esfoliação de cisalhamento. (e) Imagem de TEM de nano folhas de esfoliação de grafeno por cisalhamento depois da centrifugação. Imagem TEM de (f) nano folhas individuais e (g) multicamadas e nanocamadas quando evidenciado por seus padrões de difração eletrônico. (h) Imagem de alta resolução de TEM de uma monocamda. Adaptada da Ref. [85].

1.4 Produção experimental de nanoestruturas de grafeno

Sob condições experimentais, muitas técnicas de fabricação foram desenvolvidas com a finalidade de se obterem estruturas finitas de grafeno. Em alguns casos, cortam-se, literalmente, folhas de grafeno em pequenas regiões usando partículas de Ni ou Fe. Estes, são colocados num ambiente químico com um controle rigoso de variáveis como temperatura e pressão, em que são preparados para servirem como catalizadores (facas nonométricas) para hidrogenação do carbono [86, 87]. Na Figura 1.15, por exemplo, Campos *et al.* apresentam seu método de reação catalítica, no qual eles utilizam uma solução aquosa de NiCl_2 (2.4 mg/ml), que é distribuída sobre a superfície de um substrato. Posteriormente, ela é cozinhada por 10 min a 90°C para evaporar H_2O . Com essa preparação, a amostra de NiCl_2 é, então, submetida ao fluxo de Ar e H_2 , na proporção 850 : 150 sccm (centímetros cúbicos padrão por minuto), anelando a 500°C por 20 min. Como resultado, tem-se as nanopartículas de Ni (nanofacas), que são usadas para processo de corte a 1000°C (Veja Figura 1.15(a)).

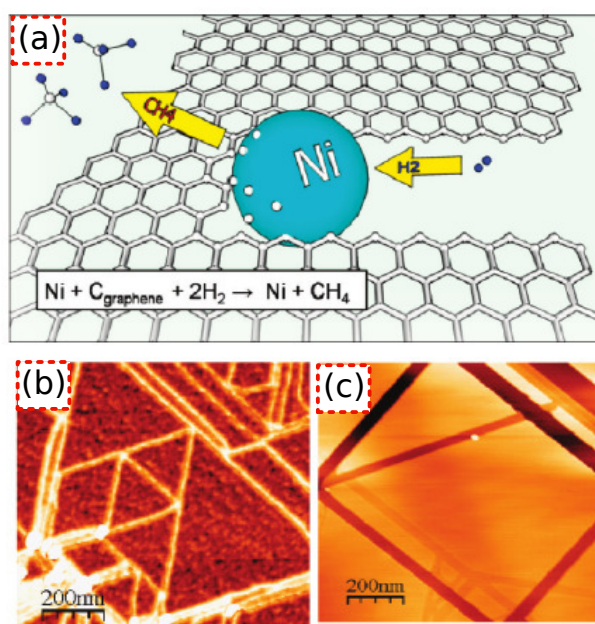


Figura 1.15: (a) Desenho esquemático do corte de grafeno por partículas de Ni. (b) Imagem AFM do corte de uma folha de grafeno produzindo nanoestruturas geométricas e (c) de grafite mostrando o aparecimento de trincheiras com ângulos de 30° , 90° e 150° , sugerindo a existência tanto de bordas *zigzag* quanto *armchair*. Adaptada da Ref. [86].

Após o corte, observam-se, por AFM, trincheiras com ângulos bem definidos, indicando que o corte é altamente anisotrópico, como mostra a Figura 1.15(b). Uma das vantagens desse método consiste em sintetizar nanoestruturas de grafeno com um rigoroso controle da forma das bordas. Para monocamadas, os pesquisadores notaram que as trincheiras

formam ângulos entre si, majoritariamente de 60° a 120° (Veja Figura 1.15(b)). Tantos os estudos de TEM (*Tunneling Electron Microscope*) para partículas de Ni[88] quanto os cálculos *ab initio*[89] indicam que a formação de bordas *zigzag* são mais favoráveis do que bordas *armchair*. Consequentemente, esse método oferece uma possibilidade de obtenção e estudo de nanoestruturas, tais como nanofitas e pontos quânticos com bordas cristalográficamente orientadas. Para cortes em folhas de grafites, as imagens AFM revelam o aparecimento de trincheiras com ângulos de 30° , 90° e 150° , indicando a existência tanto de bordas *zigzag* quanto *armchair* (Figura 1.15(c)).

Recentemente, um grupo de Israel investiu na microfluidização para a fabricação mecânica de pontos quânticos de grafeno (*graphene quantum dots* - GQDs) [90]. Essa técnica utiliza alta pressão para direcionar o fluxo do fluido dentro do microfluidor para um microcanal de impacto no formato Z, como ilustra Figura 1.16(b). Nesse processo, o fluido atinge velocidade de 400 m/s e aplica uma alta taxa de cisalhamento ($>10^7/s$) sobre as partículas dos focos. Como resultado, os milimétricos focos de grafites são esfoliados em folhas de grafeno e são depois fragmentados em GQDs, conforme ilustrado na Figura 1.16(c).

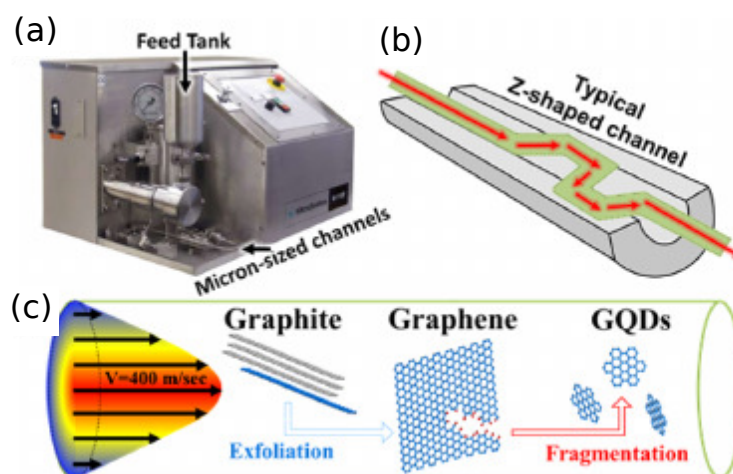


Figura 1.16: (a) Fotografia de um microfluidor típico. Dentro do tanque, uma suspensão aquosa de grafite é forçada através de microcanais por uma pressão de 30 kpsi. Representação esquemática (b) dos microcanais de formato Z e (c) fluxo dentro dos canais com velocidade de 400 m/s, onde os focos de grafites são exfoliados e depois fragmentados em GQDs. Adaptada da Ref. [90].

Outros métodos também foram desenvolvidos para sintetização e fabricação de nanoestruturas. Conforme já mencionamos na Seção 1.3, também é possível utilizando-se os métodos *bottom-up* e *top-down*. Para saber como o uso dessas técnicas podem ser utilizadas para fabricar pontos quânticos, veja Capítulo 3 do livro de A. D. Güçlü *et al.* [91].

Neste Capítulo, apresentaremos as ferramentas e modelos que nos permitirão analisar as propriedades eletrônicas em mono e bicamada de grafeno. Inicialmente, discutiremos o método de ligação forte (*tight-binding*) e as propriedades de partícula única no grafeno e na bicamada de grafeno (BLG, *bilayer graphene*).

2.1 Estrutura eletrônica do grafeno

2.1.1 Modelo *tight-binding*

Conforme já anunciado, os átomos de carbono são reunidos em uma rede *honeycomb*. Cada célula unitária contendo dois átomos (A e B), que formam duas subredes de Bravais triangulares. Os vetores unitários primitivos ou de base responsáveis por conectar as células unitárias dentro de cada subrede são os vetores $\vec{a}_{1,2}$ (Figura 2.1(a)), enquanto $|\vec{\delta}_i| = a = 1.42 \text{ \AA}$ conectam os átomos vizinhos mais próximos [23], dados por:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 3), \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 3), \\ \vec{\delta}_1 &= (0, a), \\ \vec{\delta}_2 &= \frac{a}{2}(\sqrt{3}, -1), \\ \vec{\delta}_3 &= \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, -1),\end{aligned}\tag{2.1}$$

Os vetores correspondentes da rede recíproca $\vec{b}_{1,2}$ são definidos como

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{3a}(-\sqrt{3}, 1), \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{3a}(\sqrt{3}, 3),\end{aligned}\tag{2.2}$$

que satisfazem a seguinte relação $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$. De acordo com a Figura 2.2(b), a rede recíproca de uma rede hexagonal tem a mesma forma hexagonal. Como consequência, a

primeira zona de Brillouin (ZB) é um hexágono com o centro correspondendo ao ponto Γ e com o ponto M localizando-se entre os pontos K and K' , que formam dois grupos de três pontos equivalentes. Note que os hexágonos da rede recíproca são uma rotação de $\pi/3$ em relação aos hexágonos do espaço real.

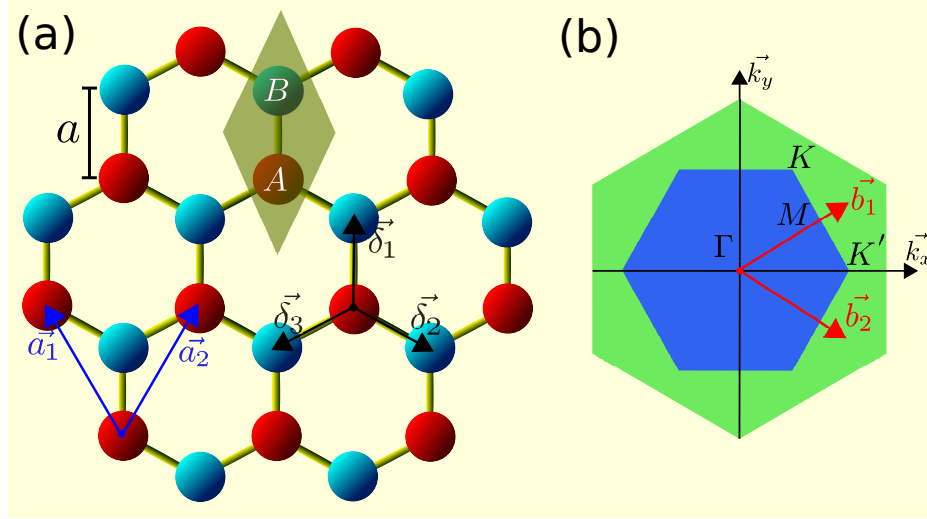


Figura 2.1: (a) Rede *honeycomb* de grafeno. A região destacada pelo losângulo mostra a célula unitária. $\vec{a}_{1,2}$ são os vetores primitivos enquanto $\vec{d}_{1,2,3}$ são os vetores entre átomos vizinhos. (b) A região azul representa a primeira ZB e a região verde, a segunda zona. $\vec{b}_{1,2}$ representam os vetores da rede recíproca, enquanto os pontos K e K' são pontos não equivalentes formando três grupos dos seis vértices do hexágono da primeira ZB.

Os elétrons do orbital π , pertencentes aos átomos de carbono localizados nos sítios A e B , podem se mover livremente pela rede do grafeno. Usando a aproximação *tight-binding* (TB), podemos descrever as propriedades eletrônicas associadas a esse movimento. Considerando uma folha infinita (ou *Bulk*) de grafeno, a Hamiltoniana para um elétron tem a seguinte forma:

$$H(\vec{r}) = \frac{p^2}{2m} + \sum_{\mathbf{R}_A} V^A(\vec{r} - \mathbf{R}_A) + \sum_{\mathbf{R}_B} V^B(\vec{r} - \mathbf{R}_B), \quad (2.3)$$

onde p é o momento do elétron, m a massa de um elétron e $\sum_{\mathbf{R}_{A(B)}} V^{A(B)}(\vec{r} - \mathbf{R}_{A(B)})$ representa o potencial atômico devido ao átomo de carbono do tipo $A(B)$ no sítio $\mathbf{R}_{A(B)}$, ou seja, a energia potencial centrada no átomo. Devido à simetria translacional do grafeno, podemos usar o teorema de Bloch para expandir a função de onda eletrônica em cada subrede em termos dos orbitais localizados p_z :

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}^A(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_{\mathbf{R}_A} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_A} \phi_z(\vec{r} - \mathbf{R}_A), \\ \psi_{\mathbf{k}}^B(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N_B}} \sum_{\mathbf{R}_B} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_B} \phi_z(\vec{r} - \mathbf{R}_B), \end{aligned} \quad (2.4)$$

onde \mathbf{k} é o vetor de onda, $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{A(B)}}$ são os coeficientes de expansão, $N_{A(B)}$ é o número de átomos de carbono em cada subrede e $\phi_z(\vec{r}-\mathbf{R}_{A(B)})$ são os orbitais localizados p_z em cada sítio $\mathbf{R}_{A(B)}$. Podemos, portanto, construir um conjunto de funções de onda ortonormais como a combinação linear das funções em cada subrede:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = A_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}^A(\vec{r}) + B_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}^B(\vec{r}), \quad \langle \Psi_{\mathbf{k}} | \Psi_{\mathbf{k}'} \rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad (2.5)$$

ou expressá-la como *spinors* de duas componentes,

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} A_{\mathbf{k}} \\ B_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

Assumindo que os orbitais p_z sejam ortogonais, a ação do operador Hamiltoniano dado na Eq. (2.3) sobre os *spinors* dados na Eq. (2.6) produzirá

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{\mathbf{k}} \\ B_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = E_{\pm} \begin{pmatrix} A_{\mathbf{k}} \\ B_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

onde $H_{mn} = \langle \psi_{\mathbf{k}}^m | H | \psi_{\mathbf{k}}^n \rangle$ são os elementos da matriz com $m, n = A$ e B . Considerando $H_{AA} = H_{BB}$ e $H_{AB} = H_{BA}^*$, os elementos da matriz podem ser calculados, respectivamente, usando a forma explícita da Hamiltoniana, da seguinte forma

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \frac{1}{N_s} \sum_{\vec{R}_A} \int \langle \phi_z^*(\vec{r}-\mathbf{R}_A) | \left(\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}-\mathbf{R}_A) + V(\vec{r}-\mathbf{R}_B) \right) | \phi_z(\vec{r}-\mathbf{R}_A) \rangle, \\ H_{AB} &= \frac{1}{N_s} \sum_{\vec{R}_A, \vec{R}_B} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_A-\mathbf{R}_B)} \int \langle \phi_z^*(\vec{r}-\mathbf{R}_A) | \left(\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}-\mathbf{R}_A) \right) \\ &\quad + V(\vec{r}-\mathbf{R}_B) | \phi_z(\vec{r}-\mathbf{R}_B) \rangle, \end{aligned} \quad (2.8)$$

onde os autovalores da Eq. (2.7) são dados por $E_{\pm} = H_{AA} \pm |H_{AB}|$. Como os orbitais são ortogonais entre si e estamos considerando apenas os vizinhos mais próximos de pares A e B, os termos com contribuições não nulas para os elementos da diagonal serão a energia cinética e energia por sítio (*on-site*) do orbital p_z tal que

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \frac{1}{N_A} \sum_{\vec{R}_A} \int \langle \phi_z^*(\vec{r}-\mathbf{R}_A) | \left(\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}-\mathbf{R}_A) \right) | \phi_z(\vec{r}-\mathbf{R}_A) \rangle \\ &= \epsilon. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Similarmente, os termos fora da diagonal resultam em

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \frac{1}{N_A} \sum_{\vec{R}_A, \vec{R}_B} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_A-\mathbf{R}_B)} \int \langle \phi_z^*(\vec{r}-\mathbf{R}_A) | (V(\vec{r}-\mathbf{R}_A)) | \phi_z(\vec{r}-\mathbf{R}_B) \rangle \\ &= t \frac{1}{N_A} \sum_{\vec{R}_A, \vec{R}_B} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_A-\mathbf{R}_B)}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

pois a integral é constante e a definimos como o elemento ou probabilidade de salto (*hopping*) t . A distância entre os átomos vizinhos mais próximos de uma subrede A ou B é aproximadamente 1.7 vezes menor do que entre dois pares de átomos A ou B. Como as probabilidades de salto caem rapidamente com a distância, podemos desprezar o salto entre os átomos A e A ou B e B, conforme foi evidenciado experimentalmente [92]. Expandindo a soma em torno dos vizinhos do sítio B, somamos sobre seus três vizinhos mais próximos. Assim, os elementos fora da diagonal podem ser reescritos como

$$H_{AB} = t \frac{1}{N_A} \sum_{\vec{R}_B} \left[e^{i\mathbf{k}\cdot\vec{\delta}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\vec{\delta}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\vec{\delta}_3} \right]. \quad (2.11)$$

Para completar o cálculo, devemos somar sobre todos os átomos da subrede B e substituir a Eq. (2.1) na expressão final. Desse modo, os elementos fora da diagonal podem ser dados por

$$\begin{aligned} H_{AB} &= t \left[e^{i\mathbf{k}\cdot a(0,1)} + e^{i\mathbf{k}\cdot a(\sqrt{3},-1)/2} + e^{i\mathbf{k}\cdot a(-\sqrt{3},-1)/2} \right] \\ &= t \left[e^{iak_y} + e^{-iak_y/2} 2 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_x}{2}\right) \right] \\ &= tg(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Assim, a Eq. (2.7) será representada por

$$\begin{pmatrix} \epsilon & tg(\mathbf{k}) \\ tg^*(\mathbf{k}) & \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{\mathbf{k}} \\ B_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = E_{\pm} \begin{pmatrix} A_{\mathbf{k}} \\ B_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}, \quad (2.13)$$

onde os autovalores ou bandas de energia obtidos dessa equação são expresso como (Wallace, 1947 [3])

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \epsilon \pm t|g(\mathbf{k})| = \epsilon \pm t\sqrt{3 + f(\mathbf{k})}, \quad (2.14)$$

com

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_x a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_y a\right), \quad (2.15)$$

onde os autovetores (ou *spinors*) correspondentes para cada \mathbf{k} são

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{-i\theta_{\mathbf{k}}} \end{pmatrix}, \quad e^{-i\theta_{\mathbf{k}}} = \frac{f(\mathbf{k})}{|f(\mathbf{k})|}. \quad (2.16)$$

Os sinais positivo e negativo das expressões acima aplicam-se às bandas de condução (superior, π^*) e de valência (inferior, π), respectivamente, conforme ilustrado na Figura 2.2. Na Eq. (2.14), ϵ representa a energia do nível $2p$. Como a posição do zero de energia é arbitrária, por conveniência, escolhe-se o ponto K da primeira ZB como sendo o nível de energia zero, que corresponde ao nível de Fermi num sistema não dopado. Dessa forma, assumimos $\epsilon = 0$. De fato, é possível verificar que os autovalores anulam-se nos dois pontos inequivalentes, K e K' , da primeira ZB, expressos no espaço dos momentos por:

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{3a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right), \quad \vec{K}' = \frac{2\pi}{3a} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right). \quad (2.17)$$

Esses pontos também são conhecidos como pontos de Dirac, conforme será justificado em breve. Portanto, de acordo com a figura, podemos dizer que as bandas de valência e de condução se tocam nos pontos de Dirac, que é onde passa o nível de Fermi. Por célula unitária, existem dois elétrons π de tal forma que eles ocupam completamente a banda de valência, ficando a banda de condução vazia. Além disso, os cálculos de densidade de estado mostram que, no nível de Fermi, a densidade de estados é nula e, como consequência, o grafeno é um semicondutor de *gap* nulo [23]. Vale ressaltar que, como a energia dos fótons é da ordem de poucos eV, as transições óticas vão ocorrer próximas ao ponto de Dirac.

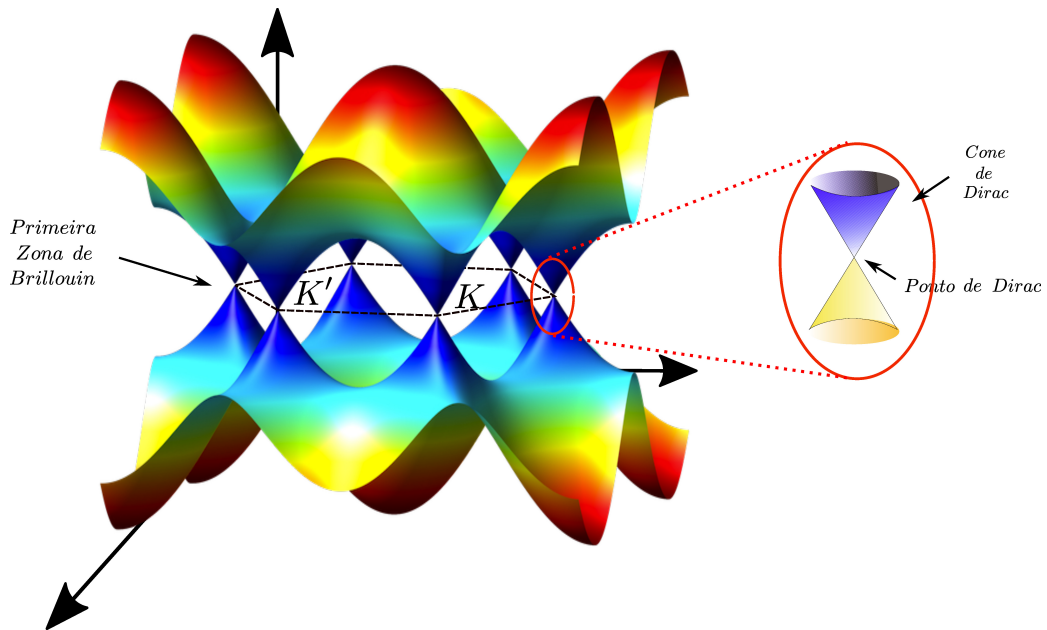


Figura 2.2: Espectro de energia do grafeno com aproximação dos vizinhos mais próximos. No destaque, a primeira zona de Brillouin, mostrando que as bandas se tocam nos pontos de Dirac, e um zoom, mostrando a relação cônica da energia próxima desses pontos.

2.1.2 Modelo de massa efetiva e férmions de Dirac

Como as energias dos elétrons (banda de condução) e dos buracos (banda de valência) são nulas nos pontos K e K' , considerando $\epsilon = 0$, podemos escrever a Hamiltoniana em torno desses pontos para demonstrar por que eles são chamados de pontos de Dirac. Podemos começar analisando a Eq. (2.11) em torno dos pontos- K , trocando o vetor de onda \mathbf{k} por $\mathbf{K} + \mathbf{q}$, onde $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$. Usando aproximação de primeira ordem da exponencial $e^{i\mathbf{q}\cdot\vec{\delta}_i} \rightarrow 1 + i\mathbf{q}\cdot\vec{\delta}_i$, a Eq. (2.11) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} H_{AB} &= t \sum_i e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{q})\cdot\vec{\delta}_i} \\ &= t \left(\sum_i e^{i\mathbf{K}\cdot\vec{\delta}_i} + i \sum_i e^{i\mathbf{K}\cdot\vec{\delta}_i} \mathbf{q} \cdot \vec{\delta}_i \right). \end{aligned} \quad (2.18)$$

Usando as Eqs. (2.1), vemos que o primeiro termo resulta em zero, e o segundo termo pode ser calculado explicitamente como

$$\begin{aligned} H_{AB} &= ite^{i\mathbf{K}\cdot\vec{\delta}_1} \left(\mathbf{q} \cdot \vec{\delta}_1 + \mathbf{q} \cdot \vec{\delta}_2 e^{-i\mathbf{K}\cdot\vec{a}_1} + \mathbf{q} \cdot \vec{\delta}_3 e^{-i\mathbf{K}\cdot\vec{a}_2} \right) \\ &= ite^{i\mathbf{K}\cdot\vec{\delta}_1} \left(\mathbf{q} \cdot \vec{\delta}_1 (1 + e^{-i\mathbf{K}\cdot\vec{a}_1} + e^{-i\mathbf{K}\cdot\vec{a}_2}) - \mathbf{q} \cdot \vec{a}_1 e^{-i\mathbf{K}\cdot\vec{a}_1} - \mathbf{q} \cdot \vec{a}_2 e^{-i\mathbf{K}\cdot\vec{a}_2} \right) \\ &= -ite^{i\mathbf{K}\cdot\vec{\delta}_1} (\mathbf{q} \cdot \vec{a}_1 e^{-i\mathbf{K}\cdot\vec{a}_1} + \mathbf{q} \cdot \vec{a}_2 e^{-i\mathbf{K}\cdot\vec{a}_2}), \end{aligned} \quad (2.19)$$

onde usamos, nas passagens, o fato de que $\vec{\delta}_2 - \vec{\delta}_1 = -\vec{a}_1$. Linearizando, em torno do ponto $K = (4\pi/3a\sqrt{3}, 0)$, os elementos fora da diagonal resultam em

$$H_{AB} = \frac{-3|t|a}{2}(q_x + iq_y). \quad (2.20)$$

A constante $3at/2$ tem dimensão de constante de Planck vezes velocidade. Portanto, podemos expressá-la na forma $\hbar v_F$, onde v_F é a velocidade de Fermi para esse caso, já que o nível de Fermi passa exatamente pelo ponto K , onde foi realizado a expansão. Nesse processo, a velocidade de Fermi tem o mesmo papel da velocidade da luz, no vácuo, para partículas relativísticas. Tomando os valores das constantes para o grafeno, $|t| = 2.8$ eV, $a = 1.42$ Å e $\hbar = 6.59 \times 10^{-16}$ eV.s, calculamos $v_F \approx 10^6$ m/s. Esse valor corresponde a aproximadamente 1/300 da velocidade da luz no vácuo. Portanto, a Hamiltoniana representada pela Eq. (2.19), do modelo efetivo, tem a mesma forma da Hamiltoniana de Dirac para férmions de massa nula relativístico, de modo que podemos reescrevê-la como:

$$H_K = i\hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla, \quad (2.21)$$

tal que os autovalores e autovetores desses férmions de Dirac em torno do ponto K serão da forma

$$\begin{aligned} E_{\pm}(q) &= \pm\hbar v_F |\mathbf{q}|, \\ \Psi_K(\mathbf{q}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\theta_{\mathbf{q}}/2} \\ \mp e^{i\theta_{\mathbf{q}}/2} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (2.22)$$

onde os sinais $+/-$ correspondem, novamente, às bandas de condução/valência e $\theta_{\mathbf{q}}$ corresponde ao ângulo de \mathbf{q} em relação ao eixo q_x no espaço dos momentos. Os cálculos podem ser repetidos em torno do ponto $K' = (-4\pi/3a\sqrt{3}, 0)$ onde se verificam os mesmos autovalores com os seguintes autovetores:

$$\Psi_{K'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\theta_{\mathbf{q}}/2} \\ \pm e^{-i\theta_{\mathbf{q}}/2} \end{pmatrix}. \quad (2.23)$$

Vamos considerar, por exemplo, um elétron com momento q_x propagando-se ao longo da direção x em um dos pontos de Dirac. O ângulo formado por esse elétron e o eixo-x é $\theta_{\mathbf{q}} = 0$ de tal forma que seu autovetor será

$$\Psi_{K'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \quad (2.24)$$

Se esse mesmo elétron for posto adiabaticamente em movimento num círculo de energia constante em um cone de Dirac e retornar ao ponto de partida, o ângulo e seu correspondente autovetor resultam em $\theta_{\mathbf{q}} = 2\pi$ e

$$\Psi_{K'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i2\pi/2} \\ -e^{-i2\pi/2} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\pi} \\ -e^{-i\pi} \end{pmatrix}, \quad (2.25)$$

respectivamente. Como pode ser observado, o elétron adquire um ângulo de fase π chamado de fase de Berry [93], assim que ele retorna ao ponto de partida. Esta mudança de fase sob rotação é característica de *spinor*. De fato, o autovetor é um *spinor* de duas componentes.

Os resultados até agora são frutos de uma análise sobre um único ponto de Dirac (ou vale). Usando ambos os vales nas duas subredes, podemos escrever a Hamiltoniana na base $\{A_K, B_K, A_{K'}, B_{K'}\}$ da seguinte forma

$$H = -v_F \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma}^* \cdot \mathbf{p} \end{pmatrix}, \quad (2.26)$$

onde $\boldsymbol{\sigma} = \sigma_x \hat{x} + \sigma_y \hat{y}$ é a matriz de Pauli. Os autovetores correspondentes a cada vale podem ser caracterizados por uma quantidade relevante conhecida como helicidade que é definida como a projeção do (pseudo)spin $\boldsymbol{\sigma}$ ao longo da direção do operador momento. (A razão para esses autovetores serem chamados de pseudospin será apresentada mais adiante.) Para partículas de massa nula, os termos helicidade e quiralidade não têm diferença. Para a Mecânica Quântica, o operador helicidade é dado por [23]:

$$\hat{h} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|}. \quad (2.27)$$

Os autovalores de \hat{h} são $h = \pm 1$. Para $h = 1$, temos que o pseudospin é paralelo ao momento e orientado no mesmo sentido; se $h = -1$ o pseudospin e o momento estão alinhados, mas em sentidos opostos.

O operador helicidade comuta com a Hamiltoniana. Portanto, h é uma constante de movimento. Como $\Psi_K(\mathbf{q})$ e $\Psi_{K'}(\mathbf{q})$ são autovetores da Hamiltoniana, eles também são autovetores de \hat{h}

$$\hat{h}\Psi_K(\mathbf{q}) = \pm \frac{1}{2}\Psi_K(\mathbf{q}), \quad (2.28)$$

de forma equivalente para $\Psi_{K'}(\mathbf{q})$, do qual inverte-se apenas o sinal. Como resultado, os elétrons (buracos) têm helicidade positiva (negativa) para o vale K e oposto para vale K' . Tanto a quiralidade dos autovetores quanto a dispersão linear dão ao grafeno características exclusivas ao transporte eletrônico e são responsáveis por propriedades únicas nesse material, como o famoso tunelamento de Klein [104].

