



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

GRUPO DE TEORIA DA MATÉRIA CONDENSADA



ÍCARO RODRIGUES LAVOR

VÓRTICES EM PONTOS QUÂNTICOS
DE GRAFENO INDUZIDOS POR UM
CAMPO MAGNÉTICO

FORTALEZA

2014

ÍCARO RODRIGUES LAVOR

**VÓRTICES EM PONTOS QUÂNTICOS
DE GRAFENO INDUZIDOS POR UM
CAMPO MAGNÉTICO**

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

Orientador: Andrey Chaves

FORTALEZA

2014

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

L436v Labor, Ícaro Rodrigues
 Vórtices em pontos quânticos de grafeno induzidos por um campo magnético / Ícaro Rodrigues
Labor. – Fortaleza, 2014.
 74 f. : il. color. enc.; 30 cm.

 Monografia (Graduação em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Departamento de Física, Curso de Bacharelado em Física, Fortaleza, 2014.
 Orientação: Prof. Dr. Andrey Chaves.
 Área de concentração: Grupo de Teoria da Matéria Condensada.

 1. Física da Matéria Condensada. 2. Grafeno. 3. Pontos quânticos. 4. Campos magnéticos.
I. Chaves, Andrey. II. Título.

CDD 530.41

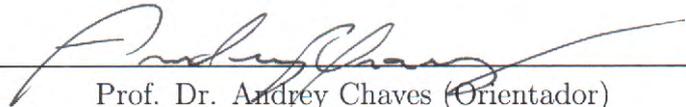
ÍCARO RODRIGUES LAVOR

VÓRTICES EM PONTOS QUÂNTICOS DE GRAFENO INDUZIDOS POR UM CAMPO MAGNÉTICO

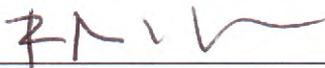
Monografia de Bacharelado apresentada à
Coordenação da Graduação do Curso de
Física, da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial para a obtenção do
Título de Bacharel em Física.

Aprovada em 27 de novembro de 2014

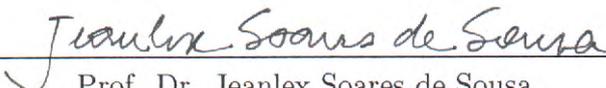
BANCA EXAMINADORA



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



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



Prof. Dr. Jeanlex Soares de Sousa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

*Aos Meus Pais e
familiares.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais **Francisco de Assis** e **Jacinta Rodrigues**, que com inteligência, humildade e sabedoria me ensinaram a viver de forma sábia.

Aos meus irmãos **Ítalo** e **Írvile Rodrigues**, a quem agradeço pelos constantes momentos no qual tiveram paciência com minhas atitudes, e que inúmeras vezes contribuíram me apoiando e incentivando com os meus projetos e planos.

À minha família, na qual sempre encontrei amparo e fortaleza em todos os momentos em que precisei.

Ao Prof. **Ricardo César**¹, por despertar em mim a paixão pela Física, bem como ao Prof. **Célio Muniz**² pela orientação na minha primeira apresentação universitária.

Não menos importante, ao Prof. **François Peeters**³, por ter sugerido a pesquisa desenvolvida nesta monografia, e ao meu orientador **Andrey Chaves** pela competência, paciência e dedicação na orientação deste trabalho, bem como os ensinamentos no qual levarei pelo resto da vida.

Aos professores do Departamento de Física da UFC, em especial aos professores **Raimundo Nogueira**, **Carmona**, **José Ramos**, **Ascânio Araújo**, **Josué Mendes Filho**, **Renan Landim**, **Jeanlex**, **Marcos Antônio** e **Nildo Loiola**.

Aos meus amigos **Danton Maknó** e **Rodrigo Matos**. Aos amigos do Departamento de Física, em especial à **Diego Rabelo**, **Luan Vieira**, **Gabriel Oliveira**, **Duarte José** e **João Paulo Nogueira**, pela paciência e disponibilidade nas ocasiões em que sempre precisei. A **Daniel Linhares**, **Wagner Sena** e **Arilo Pinheiro** pelo companheirismo durante o curso de Física. Bem como a todos os outros nos quais convivi durante a minha graduação.

À minha namorada, **Mayara Barbosa**, pelo amor, carinho e amizade, plenamente correspondidos. O seu apoio foi e é imprescindível. Obrigado por fazer parte dos meus sonhos.

¹Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE, campus Jaguaribe.

²Professor da Faculdade de Educação, Ciências e Letras de Iguatu - FECLI/UECE.

³Professor do Departamento de Física da Universidade de Antuérpia-Bélgica e líder do grupo de pesquisa *Condensed Matter Theory*.

RESUMO

Neste trabalho, investigamos os padrões produzidos por um campo magnético externo nas densidades de correntes dos autoestados de três tipos de ponto quântico de grafeno (QD). Os autoestados são obtidos diagonalizando-se o Hamiltoniano *tight-binding*. Consideramos os casos de um ponto quântico de grafeno quadrado, triangular com borda *zig-zag* e triangular com borda *armchair*. Primeiramente, verificamos como o espectro de energia desses pontos quânticos de grafeno se comporta na presença de um campo magnético externo e analisamos como as geometrias e os tamanhos influenciam nesse resultado. Em seguida, encontramos a distribuição das densidades de correntes locais na presença de um campo magnético aplicado, para cada geometria citada anteriormente. Por fim, verificamos se existem estados de vórtices para essas densidades de correntes e como estes se relacionam com estados de momento angular, em analogia com o que temos para o caso de pontos quânticos semicondutores.

Palavras-chave: Grafeno, Pontos quânticos, Vórtices, Campo Magnético, Física da matéria condensada.

ABSTRACT

In this work, we investigated the current densities pattern induced by a perpendicular external magnetic field on eigenstates of three types of graphene quantum dot (QD). Eigenstates are obtained by numerical diagonalization of the tight-binding Hamiltonian. We consider graphene quantum dots with square and triangular geometries with zig-zag armchair edges. First, we observe how the energy spectrum of these quantum dots behaves in the presence of an external magnetic field and analyze how the geometries and sizes influence this result. Then we find the distribution of local current densities in the presence of an applied magnetic field, for each geometry mentioned above. Finally, we check if there are vortex states for these current densities, and how they relate to angular momentum states, in analogy to what we have for the case of semiconductor quantum dots.

Keywords: Graphene. Quantum dots. Vortex. Magnetic Field. Condensed matter physics.

LISTA DE FIGURAS

1	Número de publicações sobre grafeno: (a) de 1990 à 2010 e (b) das principais Universidades brasileiras até Julho de 2013, [8, 9].	p. 16
2	Representação das hibridizações sp^3 , sp^2 e sp , respectivamente, do átomo de carbono [18].	p. 21
3	Estrutura cristalina do (a) diamante e do (b) grafite.	p. 21
4	(a) Fulereo C_{60} , (b) cúpula geodésica e (c) projeto do B. Fuller. . . .	p. 22
5	Geometrias de NCPS: (a) armchair, (b) zig-zag, (c) chiral. A estrutura esquemática de NC desenrolado é mostrada em (d).	p. 23
6	Imagem utilizando um microscópio eletrônico de transmissão de uma nanoespuma de carbono	p. 24
7	Utilização da técnica da clivagem micromecânica para produzir grafeno: (a) coloca-se um tipo especial de fita adesiva em um cristal de grafite, (b) a fim de se obter algumas camadas de grafeno. Em seguida (c) as camadas são pressionadas sobre um substrato (SiO_2) e ao remover a fita (d) algumas camadas ficam no substrato [23].	p. 24
8	Ilustração da adesão dos pelos ceratinados das lagartixas: (a) pelos micrométricos tocando a superfície e (b) ilustração da força de van der Waals-London [26].	p. 25
9	Filmes de grafeno: (a) Fotografia de uma multicamada de grafeno relativamente grande com espessura ~ 3 nm sobre SiO_2 , (b) imagem de AFM de uma área de $4 \mu m^2$ próximo da sua borda (SiO_2 na cor marrom e a cor laranja está 3 nm acima do SiO_2) e (c) imagem do grafeno obtida por AFM. Adaptado da Ref.[6].	p. 26

10	Imagens do experimento: (A) Imagem de micrografia eletrônica de um floco de grafeno sobre o substrato de Si com os seus furos. Na região I e II, temos um poro parcialmente e totalmente coberto por grafeno, respectivamente, e a região III mostra uma fratura devido a indentação. (B) Imagem do poro antes de ocorrer a AFM sobre o floco de grafeno. A linha contínua representa o perfil da altura da linha tracejada, que possui cerca de 2.5 nm. (C) Visão esquemática do procedimento de nanoindentação e da membrana de grafeno. (D) Fratura da monocamada de grafeno após a realização da AFM [35].	p. 27
11	Transmitância do grafeno. Note que uma única camada absorve apenas 2,3% da luz que incide, enquanto que a bicamada absorve aproximadamente 4,6%. [36].	p. 28
12	Figuras ilustrativas de (a) um biosensor baseado em monocamada de grafeno e (b) um nanoporo de grafeno utilizado para fazer o sequenciamento de uma molécula de DNA, [38].	p. 29
13	(a) Estrutura de rede do grafeno formada por duas sub-redes triangulares interpenetradas A e B. Os vetores unitários são definidos por \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , os primeiros vizinhos são localizados por $\vec{\delta}_i$ ($i = 1, 2, 3$) e a distância entre os átomos de carbono é igual a 1.42 Å. (b) Primeira zona de Brillouin. Os cones de Dirac, aos quais iremos nos reportar logo mais, estão localizados nos pontos K e K' [44].	p. 31
14	Região circular (verde) de raio R onde os elétrons estão confinados devido a existência de uma região de massa infinita (átomos azuis e vermelhos) que é obtida considerando-se um potencial igual a +0.9 (−0.9 eV) nos sítios da sub-rede A (B).	p. 32
15	Rede quadrada discreta de lado a [48].	p. 33
16	Quatro primeiros vizinhos com os <i>hoppings</i> no calibre de Landau para um rede quadrada de lado a	p. 34
17	Mapeamento da rede hexagonal em uma rede retangular. Equivalência topológica: cada sítio possui outros três primeiros vizinhos, a área das rede são iguais a $3\sqrt{3}a^2/2$ e os vetores unitários que geram as sub-redes são equivalentes para as duas redes.	p. 35

- 18 Poços de potenciais periódicos com largura a representando uma linha de átomos. Quando o potencial é infinito (vermelho), a probabilidade do elétron tunelar é zero, logo, a função de onda fica confinada apenas dentro do poço. Por outro lado, se o poço de potencial for finito (cor azul) o elétron terá probabilidade não-nula de tunelar de um poço a outro. p. 36
- 19 Estrutura da matriz pentadiagonal correspondente ao modelo *tight-binding* para uma rede bidimensional-2D. A diagonal principal (linha contínua azul) e a sub-diagonal pontilhada azul possuem todos os termos diferentes de zero, enquanto que a sub-diagonal pontilhada vermelha possuem termos não-nulos e zeros de forma intercalada. Todos os outros elementos fora dessas diagonais são nulos. Cada bloco representa uma matriz quadrada de ordem I , o número de linhas dos sítios da rede. O número de colunas dos sítios da rede, define o número de blocos (J). Logo, o número total de elementos na matriz H_{TB} em duas dimensões será: $I \times I \times J \times J$. p. 38
- 20 Relação de dispersão eletrônica do grafeno, enfatizando o ponto de Dirac [51]. p. 40
- 21 Estrutura de rede dos pontos quânticos de grafeno com geometria circular (a), quadrada (b), triangular *armchair* (c) e triangular zig-zag pontos quânticos. Os vetores da rede são representados por \vec{a} e \vec{b} e a distância entre $C - C$ é igual a 0.142 nm. Os átomos das sub-redes são denotados por círculos azuis e vermelhos. N_R é o número de átomos de C em cada lado. p. 43
- 22 Níveis de energia de um ponto quântico de grafeno circular com $R = 250$ nm. As linhas pretas representam os valores computacionais (TBM), enquanto que os pontos azuis e vermelhos representam os valores analíticos para K e K' , respectivamente. p. 48
- 23 Espectro de energia para um ponto quântico de grafeno triangular *zigzag*, Fig.21(b). com $N_R = 50$, em um campo magnético B perpendicular a superfície, como função do fluxo $\phi = BA$ através da superfície A , ϕ_0 denota o *quanta* de fluxo e é dado por h/e e N_R é o número de anéis de carbono em cada lateral. A linha vermelha representa o primeiro nível de Landau. p. 49

24	Níveis de energia para um ponto quântico de grafeno triangular <i>zigzag</i> , estrutura da Fig.21(d), enfatizando a região onde ocorre um cruzamento. Os vórtices para os estados de (a) a (f), bem como as densidades de probabilidade eletrônica, são ilustrados nas Figs. 27 e 28.	p. 50
25	Espectro de energia para pontos quânticos de grafeno circular com raio igual (a) 48 nm, (b) 51 nm e (c) 56 nm; pontos quânticos de grafeno triangular <i>zig-zag</i> com (d) 45, (e) 50 e (f) 55 anéis de carbono em seus lados; ponto quântico de grafeno quadrado com (g) 30, (h) 35 e (i) 40 anéis de carbono na lateral; pontos quânticos de grafeno triangular <i>arm-chair</i> com: (a)30, (b) 36 e (c) 42 anéis de carbono em seus lados. . . .	p. 51
26	Níveis de energia para um ponto quântico de grafeno triangular <i>zigzag</i> , estrutura da Fig.21(b), enfatizando a região onde ocorre um anticruzamento. Os vórtices para os estados de (a) a (f) bem como as densidades de probabilidade eletrônica, estão ilustrados nas Figs. 29 e 30, respectivamente.	p. 52
27	Vórtices em um ponto quântico de grafeno triangular <i>zigzag</i> , estrutura da Fig.21(d). As funções de ondas correspondente às energias de (a) a (f) da Fig.24 foram usadas para gerar estes gráficos.	p. 53
28	Densidade de probabilidade eletrônica para um ponto quântico de grafeno triangular <i>zigzag</i> . estrutura da Fig.21(b). As funções de ondas correspondente às energias de (a) a (f) da Fig.32 foram usadas para gerar estes gráficos. Alta (baixa) densidade é representada por regiões na cor azul (vermelho).	p. 54
29	Vórtices em um ponto quântico de grafeno triangular <i>zigzag</i> , estrutura da Fig.21(b). As funções de ondas correspondente às energias de (a) a (f) da Fig.26 foram usadas para gerar estes gráficos.	p. 55
30	Densidade de probabilidade eletrônica para um ponto quântico de grafeno triangular <i>zigzag</i> . As funções de ondas correspondente às energias de (a) a (f) da Fig.26 foram usadas para gerar estes gráficos. Alta (baixa) densidade é representada por regiões na cor azul (vermelho).	p. 56

31	Espectro de energia para um ponto quântico de grafeno quadrado, estrutura da Fig.21(c), com $N_R = 35$, em um campo magnético B perpendicular a superfície, como função do fluxo $\phi = BA$ através da superfície A , ϕ_0 denota o <i>quanta</i> de fluxo dado por h/e e N_R é o número de anéis de carbono em cada lateral.	p. 57
32	Níveis de energia para um ponto quântico de grafeno quadrado, estrutura da Fig.21(c), enfatizando a região onde ocorre um anticruzamento. Os vórtices para os estados de (a) a (f) bem como as densidades de probabilidade eletrônica, estão ilustrados nas Figs. 33 e 34, respectivamente.	p. 58
33	Vórtices em um ponto quântico de grafeno quadrado, estrutura da Fig.21(c). As funções de ondas correspondente às energias de (a) a (f) da Fig.32 foram usadas para gerar estes gráficos.	p. 59
34	Densidade de probabilidade eletrônica para um ponto quântico de grafeno quadrado, estrutura da Fig.21(c). As funções de ondas correspondente às energias de (a) a (f) da Fig.32 foram usadas para gerar estes gráficos. Alta (baixa) densidade é representada por regiões na cor azul (vermelho).	p. 60
35	Espectro de energia para um ponto quântico de grafeno triangular <i>armchair</i> , estrutura da Fig.21(d), com $N_R = 36$, em um campo magnético B perpendicular a superfície, como função do fluxo $\phi = BA$ através da superfície A , ϕ_0 denota o <i>quanta</i> de fluxo dado por h/e e N_R é o número de anéis de carbono em cada lateral.	p. 61
36	Espectro de energia para um ponto quântico de grafeno triangular <i>armchair</i> , estrutura da Fig.21(d), enfatizando a região onde ocorre um anticruzamento. Os vórtices para os estados de (a) a (f) e as densidades de probabilidade estão ilustradas nas Figs.37 e 38, respectivamente.	p. 62
37	Vórtices em um ponto quântico de grafeno triangular <i>armchair</i> , estrutura da Fig.21(d). As funções de ondas correspondente às energias de (a) a (f) da Fig.36 foram usadas para gerar estes gráficos.	p. 63
38	Densidade de probabilidade eletrônica para um ponto quântico de grafeno triangular <i>armchair</i> , estrutura da Fig.21(d). As funções de ondas correspondente às energias de (a) a (f) da Fig.36 foram usadas para gerar estes gráficos. Alta (baixa) densidade é representada por regiões na cor azul (vermelho).	p. 64

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	p. 15
1.1	Vórtices e estados de momento angular	p. 17
1.2	Escopo da monografia	p. 18
2	CARBONO: DO GRAFITE AO GRAFENO	p. 20
2.1	O átomo de carbono	p. 20
2.2	Formas alotrópicas do carbono	p. 21
2.2.1	O grafite e o diamante	p. 21
2.2.2	Fulerenos	p. 22
2.2.3	Nanotubos de Carbono	p. 22
2.2.4	Nanoespumas de Carbono	p. 23
2.2.5	Grafeno	p. 24
3	MODELO TEÓRICO	p. 30
3.1	Modelo <i>Tight-binding</i> e a equação de Dirac	p. 30
3.1.1	Modelo <i>Tight-binding</i> com um campo magnético homogêneo aplicado	p. 32
3.1.2	Hamiltonianos do tipo <i>Tight-binding</i>	p. 36
3.1.3	Espectro de Energia do grafeno	p. 38
3.1.4	Aproximação do contínuo	p. 39
4	RESULTADOS	p. 42

4.1	Modelo analítico e computacional para o espectro de energia de um ponto quântico circular	p. 42
4.2	Ponto quântico de grafeno triangular com borda <i>zig-zag</i>	p. 49
4.3	Ponto quântico de grafeno quadrado	p. 52
4.4	Ponto quântico de grafeno triangular com borda <i>armchair</i>	p. 58
5	CONCLUSÃO	p. 65
6	APÊNDICE	p. 67
6.1	Conservação da densidade de corrente de probabilidade na equação de Schrödinger	p. 67
6.2	Cálculo da densidade de corrente de probabilidade no modelo tight-binding	p. 68
	REFERÊNCIAS	p. 71

1 INTRODUÇÃO

Em dezembro de 1959, o físico Richard Feynman¹ proferiu uma palestra no Instituto de Tecnologia da Califórnia que viria a ser considerada o marco inicial da nanotecnologia², embora não tenha utilizado este termo durante o encontro. Em sua palestra, intitulada *There's Plenty of Room at the Bottom*³, Feynman sugeriu que os átomos poderiam ser manipulados e organizados individualmente, conforme necessidade, dando origem a novos materiais com propriedades inteiramente diferentes daquelas existentes [1].