2.2 Bicamada de grafeno

A bicamada de grafeno (*bilayer graphene* - BLG) consiste em duas monocamadas de grafeno empilhadas (com um determinado tipo de empilhamento) que interagem fraca-

mente por forças de van der Waals e separadas por uma distância $d \approx 3.35 \text{ \AA}$. Esta interação entre as camadas ocorre a um custo de energia da ordem de 20 meV/\AA^2 , um valor típico para heteroestruturas de van der Waals [95].

Embora as bicamadas sejam encontradas principalmente no chamado empilhamento AB, também conhecido como Bernal [96], padrões Moiré observados em imagens de STM de bicamadas e multicamada de grafeno revelam configurações de empilhamento alternativas, em que uma camada apresenta-se girada em relação à outra com ângulo θ , sendo $\theta = 60^\circ$ no caso AB e $\theta = 0^\circ$ [97]. Nestas estruturas, é possível que regiões com empilhamentos AB e AA possam coexistir.

Na Figura 2.3, mostramos uma bicamada de grafeno com o empilhamento de Bernal (AB). Neste empilhamento, as camadas de grafeno são dispostas de modo que os átomos

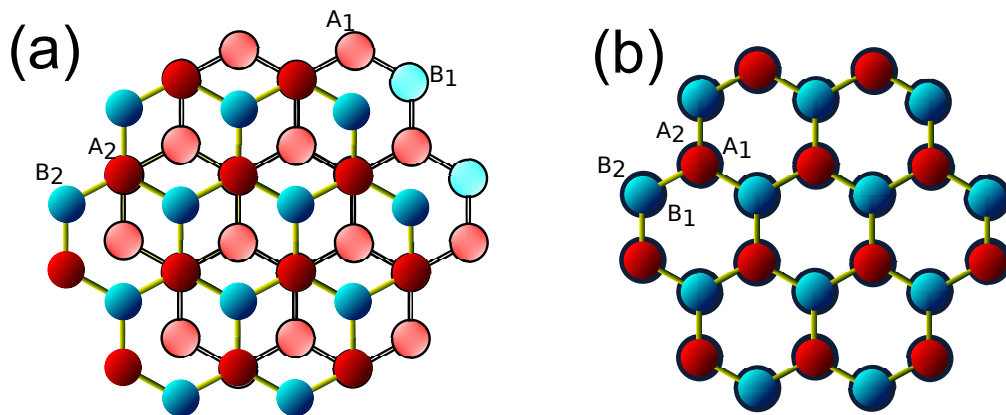


Figura 2.3: (a) Estrutura cristalina da BLG no empilhamento Bernal e (b) no empilhamento AA.

da subrede A, da camada superior (denominados A2), estão diretamente acima de átomos da subrede B, da camada inferior (denominado B1), e os átomos da subrede B da camada superior (denominados B2), estão acima do centro do hexágono formado pela camada inferior. Portanto, a bicamada de grafeno com empilhamento AB possui dois sítios atômicos não-equivalentes, denominados na literatura de sítios α e β [98]. O sítio α ocorre quando os átomos de carbono da camada superior ficam exatamente sobre os átomos da camada inferior, enquanto que no sítio β os átomos da camada superior ficam exatamente sobre o centro do hexágono formado pelos átomos de carbono da camada inferior.

No empilhamento AA, as camadas de grafeno são posicionadas de modo que os átomos da subrede A da camada superior (denominado A2) estão diretamente acima de átomos da subrede A da camada inferior (denominado A1), e os átomos da subrede B da camada superior (denominados B2) estão diretamente acima dos átomos da subrede B da camada inferior (denominados B1). A distinção entre os sítios α e β não se aplica no empilhamento AA.

Embora as monocamadas e bicamadas de grafeno sejam compostas do mesmo átomo elementar, o carbono, suas propriedades eletrônicas são essencialmente diferentes, principalmente devido às simetrias associadas ao átomo de carbono e das diferentes distância

interplanares. Em geral, as propriedades eletrônicas de bicamadas de grafeno ou materiais compostos de camadas atômicas dependem não somente do tipo de empilhamento, mas também do número de camadas.

De maneira similar ao caso da monocamada, podemos usar a aproximação TB para descrever a estrutura eletrônica de uma bicamada de grafeno em que assumimos um tipo específico de empilhamento entre as duas camadas. Como temos duas células unitárias com dois átomos em cada camada e as camadas podem interagir entre si, devemos admitir que existem mais possibilidades de *hopping* para os elétrons. No caso de uma única camada, expressamos a função de onda como *spinors* de duas componentes, conforme representado pela Eq. (2.6). Para a bicamada, como existem duas subredes - A2 e B2 - pertencentes à camada superior (2) e outras duas - A1 e B1 - pertencentes à camada inferior (1), podemos expressar a função de onda como um *spinor* de quatro componentes:

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} A1_{\mathbf{k}} \\ B1_{\mathbf{k}} \\ B2_{\mathbf{k}} \\ A2_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}, \quad (2.29)$$

de modo que podemos escrever o Hamiltoniano da bicamada nesta base. Definiremos $c_1 = A1, B1$ os átomos da célula unitária da camada 1 e $c_2 = A2, B2$ os átomos da célula unitária 2. Para descrever a estrutura eletrônica da bicamada de grafeno, iremos considerar a energia de salto correspondente as menores distâncias, como: $A1 - B1$, $B1 - A2$ e $A2 - B2$, que têm, respectivamente, as seguintes energia de *hopping*: t , t_{\perp} e t . As energias de *hopping* correspondente as interações $A1 - B2$ e $B1 - B2$ podem ser desprezadas porque os saltos correspondentes ocorrem a distância maiores. Em termos das funções de onda, as interações entre $A1 - B1$ e $A2 - B2$ são similares àquelas da monocamada, com cada elemento representado por $tg(\mathbf{k})$. A interação $B1 - A2$ representa o *hopping* intercâmara (acoplamento entre as camadas), dando origem ao elemento $\langle \psi_{\mathbf{k}}^{A1} | H | \psi_{\mathbf{k}}^{B2} \rangle = t_{\perp}$, cujo valor normalmente é -0.4 eV [24]. Portanto, a Hamiltoniana nesta base será

$$\begin{pmatrix} 0 & tg(\mathbf{k}) & t_{\perp} & 0 \\ tg(\mathbf{k})^* & 0 & 0 & 0 \\ t_{\perp} & 0 & 0 & tg(\mathbf{k}) \\ 0 & 0 & tg(\mathbf{k})^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A1_{\mathbf{k}} \\ B1_{\mathbf{k}} \\ B2_{\mathbf{k}} \\ A2_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = E(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} A1_{\mathbf{k}} \\ B1_{\mathbf{k}} \\ B2_{\mathbf{k}} \\ A2_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}. \quad (2.30)$$

Note que a Hamiltoniana é constituída de duas matrizes 2×2 na diagonal, que representam a energia de cada camada, e duas matrizes 2×2 fora da diagonal, que representam o acoplamento. A diagonalização da Hamiltoniana acima resultará em quatro autovalores, conforme a equação

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm \frac{1}{2} t_{\perp} \pm \sqrt{\frac{1}{4} t_{\perp}^2 + t^2 |g(\mathbf{k})|^2}. \quad (2.31)$$

O sinal negativo na frente da raiz descreve as bandas de valência (buracos) e condução (elétrons), sendo que elas se tangenciam no ponto de Dirac, ou seja, o *gap* entre elas é

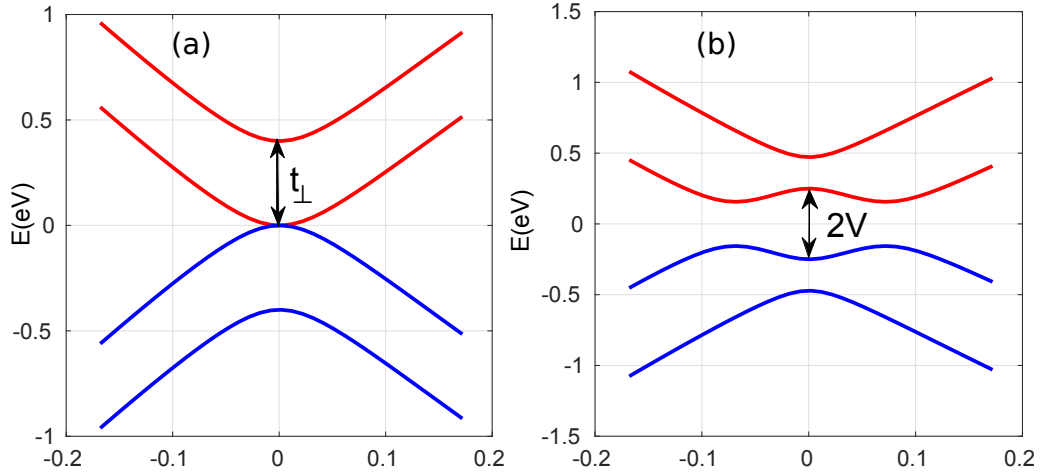


Figura 2.4: Banda de energia da BLG próximo do ponto K ($4\pi/3\sqrt{3}, 0$) (a) sem e (b) com um campo elétrico perpendicular correspondente a um potencial de $V = 0.5$ eV, onde fixamos $t_{\perp} = 0.4$ eV e $t = -2.8$ eV.

igual a zero. O sinal positivo para o primeiro termo da Eq. (2.31) representa as bandas de valência e condução com *gap* da ordem da energia de $2t_{\perp}$, conforme pode ser visto na Figura 2.4(b). No regime de baixo momento ($k \ll t_{\perp}/(2\hbar v_f)$), a Eq. (2.31) resultará em

$$\begin{aligned}
 E_{\pm}(\mathbf{k}) &= \pm \frac{1}{2}t_{\perp} \pm \frac{1}{2}t_{\perp} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{4t^2 |g(\mathbf{k})|^2}{t_{\perp}^2} + \dots \right) \\
 &\approx \frac{t^2 |g(\mathbf{k})|^2}{t_{\perp}} \\
 &\approx \pm \frac{t^2}{t_{\perp}} \left(\frac{3a}{2} \right)^2 |\mathbf{q}|^2 = \pm \frac{\hbar^2 |\mathbf{q}|^2}{2m^*},
 \end{aligned} \tag{2.32}$$

onde $m^* = t_{\perp}/(2v_F^2)$ é a massa efetiva como consequência das transições dos elétrons de uma camada para outra. Portanto, diferente da monocamada, próximo do ponto de Dirac, a energia da BLG tem um comportamento parabólico.

Aplicando um campo elétrico perpendicular ao plano da BLG, é possível abrir um *gap* no seu espectro de energia. Podemos criar uma diferença de potencial V entre as camadas de modo que os elementos diagonais para as camadas do topo e da base tornem-se $+V/2$ e $-V/2$, respectivamente. Neste caso, a Hamiltoniana torna-se

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} V/2 & tg(\mathbf{k}) & t_{\perp} & 0 \\ tg(\mathbf{k})^* & V/2 & 0 & 0 \\ t_{\perp} & 0 & -V/2 & tg(\mathbf{k}) \\ 0 & 0 & tg(\mathbf{k})^* & -V/2 \end{pmatrix}, \tag{2.33}$$

onde os autovalores deste operador podem ser calculados explicitamente para obtermos [99]

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{t^2 |g(\mathbf{k})|^2 + \frac{t_{\perp}^2}{2} + \frac{V^2}{4}} \pm \sqrt{\frac{t_{\perp}^4}{4} + (t_{\perp}^2 + V^2)t^2 |g(\mathbf{k})|^2}. \tag{2.34}$$

Conforme pode ser visto na Figura 2.4(b), o potencial faz surgir, nas vizinhanças dos pontos de Dirac, uma espécie de chapéu mexicano.

Para descrever a BLG, no empacotamento AB, usando o modelo efetivo, podemos começar substituindo $\hbar q_x$ e $\hbar q_y$ pelo operadores momenta $p_x = -i\hbar\partial/\partial x$ e $p_y = -i\hbar\partial/\partial y$, de modo que a Hamiltoniana efetiva tenha a forma

$$H_K = -\frac{1}{2m^*} \begin{pmatrix} 0 & (\mathbf{p}^*)^2 \\ \mathbf{p}^2 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.35)$$

onde $\mathbf{p} = p_x + ip_y = |p|e^{i\theta_p}$. Veja que a Hamiltoniana da bicamada neste regime é dada por uma matriz 2×2 , pois estamos considerando apenas os elétrons de mais baixa energia (próximo ao nível de Fermi) compartilhados pelos sítios (A1,B2), onde ignoramos os elétrons dos sítios (A2,B1) porque eles formam um subespaço de energia mais alta. Portanto, a energia dos elétrons (+) e buracos (-), perto dos pontos de Dirac, será

$$E = \pm \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (2.36)$$

A função de onda para estes níveis tem a forma [99]

$$\Psi_K(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\theta_p} \\ \mp e^{-i\theta_p} \end{pmatrix} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}, \quad (2.37)$$

com propriedades de helicidade similares aos da monocamada. Contudo, para uma rotação de 2π , o pseudospin rodopia 2π , portanto duas vezes maior comparado à monocamada.

2.3 Tipos de bordas

Devido à estrutura hexagonal do grafeno, quando se tem uma folha semi-infinita de grafeno, as bordas da folha podem ser zigzag (zz) ou armchair (ac) [100, 23]. No caso de bordas zz , apenas os átomos pertencentes a uma subrede (isto é, A ou B) estarão na borda, ao passo que no caso ac as duas subredes (isto é, A e B) se acoplam, como dímeros $A - B$ ou $B - A$, em condições de contorno. A Figura 2.6 ilustra uma folha de grafeno semi-infinita com bordas zz na direção x e bordas ac na direção y .

Como discutido na Seção 2.1, devido ao comportamento linear dos elétrons em torno dos pontos K e K' , a dinâmica dos elétrons no espaço dos momentos pode ser dada por meio das funções de onda, que satisfazem a equação de Dirac

$$\begin{aligned} H_K \Psi_K &= E \Psi_K \\ -i\hbar v_F (\sigma_x \partial_x + \sigma_y \partial_y) \Psi_K &= E \Psi_K \end{aligned} \quad (2.38)$$

para o ponto K e, de forma similar,

$$\begin{aligned} H_{K'} \Psi_{K'} &= E \Psi_{K'} \\ -i\hbar v_F (\sigma_x \partial_x + \sigma_y \partial_y) \Psi_{K'} &= E \Psi_{K'} \end{aligned} \quad (2.39)$$

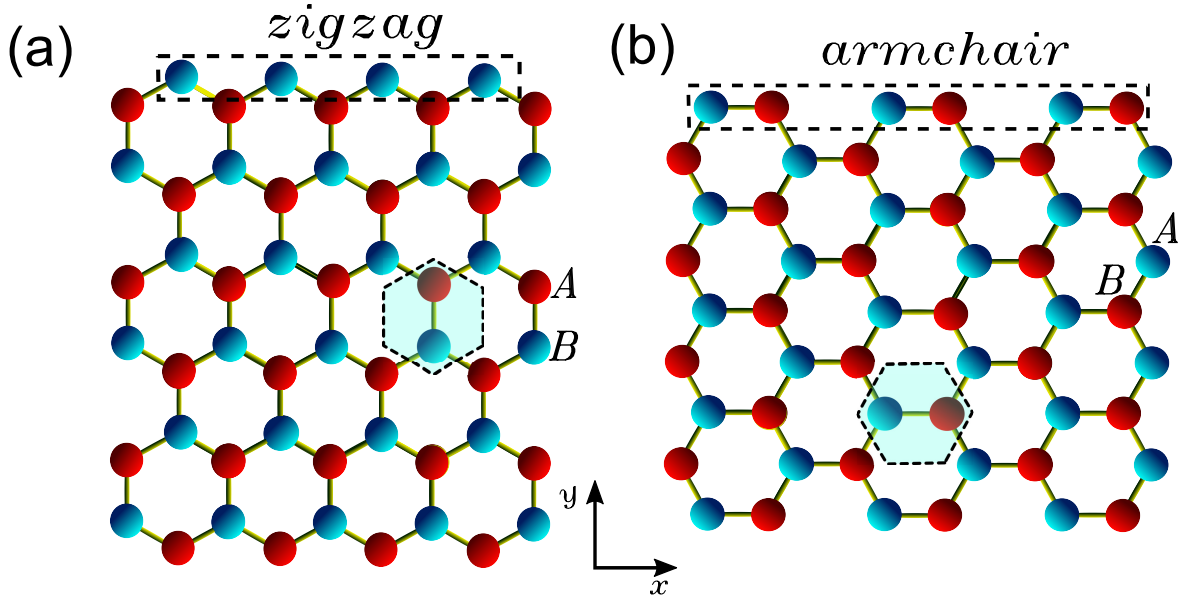


Figura 2.5: Esquemas das bordas de uma folha semi-infinita de grafeno. As esferas pintadas de vermelhas representam os átomos de carbono da subrede A, ao passo que as pintadas de azul representam os átomos da subrede B. O hexágono em destaque indica a célula unitária. Os eixos indicam que as bordas zigzag e armchair estão relacionadas entre si por um ângulo de 90° .

para o ponto K' . As funções Ψ_K e $\Psi_{K'}$ são dadas pelas Eqs. (2.22) e (2.23). Os sinais \pm das componentes x do momento associado aos pontos K e K' , apresentado nas relações (2.38) e (2.39), dependem do tipo de condição de contorno, uma vez que a localização do ponto K' com respeito a K depende da orientação da célula unitária. Por exemplo, se a célula unitária da Figura 2.1 fosse rotacionada por 90° para direita, a primeira ZB seria equivalente à região verde da Figura 2.1. Portanto, no caso de bordas ac , os pontos K e K' estão localizados nos eixos dos vetores da rede recíproca (como ilustra a Figura 2.1), ao passo que para bordas zz os pontos de Dirac estariam sobre o eixo k . Dessa forma, o Hamiltoniano no ponto K' pode ser expresso como [101]

$$H_{K'} \equiv \begin{cases} \boldsymbol{\sigma} \cdot (-k, b) = -i\hbar v_F(-\sigma_x \partial_x + \sigma_y \partial_y) \implies \text{armchair} \\ \boldsymbol{\sigma} \cdot (k, -b) = -i\hbar v_F(\sigma_x \partial_x - \sigma_y \partial_y) \implies \text{zigzag}. \end{cases}$$

Portanto, para os diferentes tipos de bordas devido à rotação de 90° observada na Figura 2.6, a relação entre as Hamiltonianas em cada ponto K e K' será

$$\begin{aligned} H_K^{ac} &= H_K^{zz} \\ H_{K'}^{ac} &= H_{K'}^{zz}. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Podemos construir a função de onda total dos portadores de cargas como uma combinação

linear das soluções (2.38) e (2.39) [102, 103, 101], ou seja,

$$\begin{aligned}\Psi &= \begin{pmatrix} \Psi_A \\ \Psi_B \end{pmatrix} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}\Psi_K + e^{i\mathbf{K}'\cdot\mathbf{r}}\Psi_{K'} \\ &= e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \begin{pmatrix} A_K \\ B_K \end{pmatrix} + e^{i\mathbf{K}'\cdot\mathbf{r}} \begin{pmatrix} A_{K'} \\ B_{K'} \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (2.41)$$

Podemos observar, das soluções das relações (2.38) e (2.39), que os graus de liberdade associados às subredes A e B são equivalentes ao spin da equação de Dirac. Por essa razão, podemos denominar esses autovetores de pseudospin. Como veremos na próxima seção, as condições de contorno sobre a função (2.41) dependem do tipo de borda da folha semi-infinita.

2.3.1 Borda armchair

Tomando uma folha semi-infinita com bordas armchair em $x = 0$ (ou na outra extremidade), a condição de contorno sobre a função (2.41) será

$$\Psi|_{x=0} = \mathbf{0}, \quad (2.42)$$

resultando em

$$\left[c_1^{ac} e^{iK_x x} \begin{pmatrix} A_K \\ B_K \end{pmatrix} + c_2^{ac} e^{-iK_x x} \begin{pmatrix} A_{K'} \\ B_{K'} \end{pmatrix} \right] \Big|_{x=0} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.43)$$

sendo c_1^{ac} e c_2^{ac} os coeficientes da combinação linear. A condição de contorno (2.43) gera um sistema de equações da forma

$$\begin{pmatrix} A_K & A_{K'} \\ B_K & B_{K'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^{ac} \\ c_2^{ac} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.44)$$

sendo que a solução não trivial é obtida quando o determinante das componentes dos autovetores nos pontos de Dirac é nula.

2.3.2 Borda zigzag

Consideraremos agora uma folha semi-infinita com bordas zigzag com os átomos da subrede A localizando em $x = 0$ (ou na outra extremidade); portanto, para a função (2.41), as condições de contorno para a subrede A exigem que

$$\Psi_A|_{x=0} = \mathbf{0}, \quad (2.45)$$

resultando em

$$(c_1^{zz} e^{iK_x x} A_K + c_2^{zz} e^{-iK_x x} A_{K'}) \Big|_{x=0} = 0, \quad (2.46)$$

sendo c_1^{zz} e c_2^{zz} os coeficientes da combinação linear. A condição de contorno (2.46) gera um sistema de equações da forma

$$c_1^{zz} A_K + c_2^{zz} A_{K'} = 0. \quad (2.47)$$

Para uma solução não trivial, os autovetores da subrede A devem satisfazer uma das seguintes condições

$$c_2^{zz} = 0 \quad \text{e} \quad A_K = 0, \quad (2.48a)$$

ou

$$c_1^{zz} = 0 \quad \text{e} \quad A_{K'} = 0. \quad (2.48b)$$

Ao contrário da condição de contorno armchair, existem duas soluções independentes que resultam das relações (2.48): uma do ponto K e outra do ponto K' . Portanto, as funções de onda que vem de cada um desses pontos não podem se misturar.

Além do efeito das condições de contorno, a dispersão linear do grafeno apresenta o tunelamento de Klein [104], que não foi observado em um sistema não-relativístico e é crucial para o estudo do transporte eletrônico.

Mais adiante, iremos apresentar alguns resultados da literatura sobre os elétrons de Dirac em sistemas confinados (pontos quânticos) com condições de contorno armchair e zigzag.

Interação elétron-elétron

As leis que governam o movimento e as interações de partículas ficaram mais conhecidas com o advento da mecânica quântica. No entanto, soluções analíticas exatas só são possíveis para sistemas envolvendo apenas duas partículas. Em um pedaço de uma material qualquer, teríamos aproximadamente 10^{23} partículas. Se fosse possível escrever todas as equações diferenciais para descrever o sistema, a solução para essas equações seria, em princípio, uma tarefa impossível de se obter. O problema para encontrar essas soluções é atribuído, principalmente, as interações elétron-elétron entre as partículas que geram movimentos correlacionados e equações diferenciais acopladas. Em razão desse imbróglio, é crucial o desenvolvimento e uso de métodos que forneçam uma forma simplificada de interação elétron-elétron de modo que reduza o número de equações a serem resolvidas.

3.1 Problema de muitos corpos

Antes de começarmos com um problema complicado em que todos os elétrons interagem, analisaremos um caso mais simples em que existem N elétrons não interagentes. Portanto, a Hamiltoniana de um sistema de N elétrons será

$$H = \sum_i^N h_i, \quad (3.1)$$

onde o operador $h_i = p_i^2/2m + \sum_{R_A, R_B} V(\vec{r} - \mathbf{R})$ descreve a energia cinética e potencial do i -ésimo elétron. A princípio pode-se pensar que a função de onda de muitos elétrons corresponda ao produto da função de onda de cada elétron, como o produto de Hartree, mas devemos lembrar que os elétrons são férmions e, como tal, a função de onda é anti-simétrica e deve obedecer o princípio de exclusão de Pauli. Para obtermos uma função de onda de N elétrons não interagentes, devemos utilizar o determinante de Slater

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_N) & \phi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (3.2)$$

onde $\phi_i(\vec{r}_j)$ corresponde ao orbital localizado p_z , $\phi_z(\vec{r}_j - \mathbf{R}_i)$, de cada átomo.

3.1.1 Segunda quantização

A descrição no espaço real dos estados eletrônicos de elétrons individuais constitui uma tarefa administrável de se fazer, mas quando introduzimos mais e mais elétrons torna-se cada vez mais difícil acompanhar o que está ocorrendo a nível de muitos corpos. Por essa razão, podemos descrever melhor o sistema empregando o formalismo de número de ocupação na representação de segunda quantização. Nesta representação, as funções de onda podem se transformar em operadores como segue

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i c_i \phi_z(\vec{r} - \mathbf{R}_i), \quad (3.3)$$

$$\Psi^\dagger(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i c_i^\dagger \phi_z^*(\vec{r} - \mathbf{R}_i). \quad (3.4)$$

Estes operadores descrevem a adição/remoção de um elétron ϕ da posição \vec{r} , sendo N o número total de orbitais p_z . Os operadores c_i e c_i^\dagger representam a aniquilação e criação de um elétron em um orbital p_z localizado em \mathbf{R}_i , respectivamente. Esses operadores satisfazem as relação de anticomutação para férmions

$$\begin{aligned} \{c_i, c_j^\dagger\} &= \delta_{ij}, \\ \{c_i, c_j\} &= \{c_i^\dagger, c_j^\dagger\} = 0. \end{aligned}$$

Partindo da Hamiltoniana de um elétron individual dada pela Eq. (2.3), podemos obter, na base desses novos operadores, Ψ^\dagger e Ψ , os elementos matriciais aplicando os operadores em ambos os lados de H e desenvolvendo em termos dos operadores de criação/aniquilação

$$\begin{aligned} \int d\vec{r} \Psi^\dagger(\vec{r}) H \Psi(\vec{r}) &= \frac{1}{N} \int d\vec{r} \sum_{i,j} c_i^\dagger \phi_z^*(\vec{r} - \mathbf{R}_i) H c_j \phi_z(\vec{r} - \mathbf{R}_j) \\ &= \sum_{i,j} \frac{1}{N} \int d\vec{r} \phi_z^*(\vec{r} - \mathbf{R}_i) H \phi_z(\vec{r} - \mathbf{R}_j) c_i^\dagger c_j \\ &= \sum_{i,j} H_{ij} c_i^\dagger c_j. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Portanto, a Hamiltoniana é um operador de um elétron na segunda quantização.

Com adição de muitos elétrons ao sistema, devemos incluir a contribuição relacionada à repulsão elétron-elétron na Hamiltoniana. Essa interação é introduzida via potencial de Coulomb, sendo que um par elétrons contribui com $V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}$. Desse modo, a Hamiltoniana total é dada por

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + \sum_j V_e(\vec{r}_i - \mathbf{R}_j) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} V_{ee}(\vec{r}_i - \vec{r}_j). \quad (3.6)$$

Da mesma forma que fizemos para um Hamiltoniano de partícula individual, podemos escrever a equação acima na linguagem de segunda quantização usando os operadores de criação e aniquilação, de modo que o termo referente à partícula individual pode ser separado em duas partes

$$H_e = \int d\vec{r} \Psi^\dagger(\vec{r}) \left(\frac{p^2}{2m} + V_e(\mathbf{R}_i) + V_e(\mathbf{R}_j) \right) \Psi(\vec{r}) + \int d\vec{r} \Psi^\dagger \sum_{k \neq i,j} V_e(\mathbf{R}_k) \Psi(\vec{r}), \quad (3.7)$$

em que, para simplificar a notação, usamos $V_e(\vec{r} - \mathbf{R}_k) = V_e(\mathbf{R}_k)$ para o potencial iônico localizado no ponto R_k . Substituindo os operadores dados pelas Eqs. (3.3) e (3.4) e expandindo em termos dos operadores criação/aniquilação e do orbital p_z , teremos

$$\begin{aligned} H_e &= \sum_i \frac{1}{N} \left[\int d\vec{r} \phi_i^* \left(\frac{p^2}{2m} + V_e(\mathbf{R}_i) \right) \phi_i c_i^\dagger c_i + \sum_{k \neq i} \int d\vec{r} \phi_i^* V_e(\mathbf{R}_k) \phi_i c_i^\dagger c_i \right] \\ &+ \sum_{i \neq j} \frac{1}{N} \left[\int d\vec{r} \phi_i^* \left(\frac{p^2}{2m} + V_e(\mathbf{R}_i) + V_e(\mathbf{R}_j) \right) \phi_j c_i^\dagger c_j + \sum_{k \neq i,j} \int d\vec{r} \phi_i^* V_e(\mathbf{R}_k) \phi_j c_i^\dagger c_j \right] \\ &= \sum_i \epsilon_i c_i^\dagger c_i + \sum_{i,j} t'_{ij} c_i^\dagger c_j + \sum_{i,j,k \neq (i,j)} V_{ijk}^e c_i^\dagger c_j \\ &= \sum_i \epsilon_i c_i^\dagger c_i + \sum_{i,j,k \neq (i,j)} (t'_{ij} + V_{ijk}^e) c_i^\dagger c_j \\ &= \sum_i \epsilon_i c_i^\dagger c_i + \sum_{i,j,k \neq (i,j)} t_{ij} c_i^\dagger c_j. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Neste resultado, separamos os termos *one-site* dos termos cruzados na primeira integral dada pela Eq. (3.7). Devemos enfatizar que t_{ij} , na equação acima, são os elementos de *hopping* incluindo os vizinhos mais próximos e todas as interações iônicas do sistema. Portanto, H_e corresponde à Hamiltoniana de *hopping* do modelo TB no formalismo de segunda quantização.

Embora estejamos tratando de elétrons, suprimimos quaisquer informações sobre o spin de nossos cálculos, visto que qualquer elétron de spin *up/down*, a contribuição para energia será a mesma. Contudo, para o termo de interação precisamos fornecer as informações sobre o spin. Podemos fazer a troca $i \rightarrow i, \sigma$, sendo $\sigma = \uparrow / \downarrow$ o spin do elétron. Assim, o operador correspondente à repulsão elétron-elétron da Eq. (3.6), na linguagem de segunda quantização, será

$$\begin{aligned} H_{ee} &= \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \Psi^\dagger(\vec{r}) \Psi^\dagger(\vec{r}') V_{ee}(\vec{r} - \vec{r}') \Psi(\vec{r}) \Psi(\vec{r}') \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ijkl\sigma\sigma'} \frac{1}{N^2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \phi_{i\sigma}^\dagger \phi_{j\sigma'}^\dagger V_{ee}(\vec{r} - \vec{r}') \phi_{k\sigma'} \phi_{l\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'}^\dagger c_{k\sigma'} c_{l\sigma} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ijkl\sigma\sigma'} \langle ij | V_{ee} | kl \rangle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'}^\dagger c_{k\sigma'} c_{l\sigma}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

no qual introduzimos a notação *ket* para representar o elemento $\langle ij|V_{ee}|kl\rangle$ que envolve quatro orbitais atômicos localizados nos sítios i , j , k e l , sendo representado no espaço das configurações pelas integrais acima. Dessa forma, para calcularmos numericamente estas integrais, precisamos conhecer a forma dos orbitais p_z . Como exercício e exemplo para esses cálculos, recomendo a leitura do artigo de Potasz (2010) [105].

No modelo de Hubbard, apenas os termos intra-sítio são considerados, porque supomos que a interação de Coulomb é fortemente blindada. Os demais termos são ignorados porque a interação de Coulomb para dois elétrons é tratada como uma interação de curto alcance. Evidentemente, isso é justificado quando consideramos a força de Coulomb atingindo seu maior valor quanto menor possível for a distância. Portanto, o modelo de Hubbard é um dos mais simples para tratar sistemas interagentes. Podemos definir

$$U = \langle ii | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} | ii \rangle, \quad (3.10)$$

de modo que o termo de interação será

$$H_{ee} = \frac{U}{2} \sum_{i\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'}^\dagger c_{i\sigma'} c_{i\sigma}. \quad (3.11)$$

Uma consequência das relações de anticomutação é a identidade $(c_{i\sigma}^\dagger)^2 = (c_{i\sigma})^2$. Ou seja, ambos os operadores criação/aniquilação anularão um estado se eles atuarem nele duas vezes. Vamos agora definir o operador número como

$$n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}. \quad (3.12)$$

Note que se $n_{i\sigma}$ opera duas vezes o resultado será $(n_{i\sigma})^2 = n_{i\sigma}$ (verifique!). Assim, os autovalores de $n_{i\sigma}$ serão apenas 0 ou 1. Com essas modificações, a Hamiltoniana de Hubbard será, enfim, dada por

$$H_{Hubb} = \sum_{i\sigma} \epsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (3.13)$$

O modelo de Hubbard tem muitas simetrias. As mais óbvias e comuns são a simetria translacional e a simetria sob *flip* de spin. A partir destas simetrias, existem outras menos usuais que podem ser exploradas quando escolhemos um conjunto de base adequada [106]. A Hamiltoniana de Hubbard comuta com os operadores número total de elétrons $N_e = N_\uparrow + N_\downarrow$ e spin total $S_z = (N_\uparrow - N_\downarrow)/2$. Portanto, N_e e S_z são constantes de movimento. Assim, N_\uparrow e N_\downarrow se conservam e podemos resolver o modelo escolhendo um conjunto de base no espaço de Hilbert para N_\uparrow e N_\downarrow fixos. No caso de sistemas periódicos, a Hamiltoniana comuta com operador translacional. Em vista disso, as funções de base podem ser escolhidas como a soma de Bloch, conforme vimos no Capítulo 2. Portanto, essas são as principais simetrias da Hamiltoniana de Hubbard.

Para o caso unidimensional, a solução exata do modelo de Hubbard é conhecida [107]. Para um sítio i , o espaço de Hilbert do modelo (3.13) consiste de quatro estados:

Tabela 3.1: Possíveis estados de um dado sítio de um sistema

$ 0\rangle$	nenhum estado no sítio i
$c_{i\downarrow}^\dagger 0\rangle$	um elétron de spin <i>down</i> no sítio i
$c_{i\uparrow}^\dagger 0\rangle$	um elétron de spin <i>up</i> no sítio i
$c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger 0\rangle$	dois elétrons no sítio i

Conseqüentemente, para uma rede consistindo de N_s sítios, o espaço de Hilbert teria dimensão 4^{N_s} . Este é um número que cresce exponencialmente à medida que aumentamos o número de sítios e, sem as simetrias, seriam requeridas enorme quantidade de armazenamento computacional para realizar a diagonalização. Para fins de comparação, $N_s \approx 16$ necessitaria da ordem de 10 GB de memória para armazenamento [108], valor que ultrapassa a capacidade de memória dos computadores convencionais.

Para visualizarmos a importância de utilizar as simetrias, vamos diagonalizar uma rede linear de 2 sítios e 2 elétrons, como exemplo. Neste caso, o espaço de Hilbert possui 16 estados, pois cada sítio pode ter quatro possibilidades, conforme vimos na tabela acima. No entanto, podemos usar a simetria de conservação do número total de partículas *up/down*, de forma que o número de estados possíveis passa ser um problema de combinatória. Ou seja, existe $\binom{N_s}{N_\uparrow}$ formas de distribuir N_\uparrow elétrons de spin *up* nos sítios N_s , e similarmente, $\binom{N_s}{N_\downarrow}$ formas de distribuir N_\downarrow elétrons de spin *down*. Portanto, o número total de estados de base será

$$N_{base} = \binom{N_s}{N_\uparrow} \binom{N_s}{N_\downarrow}, \quad (3.14)$$

sendo $\binom{N_s}{N_\uparrow}$ um número binomial. Para simplificar, vamos considerar o caso semi-preenchido (sem dupla ocupação) com N_\uparrow e N_\downarrow tal que $S_z = 0$. Portanto, o número de estados é reduzido a quatro. Estes estados serão dados por

$$|1\rangle = |2\uparrow, 1\downarrow\rangle, \quad |2\rangle = |1\uparrow, 1\downarrow\rangle, \quad |3\rangle = |1\uparrow, 2\downarrow\rangle, \quad |4\rangle = |2\uparrow, 2\downarrow\rangle, \quad (3.15)$$

onde o estado eletrônico $|i\uparrow, j\downarrow\rangle$ indica que um elétron está no sítio i com spin \uparrow e o outro está no sítio j com spin \downarrow . Podemos, agora, obter a matriz Hamiltoniana dada pela Eq. (3.13), com $\epsilon_i = 0$, e que pode ser expandida para os dois sítios como

$$H_{Hubb} = -t \left[c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} + c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} \right] + U [n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow} n_{2\downarrow}], \quad (3.16)$$

sendo $t_{11} = t_{22} = 0$ e $t_{12} = t_{21} = -t$. Para operar sobre cada um dos estados acima, devemos levar em consideração as relações de anti-comutação, sendo $|i\uparrow, j\downarrow\rangle = -|j\downarrow, i\uparrow\rangle$. Portanto,

$$\begin{aligned} H_{Hubb}|1\rangle &= -t [|1\uparrow, 1\downarrow\rangle + 0 + 0 + |2\uparrow, 2\downarrow\rangle] + U(0) = -t|2\rangle - t|4\rangle, \\ H_{Hubb}|2\rangle &= -t|1\rangle - t|3\rangle + U|2\rangle, \\ H_{Hubb}|3\rangle &= -t|2\rangle - t|4\rangle, \\ H_{Hubb}|4\rangle &= -t|1\rangle - t|3\rangle + U|4\rangle. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Considerando que os autovetores ($|k\rangle : m = 1, \dots, 4$) constituem um conjunto ortonormal, a forma matricial da Hamiltoniana será

$$H_{Hubb} = \begin{pmatrix} 0 & -t & 0 & -t \\ -t & U & -t & 0 \\ 0 & -t & 0 & -t \\ -t & 0 & -t & U \end{pmatrix}. \quad (3.18)$$

Podemos diagonalizar esta matriz 4×4 para obter os autovalores e autovetores de H . Como já sabemos, os autovalores serão as energias E para os quais o $\det(H - EI) = 0$. A expansão $\det(H - EI)$ produzirá

$$\det(H - EI) = E(U - E)(E(U - E) + 4t^2), \quad (3.19)$$

que é chamada de equação característica de H . Portanto, os autovalores serão

$$E_0 = \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2}, \quad E_1 = 0, \quad E_2 = U, \quad E_3 = \frac{U + \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2}, \quad (3.20)$$

sendo E_0 a energia do estado fundamental do sistema. O autovetor correspondente a essa energia é

$$|\varphi_0\rangle = N(2t, -E_0, 2t, -E_0), \quad (3.21)$$

sendo N uma constante de normalização. No limite não interagente, $U \rightarrow 0$, a Hamiltoniana corresponde à Hamiltoniana de *tight-binding* e os níveis de energia dos dois elétrons serão $0, -2t, +2t$. No regime de interação forte, $t \ll U$, podemos ver, através de uma aproximação em série de Taylor, em primeira ordem, que os níveis de energia serão $U, U + 4t^2/U, 4t^2/U$.

3.1.2 Aproximação de Campo Médio

Como já foi discutido, o espaço de Hilbert aumenta exponencialmente com o número de sítios e, evidentemente, a diagonalização da Hamiltoniana seria uma tarefa impraticável com os modelos de computadores atuais. Desse modo, é necessário recorrer a modelos de aproximação a fim de obtermos soluções para esse problema com alto custo computacional. Com a aproximação de campo médio, podemos reduzir o problema de muitos corpos a um problema de um corpo simplesmente assumindo que um elétron interage com o campo médio causado pelo outros elétrons.

Na aproximação de campo médio, substituímos o termo de interação na Hamiltoniana por um termo de campo médio efetivo. Na maioria dos cálculos de campo médio, esse termo de interação efetivo é obtido substituindo o operador número por

$$n_{i\sigma} = \langle n_{i\sigma} \rangle + \delta n_{i\sigma}, \quad (3.22)$$

onde $\delta n_{i\sigma}$ representa as flutuações da média do número de ocupação de elétrons de spin σ . Portanto, o termo de interação na Eq. (3.13) pode ser escrito como

$$\begin{aligned} & U \sum_i (\langle n_{i\uparrow} \rangle - \delta n_{i\uparrow})(\langle n_{i\downarrow} \rangle - \delta n_{i\downarrow}) \\ &= U \sum_i (\langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle - \langle n_{i\uparrow} \rangle \delta n_{i\downarrow} - \langle n_{i\downarrow} \rangle \delta n_{i\uparrow} + \delta n_{i\uparrow} \delta n_{i\downarrow}). \end{aligned}$$

Se assumirmos que as flutuações sejam pequenas, então o último termo pode ser excluído. Portanto, substituindo a Eq. (3.22) no resultado acima, podemos reescrever a Eq. (3.13) na aproximação de campo médio como

$$H_{Hubb} = \sum_{i\sigma} \epsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i (n_{i\uparrow} \langle n_{i\downarrow} \rangle + n_{i\downarrow} \langle n_{i\uparrow} \rangle - \langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle). \quad (3.23)$$

Do ponto de vista computacional, o novo termo de interação afeta apenas os elementos diagonais da matriz Hamiltoniana. Portanto, se quisermos encontrar os autoestados da Hamiltoniana, precisamos saber a média do operador número para os spins *up/down*. A média da ocupação do sítio i é a densidade de elétrons do sítio i , que é dado por

$$\langle n_{i\sigma} \rangle = \sum_j f_{FD}(E_{j\sigma}) |\varphi_{i\sigma}^j|^2, \quad (3.24)$$

sendo f_{FD} a distribuição de Fermi-Dirac e $E_{j\sigma}$ o autovalor correspondente ao autoestado $\varphi_{i\sigma}^j$. Partindo de um valor inicial de $\langle n_{i\sigma} \rangle$ escolhido aleatoriamente, podemos obter a densidade de elétrons iterando autoconsistentemente até o resultado convergir. Em seguida, podemos obter as propriedades de spin do sistema usando

$$m_i = \langle n_{i\uparrow} \rangle - \langle n_{i\downarrow} \rangle, \quad (3.25)$$

em que m_i é momento magnético (em unidades de μ_B) total no sítio i [109, 110].

Ao mesmo tempo em que a física das deformações representa uma parte fundamental para estudo das propriedades mecânicas dos materiais, a fonte dessas deformações também é de fundamental importância e elas dependem de dispositivos tecnológicos. Por exemplo, as deformações podem resultar de vibrações na rede induzidas por fônons em semicondutores homogêneos, ou do crescimento desajustado cristalograficamente (*lattice mismatch*) de heteroestruturas, ou tensões intrínsecas em deposição de finas películas, e pela aplicação de tensões. Anterior ao desenvolvimento da deposição química em fase de vapor e da heteroepitaxia, os sensores de pressão foram desenvolvidos para explorar o efeito piezoresistivo em Si e Ge para construir sensores de deformação mecânica amplamente utilizados em diferentes aplicações devido à sua simplicidade estrutural e seu funcionamento [111, 112]. A piezoresistividade é a capacidade do material alterar sua resistividade elétrica quando submetido a uma tensão mecânica (*stress*), ou seja, é a variação da resistividade em função da deformação (*strain*) sofrida pelo material [113]. No ano de 1856 essa propriedade foi observada, no entanto, apenas em 1954 foi publicado o primeiro artigo sobre propriedade piezoresistivas de materiais semicondutores [114].

A ideia deste Capítulo é fornecer alguns conceitos básicos associados à teoria da elasticidade e analisar o efeito de uma deformação na estrutura eletrônica do grafeno. Como veremos no próximo Capítulo, uma deformação uniaxial afeta a estrutura de banda e as propriedades magnéticas de nanoestruturas finitas de grafeno, como pontos quânticos de bicamada de grafeno de diferentes geometrias.

4.1 Tensor de deformação (*strain*)

A Figura 4.1 ilustra uma rede 2D na ausência (a) e presença (b) de uma deformação. Observe que a deformação é caracterizada pelo deslocamento relativo da rede. Como mostra a Fig. 4.1(a), podemos usar dois vetores unitários \hat{x} e \hat{y} para representar uma rede não deformada, sendo que uma rede quadrada simples eles correspondem aos vetores de base da rede. Na presença de uma pequena deformação uniforme, os dois vetores são distorcidos em ambas as direções, como mostra a Fig. 4.1(b). Os novos vetores \hat{x}' e \hat{y}'

podem ser escritos em termos dos velhos vetores:

$$\begin{aligned}\hat{x}' &= (1 + \epsilon_{xx})\hat{x} + \epsilon_{xy}\hat{y} + \epsilon_{xz}\hat{z}, \\ \hat{y}' &= \epsilon_{yx}\hat{x} + (1 + \epsilon_{yy})\hat{y} + \epsilon_{yz}\hat{z}.\end{aligned}\quad (4.1)$$

Os conceitos mais gerais serão discutidos para os casos 3D. Portanto, neste caso também temos

$$\hat{z}' = \epsilon_{zx}\hat{x} + \epsilon_{zy}\hat{y} + (1 + \epsilon_{zz})\hat{z}.\quad (4.2)$$

Os coeficientes ϵ_{ij} , com $i, j = x, y, z$, definem as deformações da rede e são adimensionais. A matriz

$$\boldsymbol{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}\quad (4.3)$$

é chamada de tensor de deformação. A notação tensorial, às vezes filiada à notação matricial e a simplicidade das regras de transformação de coordenadas, facilitam a expressão das equações da elasticidade bem como a compreensão de algumas das operações necessárias para a sua aplicação. Os tensores são definidos como entidades matemáticas que têm seu

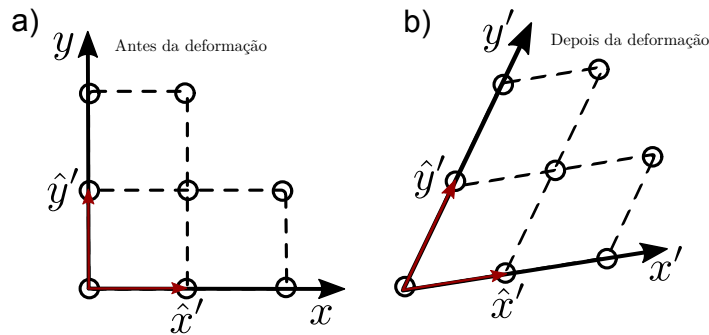


Figura 4.1: Representação esquemática de uma rede não deformada (a) e uma rede deformada (b).

comportamento determinado em virtude de certo tipo de transformação de coordenadas. Quanto à ordem, os tensores podem ser de ordem n , com $n = 0, 1, 2, \dots$. Uma forma de pensar nos tensores é associar, pelo menos alguns deles, a entidades matemáticas simples de visualizar. Por exemplo, o tensor de ordem zero é genericamente nomeado por escalar; as quantidades físicas tais como massa, temperatura e densidade são grandezas escalares. O tensor de ordem um associa um escalar com uma direção e é genericamente nomeado por vetor; as grandezas físicas, tais como força, velocidade e aceleração, são chamadas de grandezas vetoriais. O tensor de segunda ordem associa um vetor com uma direção no espaço, podendo ser representado por uma matriz; desse modo, as deformações e tensões são quantidades representadas, em geral, por tensores de ordem dois. O tensor de ordem n associa um tensor de ordem $(n - 1)$ com uma direção no espaço.

Considere um ponto da rede localizado na posição $\mathbf{r} = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}$. No caso da deformação uniforme, este ponto será $\mathbf{r}' = x'\hat{x}' + y'\hat{y}' + z'\hat{z}'$. Para uma variação de deformação

qualquer, o tensor de deformação pode ser escrito como [115]

$$\epsilon_{i,j} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}, \quad u_i = u_x, u_y, u_z; \quad x_j = x, y, z, \quad (4.4)$$

onde u_i é o deslocamento do ponto analisado ao longo de x_i . O tensor de deformação, dado na Eq. (4.3), é simétrico, ou seja,

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right). \quad (4.5)$$

A parte antisimétrica do tensor (4.3) representa uma rotação de todo o corpo. Também é comum trabalhar com outro conjunto de componentes da deformação, que são definidos como

$$e_{xx} = \epsilon_{xx}; \quad e_{yy} = \epsilon_{yy}; \quad e_{zz} = \epsilon_{zz}, \quad (4.6)$$

que descrevem distorções infinitesimais associadas com uma mudança no volume. As outras componentes e_{xy} , e_{yz} e e_{zx} são definidas em termos da mudança nos ângulos entre os vetores de base [115]. Considerando pequenas deformações e ignorando os termos de ordem ϵ^2 , essas componentes serão

$$\begin{aligned} e_{xy} &= \hat{x}' \cdot \hat{y}' = \epsilon_{xy} + \epsilon_{yx}, \\ e_{yz} &= \hat{y}' \cdot \hat{z}' = \epsilon_{yz} + \epsilon_{zy}, \\ e_{zx} &= \hat{z}' \cdot \hat{x}' = \epsilon_{zx} + \epsilon_{xz}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Portanto, esses seis coeficientes definem completamente a deformação (*strain*). Assim, podemos escrever o tensor deformação como

$$\mathbf{e} = \begin{pmatrix} e_{xx} & e_{xy} & e_{xz} \\ e_{yx} & e_{yy} & e_{yz} \\ e_{zx} & e_{zy} & e_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} + \epsilon_{yx} & \epsilon_{zx} + \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{xy} + \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} + \epsilon_{zy} \\ \epsilon_{zx} + \epsilon_{xz} & \epsilon_{yz} + \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}. \quad (4.8)$$

Esta notação para descrever as componentes da deformação é útil para descrever as relações entre deformações e outras quantidades física relacionadas. Podemos calcular a dilatação em um cristal, após um alongamento, calculando seu volume, que é definido pelos vetores \hat{x}' , \hat{y}' e \hat{z}' . Assim, teremos

$$V' = \hat{x}' \cdot \hat{y}' \times \hat{z}' = 1 + e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}. \quad (4.9)$$

Desse modo, a dilatação cúbica ou simplesmente dilatação δ é determinada por [115]

$$\delta = \frac{\delta V}{V} = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}, \quad (4.10)$$

que corresponde ao traço do tensor deformação (4.3). Para pressões hidrostáticas, a dilatação é negativa.

4.2 Tensor de tensão (*stress*)

Um corpo está sob tensão quando um conjunto de forças age sobre ele. Considere um elemento de volume representado por um cubo infinitesimal e de volume δV , como ilustra a Figura 4.2. Ao analisarmos as forças que atuam sobre o elemento de volume, precisamos levar em conta dois tipos de forças:

- Forças no corpo (ou volume): ou seja, as forças que são proporcionais a massa contida no elemento de volume δV ;
- Forças na superfície: aquelas que atuam sobre a superfície do corpo e são indiretamente transmitidas ao interior.

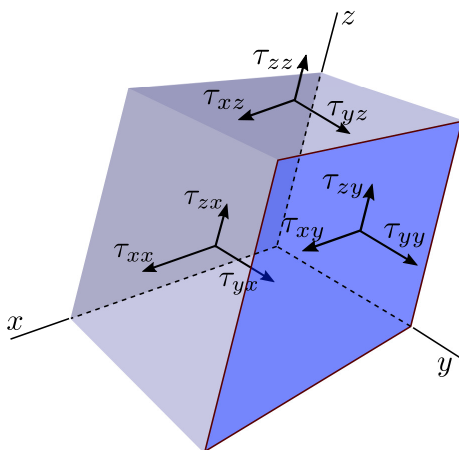


Figura 4.2: Ilustração das componentes da tensão sobre a superfície de um cubo infinitesimal de volume δV .

A força da gravidade, $\rho g \delta V$, atuando sobre a massa contida num elemento de volume δV de um meio cuja densidade é ρ , e onde a aceleração da gravidade é g , é um exemplo de força no corpo. Um exemplo de força de superfície é a tensão agindo sobre qualquer seção horizontal de uma barra suspensa verticalmente. Portanto, se imaginarmos que a barra é cortada por um plano horizontal em duas partes, superior e inferior, então a ação do peso da parte inferior da barra é transmitida à parte superior através da superfície. Uma pressão hidrostática sobre a superfície de um corpo sólido submerso fornece um outro exemplo de força de superfície.

Conforme vemos na Figura 4.2, a tensão (*stress*) tem nove componentes e é um tensor de segunda ordem, que podemos escrever como τ_{ij} , sendo $i, j = x, y, z$. Na superfície do cubo infinitesimal, τ_{xx} representa uma força aplicada na direção x sobre uma unidade de área cuja normal à superfície aponta na direção x , e τ_{xy} representa uma força aplicada na direção x sobre uma unidade de área cuja normal à superfície aponta na direção y . Assim como o tensor de deformação, o tensor de tensão é simétrico. A parte antisimétrica do tensor de tensão representa um torque, em que no equilíbrio a soma de todos os torques é zero.

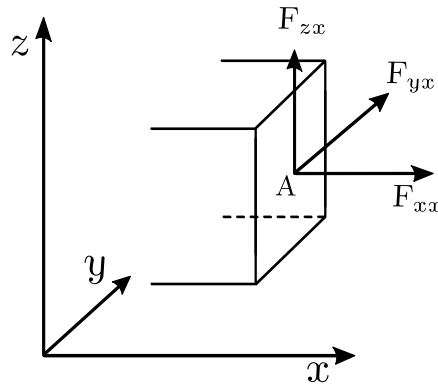


Figura 4.3: Ilustração das forças aplicadas sobre uma superfície de área A do cubo mostrado na Figura 4.2.

A relação entre tensão (*stress*) e deformação (*strain*) pode ser melhor entendida pela Figura 4.3, onde mostramos uma força aplicada sobre um plano cuja normal aponta ao longo da direção x e tem uma área A . Neste caso, a força é indicada em termos de suas componentes e ao longo dos eixos coordenados, ou seja, F_{xx} , F_{yx} e F_{zx} . Portanto, as componentes da tensão nesse plano são

$$\tau_{xx} = \frac{F_{xx}}{A}, \quad \tau_{yx} = \frac{F_{yx}}{A}, \quad \tau_{zx} = \frac{F_{zx}}{A}. \quad (4.11)$$

A seguir, listamos alguns casos simples de *stress* para determinar o tensor de *stress* [116].

1. Pressão hidrostática: Sobre uma pressão hidrostática P , todas as componentes tangenciais - também denominadas de tensão de cisalhamento, são nulas. A tensão em qualquer direção principal é $-P$, portanto,

$$\tau = \begin{pmatrix} -P & 0 & 0 \\ 0 & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P \end{pmatrix}. \quad (4.12)$$

Por convenção, o sinal positivo indica que a tensão é uma tração e o sinal negativo indica uma compressão.

2. Tensão uniaxial T ao longo da direção $[001]$: Para uma tensão uniaxial T ao longo da direção $[001]$, todas as componentes são nulas, exceto $t_{zz} = T$. Portanto,

$$\tau = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & T \end{pmatrix}. \quad (4.13)$$

3. Tensão uniaxial T ao longo da direção $[110]$: O caso de uma tensão ao longo da direção $[110]$ é um pouco mais complicado e o tensor de tensão é dado por

$$\tau = \frac{T}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.14)$$

4.2.1 Relação entre tensão e deformação

Para um material elástico linear, a relação entre tensão (*stress*) e deformação (*strain*) é dado, matematicamente, pela lei de Hooke [116]

$$\tau_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} e_{kl}, \quad i, j, k, l = x, y, z, \quad (4.15)$$

onde os coeficientes C_{ijkl} , que formam um tensor de quarta ordem, são chamados de constantes de rigidez elástica e eles têm dimensão de força/área ou energia/volume. Devido à simetria tanto do tensor tensão quanto do tensor de deformação, as constantes de rigidez são simétricas com respeito à mudança nos dois primeiros e dois últimos índices de C_{ijkl} , tal que

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk}. \quad (4.16)$$

Essas simetrias reduzem consideravelmente as componentes independentes do tensor de rigidez, que numa situação mais geral tem 81 componentes (resultante de uma matriz 9×9 , pois a tensão e a deformação tem 9 componentes cada). Como descrito por Nye (1957) [117], podemos usar a notação matricial para expressar as relações entres os tensores. Note que, de acordo com a Eq. (4.3), o tensor de deformação (assimo como o de tensão) envolvem seis componentes identificáveis por uma notação de duplos índices. Devido às simetrias mencionadas acima, é conveniente simplificar a notação usando apenas um índice, variando de 1 a 6, tal que $11 \mapsto 1$, $22 \mapsto 2$, $33 \mapsto 3$, $23 \mapsto 4$, $13 \mapsto 5$, e $12 \mapsto 6$. Portanto, nesta notação, podemos escrever tanto o tensor de deformação quanto o tensor de tensão como vetores colunas 6×1

$$\begin{aligned} \mathbf{e} &= (e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{yz}, e_{zx}, e_{xy}) \\ \boldsymbol{\tau} &= (t_{xx}, t_{yy}, t_{zz}, t_{yz}, t_{zx}, t_{xy}), \end{aligned} \quad (4.17)$$

enquanto o tensor da elasticidade pode ser reduzido a uma matriz 6×6 , e a Eq. (4.16) pode ser reescrita como

$$\tau_m = \sum_{\mu} C_{m\mu} e_{\mu}, \quad \text{com } (ij) \leftrightarrow m, \quad (kl) \leftrightarrow \mu, \quad (4.18)$$

ou, equivalentemente, na forma matricial

$$\begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \\ \tau_4 \\ \tau_5 \\ \tau_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{pmatrix}. \quad (4.19)$$

O número de componentes independentes pode ser reduzido impondo as operações de simetria do cristal analisado, sendo os efeitos expressos no número de componentes nulas

e componentes repetidas. Por exemplo, a matriz acima tem uma forma muito simples para um cristal cúbico devido às simetrias. Para esse exemplo, devemos primeiro notar que o tensor é simétrico. Em segundo lugar, os três eixos de um cristal cúbico são equivalentes, portanto temos que $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, e $C_{44} = C_{55} = C_{66}$. Em terceiro lugar, uma deformação de cisalhamento não pode causar uma tensão normal, então termos como $C_{14} = 0$. E uma deformação de cisalhamento ao longo de um determinado eixo não pode induzir forças para causar deformação ao longo de outros eixos, de modo que termos como $C_{34} = 0$. Finalmente, na perspectiva de uma força ao longo de um eixo, os outros dois eixos são equivalentes, de modo que $C_{12} = C_{13}$, etc. Portanto, na notação descrita acima, o tensor de rigidez para um cristal cúbico pode ser escrito como

$$\begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \\ \tau_4 \\ \tau_5 \\ \tau_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{pmatrix}. \quad (4.20)$$

Para obtermos a relação entre deformação e tensão, a Eq. (4.15) é invertida tal que

$$e_{kl} = \sum_{ij} S_{klij} \tau_{ij}, \quad (4.21)$$

onde os 81 coeficientes S_{klij} são chamados de constantes de deformação elástica (*elastic compliances*) e tem dimensão de área/força ou volume/energia. Assim como as constantes de rigidez elástica, S_{klij} constituem as componentes de um tensor de quarta ordem, e, portanto, eles obedecem as mesmas leis de transformação das componentes C_{ijkl} , de modo que eles também podem ser reduzidos a uma matriz 6×6

$$\begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \\ \tau_4 \\ \tau_5 \\ \tau_6 \end{pmatrix}. \quad (4.22)$$

Assim, para um material isotrópico, como um cristal, as simetrias reduzem o número de componentes independentes S_{kl} da mesma forma que reduziu para C_{ij} . Por exemplo, para um cristal cúbico, o tensor elástico é dado por

$$\begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \\ \tau_4 \\ \tau_5 \\ \tau_6 \end{pmatrix}, \quad (4.23)$$

que pode ser comparado com a Eq. (4.20).