A nanotecnologia, de forma simples e direta, pode ser compreendida como sendo o estudo da matéria em uma escala atômica e molecular, com capacidade de criar novos objetos úteis utilizando-se técnicas e ferramentas específicas. O desenvolvimento da nanotecnologia deu um passo muito importante em 1981, quando Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, do laboratório da IBM em Zurique, desenvolveram o microscópio eletrônico de varredura por tunelamento (scanning tunneling microscope - STM), permitindo manipulações nanométricas. Tal feito rendeu a G. Binnig e H. Rohrer, juntamente com Ernst Ruska, o prêmio Nobel em física de 1986. Com o passar dos anos, outros microscópios foram sendo desenvolvidos, tais como: microscópio de varredura por sonda (SPM), de campo próximo (NFM) e de força atômica (AFM).

Em 1985, um grupo de pesquisadores descobriu uma série de compostos inteiramente feitos de carbono: os fulerenos [2]. O sonho de Feynman, começava a se tornar realidade: os átomos de carbono do fulereno possuem hibridização sp^2 , tornando-os moléculas mais reativas do que os sistemas aromáticos comuns. Isso permite a adição de grupos funcionais aos fulerenos, dando origem a novas estruturas (fulerenos funcionalizados).

A descoberta dos fulerenos deixou a comunidade científica entusiasmada, de forma que

¹Richard Philips Feynman (Nova Iorque, 11 de maio de 1918 — Los Angeles, 15 de fevereiro de 1988) foi um renomado físico norte-americano do Séc. XX, um dos pioneiros da eletrodinâmica quântica e Nobel de Física de 1965.

²O termo nanotecnologia foi cunhado pela primeira vez por Norio Taniguchi em 1959, para descrever as tecnologias que permitiam a construção de materiais a uma escala de $1nm$.

³Em tradução livre: Há muito espaço no fundo.

em 1991, Sumio Iijima descobriu e caracterizou pela primeira vez os nanotubos de carbono [3], estruturas com dimensionalidade 1D e com características únicas. Até então, já se conhecia estruturas exclusivamente de carbono com dimensionalidades 0D (Fulerenos) e 3D (Grafite e Diamante). Durante muito tempo, acreditou-se que não era viável a existência de um material com dimensionalidade 2D. Segundo Rudolf E. Peierls [4] e Lev D. Landau [5], cristais estritamente bidimensionais (2D) eram termodinamicamente instáveis e não poderiam existir.

Porém, em 5 de Outubro de 2010, Konstantin Novoselov e Andre Geim⁴ viriam a ganhar o Prêmio Nobel de Física pelo estudo pioneiro das propriedades eletrônicas do grafeno (estruturas bidimensionais-2D, em forma de favo de mel, ou, simplesmente, uma monocamada de grafite) [6]. Usando uma técnica experimental conhecida como clivagem micromecânica, Novoselov e Geim, juntamente com o seu grupo, conseguiram obter uma única camada de grafite. Teoricamente, tudo começou em 1947, quando o físico canadense Philip Richard Wallace (1915-2006) estudou a estrutura de bandas do grafite [7]. A importância deste material se dá pelo fato do grafeno possuir propriedades eletrônicas, mecânicas, ópticas, térmicas e químicas únicas, tornando este material extremamente promissor para aplicações industriais.

Desde a descoberta do grafeno em 2004 houve um aumento significativo no número de publicações pela comunidade científica mundial sobre grafeno, como mostra a Fig.1(a). Nacionalmente, a Universidade Federal do Ceará é a segunda que mais publica artigos com o tema grafeno, como podemos ver na Fig.1(b).

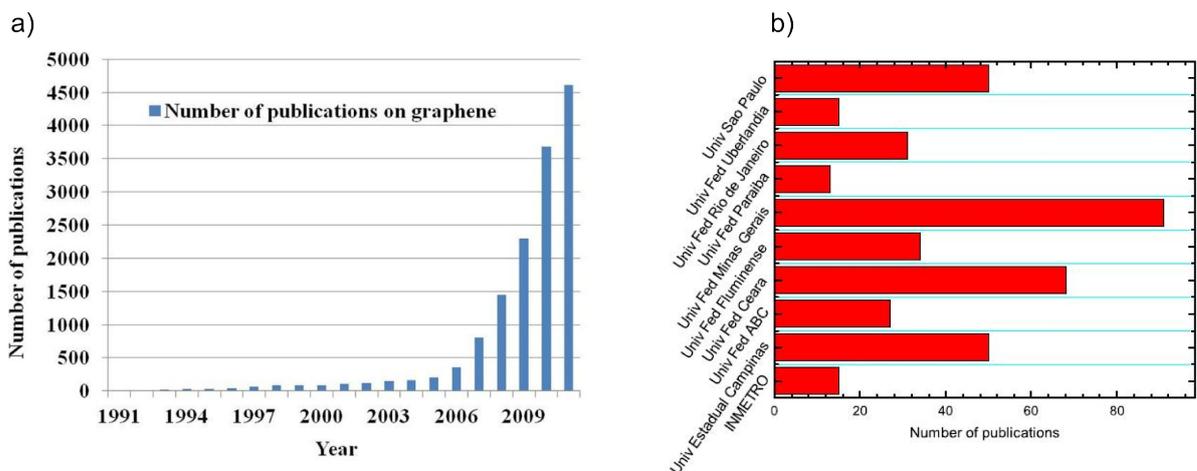


Figura 1: Número de publicações sobre grafeno: (a) de 1990 à 2010 e (b) das principais Universidades brasileiras até Julho de 2013, [8, 9].

⁴Andre Geim, foi o primeiro cientista a ganhar o prêmio IgNobel [10], concedido a descobertas mais estranha do ano, e o Nobel.

1.1 Vórtices e estados de momento angular

Em materiais supercondutores, a formação de vórtices na presença de um campo magnético aplicado já vem sendo estudada há muito tempo [11]. Quando o supercondutor é submetido a um campo magnético, as supercorrentes de pares de Cooper em seu interior se ajustam de maneira a expulsar o campo, o que é conhecido como efeito Meissner. Porém, especialmente em ligas supercondutoras, se o campo for maior que um certo campo crítico, ele é capaz de penetrar na amostra supercondutora, formando uma linha de fluxo magnético quantizado, ao redor da qual se forma um vórtice na supercorrente. À medida que o campo aumenta, mais vórtices vão entrando na amostra de maneira quantizada e se agrupando em uma rede triangular. Porém, em 2003, Chibotaru e co-autores estudaram supercondutores de tamanho mesoscópico com várias geometrias e verificaram que o padrão de vórtices formado nessas estruturas não só segue a formação da rede triangular, como também acompanha a mesma simetria do sistema [12]; desta forma, se o sistema é quadrado, por exemplo, esperam-se padrões de vórtices com tal simetria.

Inspirados por essa tendência de se estudar a geometria da rede de vórtices em sistemas mesoscópicos, em 2005, Slachmuylders et al. investigaram um efeito parecido em pontos quânticos⁵ semicondutores. A idéia geral é a seguinte: se elétrons em um sistema semicondutor plano de geometria circular são submetidos a um campo magnético perpendicular externo, as energias dos autoestados formam um padrão com uma série de cruzamentos entre estados no espectro como função do campo. Como o momento angular neste caso comuta com o Hamiltoniano, os autoestados de energia também são autoestados de momento angular, e os cruzamentos no espectro, na prática, representam cruzamentos entre estados diferentes de momento angular. Porém, se essa simetria circular é quebrada por um potencial de confinamento triangular, ou quadrado, é necessário que haja anti-cruzamentos, ao invés de cruzamentos, no espectro, uma vez que autoestados de momento angular não são mais autoestados do sistema. Isso indica a possibilidade de um estado exatamente sobre um desses anti-cruzamentos ser uma combinação de estados de momento angular diferentes. Mais ainda, como o sistema não é circular, círculos menores de corrente eletrônica induzidos pelo campo magnético dentro da geometria confinante podem ser responsáveis pela quantização de momento angular no sistema. Tais correntes

⁵Pontos quânticos (QDs) são estruturas pequenas nos quais os portadores de cargas estão confinados em todas as três dimensões espaciais (isto é, confinamento zero-dimensional 0D). Devido a este tipo de confinamento, os elétrons em um QD possuem sua energia quantizada em valores discretos, como em um átomo. Por esta razão, pontos quânticos são por vezes chamados átomos artificiais [13].

circulantes seriam análogas aos vórtices em supercondutores, enquanto a quantização de momento angular seria análoga à quantização do fluxo magnético. A analogia parece se justificar ainda mais quando percebemos que a primeira equação de Ginzburg-Landau, que descreve a densidade de pares de Cooper no supercondutor, é, na verdade, a mesma equação de Schrodinger que rege elétrons no semiconductor, mas com um potencial não-linear adicional. A possibilidade de se combinar estados de momento angular positivo e negativo nos estados dos anti-cruzamentos do espectro do ponto quântico semiconductor, prevendo assim a existência de uma rede de vórtices e anti-vórtices, torna ainda mais interessante este tipo de estudo. Uma investigação bastante completa foi feita então para se estudar estes estados de vórtices em pontos quânticos semicondutores quadrados e triangulares e sua comparação com o esperado em supercondutores mesoscópicos similares [14].

Com a descoberta do grafeno, surge agora um novo sistema para se investigar a formação deste tipo de vórtice. Na verdade, um padrão de vórtices nas conexões de Berry de um ponto quântico de grafeno com geometria triangular zigzag (ver Fig. 19), no modelo contínuo, foi feito em 2010 por Ezawa [15]. Porém, esforços no sentido de se estudar a formação de vórtices induzidos por campos magnéticos nesta e em outras geometrias e outros tipos de borda ainda são escassos na literatura. Mais uma motivação para este estudo surge quando lembramos que, diferentemente dos semicondutores, onde elétrons de baixa energia obedecem à equação de Schrodinger do modelo de massa efetiva, e dos supercondutores, onde pares de Cooper obedecem à equação de Schrodinger não-linear, no grafeno, os elétrons de baixa energia obedecem à equação de Dirac para partículas sem massa, como veremos mais adiante nessa monografia. Torna-se então interessante investigar se há de fato a formação de texturas de vórtices de correntes em algum dos autoestados de energia dessas estruturas de grafeno e, se há, então, sob que condições de intensidade de campo, geometria e tipo de borda, e como estes vórtices se relacionam com estados de momento angular.

1.2 Escopo da monografia

Neste trabalho, estudamos a formação de vórtices nos estados confinados em pontos quânticos de grafeno, induzidos pela presença de um campo magnético aplicado perpendicularmente. Para realizar este estudo, dividimos nosso trabalho em quatro partes:

- No Cap.2 apresentamos uma visão das propriedades do carbono e seus alótropos,

dando ênfase a obtenção, características e aplicações do grafeno.

- Em seguida, no Cap.3, descrevemos a teoria utilizada nesta monografia para efetuar as simulações necessárias ao desenvolvimento do trabalho.
- Depois, no Cap.4, mostramos os resultados obtidos nesta monografia começando pelo caso em que temos pontos quânticos de grafeno circulares e em seguida para as outras três geometrias de QD de grafeno (triangular *zig-zag*, triangular *armchair* e quadrada).
- Por fim, apresentamos no Cap.5 as conclusões obtidas a partir dos resultados do Cap.4.

2 CARBONO: DO GRAFITE AO GRAFENO

2.1 O átomo de carbono

O carbono, nome dado por Lavoisier em 1789, deriva do latim *carbone*, que significa carvão. Este elemento é responsável pela existência de uma enorme variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Devido à sua estrutura atômica, o carbono pode se unir de diversas formas originando outras substâncias exclusivamente formadas por carbono, chamados de alótropos. O átomo de carbono possui seis elétrons e sua configuração eletrônica no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$. Os dois elétrons do orbital $1s^2$ estão fortemente ligados ao núcleo e não participam das ligações químicas, chamados elétrons de caroço. Os quatro últimos elétrons, que ocupam os orbitais $2s^2$ e $2p^2$, são chamados de elétrons de valência. Quando comparada com a energia de ligação química, a diferença de energia entre o nível superior $2p$ e inferior $2s$ é pequena. Com isso, as funções de onda dos quatro últimos elétrons podem se misturar umas com as outras mudando a ocupação dos orbitais $2s$ e $2p$ originando orbitais híbridos [16]. Como o nome sugere, essa combinação é chamada de hibridização.

Existem três tipos de hibridização para o átomo de carbono: sp , sp^2 e sp^3 , ilustrados na Fig.2. A hibridização do tipo sp ocorre quando o átomo de carbono realiza duas ligações σ e duas ligações π , originando uma geometria linear. Quando um átomo de carbono se liga a outros três átomos, ocorre hibridização do tipo sp^2 , com três ligações σ e uma ligação π , formando uma estrutura trigonal planar. Por fim, a hibridização sp^3 é caracterizada por possuir quatro ligações σ , dando origem a uma geometria tetraédrica regular [17]. O tipo de hibridização é responsável pela formação dos alótropos do carbono (grafite, diamante, grafeno, etc.).

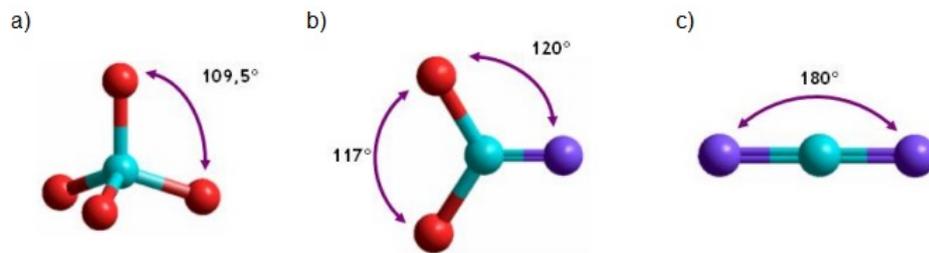


Figura 2: Representação das hibridizações sp^3 , sp^2 e sp , respectivamente, do átomo de carbono [18].

2.2 Formas alotrópicas do carbono

Como exposto anteriormente, a forma com que os orbitais do elemento carbono se hibridizam implica diretamente na morfologia, propriedades e características dos compostos formados exclusivamente de carbono.

2.2.1 O grafite e o diamante

Os dois alótropos do carbono mais estáveis e conhecidos são o grafite e o diamante (Fig.3). Devido ao fato de possuir hibridização sp^2 , o grafite conduz eletricidade, diferentemente do diamante, que não conduz eletricidade e possui orbitais híbridos do tipo sp^3 . Outra característica que vale a pena ressaltar são as ligações do tipo π (interação de Van der Waals) entre os planos paralelos do grafite. Como a interação planar é fraca, é possível isolar uma única camada do grafite, obtendo-se o grafeno.

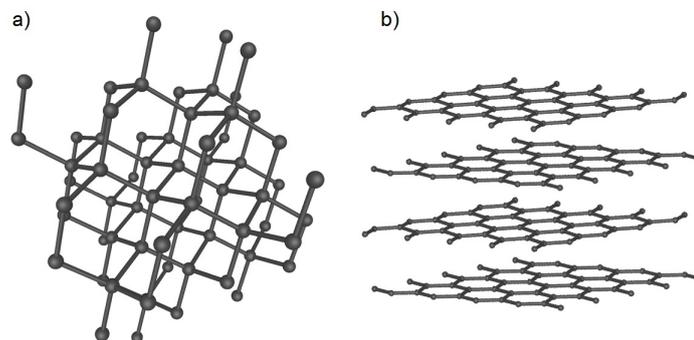


Figura 3: Estrutura cristalina do (a) diamante e do (b) grafite.

2.2.2 Fulerenos

Em 1985 Harold. W. Kroto, Robert F. Curl e Richard E. Smalley, obtiveram uma série de estruturas químicas formadas exclusivamente por carbonos, que viriam a ser denominadas de fulerenos. De acordo com a literatura, Kroto e sua equipe buscavam compreender os mecanismos para a formação de longas cadeias de carbono observadas no espaço interestelar. O experimento consistia na vaporização de discos de grafite em rotação irradiando pontualmente laser de alta energia, em uma atmosfera de hélio, a uma temperatura aproximadamente de 10^4 °C. As amostras obtidas eram analisadas utilizando-se espectrometria de massa, permitindo a detecção de aglomerados de carbono com quantidade variada de átomos. Porém, observou-se que a estrutura mais estável do fulereno é constituída por 60 átomos de carbono (C_{60}).

Devido a essas amostras de carbono possuírem forma geométrica semelhantes à de uma cúpula geodésica (Fig.4), esses aglomerados de carbono foram rotulados de fulerenos, homenageando um dos maiores arquitetos do XX, o norte-americano Buckminster Fuller¹, mentor das cúpulas geodésicas [19]. Essa foi a primeira nova forma alótropa do carbono a ser descoberta do século XX. Tal feito, rendeu a H. W. Kroto, R, Curl e R. Smalley o Prêmio Nobel de Química de 1996.

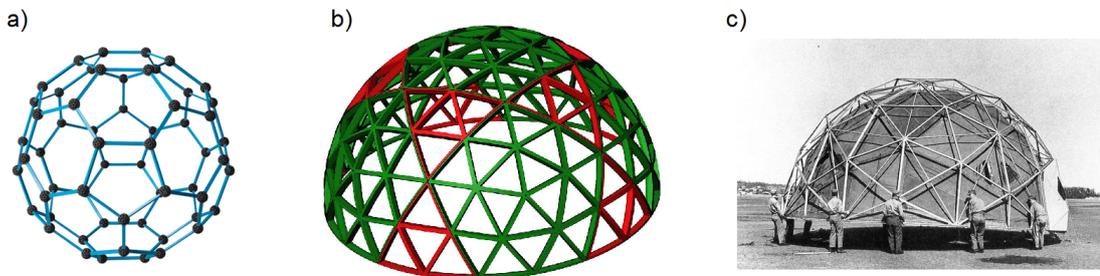


Figura 4: (a) Fulereno C_{60} , (b) cúpula geodésica e (c) projeto do B. Fuller.

2.2.3 Nanotubos de Carbono

A fronteira da física do carbono viria a ser expandida novamente em 1991, quando Sumio Iijima descobriu os nanotubos de carbono (NC). Os NC são formados de arranjos hexagonais de carbono que originam pequenos cilindros. Normalmente, possuem uma

¹Richard Buckminster Fuller (1895 - 1983) - Foi um visionário, designer, arquiteto, inventor e escritor estadunidense.

faixa de diâmetro de poucos angstroms a dezenas de nanômetros e podem ter comprimento acima de vários centímetros [20].

Estruturalmente, os NC podem ser vistos como uma folha de grafite enrolada na forma cilíndrica, com dois tipos distintos: os de paredes simples (NCPS) e os de paredes múltiplas (CNPM). Quando dois sítios cristalograficamente equivalentes coincidem em uma rede de grafite enrolada, temos um NCPS. O vetor \vec{C} , denominado *chiral*, define a posição relativa de dois sítios, sendo este definido por dois números inteiros (n, m) e pelos vetores unitários \hat{a}_1 e \hat{a}_2 ($\vec{C} = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$) da rede hexagonal. Os valores de (n, m) determinam a classe do NCPS, que podem ser: armchair, quando $n = m$ e $\varphi = 30^\circ$, zig-zag, $n = m = 0$ e $\varphi = 30$, ou chiral, $n \neq m \neq 0$ e $0 < \varphi < 30^\circ$. A Fig.5 ilustra as geometrias dos NCPS e a formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite [21].