As relações entre os tensores S_{klj} e C_{ijkl} (portanto entre as quantidades S_{kl} e C_{ij}), são encontradas escrevendo Eqs. (4.19) e (4.22) na forma matricial

$$\boldsymbol{\tau} = C_{ij}\mathbf{e}, \quad \text{e} \quad \mathbf{e} = S_{kl}\boldsymbol{\tau}. \quad (4.24)$$

Então, substituímos a primeira expressão na segunda,

$$S_{kl} = C_{ij}^{-1} \quad C_{ij} = S_{kl}^{-1} \quad C_{ij}S_{kl} = S_{ij}C_{kl} = \delta_{ik}, \quad (4.25)$$

e na forma matricial de tensor de quarta ordem, vamos ter

$$C_{ijkl}S_{klmn} = S_{ijkl}C_{klmn} = \delta_{ik}\delta_{jl}. \quad (4.26)$$

Usando as Eqs. (4.20), (4.23) e (4.25), podemos escrever as relações entre C_{ij} e S_{kl} . Por exemplo, para um cristal cúbico, temos

$$C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \quad C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}, \quad C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \quad (4.27)$$

$$S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \quad C_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}, \quad S_{44} = \frac{1}{C_{44}}. \quad (4.28)$$

4.2.2 Relações entre tensão e deformação para materiais isotrópicos

Segundo Nye [117], as constantes elásticas para materiais completamente isotrópicos são encontradas impondo que as componentes dos tensores não sejam afetadas por rotações de 45° em torno dos eixos coordenados. Usando os resultados conhecidos para um material isotrópico, as relações entre a tensão e a deformação na forma matricial tem a forma

$$\begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \\ \tau_4 \\ \tau_5 \\ \tau_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12})/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12})/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12})/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{pmatrix}, \quad (4.29)$$

e

$$\begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2(S_{11} - S_{12}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2(S_{11} - S_{12}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(S_{11} - S_{12}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \\ \tau_4 \\ \tau_5 \\ \tau_6 \end{pmatrix}. \quad (4.30)$$

Aplicando as relações entre S e C , dadas pela Eq. (4.25), temos

$$S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{C_{11}C_{12} + C_{11}^2 - 2C_{12}^2} \quad S_{12} = \frac{-C_{12}}{C_{11}C_{12} + C_{11}^2 - 2C_{12}^2}, \quad (4.31)$$

de modo que existem apenas duas constantes elásticas independentes para um material isotrópico. Para determiná-las, precisamos conhecer as componentes do tensor C_{ijkl} , que são dadas pela seguinte condição isotrópica [118]

$$C_{ijkl} = \mu \left[\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} + \frac{2\nu}{1-2\nu}\delta_{ij}\delta_{kl} \right] = 2\mu\delta_{ik}\delta_{jl} + \lambda\delta_{ij}\delta_{kl}, \quad (4.32)$$

onde as constantes elásticas μ e λ são as constantes de Lamè. A constante μ também é conhecida como módulo de cisalhamento. Então, em termos dessas constantes, as componentes acima serão

$$C_{11} = \frac{2\mu(1-\nu)}{1-2\nu} \quad C_{12} = \frac{2\nu\mu}{1-2\nu} \quad S_{11} = \frac{1}{2\nu(1+\nu)} \quad S_{12} = \frac{-\nu}{2\nu(1+\nu)}, \quad (4.33)$$

enquanto as relações entre a tensão e a deformação serão

$$\begin{aligned} \tau_{xx} &= 2\mu \left[\frac{\nu}{(1-2\nu)}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) + \epsilon_{xx} \right] & \tau_{xy} &= 2\mu\epsilon_{xy} \\ \tau_{yy} &= 2\mu \left[\frac{\nu}{(1-2\nu)}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) + \epsilon_{yy} \right] & \tau_{xz} &= 2\mu\epsilon_{xz} \\ \tau_{zz} &= 2\mu \left[\frac{\nu}{(1-2\nu)}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) + \epsilon_{zz} \right] & \tau_{yz} &= 2\mu\epsilon_{yz} \\ \epsilon_{xx} &= \frac{1}{2\mu(1+\nu)}[\tau_{xx} - \nu(\tau_{yy} + \tau_{zz})] & \epsilon_{xy} &= \frac{1}{2\mu}\tau_{xy} \\ \epsilon_{yy} &= \frac{1}{2\mu(1+\nu)}[\tau_{yy} - \nu(\tau_{xx} + \tau_{zz})] & \epsilon_{xz} &= \frac{1}{2\mu}\tau_{xz} \\ \epsilon_{zz} &= \frac{1}{2\mu(1+\nu)}[\tau_{zz} - \nu(\tau_{xx} + \tau_{yy})] & \epsilon_{yz} &= \frac{1}{2\mu}\tau_{yz}. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Considerando um caso em que temos apenas uma tensão normal, τ_{xx} por exemplo, as componentes da deformação serão $\epsilon_{xx} = \tau_{xx}/[2\mu(1+\nu)]$ e $\epsilon_{xx} = \epsilon_{zz} = -\nu\tau_{xx}/[2\nu(1+\nu)]$. Nesse caso, a constante ν é identificada como a razão entre a deformação transversa e a deformação normal, ou seja, $\nu = |\epsilon_{yy}/\epsilon_{xx}| = |\epsilon_{zz}/\epsilon_{xx}|$ e ela é chamada de razão de Poisson.

Frequentemente, é comum escrever as relações acima em termos das constantes de Lamè, μ e λ , e que estão relacionadas com o tensor C_{ijkl} dada pela Eq. (4.32), de modo que o acoplamento entre a tensão e a deformação (assim como a relação inversa) será

$$\begin{aligned} \tau_{ij} &= \lambda\delta_{ij}e + 2\mu\epsilon_{ij}, \quad \text{com } e = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{ij} &= \frac{1}{2\mu} \left(\tau_{ij} - \frac{\lambda}{3\lambda + 2\mu}\tau\delta_{ij} \right), \quad \text{com } \tau = \tau_{xx} + \tau_{yy} + \tau_{zz}. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Uma outra escolha é escrever essas relações em termos das constantes elásticas E , conhecido como módulo de Young, e ν (razão de Poisson)

$$\begin{aligned} \tau_{ij} &= \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)}e\delta_{ij} + \frac{E}{1+\nu}\epsilon_{ij} \\ \epsilon_{ij} &= \frac{1+\nu}{E}\tau_{ij} - \frac{\nu}{E}\tau\delta_{ij}. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Uma outra constante elástica essencial na teoria da elasticidade é compressibilidade (ou módulo de *bulk*), K , que é definida por

$$\frac{1}{K} = -\frac{1}{P} \frac{\delta V}{V} = -\frac{1}{P} \epsilon_{ij}, \quad (4.37)$$

sendo $\delta V/V$ a mudança relativa sofrida pelo volume devido à aplicação de uma pressão hidrostática P , definida por

$$P = -\frac{1}{3} \tau_{ii} = -\frac{2\mu(1+\nu)}{3(1-2\nu)} \epsilon_{ii}, \quad (4.38)$$

onde usamos a Eq. (4.34). Portanto,

$$K = -\frac{P}{\epsilon_{ii}} = \frac{2\mu(1+\nu)}{3(1-2\nu)}. \quad (4.39)$$

O inverso da compressibilidade, $1/K$, é definido como módulo de elasticidade [119]. Todas as relações envolvendo as constantes e que acoplam a deformação e a tensão estão resumidas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Relações com diferentes constantes elásticas. (λ, ν) são as constantes de Lamè, E , μ , e K são o módulo de Young, razão de Poisson, e a compressibilidade, respectivamente.

	(λ, μ)	(K, μ)	(μ, ν)	(E, ν)	(E, ν)
λ		$K - \frac{2}{3}\mu$	$\frac{2\mu\nu}{1-2\nu}$	$\frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)}$	$\frac{\nu(E-2\mu)}{3\mu-E}$
μ				$\frac{E}{2(1+\nu)}$	
K	$\frac{3\lambda+2\mu}{3}$		$\frac{2\mu(1+\nu)}{3(1-2\nu)}$	$\frac{E}{3(1-2\nu)}$	$\frac{\mu E}{3(3\mu-E)}$
E	$\frac{\mu(3\lambda+2\mu)}{\lambda+\mu}$	$\frac{9\mu K}{3K+\mu}$	$2(1+\nu)\mu$		
ν	$\frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)}$	$\frac{3K-\mu}{2(3K+\mu)}$			$\frac{E-2\mu}{2\mu}$

4.3 Pseudocampo magnético no grafeno

Como vimos no Capítulo 2, a estrutura eletrônica do grafeno pode ser descrita por uma Hamiltoniana usando aproximação TB, ou seja,

$$H = t \sum_{n=1}^3 \begin{pmatrix} 0 & e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}_n} \\ e^{-i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}_n} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.40)$$

conforme descrito pela Eq. (2.15), sendo $\boldsymbol{\delta}_n$ e t o vetor distância entre os vizinhos mais próximos e a correspondente energia de hopping, respectivamente.

Na presença de uma deformação na rede do grafeno, como discutiremos no próximo Capítulo, a energia de hopping sofre uma mudança. Esta mudança ocorre devido à alteração das distância dos sítios da rede, sobretudo dos vizinhos mais próximos. Para deformações que geram alongamentos ou compressões na rede entre 10% a 20%, a mudança na energia de hopping será da forma

$$t_n \rightarrow te^{-\beta(|\boldsymbol{\delta}_n|/a-1)}, \quad (4.41)$$

sendo a , $\beta = \partial \ln(t)/\partial \ln(a) \approx 2 - 3.37$ e t , respectivamente, a distância de rede, a constante de modulação da energia de hopping deformada e a energia de hopping não deformada. No regime de baixa energia e na ausência de deformações, a Eq. (2.23) descreve o movimento dos elétrons, de modo que em termo do operador momento, $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, pode ser reescrita como

$$H = \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}. \quad (4.42)$$

Podemos usar a variação da energia de hopping, ou seja, $\delta t_n = t_n - t_0$, devido às deformações, para encontrar uma expressão semelhante à Hamiltoniana no regime de baixas energias. Neste caso, existe uma expressão semelhante à Eq. (4.42), que, devido à perturbação da rede, será acrescida de um termo independente do momento [23, 160]

$$H = \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\mathbf{p} - \frac{1}{e} \mathbf{A} \right), \quad (4.43)$$

sendo e a carga do elétron, enquanto sua dinâmica é determinada pela equação de Dirac na presença de um potencial de calibre $\mathbf{A} = (A_x, A_y)$, também chamado de potencial pseudovetor magnético. Este pseudovetor está associado à deformação de acordo com a relação [23, 120, 160]

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{ev_F} \sum_{n=1}^3 \delta t_n e^{-i\mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\delta}_n}. \quad (4.44)$$

Note que \mathbf{A} é um vetor imaginário. Isso é devido à deformação quebrar a simetria de inversão da energia de hopping t_n . Além disso, o potencial pseudovetor imita o potencial vetor de um campo magnético real.

Como mostra a Fig. 4.4, definimos um ângulo θ entre o eixo x e a direção armchair da rede. Para $\theta = 0$ e deslocamentos da rede menores do que a , o potencial pseudovetor pode ser escrito em termos dos elementos do tensor deformação como [23, 122, 123]

$$\begin{aligned} A_x &= \frac{\hbar\beta}{2ae} (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \\ A_y &= \frac{\hbar\beta}{2ae} (-2\epsilon_{xy}), \end{aligned} \quad (4.45)$$

onde os elementos ϵ_{ij} são dados pelas Eqs. (4.4) e (4.5). Portanto, de forma análoga ao campo real, podemos definir um pseudo campo magnético associado à deformação como:

$$B = \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}. \quad (4.46)$$

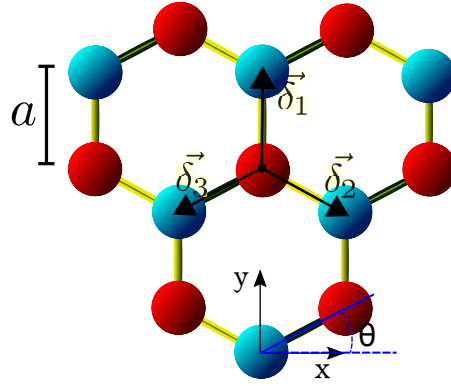


Figura 4.4: Estrutura de rede do grafeno com uma rotação θ entre o eixo x e a direção armchair.

A principal diferença entre o pseudo campo e o real é que o primeiro muda de sinal quando a energia é obtida em torno do ponto \mathbf{K} ao invés do ponto \mathbf{K}' . Como consequência, os elétrons nos dois vales experimentarão um campo magnético oposto [122].

Para uma rotação arbitrária θ , considerando uma matriz de rotação usual \mathbf{R} , em 2D, dada por

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (4.47)$$

o tensor deformação no sistema girado será dado pela relação de transformação

$$\epsilon' = \mathbf{R} \cdot \epsilon \cdot \mathbf{R}^T, \quad (4.48)$$

sendo \mathbf{R} a matriz transposta da matriz de rotação. Além disso, as componentes do potencial pseudovetor, após a rotação, devem ser obtidas pela seguinte relação de transformação

$$\begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{x'} \\ A_{y'} \end{pmatrix}. \quad (4.49)$$

Com um pouco de esforço, podemos mostrar que estas novas componentes serão dadas por

$$\begin{aligned} A_x &= \frac{\hbar\beta}{2ae} [(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \cos(3\theta) - 2\epsilon_{xy} \sin(3\theta)], \\ A_y &= -\frac{\hbar\beta}{2ae} [(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \sin(3\theta) + 2\epsilon_{xy} \cos(3\theta)]. \end{aligned} \quad (4.50)$$

Observe que temos uma simetria rotacional de 120° . Isso significa que uma rotação de 120° na rede do grafeno irá produzir o mesmo pseudo campo magnético, enquanto uma rotação de 60° irá produzir uma inversão no pseudo campo.

Propriedades magnéticas de pontos quânticos de bicamadas de grafeno

No Capítulo 2 apresentamos o espectro de energia de uma folha de grafeno (ou *bulk*), do qual nossa Hamiltoniana e a função de onda dos elétrons foram expressas na base dos orbitais localizados p_z dos átomos de carbono, uma vez que cada átomo contribui com um orbital p_z e um elétron π . Para analisarmos as propriedades eletrônicas dos GQDs, ao contrário de escrever a Hamiltoniana na base da função de onda, podemos utilizar o formalismo da segunda quantização, conforme já apresentamos previamente no Capítulo 3. Portanto, para estudar as propriedades eletrônicas de sistemas de tamanho finito, como pontos quânticos, basta usarmos o termo sem interação da Eq. (3.13).

Em um trabalho teórico anterior, Zarenia *et al.* [124] investigou os efeitos geométricos sobre as propriedades eletrônicas e magnéticas de pontos quânticos de grafeno. Eles comparam o espectro de energia de pontos quânticos com geometrias de formatos hexagonal e triangular obtido pelo modelo de TB e pelo modelo contínuo fornecido pela equação de Dirac. Para o modelo contínuo, três tipos de condições de contorno foram analisados: armchair, zigzag e massa-infinita. Para campo magnético nulo, os níveis de energia (em eV) como função da raiz quadrada da área do ponto, \sqrt{S} nm, para as geometrias hexagonal e triangular, são mostrados na Figura 5.1. Como indicam os resultados, o espectro de energia é qualitativamente diferente para os três tipos de condições de contorno, sendo que os casos armchair e massa-infinita são significativamente diferentes do resultado obtido para GQDs com bordas zigzag, em ambas as geometrias. Os resultados também mostram que as condições de contorno de massa-infinita pode não ser tão eficaz para o caso hexagonal quando comparado ao modelo TB, mas pode ser aceitável no caso triangular. Outro fato interessante é que, no caso triangular com bordas zigzag, os resultados exibem estados com nível de energia nula e que são separados dos demais estados, com energia tanto positiva quanto negativa, por um *gap* que diminui à medida que o ponto aumenta. Fazendo uma comparação quantitativa, nota-se que o modelo contínuo não consegue prevê o número correto de estados de energia nula, como pode ser observado na Figura 5.2 para as duas geometrias com bordas zigzag. Como consequência, segundo os autores, o mo-

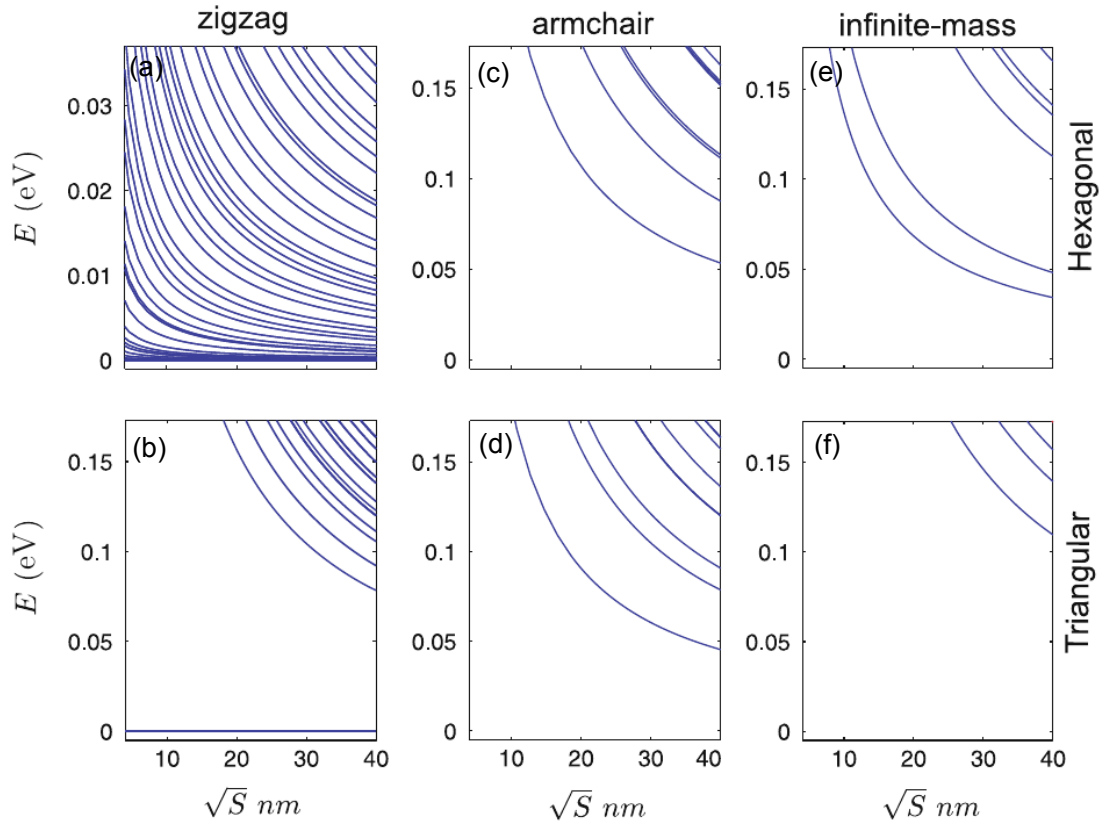


Figura 5.1: Níveis de energia como função da raiz quadrada da área S de GQDs hexagonal [(a), (c) e (e)] e triangular [(b), (d) e (f)] com condições de contorno zigzag [(a) e (b)], armchair [(c) e (d)] e massa-infinita [(e) e (f)] na ausência de campo magnético. Adaptado da Ref. [124].

delo contínuo destaca os estados degenerados quando o tamanho do ponto aumenta. Os resultados também mostram que quando a área do ponto aumenta, os níveis de energia aproximam-se para um espectro de *gap* nulo e, como era de se esperar, comporta-se como uma folha de grafeno infinita.

Zarenia *et al.* também estudou os níveis de energia na presença de um campo magnético externo. Neste caso, quando o campo magnético aumenta, tanto no modelo TB quanto no modelo contínuo, observou-se que os níveis de energia convergem para os níveis de Landau.

Na sequência, usaremos a aproximação de TB combinada com o modelo de Hubbard de campo médio, discutido previamente no Capítulo 3, para estudar teoricamente os efeitos das deformações mecânicas sobre as propriedades de pontos quânticos de bicamadas de grafeno (BLG QDs, *bilayer graphene of quantum dots*). Os resultados foram obtidos para BLG QDs com empilhamentos AA e AB, considerando diferentes geometrias (hexagonal, triangular e quadrada) e tipos de bordas (*armchair* e *zigzag*). Na ausência de deformações, verificamos dois resultados: (i) a magnetização é afetada, para diferentes tamanhos de pontos, apenas para geometria hexagonal com bordas zigzag, exibindo di-

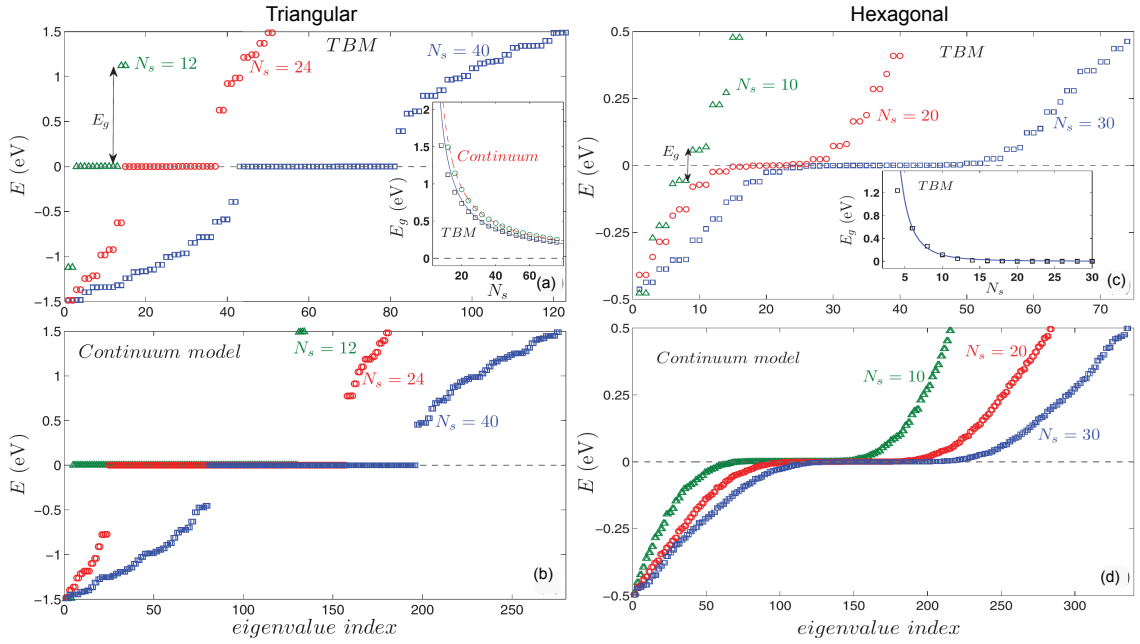


Figura 5.2: Níveis de energia de QDs triangular [(a) e (b)] e hexagonal [(c) e (d)], com borda zigzag, como função do índice do autovalor obtido pela aproximação TB (painéis superiores) e pelo modelo contínuo (painéis inferiores) utilizando três diferentes tamanhos de ponto: $N_s = N_{borda} = 12, 24, 40$ com suas respectivas áreas de superfície $S = 4.42, 16.37, 44.03 \text{ nm}^2$, para o caso triangular e $N_s = 10, 20, 30$ com suas respectivas áreas de superfície $S = 14.68, 60.78, 138.32 \text{ nm}^2$, para o caso hexagonal. O *inset* do triangular compara o *gap* de energia como função de N_s obtido do modelo TB (quadrados escuros) e modelo contínuo (quadrados verdes), enquanto o detalhe do hexagonal mostra o *gap* usando o modelo TB. Adaptado de [124].

ferente interação crítica de Hubbard, e (ii) a magnetização não depende das energias de *hopping* intercâmara, exceto para geometrias com bordas zigzag e empilhamento AA. Na presença de deformações, para todas as geometrias, obtemos dois diferentes regimes de magnetização que dependem da amplitude da deformação. O surgimento de tais regimes é devido à quebra de simetria de camada e subrede dos BLG QDs.

Os resultados apresentados nas próximas sessões foram publicados em revista da área, e este artigo está anexado no apêndice A desta Tese [125].

5.1 Modelo teórico

No sentido de estudar as propriedades magnéticas dos BLG QDs, usamos o famoso modelo de Hubbard na aproximação de campo médio e amplamente aplicado [126, 127, 139, 140, 141, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161]. A Hamiltoniana de Hubbard, representada pela Eq. (3.23), pode ser

separada em duas partes

$$H = H_{TB} + H_U. \quad (5.1)$$

H_{TB} é o termo não interagente representado pela Hamiltoniana de TB para os vizinhos mais próximos (veja Eq. (3.8)), de modo que para bicamadas é dado por

$$H_{TB} = \sum_{i,\sigma} \epsilon_{i\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{i \neq j, \sigma} (\tau_{ij\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + h.c.), \quad (5.2)$$

onde $c_{i\sigma}$ ($c_{i\sigma}^\dagger$) aniquila (cria) um elétron no sítio i com spin σ e energia por sítio $\epsilon_{i\sigma}$. A soma é realizada sobre os sítios vizinhos mais próximos i e j , com energia de *hopping* $\tau_{ij\sigma}$. Como já mencionamos no Capítulo 2, para uma BLG com empilhamento AA, os átomos da camada superior e inferior localizam-se diretamente no topo um do outro. Já no empilhamento AB, os átomos da subrede A (B) da camada inferior estão acoplados com os átomos B (A) da camada superior (ou seja, as duas monocamadas são deslocadas uma com respeito à outra), como esquematizado no *inset* dos painéis superior e inferior da Figura 5.3 (geometria triangular), Figura 5.4 (geometria quadrada) e Figura 5.5 (geometria hexagonal), para os empilhamentos AA e AB, respectivamente [165]. A energia de *hopping* entre os átomos na mesma camada é $\tau_{ij\sigma} = t = -2.8$ eV, enquanto o *hopping* intercâmara é $\tau_{ij\sigma} = t_\perp^{AB} = -0.4$ eV (BLG QD com empilhamento AB) e $\tau_{ij\sigma} = t_\perp^{AA} = -0.2$ eV (BLG QD com empilhamento AA) [132, 133, 134, 135, 136, 137, 164, 165]. É importante ressaltar que a distância entre as duas camadas, em ambos os empilhamentos, é de 3.33 Å. Portanto, devido à organização das camadas em ambos os empilhamentos, é de se esperar que a energia de *hopping* perpendicular no empilhamento AA seja o dobro do empilhamento AB. Isso é devido ao fato de que o número de ligações no primeiro caso é o dobro do segundo. Caso os valores de *hoppings* entre as camadas fossem as mesmas nos dois tipos de empilhamento, então o que teríamos na natureza era que as distâncias entre as camadas no empilhamento AA seria menor que a distância entre as camadas no empilhamento AB, pois o maior número de ligações puxaria as camadas mais para próximo. Ainda a respeito da Eq. (5.2), assumimos em nossos cálculos que $\epsilon_{i\sigma} = 0$, o que resulta numa simetria elétron-buraco para o espectro de energia obtido a partir da aproximação TB.

A repulsão de Hubbard, tratada na aproximação de campo médio e que incorpora a interação elétron-elétron, pode ser obtida da Eq. (3.23)

$$H_U = U \sum_i (n_{i\uparrow} \langle n_{i\downarrow} \rangle + n_{i\downarrow} \langle n_{i\uparrow} \rangle), \quad (5.3)$$

onde $U (U > 0)$ é chamado de parâmetro de Hubbard e indica, no regime de curto alcance, a energia repulsiva de Coulomb para cada par de elétrons com spins opostos no mesmo sítio i . Respectivamente, $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ e $\langle n_{i\sigma} \rangle$ são o operador número e a média do número de ocupação para elétrons de spin-*up* ($\sigma = \uparrow$) e spin-*down* ($\sigma = \downarrow$).

Com a finalidade de encontrar os autovalores e autovetores de H , realizamos um cálculo auto-consistente a partir de uma média do número de ocupação $\langle n_{i\sigma} \rangle$. Como valores

iniciais, usamos números de ocupação a partir de um estado ordenado do sistema, como, por exemplo, antiferromagnético. Em seguida, diagonaliza-se a Hamiltoniana (Eq. (5.1)), de modo que obtemos novos autovalores e autovetores que serão usados para atualizar as densidades de spin para a próxima iteração. Esse procedimento é repetido iterativamente até as densidade de spin, bem como os autovalores de H , convergirem. Para ser mais específico, o critério de convergência auto-consistente é atingido quando a mudança máxima da densidade de spin sobre os sítios atômicos cai abaixo de η , um parâmetro de convergência bem pequeno (escolhido entre $\eta = 10^{-9}$ e $\eta = 10^{-15}$). Usamos um esquema linear de mistura, em que o número de ocupação de entrada $\langle n_{i\sigma} \rangle_{in}^{i+1}$ no passo $i + 1$ é calculado como uma combinação linear das duas saídas dos passos anteriores, $\langle n_{i\sigma} \rangle_{out}^i$ e $\langle n_{i\sigma} \rangle_{out}^{i-1}$, isto é

$$\langle n_{i\sigma} \rangle_{in}^{i+1} = \lambda \langle n_{i\sigma} \rangle_{out}^i + (1 - \lambda) \langle n_{i\sigma} \rangle_{out}^{i-1},$$

sendo λ o coeficiente de mistura; usamos $\lambda = 0.1$, o que nos permite atingir o cálculo auto-consistente com um número razoável de passos. Uma vez obtido as densidade de spins, podemos calcular o momento magnético por sítio atômico

$$m_i = (\langle n_{i\uparrow} \rangle - \langle n_{i\downarrow} \rangle) / 2, \quad (5.4)$$

o spin total $S = \sum_i m_i$, o máximo da magnetização m_{max} , a distribuição de carga $\langle n_{i\uparrow} \rangle + \langle n_{i\downarrow} \rangle$, assim como o espectro de energia $E_{n,\sigma}$. Estas propriedades magnéticas serão discutidas nas próximas seções para diferentes BLG QDs. É importante enfatizar que os BLG QDs estudados aqui, com geometrias hexagonal e triangular, são caracterizados pelo número de hexágono de carbono (N) em cada lado do ponto, sendo que consideramos apenas pontos simétricos. Portanto, todos os lados têm o mesmo comprimento e o mesmo número de anéis de carbono, igualmente, em ambas as camadas. A única exceção é o ponto quadrado, em que o número de anéis de carbono ao longo da direção zigzag é diferente (maior) do que o número de anéis ao longo da direção *armchair*, a fim de manter, aproximadamente, o mesmo comprimento para todos os lados, pois o ponto quadrado tem duas bordas zigzag e duas bordas *armchair*. Nesse caso, consideramos N para a direção *armchair*.

Um ponto importante é o significado físico do alcance das magnitudes de U da Eq. (5.3). Para nosso conhecimento, não existe atualmente nenhum consenso sobre os valores reais de U para o caso do grafeno [126]. Isso é devido à ausência atual de experimentos realizados em sistemas magnéticos de grafeno que permitiriam estimar U . Num estudo anterior na literatura de magnetismo em grafeno desordenado e grafite irradiado [166], foi registrado valores para o parâmetro U pertencente ao intervalo $U \approx 3.0 - 3.5$ eV. Neste estudo, foram considerados intervalos aceitáveis obtidos a partir de medidas de ressonância magnética no trans-poliacetileno (um sistema de carbono sp^2 unidimensional que se assemelha a uma fina nanofita de grafeno com borda zigzag) [167, 168]. Como exemplo da ausência de um consenso geral sobre as medidas aferidas de U , estudos na literatura, em sistemas confinados de grafeno, consideram $U = 5.6$ eV, [144] $U = 1.5 - 3.5$

eV, [146] $U = 4.158$ eV, [151] $U = 2.0-3.5$ eV, [155] $U = 2.8-8.4$ eV, [156] $U = 5.6-11.2$ eV, [162] para QDs de grafeno, e $U = 3.24$ eV, [147] $U = 2.82$ eV, [148] $U = 2.7$ eV, [149] e $U = 2.75$ eV, [150] para anéis quânticos (AQs).

Estudo anteriores demonstraram, ao se fazer uma escolha apropriada do parâmetro de Hubbard U , uma boa concordância ao se comparar os resultados de propriedades magnéticas, tanto de QDs [146] quanto de nanofitas [140, 142], obtidos a partir do modelo de Hubbard na aproximação de campo médio e os obtidos pelos cálculos de primeiros princípios. Além disso, o modelo de Hubbard na aproximação de campo médio pode descrever a física de baixa energia de pontos quânticos [146] e nanofitas [140, 142], mostrando que as energias de *hopping* para os segundos vizinhos mais próximos, a interação de Coulomb de longo alcance, e as correlações incluídas nos cálculos de primeiros princípios, têm efeitos insignificantes nas propriedades físicas no regime de baixa energia. Contudo, é importante mencionar que as interações de longo alcance de Coulomb e as correlações têm um efeito menor, pois esses sistemas têm uma distribuição de carga homogênea e neutra. Por outro lado, longe da neutralidade de carga local, como por exemplo na presença de potencial elétrico nas camadas, as interações de Coulomb de longo alcance e as correlações devem ter um papel significativo, na qual podemos destacar as interações de van der Waals que são responsáveis pela estabilidade destes materiais. Portanto, essas evidências asseguram a confiabilidade do modelo de Hubbard para o estudo das propriedades magnéticas em BLG QDs empregado neste trabalho.

5.2 Resultados numéricos

5.2.1 Na ausência de deformação

Primeiro, investigaremos o comportamento magnético dos BLG QDs com diferentes geometrias e bordas. Nas Figuras 5.3-5.5, apresentamos a dependência do valor máximo da magnetização m_{max} como função da repulsão de Coulomb U/t para diferentes tamanho de ponto N . Os painéis superiores (por exemplo, (a, c)) e inferiores (por exemplo, (b, d)), das Figuras 5.3 e 5.4, correspondem aos resultados para BLG QDs com empilhamentos AA e AB, respectivamente. Também consideramos bordas *armchair* (por exemplo, (a, b) e zigzag (por exemplo, (c, d)). Observe que, em geral, independente do tamanho do ponto, o ordenamento magnético para BLG QDs triangular, Figura 5.3, e quadrado, Figura 5.4, com bordas *armchair* e zigzag, empilhamento AA ou AB, assim como BLG QDs de geometria hexagonal com bordas *armchair* e para ambos os empilhamentos, Figura 5.5 (a, b), mostra ser independente de N , sem qualquer variação considerável com o tamanho. Contudo, as mesmas características não aparecem para BLG QD hexagonal com bordas zigzag, considerando ambos os empilhamentos (veja Figura 5.5). Nesse caso, a dependência da magnetização com o tamanho está ligada à forma do ponto e sua borda zigzag. No hexágono, três bordas contém sítios pertencentes apenas à subrede A (tipo A) e

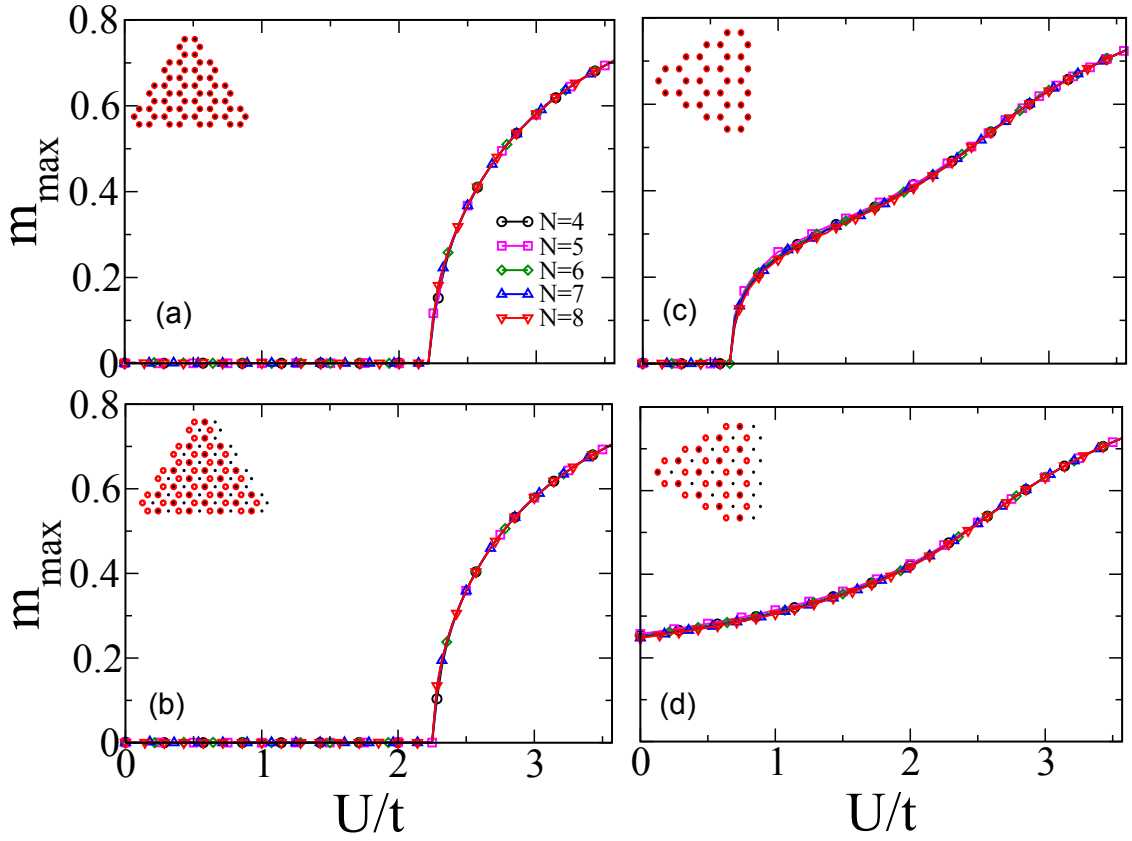


Figura 5.3: Variação da magnetização como função da interação de Hubbard U/t para diferentes tamanho de pontos e para geometria triangular, com bordas *armchair* (a, b) e zigzag (c, d). Os painéis superior (inferior) correspondem ao empilhamento AA (AB) do BLG. As energias de *hopping* intercamada são $t_{\perp} = 0.2$ eV e $t_{\perp} = 0.4$ eV para empilhamentos AA e AB, respectivamente.

os outros três são tipo B, tal que existe um equilíbrio entre as bordas e subredes. De acordo com a Ref. [146], no caso dos hexágonos zigzag, existe uma competição entre a dispersão do espectro para partícula individual e as interações repulsivas, em que a dispersão ocorre por causa da hibridização dos estados que, do contrário, pertenceriam à subrede próxima da borda. Como resultado, as menores nanoestruturas serão caracterizadas por maiores hibridização e estarão menos propensas a formar ordenamento magnético, explicando o motivo pelo qual U_c seja maior quanto menor o ponto quântico, como pode ser verificado nos *insets*. Além disso, como consequência dessa característica da rede, a densidade de spin para três bordas aponta na direção *up*, ao passo que as outras três aponta na direção oposta (a densidade de spin magnética para BLG QD hexagonal será discutido em detalhe mais adiante).

Trabalhos anteriores em pontos quânticos de monocamadas de grafeno, destacando a dependência da magnetização em função do tamanho, produziram resultados similares àqueles das BLG QDs. Fernández-Rossier e Palacios [146] encontraram uma robustez nos resultados da magnetização em função do valor de U para pontos triangulares com

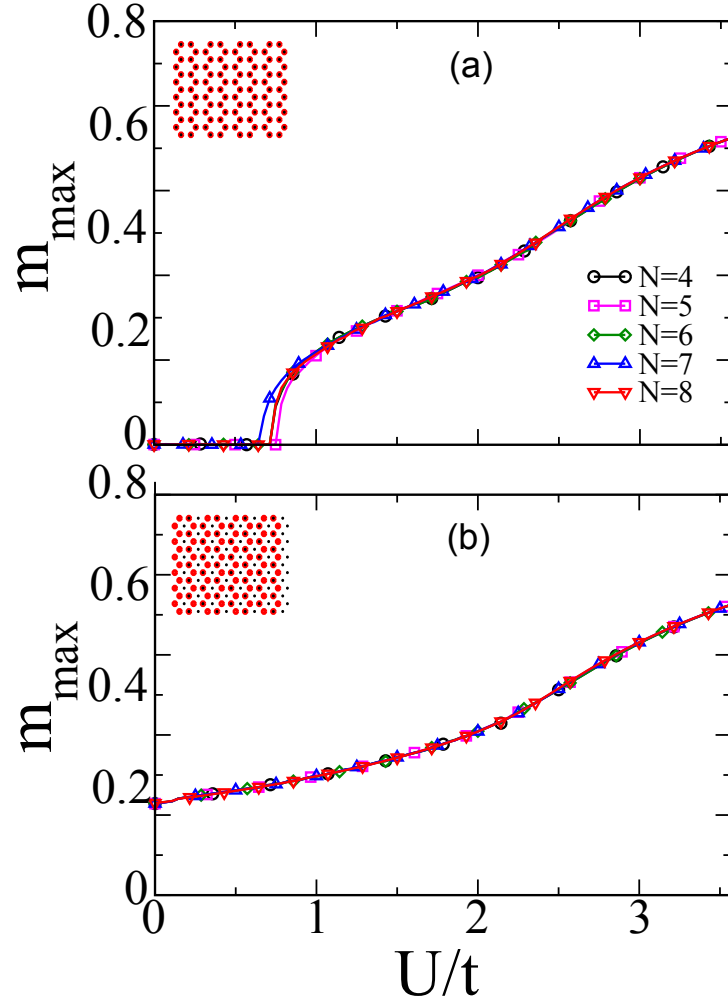


Figura 5.4: O mesmo da Figura 5.3, mas agora considerando uma geometria quadrada.

N entre 5 e 30. Por outro lado, Viana-Gomes *et al.* [155] mostrou que m_{\max} , como função de U para QDs quadrado e hexagonal com borda *armchair*, não apresenta variação visível com a variação do tamanho. Além disso, em nosso caso, a magnetização para o caso triangular e hexagonal com bordas *armchair* são equivalentes à folha infinita de grafeno, exibindo uma transição de fase de segunda ordem de valor crítico da interação de Coulomb $U_c \simeq 2.2t \simeq 6.12$ eV [126, 146, 155]. Existem duas razões pelas quais a transição de segunda ordem ocorre de forma similar à folha infinita. Primeiro, devido à ausência de bordas zigzag nessas geometrias. Segundo, porque esses QDs possuem simetria de subrede com um equilíbrio tal que o número de átomo numa subrede A e B, em cada camada, é o mesmo. Acima do valor crítico da interação coulombiana U_c , surge um ordenamento antiferromagnético como consequência da natureza bipartite da rede favo-de-mel [144]. Por outro lado, as geometrias com bordas zigzag exibem um valor menor de U_c (veja Figuras 5.3(c), 5.4(a), 5.5(c) e 5.5(d) para triangular-AA, quadrada-AA, hexagonal-AA/AB, respectivamente), que está relacionado ao desbalanço da rede com diferentes números de átomos pertencentes à subrede A e B. Observe que a inclinação das curvas da magnetização dos BLG QDs triangular, com borda zigzag, e quadrada (Figuras

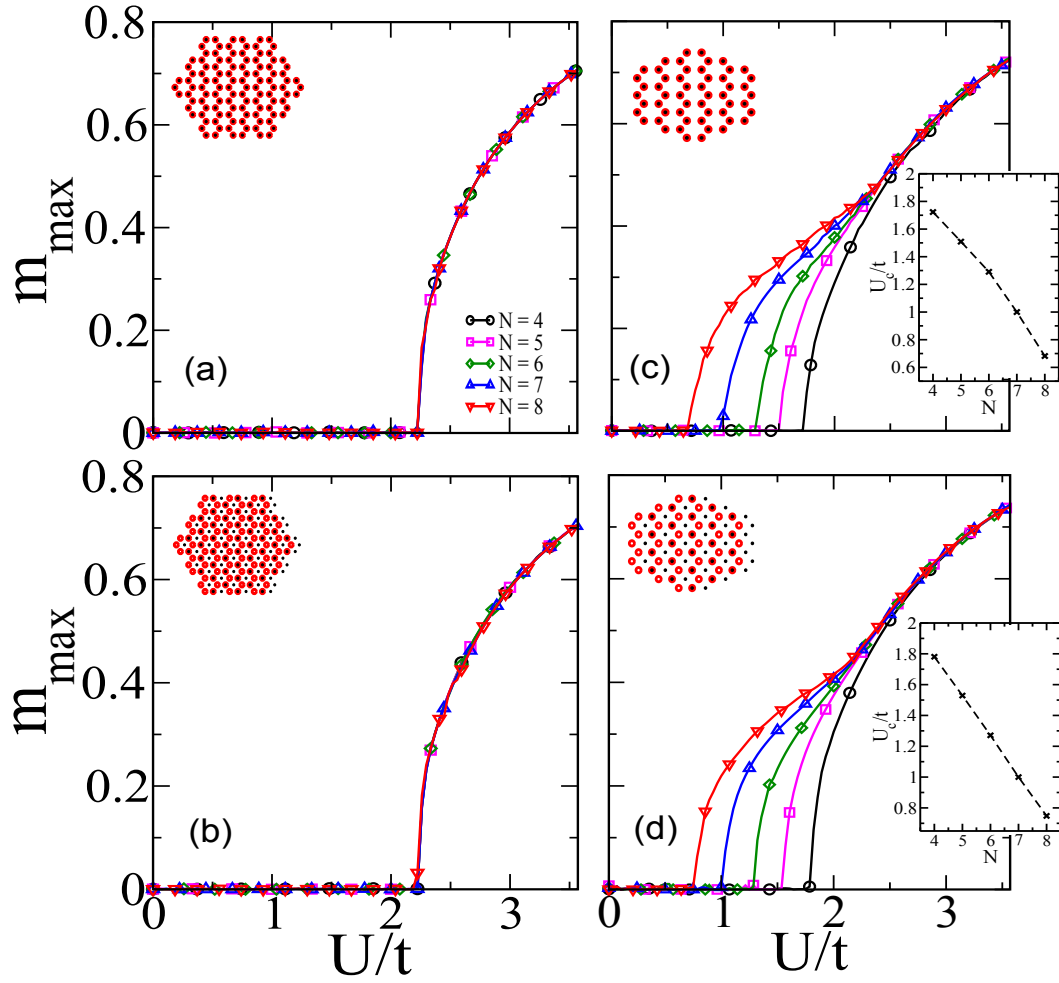


Figura 5.5: O mesmo da Figura 5.3, mas agora considerando uma geometria hexagonal. Os *insets* nos painéis (c) e (d) mostram a variação do valor crítico da interação de Hubbard U como função do tamanho N dos pontos.

5.3(c)-(d) e 5.4(a)-(b)) são aproximadamente as mesmas. Isto pode ser interpretado como um efeito de contorno, determinado pela terminação zigzag de ambas as geometrias e que tem um papel predominante na magnetização. Além disso, ainda como consequência da presença das bordas zigzag e da simetria de rede, os casos triangular-AB, com borda zigzag, e o quadrado-AB apresentam uma magnetização finita para qualquer valor finito de U . Esses fatos ficarão mais claros com a discussão da densidade de probabilidade para essas estruturas.

Se considerarmos diferentes distâncias intercamadas, teremos diferentes energias de *hopping* intercamada entre diferentes átomos pertencentes à camadas diferentes. Portanto, uma análise da variação da energia de *hopping* intercamada, em torno do valor real $t_{\perp} = 0.2$ eV e $t_{\perp} = 0.4$ eV, nos empilhamentos AA e AB, respectivamente, nos permitirá observar a robustez de m_{\max} (com respeito a t_{\perp}) para diferentes geometrias de pontos e valores de U . Portanto, as Figuras 5.6-5.8 mostram a magnetização como função da interação de Hubbard U para diferentes valores da energia de *hopping* t_{\perp} , num intervalo

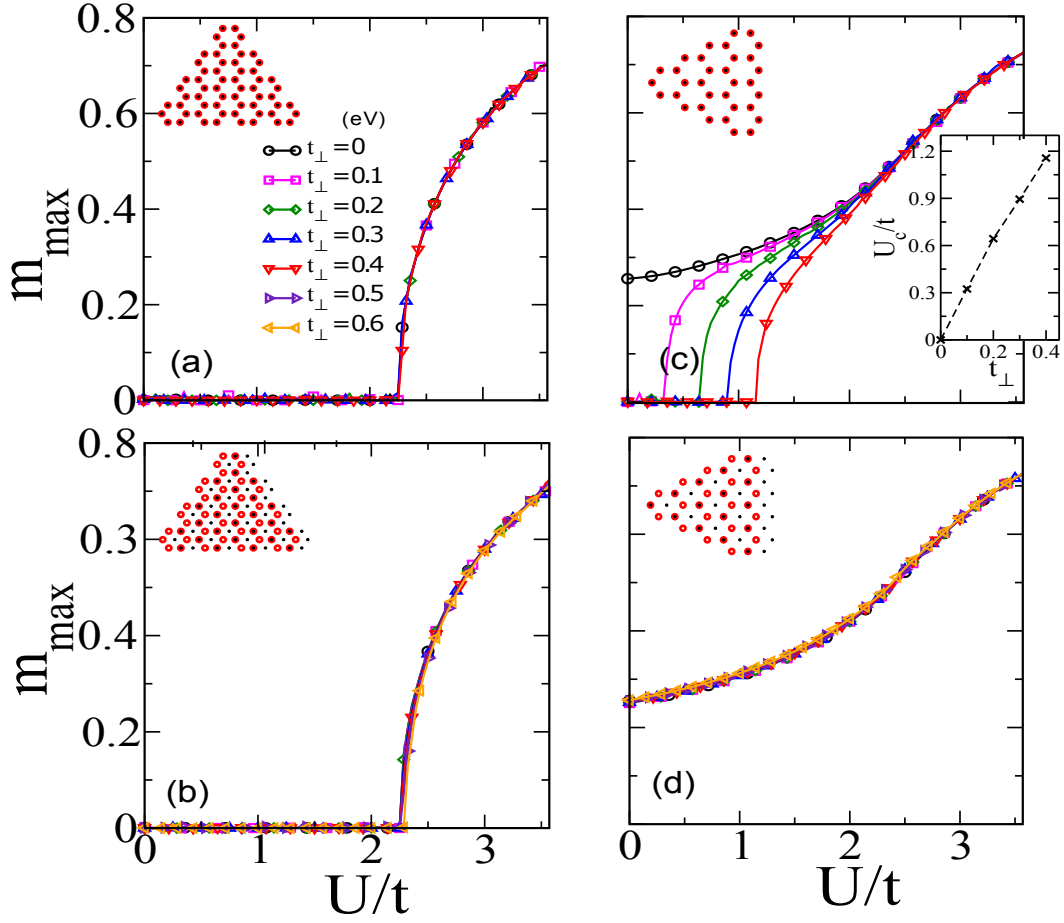


Figura 5.6: O mesmo da Figura 5.3, mas agora considerando diferentes energias de *hopping* t_{\perp} . Assumimos $N = 4$ para todas as geometrias. O *inset* no painel (c) mostra o valor crítico da interação de Hubbard U como função de t_{\perp} .

de $t_{\perp} = 0$ eV a $t_{\perp} = 0.6$ eV, considerando BLG QDs triangular (Figura 5.6), quadrada (Figura 5.7), e hexagonal (Figura 5.8), com empilhamentos AA (painéis superiores) e AB (painéis inferiores). Em nossos cálculos, fixamos o *hopping* entre átomos na mesma camada ($t = -2.8$ eV) e o tamanho do sistema ($N = 4$). Avaliando esses resultados, podemos dizer que o valor máximo da magnetização não depende da energia de *hopping* t_{\perp} para todos os casos estudados de QDs com empilhamento AA e AB, em ambas as bordas, com exceção de três casos ligados ao empilhamento AA e com bordas zigzag. Portanto, em quase todos os casos, as duas camadas desacopladas ($t_{\perp} = 0$) têm a mesma magnetização das camadas quando estão acopladas. Consequentemente, presumimos que a presença de qualquer defeito em uma nanoestrutura de BLG cujo efeito é apenas reduzir ou aumentar a energia de acoplamento entre as duas camadas, não afetará significativamente os resultados de campo médio. Todavia, isso não se aplica aos casos de BLG QDs triangular-zigzag-AA (Figuras 5.6(c) e 5.7(a)), bem como no caso hexagonal-zigzag-AA (Figura 5.8(c)). A razão para isso está relacionada às condições de contorno (bordas zigzag) e porque os momentos magnéticos das duas camadas estão acoplados antiferromagneticamente (para $U > U_c$) quando t_{\perp} aumenta. De fato, os momentos

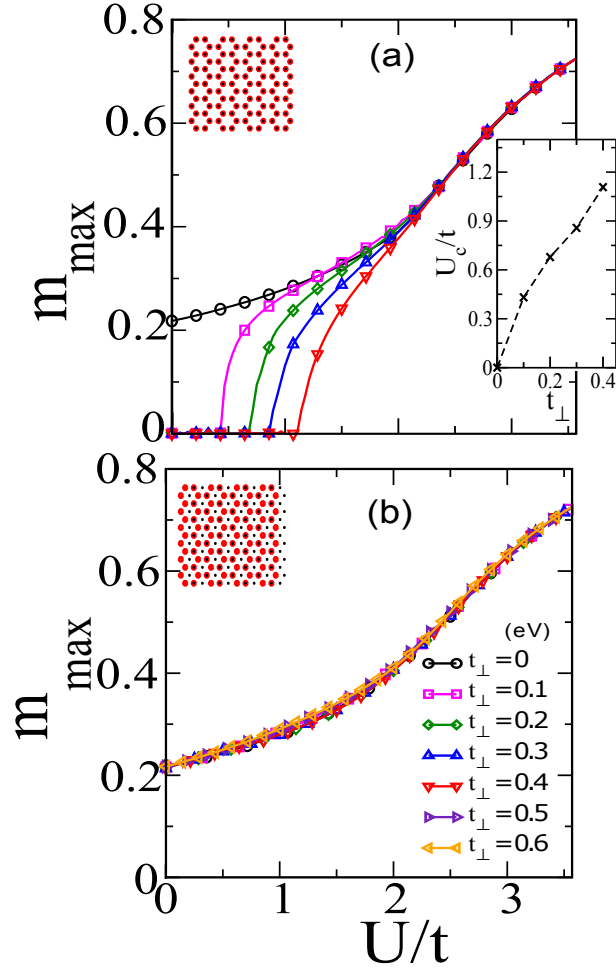


Figura 5.7: O mesmo da Figura 5.4, mas agora considerando diferentes energias de *hopping* t_{\perp} . Assumimos $N = 4$ para todas as geometrias. O *inset* no painel (a) representam o valor crítico da interação de Hubbard U como função de t_{\perp} .

magnéticos de spin para os átomos da camada superior apontam em direção oposta àquelas da camada inferior. Portanto, as camadas são fortemente afetadas pela mudança na energia de *hopping* intercamada. (Isso ficará mais claro quando apresentarmos os resultados para densidade de spin.) Os *insets* das Figuras 5.6(c), 5.7(a) e 5.8(c) mostram o comportamento do valor crítico do parâmetro de interação de Hubbard U em função do aumento de t_{\perp} . Observe que as estruturas desbalanceadas com diferentes números de átomos por subrede, triangular zigzag (Figura 5.5(c)) e quadrado (Figura 5.7(a)), exibem maiores valores de U_c , ao passo que as estruturas balanceadas, ponto hexagonal zigzag (Figura 5.8(c)), ou seja, $N_A = N_B$, U_c diminui como função de t_{\perp} (como na Figura 5.5(c)). Portanto, para estes pontos, como mostraremos após analisarmos a densidade de spin, podemos mudar de um ordenamento quando ambas as camadas têm a mesma orientação de spin, ou seja, ferromagnético (comportando-se como dois pontos de monocamada de grafeno isolados), para um acoplamento com ordenamento antiferromagnético. Isso pode ocorrer simplesmente mudando a distância entre as camadas.

É importante salientar que as amplitudes da magnetização m_{\max} obtida nos gráficos

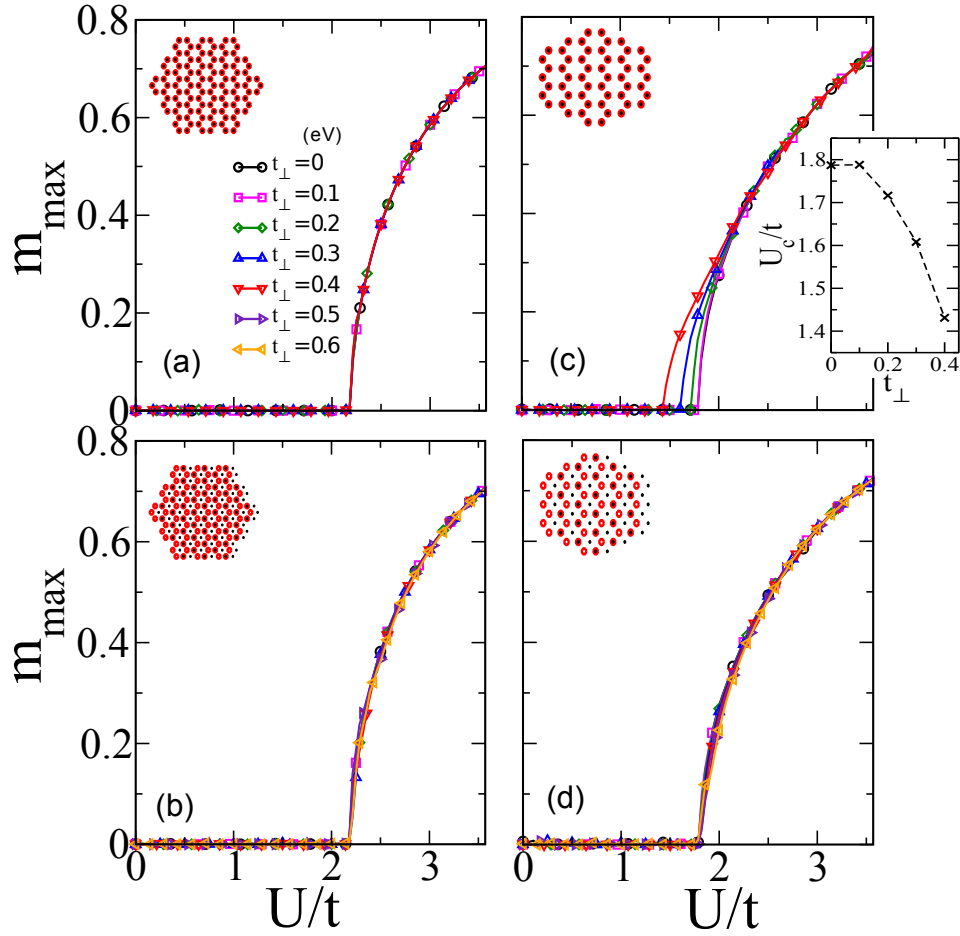


Figura 5.8: O mesma da Figura 5.5, mas agora considerando diferentes energias de *hopping* t_{\perp} . Assumimos $N = 4$ para todas as geometrias. O *inset* no painel (c) representa o valor crítico da interação de Hubbard U como função de t_{\perp} .

acima, Figuras 5.3-5.8, estão em bom acordo com os resultados obtidos para pontos quânticos de monocamada mostrados em trabalhos anteriores, tomando os parâmetros do sistema, (N, t) e U , fixos [144, 145]. Isso é consequência do fato de que m_{\max} é calculado levando em consideração o momento magnético por sítio. Portanto, para um U fixo, m_{\max} é uma propriedade local e é independente do número de sítios atômicos. Além do mais, como os sistemas de BLG obedecem à simetria de camada, ou seja, o número de átomos em ambas as camadas é o mesmo, temos o dobro de átomos quando comparado ao sistema de monocamada. Também devido à simetria de camadas e ao dobro do número de átomos nas BLG, o spin total S é o dobro quando comparado aos pontos quânticos de monocamada. Isto está em acordo com o teorema de Lieb [169], no qual afirma que no caso de interação elétron-elétron repulsiva ($U > 0$), um sistema bipartite tem o estado fundamental caracterizado pelo spin total [126]

$$S = \frac{|N_A - N_B|}{2}, \quad (5.5)$$

sendo $N_A(N_B)$ o número de átomos na subrede A(B). De acordo com o teorema de Lieb e a Eq. (5.5), fica evidente que o valor do spin total S depende da geometria, do tipo

de borda e do tamanho do QD. Uma vez que algumas geometrias possuem uma rede balanceada (desbalanceada) com o mesmo (diferente) número de átomos na subrede A e B, surgem diferentes valores de S .