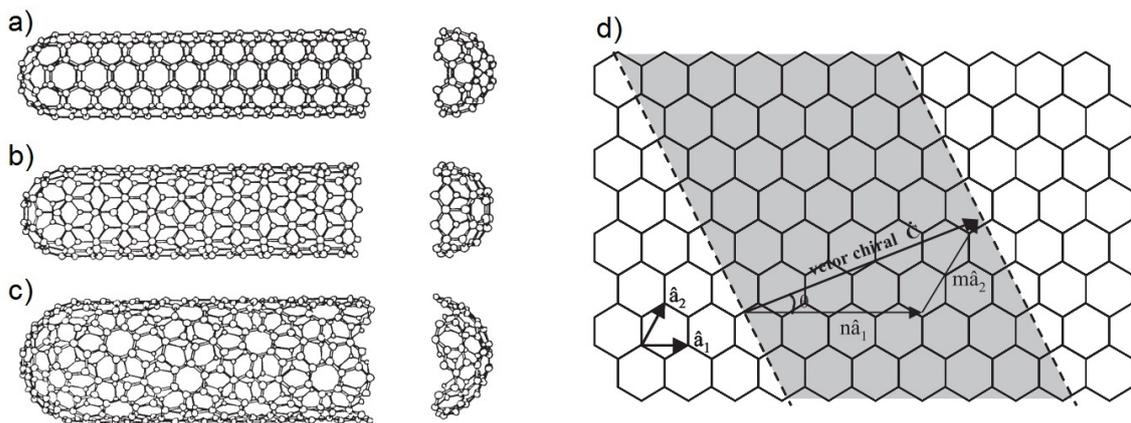


Figura 5: Geometrias de NCPS: (a) armchair, (b) zig-zag, (c) chiral. A estrutura esquemática de NC desenrolado é mostrada em (d).

2.2.4 Nanoespumas de Carbono

Em 1997, uma equipe de físicos da Grécia, Austrália e Rússia, liderados por Andrei V. Rode, descobriram as nanoespumas de carbono [22]. As nanoespumas de carbono, ilustradas na Fig.6, são consideradas hoje em dia o quinto alótropo do carbono. Esse novo material é um aglomerado de carbonos interconectados de maneira aleatória com diâmetros médios entre 6 e 9 nanômetros, dispostos em uma estrutura em forma de teia. Dentre os sólidos, possui a menor densidade que se conhece (apenas dois miligramas por centímetro cúbico), baixa condutividade elétrica e é a primeira forma alotrópica do carbono a mostrar ferromagnetismo, ainda que temporário, a temperatura ambiente.

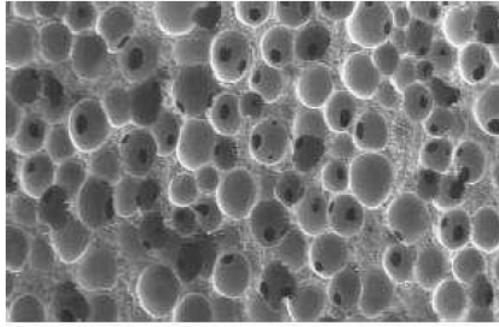


Figura 6: Imagem utilizando um microscópio eletrônico de transmissão de uma nanoespuma de carbono

2.2.5 Grafeno

A obtenção do grafeno, última forma alotrópica do carbono, se deu em 2004. A técnica utilizado por Geim, Novosolev e colaboradores é relativamente simples e consiste em utilizar um tipo específico de fita adesiva, para separar camadas do grafite, até se obter apenas uma (Ver Fig.7).

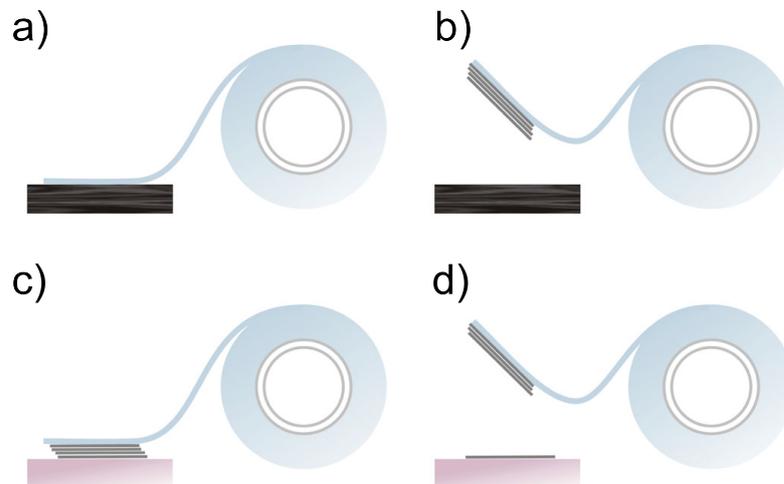


Figura 7: Utilização da técnica da clivagem micromecânica para produzir grafeno: (a) coloca-se um tipo especial de fita adesiva em um cristal de grafite, (b) a fim de se obter algumas camadas de grafeno. Em seguida (c) as camadas são pressionadas sobre um substrato (SiO_2) e ao remover a fita (d) algumas camadas ficam no substrato [23].

Há muitos séculos, os cientistas tentaram entender o mecanismo de adesão, nas paredes, dos pés das lagartixas formados de pelos ceratinados (uma representação pode ser vista na Fig.8). Se considerarmos apenas um pelo, a força suportada por este será pequena ($\approx 10^{-7}$ N), por outro lado, milhões desses pelos produzem uma adesão da ordem 10 N/cm^2 em decorrência de forças do tipo van der Waals-London [24]. Geim e sua esposa Irina V. Grigorieva, juntamente com Novoselov, S. V. Dubonos, A. A. Zhukov e S.

Yu. Shapoval desenvolveram em 2003 microfibras biomiméticas que faziam o papel dos pés das lagartixas [25]. Esse foi, sem dúvida, um dos principais passos dado pela equipe de pesquisadores em busca da monocamada de grafeno.

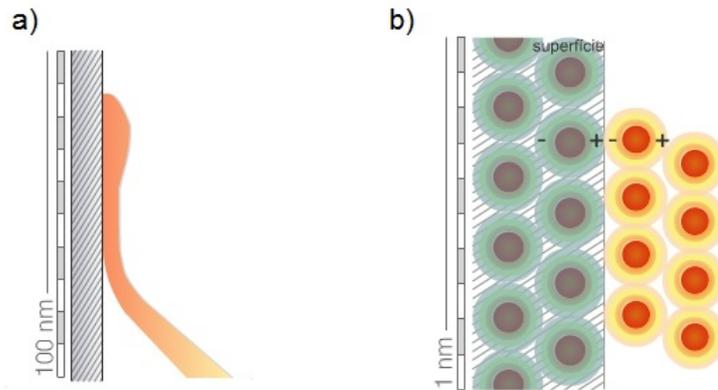


Figura 8: Ilustração da adesão dos pelos ceratinados das lagartixas: (a) pelos micrométricos tocando a superfície e (b) ilustração da força de van der Waals-London [26].

Geim e sua equipe esfoliaram camadas de um cristal de grafite com a fita adesiva obtida pelo grupo, conseguindo obter flocos formado de algumas camadas de grafite e em seguida as depositaram sobre um substrato de óxido de silício (SiO_2) com espessura de 315 nm. Sabe-se que não é possível visualizar filmes de grafite com espessuras inferiores a 50 nm, pois os mesmos ficam transparentes. Porém, devido a uma adição no caminho ótico, camadas de diferentes espessuras produzem diferentes padrões de interferência sobre o substrato de SiO_2 , definindo a região onde a monocamada deverá ser encontrada utilizando microscopia de força atômica (AFM). No entanto, não era possível observar mudanças no padrão de interferência para filmes com espessuras aproximadamente iguais a 1,5 nm, separando os filmes em duas classes: grafeno de poucas camadas (FLG) e grafeno de muitas camadas (MLG). Por fim, a equipe de Geim e Novoselov utilizou microscopia eletrônica de varredura para identificar a monocamada a partir de amostras contendo FLG [27]. Uma adaptação das imagens obtidas pelo grupo de pesquisadores está ilustrada na Fig.9.

A partir daí, o grafeno passou a ser obtido de diversas maneiras, como por exemplo, utilizando a técnica de segregação metálica [30] e esfoliação em líquido [31]. Uma vez isolado, iniciou-se os estudos das propriedades físicas do grafeno.

(i) Propriedades Eletrônicas

Ainda em 2005 [32], Novoselov e seu grupo demonstraram que os portadores de carga do grafeno podem se comportar continuamente como elétrons e buracos em concen-

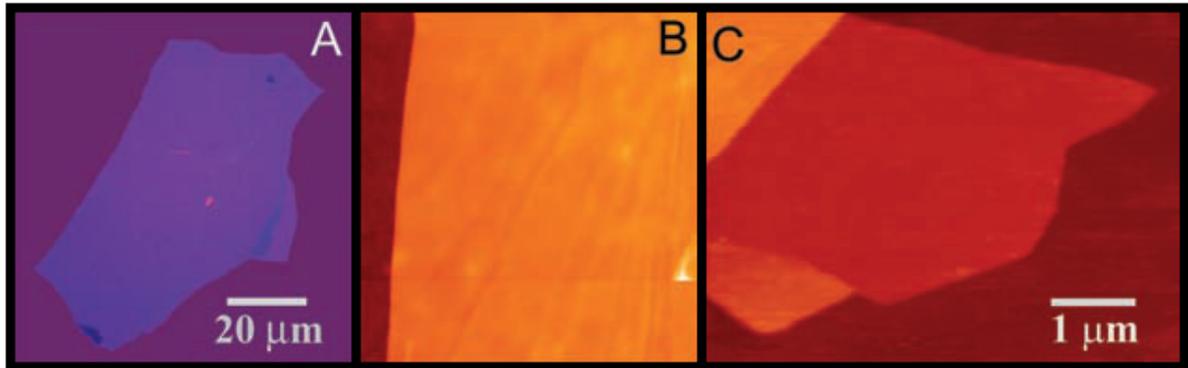


Figura 9: Filmes de grafeno: (a) Fotografia de uma multicamada de grafeno relativamente grande com espessura ~ 3 nm sobre SiO_2 , (b) imagem de AFM de uma área de $4 \mu\text{m}^2$ próximo da sua borda (SiO_2 na cor marrom e a cor laranja está 3 nm acima do SiO_2) e (c) imagem do grafeno obtida por AFM. Adaptado da Ref.[6].

trações na ordem de 10^{13} cm^{-2} , e com uma mobilidade (μ) que pode ultrapassar os $15.000 \text{ cm}^2/\text{Volts}$ mesmo estando à temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$). Porém, a dependência da mobilidade eletrônica do grafeno com a temperatura é limitada por impurezas, uma vez que a temperatura afeta fracamente, dessa forma μ pode chegar a atingir valores da ordem de $100.000 \text{ cm}^2/\text{volts}$, superando alguns semicondutores, como por exemplo, o antimoneto de índio (InSb), que possui uma mobilidade μ em torno de $77.000 \text{ cm}^2/\text{Volts}$ à temperatura ambiente.