A Figura 5.9 mostra a evolução do espectro de energia dos estados de spin-*up* (triângulos vermelhos para cima) e spin-*down* (triângulos azuis para baixo) de BLG QDs de forma triangular, com bordas zigzag e tamanho $N = 4$, na qual varia-se a interação de Hubbard no intervalo entre $U/t = 0$ e $U/t = 3.5$. Note que desconsiderando o efeito da repulsão coulombiana por sítio ($U/t = 0$), o espectro de energia exhibe a simetria elétron-buraco devido à rede bipartite. Isso resulta em um spin total igual a zero e no aparecimento de um conjunto de estados degenerados de energia zero (nível de Fermi) localizados nas bordas. O número de estados de energia zero é igual a $2(N - 1) = 6$, que é o dobro do

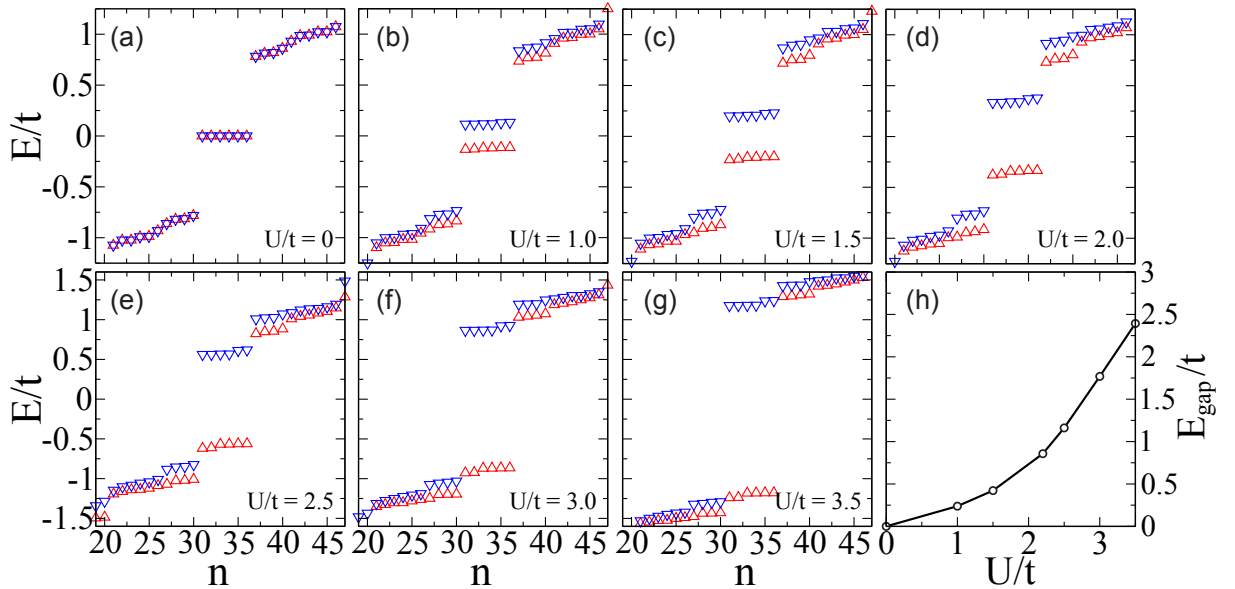


Figura 5.9: (a)-(g) Evolução dos níveis de energia de spin próximo à energia de Fermi ($E = 0$) para BLG QD na forma triangular-zigzag-AB. Consideramos nosso sistema com $N = 4$ hexágonos de carbono em cada lado, e tomamos diferentes valores da interação de Hubbard U/t . A energia de *hopping* intercamada é $t_{\perp} = 0.4$ eV. Os triângulos azuis para baixo (vermelhos para cima) correspondem aos níveis de energia dos spin-*down* (spin-*up*). (h) *Gap* de energia induzido pela interação de Hubbard.

valor para o ponto quântico de monocamada de grafeno no formato triangular com bordas zigzag [146, 151] e que, como já mencionamos, está relacionado à simetria de camada dos sistemas de BLG. Esse resultado está em total acordo com o que tinha sido previsto nos trabalhos de Güçlü *et al.*[164] sobre a mesma geometria, mas com os triângulos tendo camadas inferiores e superiores com diferentes números de átomos. Portanto, por causa da simetria de camadas, eles encontraram um número diferente de estados de energia zero correspondentes às camadas inferiores e superiores. Observe também que existe um enorme *gap* de energia entre os estados de energia zero, localizados nas bordas, e os primeiros estados de energia não nula. Estes estados, embora não mostramos aqui, são espalhados

ao longo do QD. Considerando $U/t \neq 0$, verificamos que os $2(N - 1)$ estados de energia nula abrem um *gap* em torno do nível de Fermi. Isso resulta em dois grupos de $(N - 1)$ estados de spin *up* e spin *down* (veja Figura 5.9(b)). Além disso, a presença do termo de Hubbard induz um spin total não nulo, $S = 3$. Quando U/t aumenta (veja Figuras 5.9(b-g)), o *gap* de energia entre os dois grupos $(N - 1)$ de estados aumenta, como está enfatizado na Figura 5.9(h), ao passo que o spin total permanece o mesmo. Portanto, a repulsão coulombiana por sítio permite controlar a posição relativa dos estados de energia zero.

Em resumo, os resultados que obtivemos numericamente com aproximação de campo médio estão em bom acordo com as previsões obtidas para pontos quânticos de monocamadas de grafeno. Resta-nos agora apenas verificar a influência das deformações nas propriedades magnéticas de BLG QDs, analisando também com esse efeito alteraria a densidade de spin desses sistemas. Tudo isso será investigado nas próximas Seções.

5.2.2 Na presença de deformação

Em um grafeno deformado, as energias de hopping sofrem uma modificação devido à mudança nas distâncias interatômicas, conforme estudamos no Capítulo 4. De acordo com o que foi proposto em trabalhos anteriores [155, 157, 160], o parâmetro de hopping τ_{ij} em uma camada deve ser transformado da seguinte forma

$$\tau'_{ij} \rightarrow \tau_{ij} e^{-3.37(|\delta_{ij}|/a-1)}. \quad (5.6)$$

Observe que essa expressão depende explicitamente da distância de rede não deformada, $a = 0.142\text{nm}$, e do vetor δ_{ij} cujo módulo representa a distância que conecta dois átomos adjacentes i e j numa rede deformada. Esse vetor pode ser expresso em termos do vetor distância da rede original, δ_{ij}^0 , como

$$\delta_{ij} = (1 + \epsilon) \cdot \delta_{ij}^0, \quad (5.7)$$

sendo ϵ o tensor deformação no sistema de coordenadas da rede. Ele é dado por

$$\epsilon = \epsilon \begin{pmatrix} \cos^2 \theta - \nu \sin^2 \theta & (1 + \nu) \cos \theta \sin \theta \\ (1 + \nu) \cos \theta \sin \theta & \cos^2 \theta - \nu \sin^2 \theta \end{pmatrix}, \quad (5.8)$$

onde ϵ , ν e θ são, respectivamente, o módulo de deformação, a razão de Poisson e o ângulo que diz respeito à direção zigzag ao longo da qual a deformação é aplicada (direção y da Figura 5.10). A aplicação de deformações ao longo das direções zigzag (y) e armchair (x) são consideradas tomando $\theta = \pi/2$ e $\theta = 0$ na Eq. (5.8). Para esses dois casos particulares, uma deformação uniaxial no plano pode ser incorporada via Eq. (5.7) usando as seguintes relações das distâncias entre C-C

$$|\delta_l| = \begin{cases} (1 + \frac{3}{4}\epsilon - \frac{1}{4}\epsilon\nu) a_0 & \text{para } l = 1 \text{ e } 2, \\ (1 - \epsilon\nu) a_0, & \text{para } l = 3, \end{cases} \quad (5.9)$$

para caso zigzag, e

$$|\delta_l| = \begin{cases} (1 + \frac{1}{4}\epsilon - \frac{3}{4}\epsilon\nu) a_0 & \text{para } l = 1 \text{ e } 2, \\ (1 + \nu) a_0 & \text{para } l = 3, \end{cases} \quad (5.10)$$

para o caso armchair. As distâncias δ_l entre os carbonos são mostradas na Figura 5.10. Para uma deformação ao longo da direção zigzag, dentro do regime elástica e linear, as

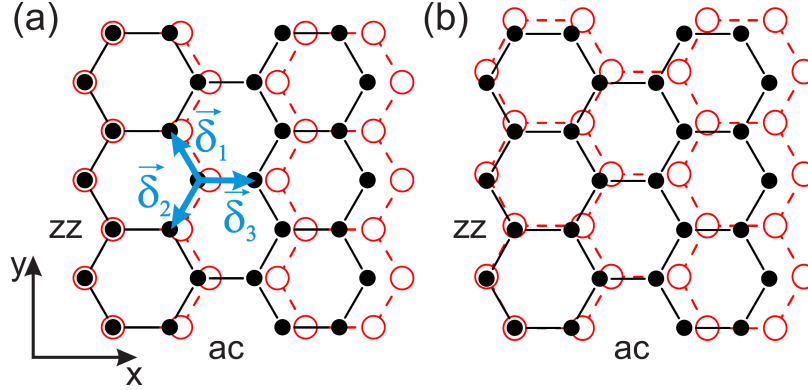


Figura 5.10: Representação esquemática do efeito da deformação ao longo da direção x (armchair) da distância C-C, em duas situações: (a) mantendo as posições atômicas na direção y inalteradas, e (b) considerando uma deformação elástica em ambas as direções.

distâncias $|\delta_1|$ e $|\delta_2|$ experimentam um alongamento nessa direção e ao mesmo tempo $|\delta_3|$ experimenta uma contração, ao passo que no caso armchair as três distâncias experimentam um alongamento [155, 157, 160]. O valor da razão de Poisson, frequentemente usado na literatura para o grafite e em alguns trabalhos no grafeno, é $\nu = 0.165$ [157, 160], enquanto outros trabalhos para QD tem considerado $\nu = 0.3$ [155]. A fim de fazermos uma comparação direta com os resultados de deformações em QD, assumimos $\nu = 0.3$.

Conforme descrito na literatura, tais deformações uniaxiais e elásticas podem ser obtidas usando, por exemplo, substratos flexíveis [170], em que o BLG QD é depositado sobre um substrato flexível e posteriormente alongando o substrato por meio de um dispositivo mecânico. É importante salientar que o hopping intercamada t_{\perp} permanece constante, tendo em vista que estamos considerando deformações de rede no plano e também porque ambas as camadas estão submetidas à mesma amplitude de deformação. Isso nos assegura que o hopping t_{\perp} sempre seja perpendicular às folhas da bicamada [137].

Um esquema de deformação da rede ao longo da direção armchair (x) está ilustrado na Figura 5.10 para um valor muito grande de ϵ , considerado propositalmente com o intuito de mostrar as mudanças na rede. Nessa figura, os símbolos vermelhos abertos e pretos sólidos representam a rede de grafeno deformada e não-deformada, respectivamente. Mostraremos apenas os resultados para sistemas sob uma tensão planar tensionada ao longo da direção armchair e mantendo as posições dos átomos na direção y inalterados (veja Figura 5.10(a)). Verificamos, embora não apresentado aqui, que uma deformação aplicada ao longo da direção zigzag leva à características qualitativamente similares àqueles

do caso armchair. Também verificamos que deformações elásticas como representado na Figura 5.10(b), em que ambas as bordas são deformadas, produzem qualitativa e quantitativamente resultados similares. Essa semelhança entre os resultados ocorre devido ao fato de que a faixa de intensidade de ϵ usada aqui não muda significativamente as posições atômicas na direção y . Como apresentado na Ref. [155], uma situação física similar foi observada para QDs de monocamadas de grafeno, ou seja, QDs de monocamadas apresentam qualitativamente a mesma magnetização induzida por deformações ao longo de direções zigzag ou armchair. Isso também está de acordo com os recentes resultados obtidos por L. Wang *et al.* [171] para comportamento elástico de BLG, quando deformado até 20%. Para ilustrar nossa proposta, todos os resultados nesta Seção foram obtidos para $N = 4$, pois a magnetização, como mostramos nas Figuras 5.3-5.5, em geral, não depende do tamanho dos pontos, exibindo resultados similares para todo N , ou seja, garantindo que podemos desprezar os efeitos de tamanho-finito.

Os resultados da magnetização em função do parâmetro de Hubbard U , na presença de deformação aplicada ao longo da direção armchair, são apresentados nas Figuras 5.11 (triangular), 5.12 (quadrado) e 5.13 (hexagonal), nos quais consideramos diferentes bordas e empilhamentos. Os painéis superiores (inferiores) correspondem aos empilhamentos AA (AB) e as figuras geométricas indicam a forma do ponto e sua borda. A legenda da Figura 5.11(a) aplica-se as demais figuras. Aplicando uma deformação com intensidade ϵ variando na faixa de 0 a 0.2, observamos que o efeito global da deformação uniaxial é um aumento na magnitude da magnetização m_{max} , independente do tipo de borda e forma do ponto. Contudo, uma transição de primeira ordem é vista com respeito à magnitude da deformação, como mostrado nos *insets* de m_{max} em função de ϵ para um dado U/t fixo, tal que para todos os casos estudados m_{max} é mantido inalterado para $\epsilon \leq 0.7 \times 10^{-4}$, porém ele sofre um aumento para $\epsilon > 0.7 \times 10^{-4}$, com os mesmos valores da magnetização. Viana-Gomes *et al.* [155] mostrou um aumento no valor máximo da magnetização, quando ϵ aumenta, para QD de monocamadas de grafeno nas formas quadrada e hexagonal. Nos resultados apresentados por eles, o aumento da magnetização não ocorria de forma abrupta e o módulo da deformação ϵ necessário para um aumento pronunciado dela é aproximadamente duas ordens de magnitude maior do que para as BLG QDs. A razão para que a faixa de ϵ seja menor nos BLG QDs é devido ao fato de que estes sistemas sejam mais complexo do que das monocamadas, sem mencionar o fato de que as BLG QDs admitem mais possibilidades de ordenamentos magnéticos devido aos efeitos de correlação entre as camadas que agora encontram-se acopladas, sendo desta forma mais sensíveis à qualquer deformação. Para amplitudes de deformação cada vez menores, implicará que as energias de hopping não devam ser afetadas significativamente pela deformação da rede. Isso explica os resultados inalterados para $\epsilon \leq 0.7 \times 10^{-4}$ que são mantidos iguais ao caso não-deformado $\epsilon = 0$ (linhas escuras tracejadas). Experimentalmente, esses pequenos valores de deformação são difíceis de serem obtidos, tendo em vista que qualquer valor de tensão aplicada induzirá uma magnetização que alcance o topo da curva

para $\epsilon = 0.2$ (símbolos triangulares verdes), por exemplo. Além disso, a deformação expõe uma variação explícita no valor crítico do termo de repulsão de Hubbard, U_c , que tenham um U_c finito. Para os painéis superiores das Figuras 5.11-5.13, que representam BLG QDs com empilhamento AA, observamos que a deformação reduz o valor de U_c , não de forma gradual, como foi identificado na Ref. [155], mas de forma abrupta, tal que $U_c^{\text{deformado}} < U_c^{\text{não-deformado}}$ para qualquer amplitude de deformação maior do que $\epsilon > 0.7 \times 10^{-4}$. Por exemplo, para BLG QD triangular com bordas zigzag (Figura 5.11(c)), $U_c^{\text{deformado}}/t \approx 0.33 < U_c^{\text{não-deformado}}/t \approx 0.65$ e para hexagonal com bordas zigzag (Figura 5.13(c)), $U_c^{\text{deformado}}/t \approx 0.62 < U_c^{\text{não-deformado}}/t \approx 1.72$. Assim, podemos concluir que o valor de crítico de U pode ser usado para caracterizar dois regimes diferentes de m_{\max} na presença de deformação nesses sistemas.

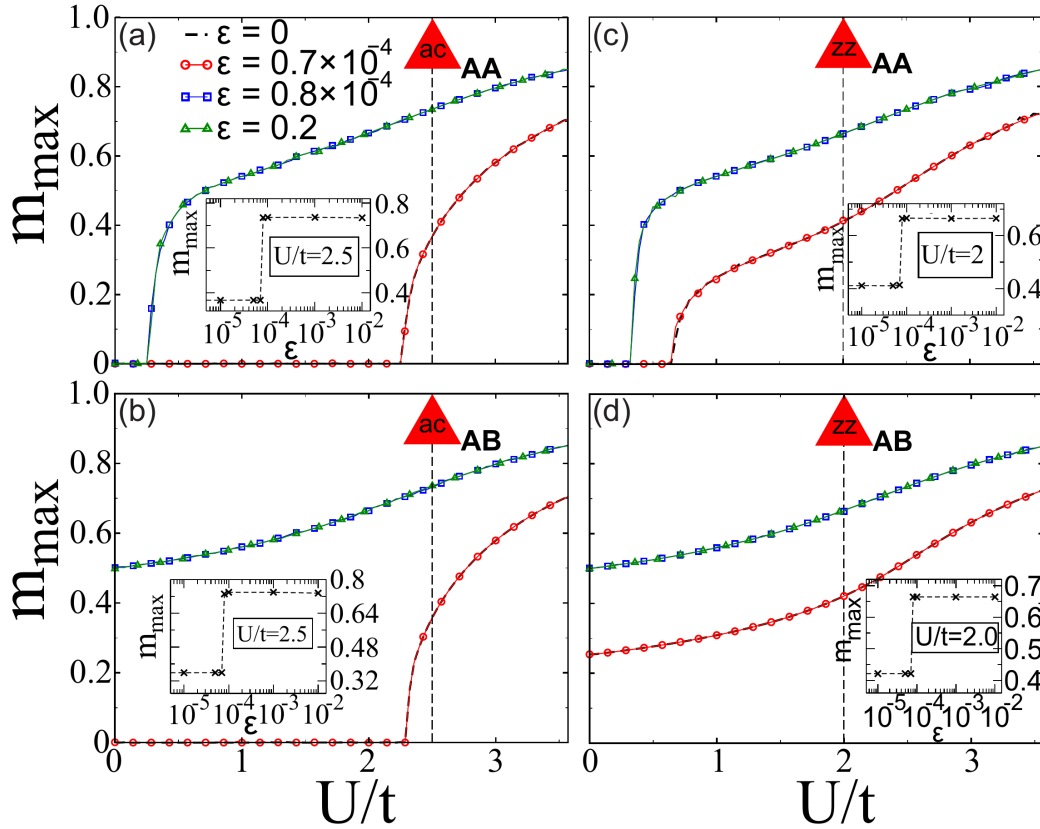


Figura 5.11: Os mesmos da Figura 5.3, mas agora para diferentes amplitudes de deformações ϵ , numa faixa de 0 a 0.2, em que $\epsilon = 0$ representa o caso não-deformado acima. Fixamos $N = 4$ para todas as geometrias e o parâmetro de hopping t , ao longo da direção não-deformada, é o mesmo original, ou seja, $|t| = 2.8$ eV. Os *insets* mostram uma transição de fase de primeira ordem da magnetização devido à magnitude da deformação, considerando uma interação de Coulomb U/t fixa.

Vamos agora considerar o decréscimo de U_c em estruturas deformadas de BLG QD com empilhamento AA. Embora U seja uma propriedade local (*on-site*), observamos que U_c depende de uma tensão externa. Devemos manter em mente que as energias de hopping

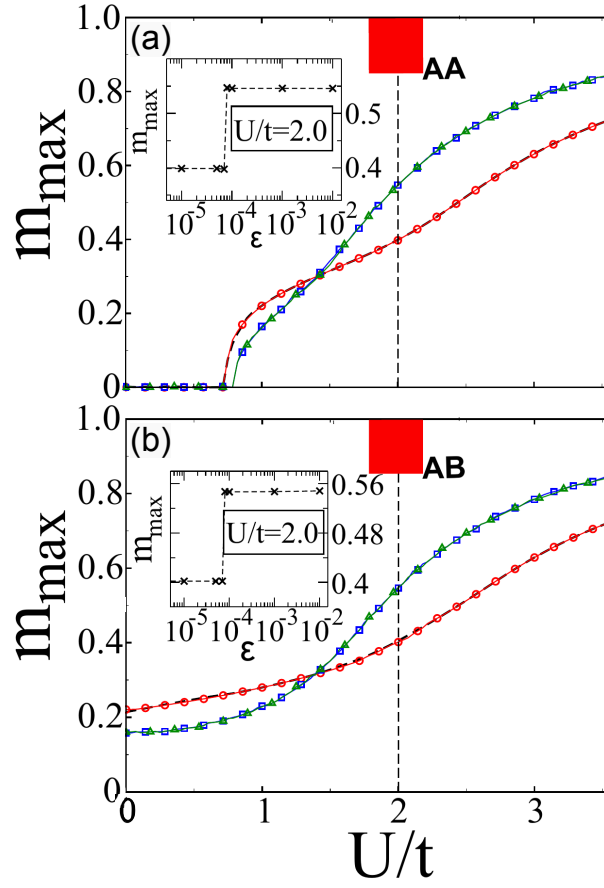


Figura 5.12: Os mesmos da Figura 5.4, mas agora para diferentes amplitudes de deformações ϵ , numa faixa de 0 a 0.2, em que $\epsilon = 0$ representa o caso não-deformado acima. Fixamos $N = 4$ para todas as geometrias e o parâmetro de hopping t , ao longo da direção não-deformada, é o mesmo original, ou seja, $|t| = 2.8$ eV. As curvas de magnetização exibem um cruzamento entre os casos deformado e não-deformado em torno de $U/t \approx 1.42$. Os *insets* mostram uma transição de fase de primeira ordem da magnetização devido à magnitude da deformação, considerando uma interação de Coulomb U/t fixa.

são significativamente afetadas pelas mudanças nas distâncias interatômicas e que U_c está relacionado com o parâmetro de hopping t , para sistemas de *bulk* e QDs com bordas armchair, como discutido anteriormente, por

$$U_c \simeq 2.2t. \quad (5.11)$$

Portanto, uma mudança em t produz uma mudança no valor absoluto de U_c . Em geral, uma dependência explícita de U_c com a deformação pode ser resumida como

$$U_c(\epsilon) \simeq \alpha t(\epsilon), \quad (5.12)$$

e, com base em discussões similares apresentadas na Ref. [155] para QD de monocamada de grafeno, podemos concluir que α deve assumir valores em torno do valor de *bulk*, isto é, 2.2.

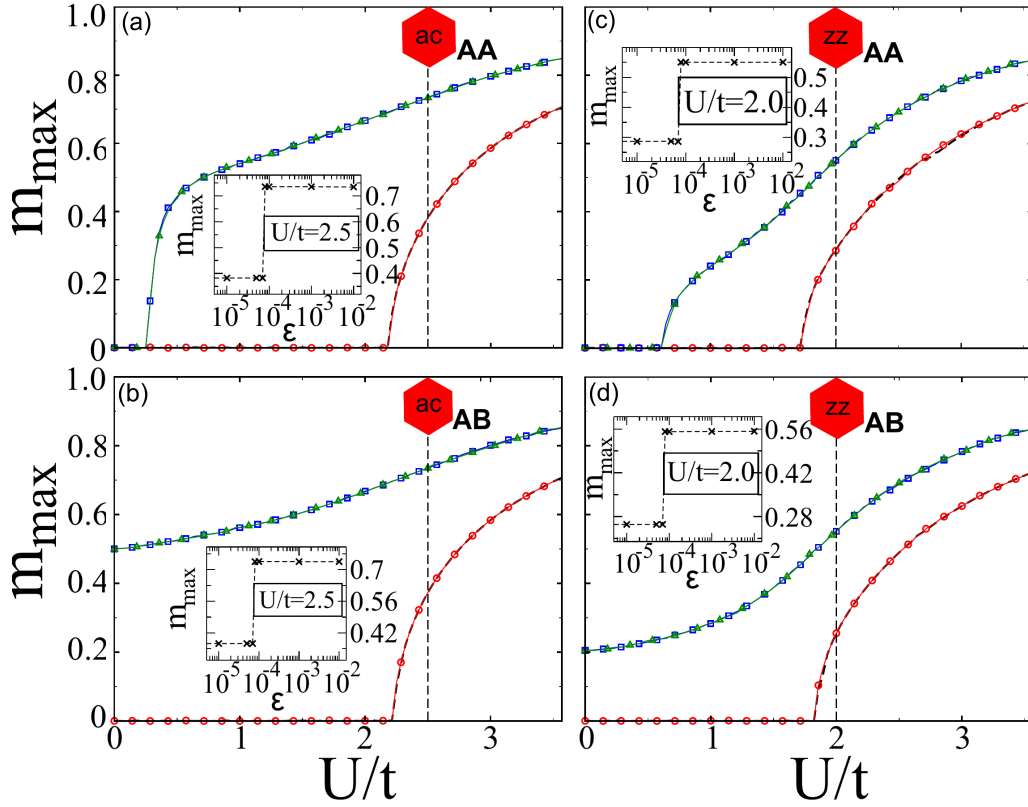


Figura 5.13: Os mesmos da Figura 5.5, mas agora para diferentes amplitudes de deformações ϵ , numa faixa de 0 a 0.2, em que $\epsilon = 0$ representa o caso não-deformado acima. Fixamos $N = 4$ para todas as geometrias e o parâmetro de hopping t , ao longo da direção não-deformada, é o mesmo original, ou seja, $|t| = 2.8$ eV. Os *insets* mostram uma transição de fase de primeira ordem da magnetização devido à magnitude da deformação, considerando uma interação de Coulomb U/t fixa.

Por outro lado, o efeito de uma deformação uniaxial em BLG QD com empilhamento AB resulta numa magnetização finita para qualquer U finito. Portanto, para $U < U_c^{\text{não-deformado}}$, estes pontos quânticos mudam de um estado não-magnético para um estado magneticamente ordenado simplesmente aplicando uma deformação. Os pares de Figuras 5.11(a)-5.13(a) e 5.11(b)-5.13(b), para triangular-AA e hexagonal-AA com bordas armchair, mostram um comportamento similar da magnetização máxima ($U_c^{\text{deformado}}/t \approx 0.25$). Isso já era de se esperar, pois os pontos triangular e hexagonal não-deformados, com borda armchair, exibem resultados similares àqueles da magnetização que independe do tamanho N (veja Figuras 5.3 e 5.5) e da energia de hopping intercamada t_{\perp} (veja Figuras 5.6 e 5.8). Isso é uma consequência do balançamento dessas estruturas, onde elas possuem o mesmo número de átomos em cada subrede, e também devido às condições de contorno. Além disso, notamos que a magnetização máxima do BLG QD na forma quadrada com empilhamentos AA e AB exibe um cruzamento entre os casos deformado e não-deformado em torno de $U/t \approx 1.42$. Isso pode ser interpretado como um efeito causado pela interação entre o efeito de contorno e a intensidade da tensão,

indicando uma competição entre os estados de bordas e os estados de *bulk*. Isto será verificado na próxima Seção, quando discutiremos a relação das funções densidades de spin com a deformação uniaxial dos BLG QDs, incluindo o quadrado.

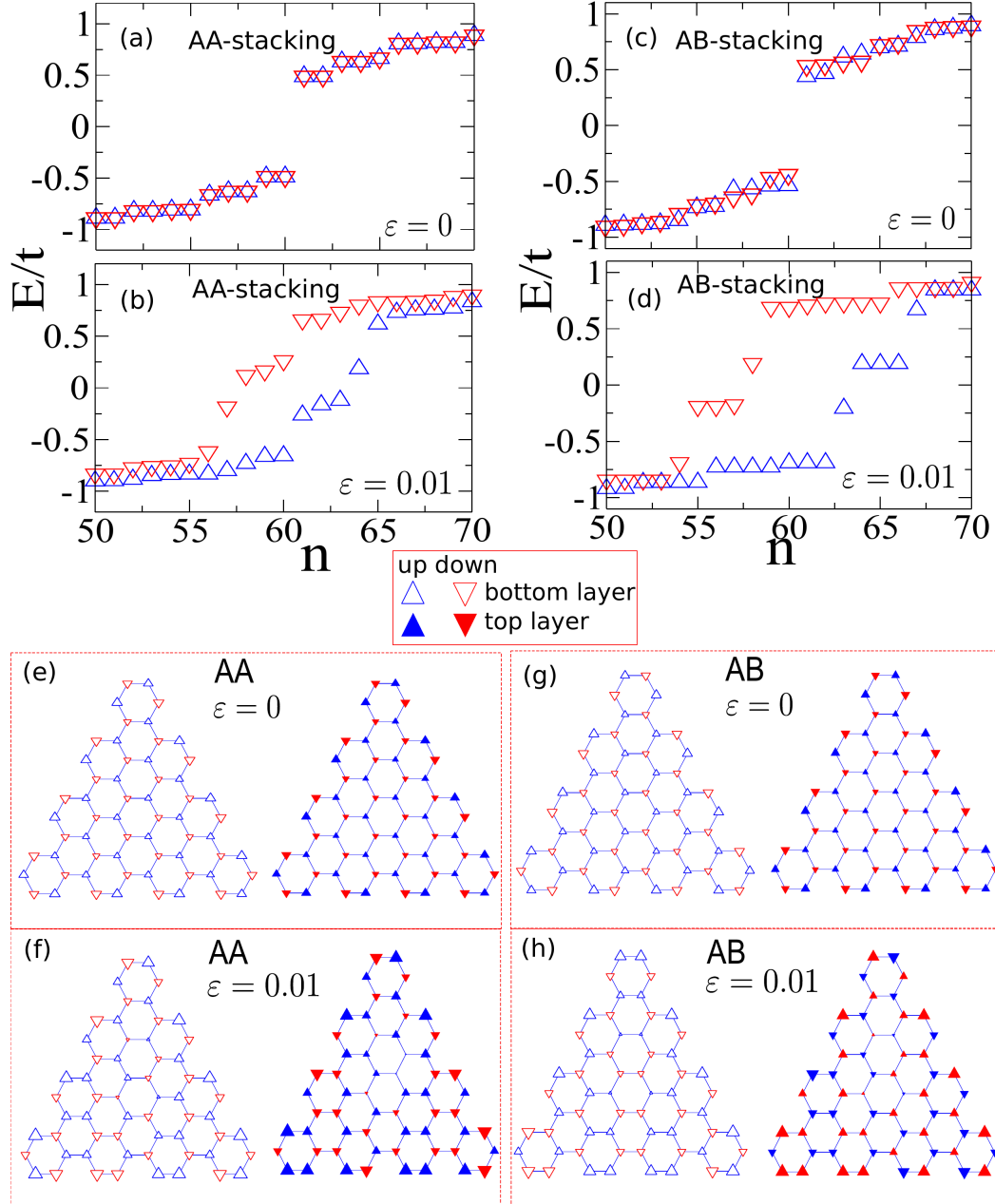


Figura 5.14: Níveis de energia de spin próximo da energia de Fermi (nível zero) e (e)-(h) densidade de spin para BLG QDs na forma triangular com borda armchair e com amplitudes de deformação $\epsilon = 0$ (a, c, e, g) e $\epsilon = 0.01$ (b, d, f, h) e empilhamentos AA (a, b, e, f) e AB (c, d, g, h). Assumimos uma repulsão coulombiana $U/t = 2.5$. Os triângulos azuis para cima (vermelhos para baixo) correspondem ao elétrons de spin *up* (spin *down*) nos painéis (a) a (d). Os símbolos cheios (vazios) indicam a camada superior (inferior) nos painéis (e) a (h), e o tamanho dos símbolos é proporcional à polarização do spin.

5.2.3 Efeito da deformação sobre a densidade de spin

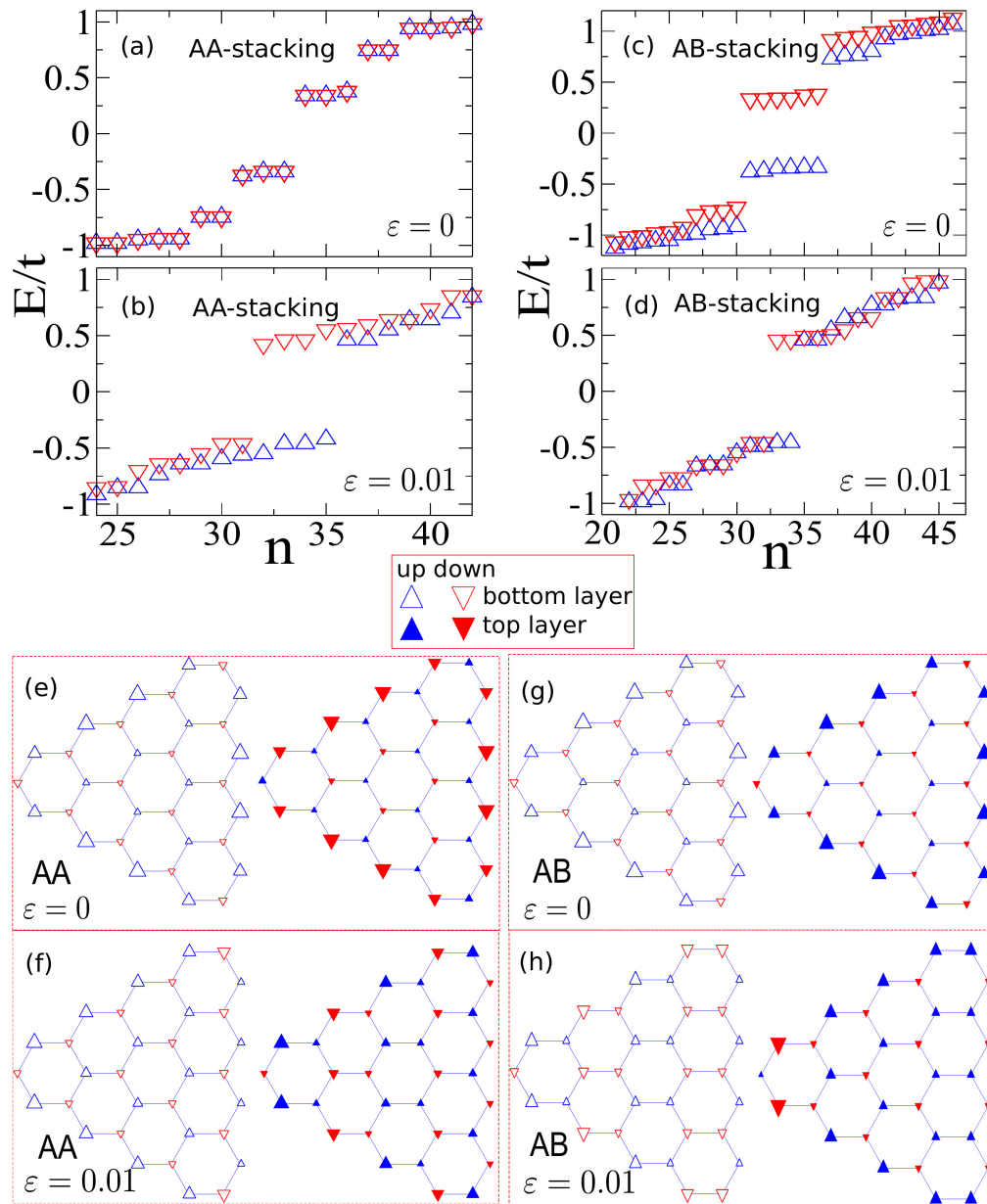


Figura 5.15: O mesmo da Figura 6.9, mas agora para BLG QDs triangular com bordas zigzag e repulsão coulombiana $U/t = 2.0$.

No sentido de entender os dois diferentes regimes observados no valor máximo da magnetização para sistemas deformados e não-deformados, mostrados nas Figuras 5.11-5.13, plotamos nas Figuras 5.14 a 5.18 os níveis de energia de spin (quatro painéis superiores, de (a)-(d)) e a densidades de spin (quatro painéis inferiores, de (e)-(h)) para BLG QDs nas formas triangular (Figuras 5.14 e 5.15), hexagonal (Figuras 5.16 e 5.17) e quadrada (Figura 5.18). Nestas figuras, consideramos o caso não-deformado $\epsilon = 0$ (a, c, e, g) e deformado com $\epsilon = 0.01$ (b, d, f, h), e empilhamentos AA (painéis da esquerda) e AB (painéis da direita). Assim, podemos claramente ver que em virtude da aplicação de uma

deformação uniaxial, os níveis de energia de spin e as densidades de spin de todos os BLG QDs estudados são drasticamente modificados. Podemos dizer que, em geral, o efeito da deformação sobre os níveis de energias é quebrar as degenerescências, como observados

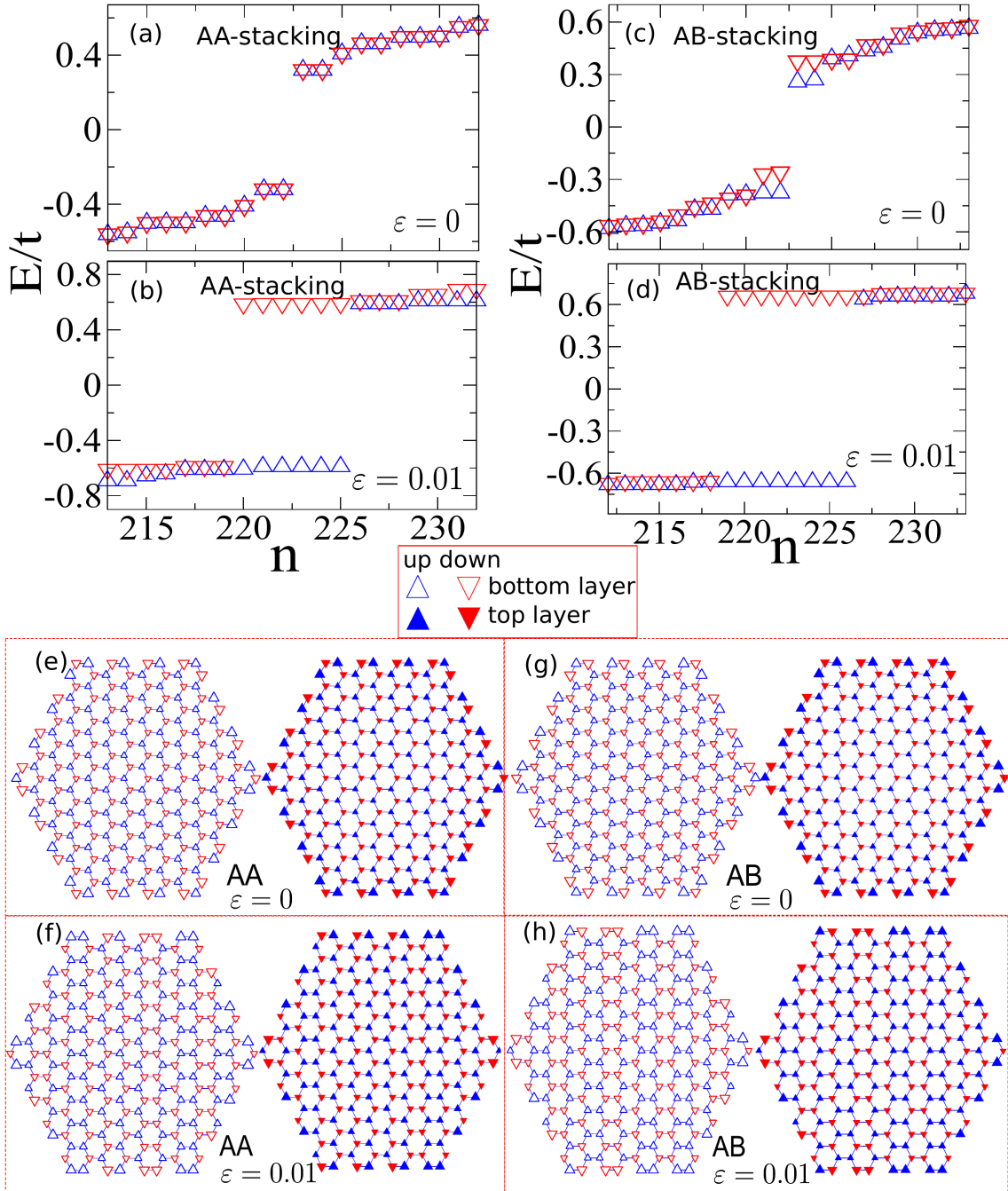


Figura 5.16: O mesmo da Figura 6.9, mas agora para BLG QDs hexagonal com bordas armchair e repulsão coulombiana $U/t = 2.0$.

nos pontos triangular (Figuras 5.14 e 5.15) e hexagonal (Figuras 5.16 e 5.17), ou agrupar os níveis de energia e, portanto, aumentar a degenerescência, como observado no ponto quadrado (Figura 5.18). Por outro lado, a simetria elétron-buraco entre os elétrons de spin *up* e spin *down* é preservada. Além disso, para BLG QDs triangular com bordas

armchair (Figura 5.14), na ausência de deformação, observamos que em ambos os empilhamentos não há polarização de spin, ou seja, eles formam uma fase não-magnética

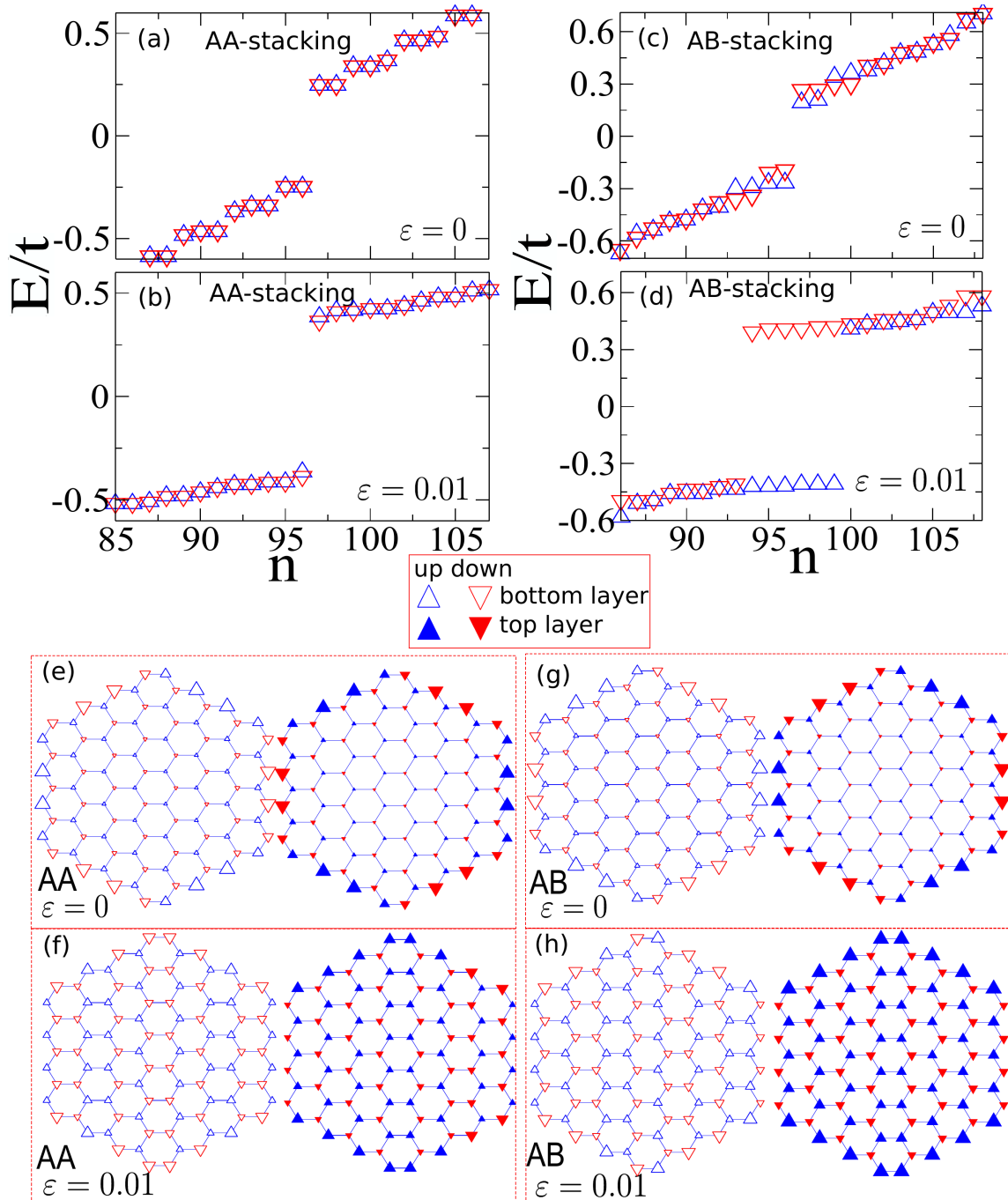


Figura 5.17: O mesmo da Figura 6.9, mas agora para BLG QDs hexagonal com bordas zigzag e repulsão coulombiana $U/t = 2.5$.

devido à ausência de estados de bordas zigzag, enquanto na presença de deformação, o espectro de energia mostra o surgimento de magnetismo e níveis de energia espalhados em torno de $E = 0$.

Analisando a densidade de spin para todas as geometrias dos BLG QDs (veja os quatro painéis inferiores das Figuras 5.14-5.18) na ausência (e, g) e na presença (f, h) de

deformação, percebemos que o principal efeito da deformação sobre a densidade de spin é quebrar a simetria de camada e subrede. Isso explica porque o máximo da magnetização exibe dois diferentes regimes nas Figuras 5.11-5.13. A densidade de spin com amplitude

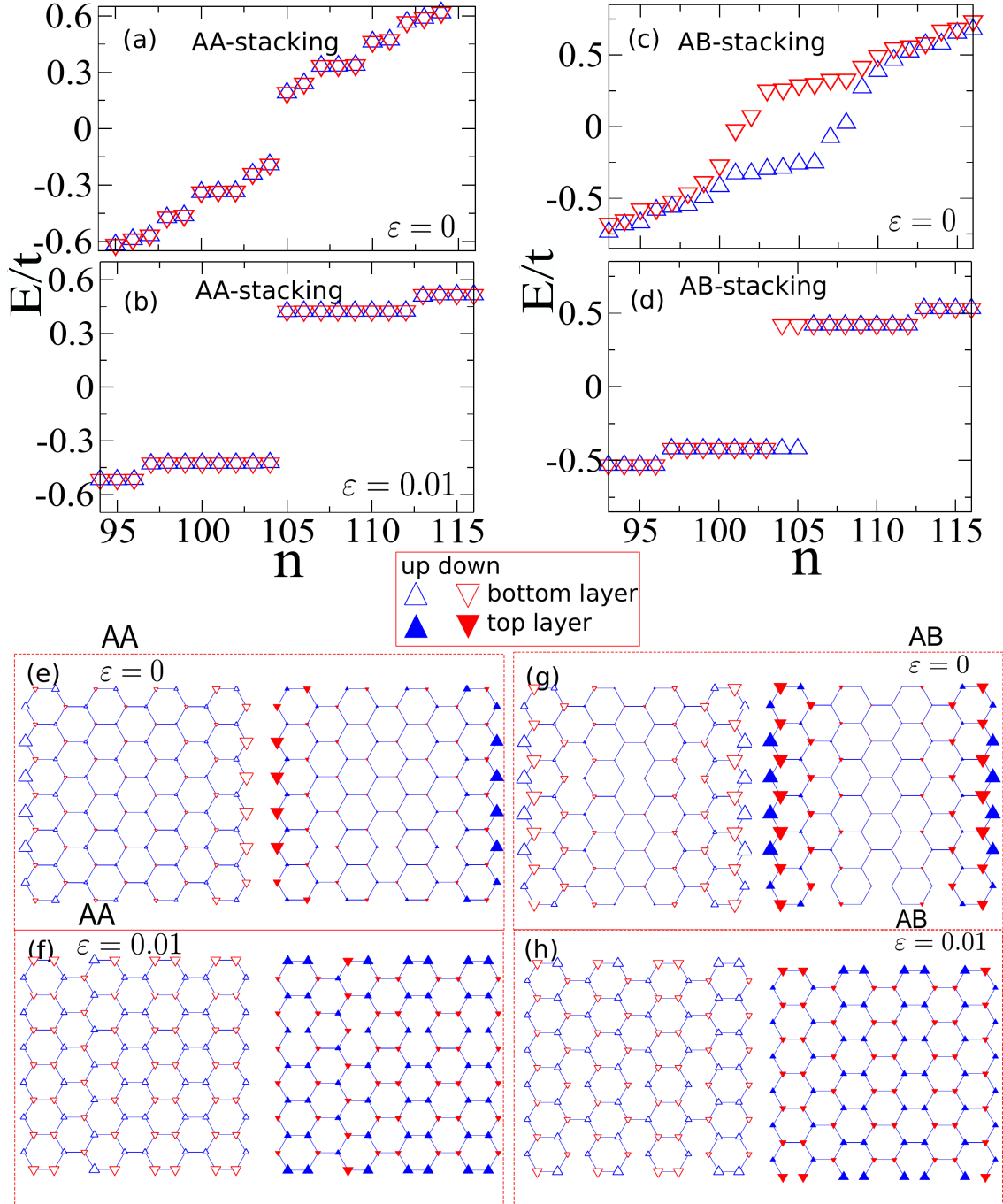


Figura 5.18: O mesmo da Figura 6.9, mas agora para BLG QDs quadrado e repulsão coulombiana $U/t = 2.0$.

de deformação acima do valor de saturação $\epsilon > 0.7 \times 10^{-4}$, resulta num brusco aumento de m_{max} como consequência de seu complexo ordenamento que tem uma mistura de ordenamento ferromagnético e antiferromagnético acoplado entre as duas camadas. É importante mencionar (embora não mostrado aqui) que as densidades de spin dos pontos

quânticos com amplitude de deformação abaixo do valor de saturação, ou seja, $\epsilon \leq 0.7 \times 10^{-4}$, exibe o mesmo ordenamento magnético do caso não-deformado, justificando porque sua curva m_{max} atinge o mesmo resultado de $\epsilon = 0$ nas Figuras 5.11-5.13.

Com respeito aos estados de bordas, observamos que os momentos magnéticos das duas camadas são acoplados antiferromagneticamente nos BLG QDs com bordas zigzag e quadrados não-deformados, painéis (e) e (g) na Figuras 5.15, 5.17, e 5.18, e ferromagneticamente nos BLG QDs com bordas armchair e não-deformado, painéis (e) e (g) das Figuras 5.14 e 5.16. Isso significa que o momento magnético local, nos casos não-deformados, exibe a simetria $m_{A,B}^{inferior} = m_{A,B}^{superior}$ para o empilhamento AA com borda armchair e para o empilhamento AB com bordas zigzag. Ao passo que $m_{A,B}^{inferior} = -m_{A,B}^{superior}$ para o empilhamento AA com borda zigzag e para empilhamento AB com bordas armchair. Esses comportamentos são uma consequência do tipo de terminação de borda e do fato de que o primeiro (segundo) caso possui um balanço (desbalanço) na rede tal que o número de átomos nas subredes A e B em cada camada é diferente (o mesmo). Esses ordenamentos magnéticos da densidade de spin são independentes do empilhamento. Como observado pelas figuras da densidade de spin, verificamos que as terminações zigzag dos pontos (veja Figuras 5.15(e, g), 5.17(e, g) e 5.18(e, g)) mostram boa parte dos momentos magnéticos locais localizados na bordas zigzag, que diminui acentuadamente em direção ao centro do ponto quântico, tal que a densidade de spin local dos sítios de *bulk* são, em geral, pelo menos uma ou duas ordens de magnitude menores do que os sítios da superfície.

Finalmente, ainda a respeito dos estado de bordas, vemos que os momentos magnéticos locais das bordas zigzag são maiores perto do centro da bordas e diminuem em direção aos cantos, e que para BLG QDs hexagonal e quadrado verificamos que o spin local ao longo de diferentes bordas em cada camada aponta em direções opostas, pois estas estruturas são formadas por bordas adjacentes com átomos pertencentes à subredes diferentes e, portanto, essas bordas adjacentes acoplam antiferromagneticamente em uma mesma camada. Por exemplo, para BLG QDs hexagonal com borda zigzag as densidades de spin para três bordas se alinham ao longo da direção *up*, ao passo que nas outras três bordas, em decorrência do balanço da rede, eles se alinham na direção oposta. Por outro lado, no caso quadrado as duas bordas zigzag são compostas por diferentes tipos de subredes, tal que o spin local dessas bordas apontam em direções opostas. Para BLG QDs triangular com bordas zigzag, em que as bordas são formadas por átomos que pertencem à mesma subrede, os estados de superfície são encontrados acoplados ferromagneticamente na mesma camada: isto é muito claro na Figura 5.15(e), em que a camada inferior (superior) forma uma fase ferromagnética de spin *up* (*down*).

Em resumo, nossos resultados numéricos aplicados ao modelo de Hubbard, na aproximação de campo médio, mostraram que as propriedades magnéticas de bicamadas de pontos quânticos de grafeno podem ser afetadas pela aplicação de uma deformação. De fato, descobrimos que a magnetização é reforçada na presença de uma deformação uniaxial e que ela exibe dois diferentes regimes com respeito à amplitude de deformação. Isso

nos permite controlar a densidade de spin e, conseqüentemente, a magnetização dessas estruturas. Essa habilidade de poder controlar as propriedades magnéticas é de fundamental importância para spintrônica, tema bastante discutido no meio científico.

Conclusões e perspectivas

Nesta tese, estudamos as propriedades eletrônicas e magnéticas de sistema confinados de grafeno formados por duas (bi) camadas de grafeno. Para estudar as propriedades eletrônicas, fizemos uma revisão detalhada da descrição do espectro de energia do elétron π em mono e bicamadas de grafeno usando o modelo de ligação forte (TB, *tight-binding*). Também discutimos os tipos de bordas numa folha semi-infinita e em sistemas confinados.

Em seguida, mostramos que para estudar as propriedades magnéticas deveríamos incluir interação elétron-elétron, onde descrevemos a Hamiltoniana de muitos corpos na forma de segunda quantização e usamos a aproximação de campo médio para mostrar que a Hamiltonia poderia ser dividida em duas partes: i) uma correspondente ao termo de partícula única (modelo de TB), ii) outra correspondente à interação repulsiva de Coulomb, denominada termo de Hubbard.

Para estudar os efeitos mecânicos em estruturas semicondutoras, fizemos uma revisão detalhada dos principais conceitos estudados pela teoria da elasticidade, onde descrevemos o tensor deformação e o tensor de tensão. Em suma, mostramos a relação entre eles e discutimos o surgimento de um pseudo campo no grafeno quando submetido à uma deformação elástica.

Finalmente, investigamos as propriedades magnéticas de pontos quânticos de bicamada de grafeno (BLG QDs, *bilayer graphene quantum dots*) com diferentes formas geométricas: hexagonal, triangular e quadrada, considerando dois tipos de bordas e empilhamentos, a saber, bordas zigzag e armchair, e empilhamentos AA e AB, respectivamente, ambos com e sem deformação na rede. Em nossa abordagem, utilizamos o modelo de TB acoplado com o termo de interação elétron-elétron que é descrito pelo pela aproximação de campo médio do modelo de Hubbard para um orbital. Nosso intuito era investigar como as propriedades magnéticas, tais como a magnetização e os estados de energia de spin, são afetados pela aplicação de uma deformação uniaxial. Nossos resultados mostraram que as propriedades magnéticas, em geral, dependem da geometria e não apenas da existência de bordas zigzag, como também foi observado para QDs de monocamada de grafeno [127, 155]. Na ausência de deformação, (i) a magnetização como uma função do termo de Hubbard não é influenciada pelo tamanho do ponto para todas as geometrias consideradas,

exceto para BLG QDs hexagonal com bordas zigzag; e (ii) a magnetização não depende da energia de hopping t_{\perp} para todas as geometrias, exceto para BLG QDs com bordas zigzag e empilhamento AA. Isso indica que duas camadas desacopladas num BLG QDs tem a mesma magnetização que teriam quando acopladas. Quando a deformação é aplicada, as energia de hopping intercamada para vizinhos mais próximos são naturalmente modificadas, o que leva à modificação do momento magnético local e, conseqüentemente, de suas propriedades magnéticas. Descobrimos que a magnetização é reforçada na presença de uma deformação uniaxial e que ela exhibe dois diferentes regimes com respeito à amplitude de deformação. Observamos, calculando a densidade de spin local, que isto é uma consequência da quebra de simetria de camada e subrede dos BLG QDs. Além do mais, todos os resultados discutidos das estruturas deformadas foram obtidos dentro do regime linear de deformação ($\lesssim 20\%$) determinado pelo parâmetro ϵ , que corresponde à amplitude de deformação e que obedece à deformação da rede descrita pelas Eqs. (5.7)-(5.10). A habilidade de controlar as propriedade magnéticas aplicando uma deformação nos BLG QDs faz destes sistemas importantes candidatos à aplicações em nanotecnologia e spintrônica.

Futuramente, pretendemos estudar os efeitos de deformações em anéis quânticos de grafeno, bem como aplicar as mesmas técnicas aqui utilizadas em outros sistemas bidimensionais, como fósforo negro ou outros dichalcogenides. O fósforo negro está sendo bastante estudado no meio científico porque se trata de um semi-condutor de *gap* bem estreito e anisotrópico. Além disso, ele é um dos principais materiais investigado por nosso grupo de pesquisa que, recentemente, publicaram importantes resultados analíticos em *bulk* e sistema confinados de fósforo negro [172, 173, 174].