No capítulo 3, iremos calcular analiticamente a relação de dispersão para os elétrons no grafeno e iremos mostrar que os mesmos se comportam como quasi-partículas relativísticas de spin $1/2$, sem massa, obedecendo a uma equação do tipo Dirac. Essa peculiaridade dos elétrons no grafeno, talvez a mais notável, foi observada por Novoselov e seu grupo ainda na Ref. 18. Eles observaram que os portadores de cargas poderiam atingir velocidades altas (chamada de velocidade de Fermi (v_F), dada por $v_F = 10^6 \text{ m/s}$) e sofriam pouco espalhamento, esse fato caracteriza um transporte balístico. Sendo assim, o tratamento dos elétrons no grafeno não mais poderia ser através da equação de Schrödinger, mas sim pela equação de Dirac. Logo, eles concluíram que esses portadores de cargas se comportavam como férmions de Dirac sem massa. Diante dessas características, o grafeno pode ser utilizado para diversas observações experimentais, como por exemplo, o efeito Hall quântico (EQH) e a fase de Berry [33] e o tunelamento de Klein [34], e uma vasta gama de aplicações industriais.

(ii) Propriedades Mecânicas

Em 2008, os pesquisadores Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jerrey W. Kysar e James Hone,

estudaram as propriedades elásticas do grafeno utilizando a técnica de indentação instrumentada² através de um microscópio de força atômica [35]. O grupo colocou flocos de grafeno sobre um substrato de silício (Si) com vários furos circulares com diâmetros de $1\ \mu\text{m}$ e $1,5\ \mu\text{m}$, ambos com profundidade de $500\ \text{nm}$, distando $5\ \text{nm}$ um do outro. Sobre o substrato, eles colocaram uma camada muito fina de óxido de silício (SiO_2), com aproximadamente $300\ \text{nm}$ de espessura. Utilizando microscopia ótica, o grupo localizou uma região onde havia apenas uma monocamada de grafeno e utilizaram espectroscopia Raman para se certificarem que era de fato uma única camada de grafeno. Em seguida, a membrana de grafeno foi submetida a uma força até o limite de sua ruptura. A Fig.10 mostra algumas imagens do experimento.

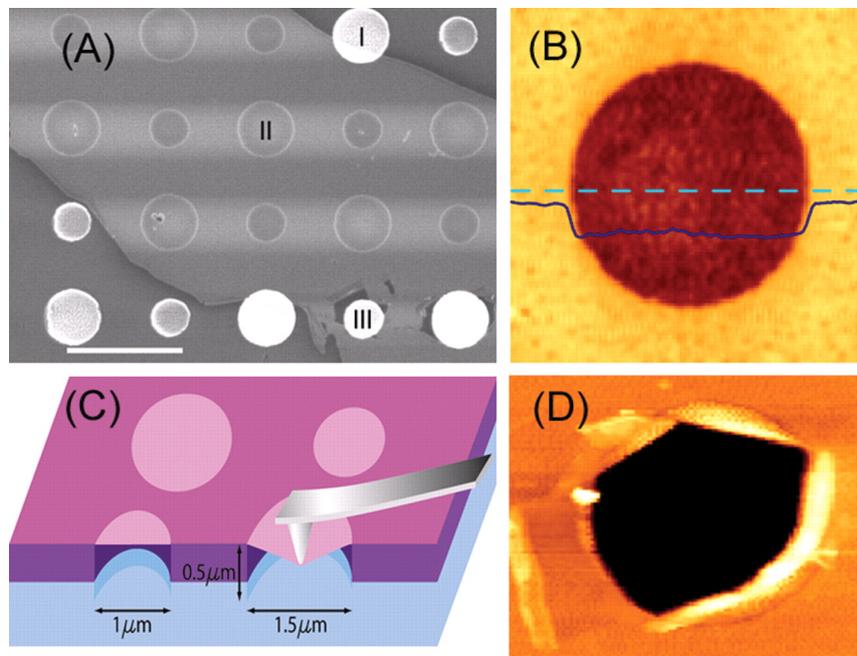


Figura 10: Imagens do experimento: (A) Imagem de micrografia eletrônica de um floco de grafeno sobre o substrato de Si com os seus furos. Na região I e II, temos um poro parcialmente e totalmente coberto por grafeno, respectivamente, e a região III mostra uma fratura devido a indentação. (B) Imagem do poro antes de ocorrer a AFM sobre o floco de grafeno. A linha contínua representa o perfil da altura da linha tracejada, que possui cerca de $2,5\ \text{nm}$. (C) Visão esquemática do procedimento de nanoindentação e da membrana de grafeno. (D) Fratura da monocamada de grafeno após a realização da AFM [35].

Incrivelmente, o valor experimental encontrado pelos pesquisadores para o ponto de ruptura foi de $42\ \text{N/m}$, cerca de 10 vezes maior do que o aço, superando a de qualquer

²Também conhecida como nanoindentação. Com essa técnica é possível medir a dureza (H) e o módulo de elasticidade (E). Para se medir a dureza, uma força P é aplicada a um indentador, que pode ser uma ponta de diamante com uma forma específica, em contato com a amostra e a partir daí, é possível medir o módulo de elasticidade da amostra.

outro material existente.

(iii) Propriedades Ópticas

Além das propriedades já citadas, o grafeno apresenta propriedades ópticas que o torna um material diferente de qualquer outro existente. A começar, uma única camada de grafeno absorve apenas 2,3% da luz incidente [36], como mostra a Fig.11, tornando-o um material transparente. A absorção da luz pela monocamada de grafeno cresce linearmente, de forma que é possível obter a constante de estrutura fina (α) experimentalmente. Isso porque $\pi\alpha$, que é o mesmo que $\pi e^2/\hbar c$, é aproximadamente igual a 2,3% (0.023).

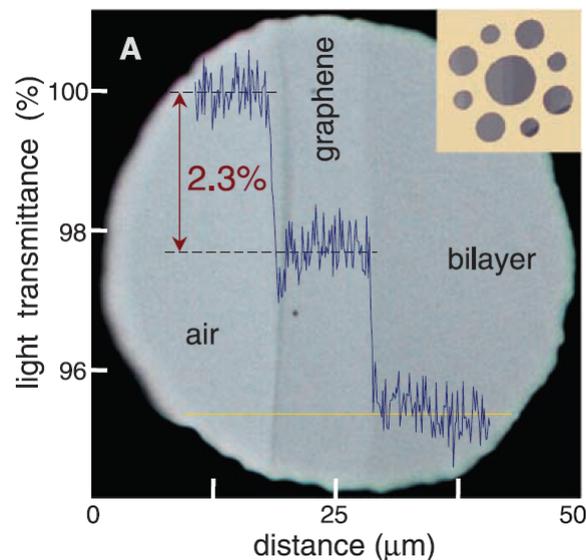


Figura 11: Transmitância do grafeno. Note que uma única camada absorve apenas 2,3% da luz que incide, enquanto que a bicamada absorve aproximadamente 4,6%. [36].

(iv) Aplicações

Devido às suas propriedades, o grafeno é um dos materiais mais promissores da atualidade. A idealização das suas aplicações é bastante vasta e se aplica desde engenharia genética à indústria aeroespacial.

Em consequência da alta sensibilidade a estímulos externos (moléculas, campos elétricos, campos magnéticos, etc), o grafeno é capaz de detectar variações mínimas de corrente. Por exemplo, pesquisadores holandeses e norte-americanos desenvolveram uma técnica promissora, na qual utilizam grafeno para fazer sequenciamento genético [37]. Utilizando uma folha de grafeno, os pesquisadores fizeram passar uma molécula individual de DNA

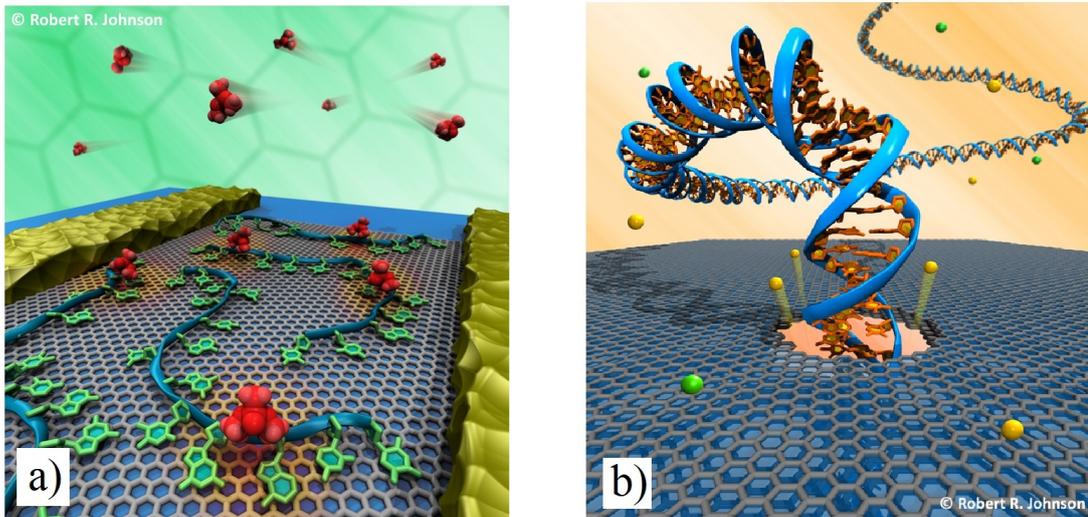


Figura 12: Figuras ilustrativas de (a) um biosensor baseado em monocamada de grafeno e (b) um nanoporo de grafeno utilizado para fazer o sequenciamento de uma molécula de DNA, [38].

por um pequeno furo na folha, no qual batizaram de nanoporo. À medida que a molécula de DNA deslizava pelo nanoporo, uma corrente era induzida e detectada por um chip, no qual era possível fazer o mapeamento genético. Utilizando-se dessa sensibilidade peculiar do grafeno, também é possível criar biosensores [39].

Como o grafeno é praticamente transparente, uma outra possível aplicação é na optoeletrônica [40], painéis fotovoltaicos [41], células fotodetectoras, telas sensíveis ao toque (touch-screen) [42], etc .

Por fim, devido a ser leve, forte e altamente resistente, uma possível utilização do grafeno é na indústria aeroespacial, como por exemplo, no revestimento de aeronaves, tendo papel de proteção mecânica e de blindagem elétrica [43].

3 MODELO TEÓRICO

Faremos neste capítulo uma rápida descrição estrutural do grafeno, bem como uma breve explanação do modelo teórico utilizado no desenvolvimento dessa monografia. Partindo do hamiltoniano *tight-binding*, escrito no formalismo de segunda quantização, iremos mostrar que o problema de um elétron com baixa energia sob a influência apenas do potencial devido aos infinitos átomos de carbono que compõem a rede do grafeno, se reduz ao problema de uma quasipartícula sem massa, obedecendo à equação de Dirac. Por fim, iremos falar um pouco sobre vórtices, principal motivação deste trabalho.

3.1 Modelo *Tight-binding* e a equação de Dirac

Estruturalmente, o grafeno é definido como sendo uma monocamada de átomos de carbono organizado em um rede hexagonal (favo de mel). A cela unitária do grafeno, descrita na Fig.13(a), não é uma rede de Bravais, mas pode ser considerada como sendo duas redes triangulares interpenetradas A e B, onde podemos descrever os vetores da rede como:

$$\vec{a}_1 = \frac{3a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y} \quad (3.1)$$

e

$$\vec{a}_2 = \frac{3a}{2}\hat{x} - \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y} \quad (3.2)$$

onde $a = 1.42 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede, ou seja, a distância entre C – C da rede do grafeno e \hat{x} e \hat{y} são os vetores unitários. Os vetores que definem a rede recíproca, mostrado na Fig.13(b), são dados por:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}\hat{x} + \frac{2\sqrt{3}\pi}{3a}\hat{y} \quad (3.3)$$

e

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}\hat{x} - \frac{2\sqrt{3}\pi}{3a}\hat{y}. \quad (3.4)$$

A zona primeira zona de Brillouin do grafeno, Fig.13(b), possui seis pontos e devido

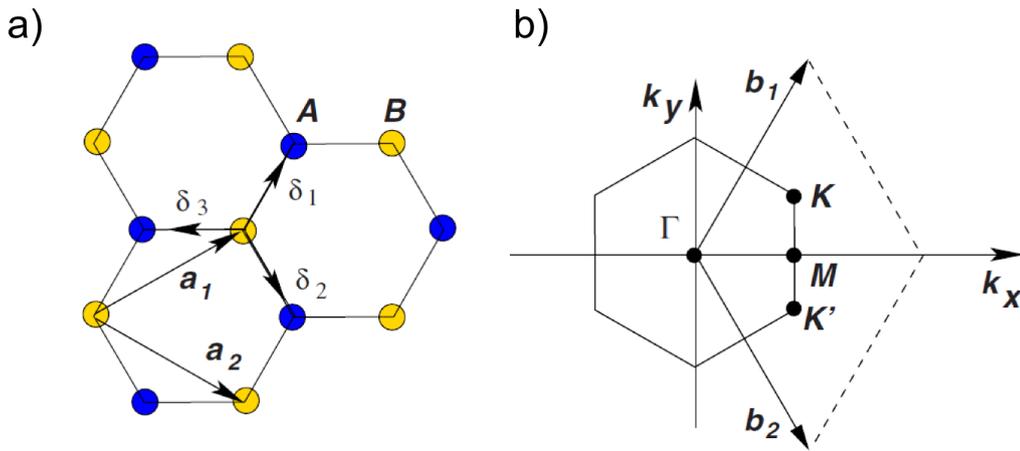


Figura 13: (a) Estrutura de rede do grafeno formada por duas sub-redes triangulares interpenetradas A e B. Os vetores unitários são definidos por \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , os primeiros vizinhos são localizados por $\vec{\delta}_i$ ($i = 1, 2, 3$) e a distância entre os átomos de carbono é igual a 1.42 Å. (b) Primeira zona de Brillouin. Os cones de Dirac, aos quais iremos nos reportar logo mais, estão localizados nos pontos K e K' [44].

à simetria, apenas dois destes são independentes, chamados de K e K' . Esses pontos são de extrema importância para o grafeno, como veremos mais adiante. Suas posições no espaço recíproco são dadas por:

$$\vec{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad \vec{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right). \quad (3.5)$$

Em um situação mais realística, as soluções da função de onda para um elétron em um cristal estão parcialmente localizadas em sítios da rede (que levam a uma descrição em termos de orbitais atômicos) e outras que estão espalhadas pelo cristal e que são independentes das soluções anteriores¹. Diante dessas dificuldades, o modelo *tight-binding* é uma boa aproximação para descrever estados intermediários entre essas duas soluções. Desta forma, considera-se que cada elétron π , ou seja, do orbital p_z , associado a um átomo de carbono, possui probabilidade diferente de zero de ser encontrado nos vizinhos mais próximos. Logo, cada elétron pode migrar de um vizinho a outro ao longo da rede. Apesar de ser uma abordagem microscópica simples, o método *tight-binding* funciona é amplamente usado em trabalhos teóricos sobre grafeno, uma vez que a interação entre os segundos vizinhos é bem menor [45].

O hamiltoniano que descreve os átomos de carbono no grafeno pode ser escrito da

¹Se fossemos estudar o problema nesta situação, teríamos que incluir termos que representariam a energia de interação entre os elétrons e os sítios atômicos, elétron-elétron, elétron-buraco, elétron-fónons, etc. Logo, seria extremamente complicado analisar o problema levando em considerações todas as estas interações.

seguinte forma [46]:

$$H_{TB} = \sum_i (\epsilon_i + M_i) c_i^\dagger c_i + \sum_{(i,j)} (\tau_{ij} c_i^\dagger c_j + \tau_{ij}^* c_i c_j^\dagger) \quad (3.6)$$

onde o operador c_i^\dagger (c_i) cria (aniquila) um elétron no sítio i , com energia ϵ_i , a soma ocorre apenas entre os primeiros vizinhos i e j , $\tau_{ij} = 2.7$ eV representa o parâmetro de *hopping* e, por fim, o termo M_i representa um potencial que depende do sítio i estar na subrede A ou B , assumindo um valor $+0.9$ eV e -0.9 eV, respectivamente. Este tipo de potencial alternado foi demonstrado em um trabalho experimental, onde mostrou-se como usá-lo para controlar o gap da estrutura de bandas do grafeno [47] o que, como mostraremos mais adiante, é análogo a se alternar a massa efetiva do elétron no sistema. Por exemplo, podemos confinar os portadores de cargas em um ponto quântico de grafeno circular utilizando-se exatamente essa ideia, como ilustra a Fig.14.

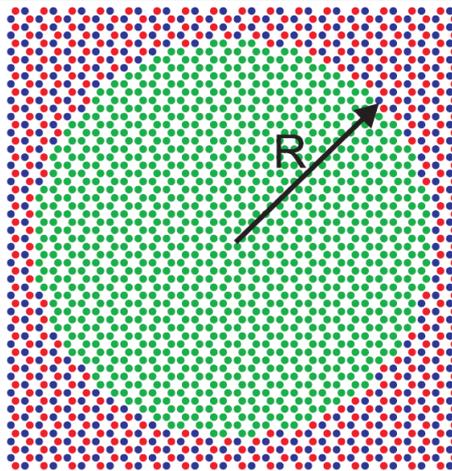


Figura 14: Região circular (verde) de raio R onde os elétrons estão confinados devido a existência de uma região de massa infinita (átomos azuis e vermelhos) que é obtida considerando-se um potencial igual a $+0.9$ (-0.9 eV) nos sítios da sub-rede A (B).

3.1.1 Modelo *Tight-binding* com um campo magnético homogêneo aplicado

Podemos incluir o efeito do campo magnético no modelo TB fazendo a substituição proposta por Peierls [49] no termo de *hopping* do Hamiltoniano. Aplicada ao nosso problema, a substituição de Peierls leva à inclusão de uma fase complexa no parâmetro de *hopping*, tal que:

$$\tau_{ij}(B) \rightarrow \tau_{ij}(0) \exp \left[i \frac{e}{\hbar} \int_j^i \vec{A} \cdot d\vec{l} \right] \quad (3.7)$$

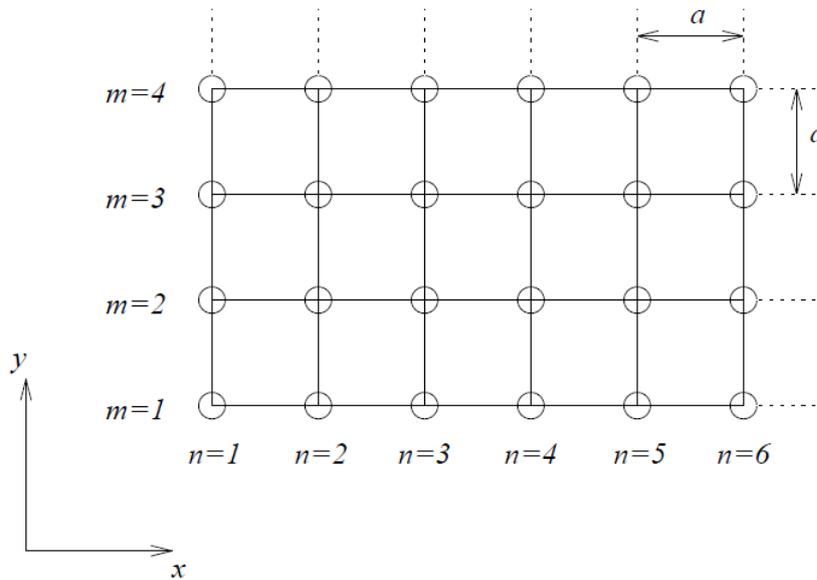


Figura 15: Rede quadrada discreta de lado a [48].

onde B é o campo magnético e os limites i e j indicam os sítios que correspondem aos primeiros vizinhos da rede e \vec{A} é o potencial vetor magnético que define o campo ($\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$).