Appendix A

Publicação relacionada à tese

- J. S. Nascimento, D. R. da Costa, M. Zarenia, Andrey Chaves, and J. M. Pereira, Jr. *Magnetic properties of bilayer graphene quantum dots in the presence of uniaxial strain*. *Physical Review B* **96**, 115428 (2017). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.115428>

Magnetic properties of bilayer graphene quantum dots in the presence of uniaxial strain

J. S. Nascimento,^{1,2,*} D. R. da Costa,^{1,3,†} M. Zarenia,^{3,‡} Andrey Chaves,^{1,§} and J. M. Pereira Jr.^{1,¶}

¹Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, Campus do Pici, 60455-900 Fortaleza, Ceará, Brazil

²Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina, Piauí, Brazil

³Department of Physics, University of Antwerp, Groenenborgerlaan 171, B-2020 Antwerp, Belgium

(Received 31 May 2017; published 18 September 2017)

Using the tight-binding approach coupled with mean-field Hubbard model, we theoretically study the effect of mechanical deformations on the magnetic properties of bilayer graphene (BLG) quantum dots (QDs). Results are obtained for AA- and AB(Bernal)-stacked BLG QDs, considering different geometries (hexagonal, triangular and square shapes) and edge types (armchair and zigzag edges). In the absence of strain, our results show that (i) the magnetization is affected by taking different dot sizes only for hexagonal BLG QDs with zigzag edges, exhibiting different critical Hubbard interactions, and (ii) the magnetization does not depend on the interlayer hopping energies, except for the geometries with zigzag edges and AA stacking. In the presence of in-plane and uniaxial strain, for all geometries we obtain two different magnetization regimes depending on the applied strain amplitude. The appearance of such different regimes is due to the breaking of layer and sublattice symmetries in BLG QDs.

DOI: 10.1103/PhysRevB.96.115428

I. INTRODUCTION

A plethora of unique physical properties observed in graphene-based materials has generated a great interest on these materials, particularly owing to their potential for novel technological applications [1,2]. Many of these studies have been carried out to understand the electronic, magnetic, and mechanical properties of graphene nanostructures, such as nanoribbons, quantum dots (QDs) and quantum rings (QRs) [3–9]. One of the motivations concerning the investigation of these quantum confinement structures is related to the need of producing graphene-based system with an energy gap, which is generally absent in a pristine graphene sheet, and to the expectation that finite-size effects may significantly modify the graphene properties as result of the size quantization. The size, shapes, and types of edges of these graphene nanostructures have been found to strongly affect their intrinsic electronic properties, allowing for instance to control their energy gap [8–22].

Recently, it has been shown that graphene nanostructures can exhibit magnetic ordering, besides presenting promising features as long spin relaxation time and high electron mobility, which are advantageous for spintronic applications and sensor devices [7,8,21,23–26]. The nature of the magnetic ordering in graphene nanostructures is mainly related to the imbalance of sublattice atoms that might, e.g., give rise to a band of degenerate states near the Fermi energy level. Furthermore, it has been shown that the magnetic properties of graphene-based nanostructures exhibit different features from ordinary graphene due to the existence of edge states. These states are localized at the zigzag edges, decay quickly in the bulk and lead to a spin polarization of the ground state. Whereas

bulk graphene is a diamagnetic semimetal, zigzag graphene nanoflakes may have either ferromagnetic or antiferromagnetic ordered ground states, while armchair graphene nanoflakes are always nonmagnetic. It has been previously reported in the literature that the number and properties of edge states are sensitive to the geometry of the graphene QD and QR, such that geometry and edge type play an important role in the diamagnetic response of the graphene nanostructures [3,7–21,27–31].

Besides the application of external electric or magnetic fields, or by the controlling of the size, shape, edge type and number of layers [7,32–38], it has been also demonstrated that geometrical deformations can be used to tune the electronic and magnetic properties of the graphene nanostructures [39–46]. The main interest in its strain engineering is due to graphene's ability to withstand large mechanical stress, sustaining elastic strains up to 25% [47]. It has been shown that the effect of mechanical deformations on the graphene lattice is to change the hopping energies of the carbon atoms and to modify the band structure by shifting the Dirac cones with respect to each other [43–45]. In addition, previous works have investigated the effect of uniaxial strain on the optical [41] and magnetic [39,40] properties of graphene QDs using tight-binding and mean-field calculations, respectively. These studies revealed that magnetism can be enhanced up to 100% for strain values on the order of 20% for some dot geometries. Another type of QD, similar to the ones made of monolayer graphene, can be achieved by considering small flakes of bilayer graphene (BLG). In such BLG QDs, it has been recently shown that the edges and geometries play an important role and modify strongly the energy spectrum [8,14–16,18,19], similar to monolayer QDs. Despite the considerable number of theoretical studies pertinent to the magnetic properties of monolayer graphene QDs, similar studies in BLG have been limited to triangular BLG flakes without taking in account the effect of strain [48]. Therefore a naturally related question arises, namely, how the magnetic properties of BLG QDs are modified by external strain. Systematic studies of magnetism in BLG flakes with different geometries and boundaries in the presence of strain are, to our knowledge, absent.

*jonasnascimento@ufpi.edu.br

†diego_rabelo@fisica.ufc.br

‡mohammad.zarenia@uantwerpen.be

§andrey@fisica.ufc.br

¶pereira@fisica.ufc.br

Referências Bibliográficas

- [1] H. P. Boehm, R. Setton and E. Stumpp, *Carbon*, **24**, 241 (1986).
- [2] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Material*, **6**, 183 (2007).
- [3] P. R. Wallace, *Physical Review*, **71**, 622 (1947).
- [4] J. W. McClure, *Physical Review*, **104**, 666 (1956).
- [5] G. W. Semenoff, *Physical Review Letters*, **53**, 2449 (1984).
- [6] R. E. Peirls, *Helvetica Physica Acta*, **7**, 81 (1934).
- [7] N. D. Mermin, *Physical Review*, **176**, 250 (1968).
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004).
- [9] C. Schafhaeutl, *Philosophical Magazine Series 3*, **16**, 70 (1840).
- [10] M. Inagaki, *Journal of Materials Research*, **4**, 1560 (1998).
- [11] B. C. Brodie *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **149**, 249 (1859).
- [12] L. Staudenmaier, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **31**, 1481 (1898).
- [13] W. S. Hummers and R. E. Offeman, *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **80**, 1339 (1958).
- [14] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer and U. Hofmann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **316**, 119 (1962).
- [15] A. Nagashima, K. Nuka, K. Satoh, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima and S. Otani, *Surface Science*, **2**, 287 (1993).

- [16] K. Seibert, G. C. Cho, W. Kü tt, H. Kurz, D. H. Reitze, J. I. Dadap, H. Ahn, M. C. Downer and A. M. Malvezzi, *Physical Review B*, **42**, 2842 (1990).
- [17] A. K. Geim, *Physica Scripta*, **2012**, 014003 (2012).
- [18] L. Xuekun, Y. Minfeng, H. Hui and S. R. Rodney, *Nanotechnology*, **10**, 269 (1999).
- [19] T. W. Ebbesen and H. Hiura, *Advanced Materials*, **7**, 582 (1995).
- [20] Y. Ohashi, T. Koizumi, T. Yoshikawa, T. Hironaka and K. Shiiki, *TANSO*, **180**, 235 (1997).
- [21] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First and W. A. de Heer, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 19912 (2004).
- [22] Y. B. Zhang, J. P. Small, M. E. S. Amori and P. Kim, *Physical Review Letters*, *94*, 176803 (2005).
- [23] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Reviews of Modern Physics*, **81**, 109 (2009).
- [24] Costa, D. R. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014. xiv, xix, 28, 30, 32, 41, 79. (2014).
- [25] Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng and Z. X. Shen, *Acs Nano*, **2**, 2301 (2008).
- [26] C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar and J. Hone, *Science*, **321**, 385 (2008).
- [27] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Carbon*, **45**, 1558 (2007).
- [28] J. H. Chen, C. Jang, S. D. Xiao, M. Ishigami and M. S. Fuhrer, *Nature Nanotechnology*, **3**, 206 (2008).
- [29] X. Du, I. Skachko, A. Barker and E. Y. Andrei, *Nature Nanotechnology*, *3*, 491 (2008).
- [30] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres and A. K. Geim, *Science*, **320**, 1308 (2008).
- [31] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead and P. L. McEuen, *Nano Letters*, **8**, 2458 (2008).
- [32] E. Kayhan, R. M. Prasad, A. Gurlo, O. Yilmazoglu, J. Engstler, E. Ionescu, S. Yoon, A. Weidenkaff and J. J. Schneider, *Chemistry-A European Journal*, **18**, 14996 (2012).

- [33] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu and J. M. Tour, *Acs Nano*, **4**, 4806 (2010).
- [34] A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Boggild, S. Borini, F. H. L. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J. A. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhanen, A. Morpurgo, J. N. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. Garcia-Hernandez, A. Bachtold, G. F. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, Z. P. Sun, C. Galiotis, A. N. Grigorenko, G. Konstantatos, A. Kis, M. Katsnelson, L. Vandersypen, A. Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, G. M. Williams, B. H. Hong, J. H. Ahn, J. M. Kim, H. Zirath, B. J. van Wees, H. van der Zant, L. Occhipinti, A. Di Matteo, I. A. Kinloch, T. Seyller, E. Quesnel, X. L. Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, S. R. T. Neil, Q. Tannock, T. Lofwanderer and J. Kinaret, *Nanoscale*, **7**, 4598 (2015).
- [35] J. Hassoun, F. Bonaccorso, M. Agostini, M. Angelucci, M. G. Betti, R. Cingolani, M. Gemmi, C. Mariani, S. Panero, V. Pellegrini and B. Scrosati, *Nano Letters*, **14**, 4901 (2014).
- [36] K. H. Park, D. Lee, J. Kim, J. Song, Y. M. Lee, H. T. Kim and J. K. Park, *Nano Letters*, **14**, 4306 (2014).
- [37] E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo and I. Honma, *Nano Letters*, **8**, 2277 (2008).
- [38] P. Simon and Y. Gogotsi, *Nature Materials*, **7**, 845 (2008)..
- [39] P. G. Campbell, M. D. Merrill, B. C. Wood, E. Montalvo, M. A. Worsley, T. F. Baumann and J. Biener, *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 17764 (2014).
- [40] D. S. Yu, K. Goh, H. Wang, L. Wei, W. C. Jiang, Q. Zhang, L. M. Dai and Y. Chen, *Nature Nanotechnology*, **9**, 555 (2014).
- [41] Shihui Yu, Wenhao Yang, Lingxia Li, Weifeng Zhang, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **114**, 652 (2016).
- [42] J. Liang, H. Bi, D. Y. Wan and F. Q. Huang, *Advanced Functional Materials*, **22**, 1267 (2012).
- [43] H. Park, S. Chang, J. Jean, J. J. Cheng, P. T. Araujo, M. S. Wang, M. G. Bawendi, M. S. Dresselhaus, V. Bulovic, J. Kong and S. Gradecak, *Nano Letters*, **13**, 233 (2013).
- [44] L. Kavan, J. H. Yum and M. Gratzel, *Acs Nano*, **5**, 165 (2011).
- [45] X. Yan, X. Cui, B. S. Li and L. S. Li, *Nano Letters*, **10**, 1869 (2010).

- [46] V. Gupta, N. Chaudhary, R. Srivastava, G. D. Sharma, R. Bhardwaj and S. Chand, *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 9960 (2011).
- [47] J. T. Wang, J. M. Ball, E. M. Barea, A. Abate, J. A. Alexander-Webber, J. Huang, M. Saliba, I. Mora-Sero, J. Bisquert, H. J. Snaith and R. J. Nicholas, *Nano Letters*, **14**, 724 (2014).
- [48] W. J. Hyun, O. O. Park and B. D. Chin, *Advanced Materials*, **25**, 4729 (2015).
- [49] F. Withers, O. Del Pozo-Zamudio, A. Mishchenko, A. P. Rooney, A. Gholinia, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. J. Haigh, A. K. Geim, A. I. Tartakovskii and K. S. Novoselov, *Nature Material*, **14**, 301 (2015).
- [50] X. J. Huang, T. Leng, X. Zhang, J. C. Chen, K. H. Chang, A. K. Geim, K. S. Novoselov and Z. R. Hu, *Applied Physics Letters*, **106**, 203105 (2015).
- [51] M. T. Ong and E. J. Reed, *Acs Nano*, **6**, 1387 (2012).
- [52] S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao and C. N. Lau, *Applied Physical Letters*, **92**, 151911 (2008).
- [53] L. Liao, J. W. Bai, R. Cheng, Y. C. Lin, S. Jiang, Y. Q. Qu, Y. Huang and X. F. Duan, *Nano Letters*, **10**, 3952 (2010).
- [54] S. J. Han, K. A. Jenkins, A. V. Garcia, A. D. Franklin, A. A. Bol and W. Haensch, *Nano Letters*, **11**, 3690 (2011).
- [55] A. Mishchenko, J. S. Tu, Y. Cao, R. V. Gorbachev, J. R. Wallbank, M. T. Greenaway, V. E. Morozov, S. V. Morozov, M. J. Zhu, S. L. Wong, F. Withers, C. R. Woods, Y. J. Kim, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. E. Vdovin, O. Makarovskiy, T. M. Fromhold, V. I. Fal'ko, A. K. Geim, L. Eaves and K. S. Novoselov, *Nature Nanotechnology*, **9**, 808 (2014).
- [56] S. S. Chen, L. Brown, M. Levendorf, W. W. Cai, S. Y. Ju, J. Edgeworth, X. S. Li, C. W. Magnuson, A. Velamakanni, R. D. Piner, J. Y. Kang, J. Park and R. S. Ruoff, *Acs Nano*, **5**, 1321 (2011).
- [57] D. Prasai, J. C. Tuberquia, R. R. Harl, G. K. Jennings and K. I. Bolotin, *Acs Nano*, **6**, 1102 (2012).
- [58] I. Vlassioux, G. Polizos, R. Cooper, I. Ivanov, J. K. Keum, F. Paulauskas, P. Datskos and S. Smirnov, *Acs Applied Material Interfaces*, **7**, 10702 (2015).
- [59] F. He, S. Lau, H. L. Chan and J. T. Fan, *Advanced Materials*, **21**, 710 (2009).
- [60] J. U. Lee, D. Yoon and H. Cheong, *Nano Letters*, **12**, 4444 (2012).

- [61] R. J. Young, I. A. Kinloch, L. Gong and K. S. Novoselov, *Composites Science And Technology*, **72**, 1459 (2012).
- [62] M. El Gemayel, S. Haar, F. Liscio, A. Schlierf, G. Melinte, S. Milita, O. Ersen, A. Ciesielski, V. Palermo and P. Samori, *Advanced Materials*, **26**, 4814 (2014).
- [63] H. Porwal, P. Tatarko, S. Grasso, C. Hu, A. R. Boccaccini, I. Dlouh and M. J. Reece, *Science and Technology of Advanced Materials*, **14**, 55007 (2013).
- [64] A. Sedaghat, M. K. Ram, A. Zayed, R. Kamal and N. Shanahan, *Open Journal of Composite Materials*, **4**, 12 (2013).
- [65] E. Lepore, F. Bonaccorso, M. Bruna, F. Bosia, S. Taioli, G. Garberoglio, A. C. Ferrari and N. M. Pugno, *Condensed Materials*, **in press** (2015).
- [66] K. Chen, Q. H. Shu and M. Schmittel, *Chemical Society Reviews*, **44**, 136 (2015)
- [67] R. Muszynski, B. Seger and P. V. Kamat, *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 5263 (2008).
- [68] J. D. Qiu, G. C. Wang, R. P. Liang, X. H. Xia and H. W. Yu, *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 15639 (2011).
- [69] H. W. Tien, Y. L. Huang, S. Y. Yang, J. Y. Wang and C. C. M. Ma, *Carbon*, **49**, 1550 (2011).
- [70] Y. Y. Liang, H. L. Wang, H. S. Casalongue, Z. Chen and H. J. Dai, *Nano Research*, **3**, 701 (2010).
- [71] J. Lin, Z. W. Peng, C. S. Xiang, G. D. Ruan, Z. Yan, D. Natelson and J. M. Tour, *Acs Nano*, **7**, 6001 (2013).
- [72] L. L. Peng, X. Peng, B. R. Liu, C. Z. Wu, Y. Xie and G. H. Yu, *Nano Letters*, **13**, 2151 (2013).
- [73] J. Lin, A. R. O. Raji, K. W. Nan, Z. W. Peng, Z. Yan, E. L. G. Samuel, D. Natelson and J. M. Tour, *Advanced Functional Materials*, **24**, 2044 (2014).
- [74] A. Ambrosi, C. K. Chua, A. Bonanni and M. Pumera, *Chemical Review*, **114**, 7150 (2014).
- [75] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab and K. Kim, *Nature*, **490**, 192 (2012).
- [76] J. Wang, M. Zeng, L. Tan, B. Dai, Y. Deng, M. Rümmele, H. Xu, Z. Li, S. Wang, L. Peng, J. Eckert and L. Fu, *Scientific Reports*, **3**, 2670 (2013).

- [77] Z. Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu and J. M. Tour, *Nature*, **468**, 549 (2010).
- [78] J. K. Wassei, M. Mecklenburg, J. A. Torres, J. D. Fowler, B. C. Regan, R. B. Kaner and B. H. Weiller, *Small*, **8**, 1415 (2012).
- [79] C. Berger, Z. M. Song, T. B. Li, X. B. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. T. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First and W. A. de Heer, *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 19912 (2004).
- [80] C. Berger, Z. M. Song, X. B. Li, X. S. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. B. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First and W. A. de Heer, *Science*, **312**, 1191 (2006).
- [81] W. A. de Heer, C. Berger, X. S. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. B. Li, T. B. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. L. Sadowski, M. Potemski and G. Martinez, *Solid State Communications*, **143**, 92 (2007).
- [82] K. S. Novoselov and A. H. Castro Neto, *Physica Scripta*, **T146** 014006
- [83] A. K. Geim, *Science*, **324**, 1530 (2009).
- [84] V. Leon, A. M. Rodriguez, P. Prieto, M. Prato and E. Vazquez, *Acs Nano*, **8**, 563 (2014).
- [85] K. R. Paton, E. Varria, C. Backes, R. J. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lotya, O. M. Istrate, P. King, T. Higgins, S. Barwich, P. May, P. Puczkarski, I. Ahmed, M. Moebius, H. Pettersson, E. Long, J. Coelho, S. E. O'Brien, E. K. McGuire, B. M. Sanchez, G. S. Duesberg, N. McEvoy, T. J. Pennycook, C. Downing, A. Crossley, V. Nicolosi and J. N. Coleman, *Nature Material*, **13**, 624 (2014).
- [86] L. C. Campos, V. R. Manfrinato, J. D. Sanchez-Yamagishi, J. Kong and P. Jarillo-Herrero, *Nano Letters*, **9**, 2600 (2009).
- [87] Sujit S. Datta, Douglas R. Strachan, Samuel M. Khamis, and A. T. Charlie Johnson, *Nano Letters*, **9**, 1912 (2008).
- [88] C. W. Keep, S. Terry and M. Wells, *Journal of Catalysis*, **66**, 451 (1980).
- [89] L. Ci, Z. Xu, L. Wang, W. Gao, F. Ding, K. F. Kelly, B. I. Yakobson and P. M. Ajayan, *Nano Research*, **1**, 116 (2008).
- [90] M. Buzaglo, Michael Shtein and Oren Regev, *Chemical Material*, **28**, 21 (2016).
- [91] A.D. Güçlü, P.Potasz, M Korkusinski, P Hawrylak, *Graphene Quantum Dots*, (Springer, Berlin, 2014).

-
- [92] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Nature Physics*, **3**, (2007).
- [93] M. V. Berry and R. J. Mondragon, *Proceedings of the Royal Society London A*, **53**, 412 (1987).
- [94] M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *Nature Physics*, **2**, 620 (2006).
- [95] T. Björkman, A. Gulans, A. V. Krasheninnikov, and R. M. Nieminen, *Physical Review Letters*, **108**, 235502 (2012).
- [96] J. D. Bernal, *Proceedings of the Royal Society London A*, **106**, 749 (1924).
- [97] A. Luican, G. Li, A. Reina, J. Kong, R. R. Nair, K. S. Novoselov, A. K. Geim and E. Y. Andrei, *Physical Review Letters*, **106**, 126802 (2011).
- [98] K. S. Novoselov, *Reviews of Modern Physics*, **83**, 837 (2011).
- [99] M.I. Katsnelson, *Graphene: Carbon in Two Dimensions*, (Cambridge University Press, 2012).
- [100] C. W. J. Beenakker, *Reviews of Modern Physics*, **80**, 1337 (2008).
- [101] W. J. Herrera, P. Burset and A. L. Yeyati, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **22**, 2753304 (2010).
- [102] L. Brey and H. A. Fertig, *Physical Review B*, **73**, 23541 (2006).
- [103] C. G. Beneventano and E. M. Santangelo, *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, **14**, 240 (2012).
- [104] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. *Nature Physics* **2**, **620**, (2006).
- [105] P. Potasz, A. D. Guclu, and P. Hawrylak. *Physical Review B*, **82**, 075425 (2010).
- [106] Fabian H. L. Essler, Holger Frahm, Frank Gohmann, Andreas Klumper and Vladimir E. Korepin Frontmatter, *The One-Dimensional Hubbard Model* (Cambridge University Press), (2005).
- [107] E. H. Lieb, F. Y. Wu, *Physical Review Letters*, **20**, 1445 (1968).
- [108] H.Q. Lin, J.E. Gubernatis, Harvey Gould and Jan Tobochnik, *Computers in Physics*, **7**, 400 (1993).
- [109] H. Bruus and K. Flensberg. *Many-body quantum theory in condensed matter physics: an introduction* (Oxford University Press), USA (2004).
- [110] M. Ijäs and A. Harju. *Physical Review B*, **82**, 235111 (2010).

- [111] W.P. Mason, R.N. Thurston, *The Journal of the Acoustical Society of America*, **29**, 1096, (1957).
- [112] F.P. Burns, *The Journal of the Acoustical Society*, **29**, 248 (1957).
- [113] J.W. Dally, *Experimental Stress Analysis*, McGraw-Hill Book Company, (1978).
- [114] C. S. Smith, *Physical Review*, **94**, 42 (1954).
- [115] I. S. Sokolnikokk, *Mathematical Theory of Elasticity*, Second Edition, (1967).
- [116] Y. Sun, S. E. Thompson, and T. Nishida, *Strain Effect in Semiconductors*, Springer NewYork Dordrecht Heidelberg London, (2010).
- [117] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystal: Their Representation by Tensors and Matrices*, London: Oxford University Press, (1985)
- [118] M. H. Sadd, *Elasticity: Theory, Applications, and Numerics*, Third Ed., Academic Press, (2014).
- [119] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, 8^a Edição, Ed. LTC, (2006).
- [120] H. Suzuura and T. Ando, *Physical Review B*, **65**(23), 235412 (2002)
- [121] V. M. Pereira, A. H. Castro Neto, *Physical Review Letters*, **103** (2009) 046801.
- [122] K.-J. Kim, Ya. M. Blanter, and K.-H. Ahn, *Physical Review B*, **84**, 081401(R) (2011).
- [123] F. Guinea, A. K. Geim, M. I. Katsnelson and K. S. Novoselov, *Physical Review B*, **81**, 035408 (2010).
- [124] M. Zarenia, A. Chaves, G. A. Farias, F.M. Peeters, *Physical Review B*, **84**, 245403 (2011).
- [125] J. S. Nascimento, D. R. da Costa, M. Zarenia, Andrey Chaves, and J. M. Pereira, Jr., *Physical Review B*, **96**, 115428 (2017).
- [126] O. V. Yazyev, *Reports on Progress in Physics*, **73**, 056501 (2010).
- [127] H. Abdelsalam, T. Espinosa-Ortega, and I. Lukyanchuk, *Low Temperature Physics*, **41**(5), 396 (2015).
- [128] D. R. da Costa, Andrey Chaves, M. Zarenia, J. M. Pereira Jr., G. A. Farias, and F. M. Peeters, *Physical Review B*, **89**, 075418 (2014).
- [129] Z. Z. Zhang, K. Chang, and F. M. Peeters, *Physical Review B*, **77**, 235411 (2008).

- [130] H. P. Heiskanen, M. Manninen, and J. Akola, *New Journal of Physics*, **10**, 103015 (2008).
- [131] J. Akola, H. P. Heiskanen, and M. Manninen, *Physical Review B*, **77**, 193410 (2008).
- [132] D. R. da Costa, M. Zarenia, Andrey Chaves, G. A. Farias, and F. M. Peeters, *Physical Review B*, **92**, 115437 (2015).
- [133] D. R. da Costa, M. Zarenia, Andrey Chaves, G. A. Farias, and F. M. Peeters, *Carbon*, **78**, 392 (2014).
- [134] D. R. da Costa, M. Zarenia, Andrey Chaves, G. A. Farias, and F. M. Peeters, *Physical Review B*, **93**, 085401 (2016).
- [135] D. R. da Costa, M. Zarenia, Andrey Chaves, J. M. Pereira Jr., G. A. Farias, and F. M. Peeters, *Physical Review B*, **94**, 035415 (2016).
- [136] M. Mirzakhani, M. Zarenia, S. A. Ketabi, D. R. da Costa, and F. M. Peeters, *Physical Review B*, **93**, 165410 (2016).
- [137] D. Moldovan and F. M. Peeters, *Physica Status Solidi RRL*, **10**, 39 (2016).
- [138] M. Wimmer, A. R. Akhmerov, and F. Guinea, *Physical Review B*, **82**, 045409 (2010).
- [139] M. Ezawa, *Physical Review B*, **76**, 245415 (2007).
- [140] L. Pisani, J. A. Chan, B. Montanari, and N. M. Harrison, *Physical Review B*, **75**, 064418 (2007).
- [141] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Nature (London)*, **444**, 347 (2006).
- [142] D. Gunlycke, D. A. Areshkin, J. Li, J. W. Mintmire, and C. T. White, *Nano Letters*, **7**(12), 3608 (2007).
- [143] T. Espinosa-Ortega, I. A. Lukyanchuk, and Y. G. Rubo, *Physical Review B*, **87**, 205434 (2013).
- [144] S. Bhowmick and V. B. Shenoy, *The Journal of Chemical Physics*, **128**, 244717 (2008).
- [145] H. Feldner, Z. Y. Meng, A. Honecker, D. Cabra, S. Wessel, and F. F. Assaad, *Physical Review B*, **81**, 115416 (2010).
- [146] J. Fernández-Rossier and J. J. Palacios, *Physical Review Letters*, **99**, 177204 (2007).
- [147] M. Grujić, M. Tadić, and F. M. Peeters, *Physical Review B*, **87**, 085434 (2013).
- [148] R. Farghadan and A. Saffarzadeh, *Journal of Applied Physics*, **115**, 174310 (2014).

- [149] A. Zhou and W. Sheng, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **27**, 406002 (2015).
- [150] P. Potasz, A. D. Güçlü, O. Voznyy, J. A. Folk, and P. Hawrylak, *Physical Review B*, **83**, 174441 (2011).
- [151] W.-L. Ma and S.-S. Li, *Physical Review B*, **86**, 045449 (2012).
- [152] W. Sheng, K. Luo, and A. Zhou, *Physical Review B*, **90**, 085406 (2014).
- [153] I. Ozfidan, M. Korkusinski, and P. Hawrylak, *Physica Status Solidi RRL*, **10**, 13 (2016).
- [154] P. Potasz, A. D. Güçlü, A. Wójs, and P. Hawrylak, *Physical Review B*, **85**, 075431 (2012).
- [155] J. Viana-Gomes, Vitor M. Pereira, and N. M. R. Peres, *Physical Review B*, **80**, 245436 (2009).
- [156] S. Cheng, J. Yu, T. Ma, and N. M. R. Peres, *Physical Review B*, **91**, 075410 (2015).
- [157] F. Qi and G. Jin, *Journal of Applied Physics*, **114**, 073509 (2013).
- [158] Y. Li, X. Jiang, Z. Liu, and Z. Liu, *Nano Research*, **3**, 545 (2010).
- [159] G. Gui, J. Li, and J. Zhong, *Physical Review B*, **78**, 075435 (2008).
- [160] V. M. Pereira, A. H. Castro Neto, and N. M. R. Peres, *Physical Review B*, **80**, 045401 (2009).
- [161] R. M. Ribeiro, V. M. Pereira, N. M. R. Peres, P. R. Briddon, and A. H. C. Neto, *New Journal of Physics*, **11**, 115002 (2009).
- [162] B. Roy, F. F. Assaad, I. F. Herbut, *Physical Review X*, **4**, 021042 (2014).
- [163] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science*, **321**(5887), 385 (2008).
- [164] A. D. Güçlü, P. Potasz, and P. Hawrylak, *Physical Review B*, **84**, 035425 (2011).
- [165] E. McCann and M. Koshino, *Reports on Progress in Physics*, **76**, 056503 (2013).
- [166] O. V. Yazyev, *Physical Review Letters*, **101**, 037203 (2008).
- [167] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, *Physical Review Letters*, **42**, 1698 (1979).
- [168] H. Thomann, L. R. Dalton, M. Grabowski, and T. C. Clarke, *Physical Review B*, **31**, 3141 (1985).
- [169] E. H. Lieb, *Physical Review Letters*, **62**, 1201 (1989).

-
- [170] J. Kim, C. Lee, S. Bae, S. J. Kim, K. S. Kim, B. H. Hong, and E. J. Choi, *Applied Physics Letters*, **100**, 041910 (2012).
- [171] L. Wang and Q. Zhang, *Current Applied Physics*, **12**, 1173 (2012).
- [172] J. M. Pereira, Jr. and M. I. Katsnelson, *Phys. Rev. B*, **92**, 075437 (2015).
- [173] J. S. de Sousa, M. A. Lino, D. R. da Costa, A. Chaves, J. M. Pereira, G. A. Farias, *Physical Review B*, **96**, 035122 (2017).
- [174] D. J. P. de Sousa, L. V. de Castro, D. R. da Costa, J. M. Pereira, *Physical Review B*, **94**, 235415 (2016).