Quando a integral de linha da Eq.(3.6) é feita sobre um caminho fechado, pelo teorema de Stokes e a lei de Gauss, temos:

$$\oint_C \vec{A} \cdot d\vec{l} = \iint_S (\nabla \times \vec{A}) \cdot d\vec{a} = \iint_S \vec{B} \cdot d\vec{a} = \Phi \quad (3.8)$$

onde a integral de superfície representa o fluxo magnético Φ através da área limitada.

Para simplificar o nosso problema, vamos considerar primeiramente uma rede quadrada de lado a , como mostra a Fig.15. Nesse caso, um sítio i da rede tem coordenadas cartesianas $(x, y) = (na, ma)$, onde n e m são números inteiros e a é o parâmetro de rede. Existem duas formas convenientes de definir um campo magnético homogêneo na direção \hat{z} perpendicular ao plano da rede. A primeira, seria utilizando o *gauge* de Landau $\vec{A} = (0, Bx, 0)$, que será utilizado neste trabalho², e a outra seria utilizando o *gauge* assimétrico $\vec{A} = (By/2, -By/2, 0)$. Como $(x, y) = (na, ma)$, podemos reescrever o *gauge* de Landau como sendo:

$$\vec{A} = (0, Bna, 0) \quad (3.9)$$

²Como a quantidade fisicamente observada é o campo magnético \vec{B} , todos os potenciais vetores \vec{A} que satisfaçam $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$ serão fisicamente equivalentes.

Considerando que $\tau_{ij}(0) = \tau$ e substituindo a Eq.(3.8) na Eq.(3.6), vemos facilmente que o *hopping* na direção \hat{x} será $\tau_x(B) = \tau$, pois $\vec{A} \cdot d\vec{x} = 0$. Por outro lado, o *hopping* entre os primeiros vizinhos ao longo \hat{y} será igual a:

$$\tau_y(B) = \tau \exp \left[\frac{ie}{\hbar} \int \vec{A} \cdot d\vec{y} \right] = \tau \exp \left[\pm \frac{ie}{\hbar} n B a^2 \right] \quad (3.10)$$

onde os sinais $-$ e $+$ correspondem a translações nas direções $+\hat{y}$ e $-\hat{y}$, respectivamente. Considerando $\Phi = Ba^2$ como sendo o fluxo através de apenas um único quadrado e $\Phi_0 = e/h$ como sendo o *quanta* de fluxo magnético, a Eq.(3.9) pode ser reescrita como:

$$\tau_y(B) = \tau \exp \left[\pm i 2\pi n \frac{\Phi}{\Phi_0} \right] \quad (3.11)$$

A figura abaixo (Fig.16), ilustra os *hoppings* para quatro primeiros vizinhos de um sítio (n, m) qualquer para uma rede quadrada de lado a .

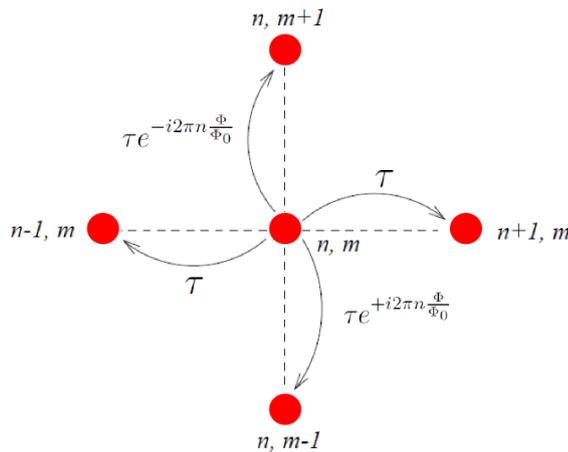


Figura 16: Quatro primeiros vizinhos com os *hoppings* no calibre de Landau para um rede quadrada de lado a .

Propondo considerar uma rede topologicamente equivalente à rede hexagonal, Wakabayashi, *etc al* [50], sugeriu mapear a rede hexagonal através de uma rede retangular. Essa ideia proposta por Wakabayashi pode ser aplicada à rede do grafeno, como mostra a Fig.17, facilitando o estudo dos efeitos do campo magnético nesta estrutura.

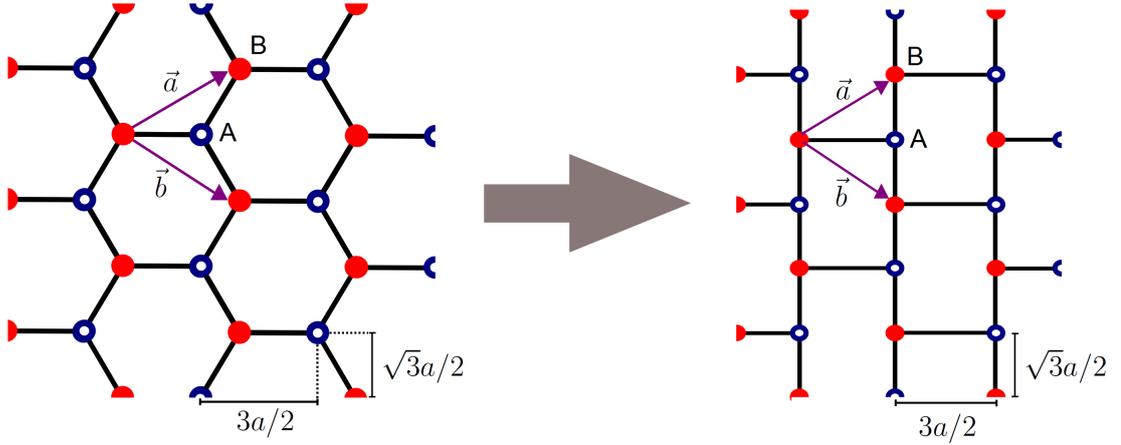


Figura 17: Mapeamento da rede hexagonal em uma rede retangular. Equivalência topológica: cada sítio possui outros três primeiros vizinhos, a área das rede são iguais a $3\sqrt{3}a^2/2$ e os vetores unitários que geram as sub-redes são equivalentes para as duas redes.

Veja que, de fato, as duas redes da Fig.17 são equivalentes: cada sítio possui outros três primeiros vizinhos, a área da rede hexagonal é igual a $A_{\square} = 3\sqrt{3}a^2/2$, bem como da rede retangular e, por último, os vetores unitários que geram as sub-redes são equivalentes para as duas redes.

Com base no mesmo raciocínio desenvolvido para a rede quadrada, podemos incluir os efeitos do campo magnético para a rede de grafeno. Escolhendo o *gauge* de Landau $\vec{A} = (0, Bx, 0)$ e substituindo na Eq.(3.6), temos que o *hopping* permanece constante na direção \hat{x} , enquanto que na direção \hat{y} :

$$\tau_y(B) = \tau \exp \left[i \frac{e}{\hbar} \int Bx dy \right] = \tau \exp \left[i \frac{eBx}{\hbar} \int dy \right] = \tau \exp \left[i \frac{eBx}{\hbar} \left(\frac{\sqrt{3}a}{2} \right) \right] \quad (3.12)$$

como $\hbar = 2\pi/h$, $\Phi = 3\sqrt{3}a^2/2$ e $\Phi_0 = h/e$, onde Φ é o fluxo magnético através de uma única cela hexagonal e Φ_0 é o *quanta* de fluxo magnético, temos:

$$\tau_y(B) = \exp \left[\pm i \frac{2\pi x}{3a} \frac{\Phi}{\Phi_0} \right] \quad (3.13)$$

onde os sinais $-$ e $+$ correspondem a integrações nas direções $+\hat{y}$ e $-\hat{y}$, respectivamente.

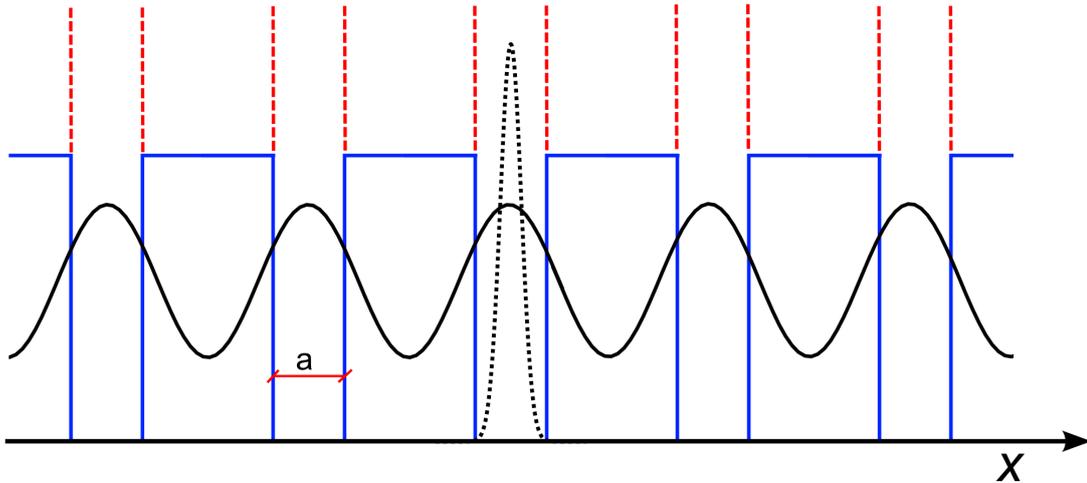


Figura 18: Poços de potenciais periódicos com largura a representando uma linha de átomos. Quando o potencial é infinito (vermelho), a probabilidade do elétron tunelar é zero, logo, a função de onda fica confinada apenas dentro do poço. Por outro lado, se o poço de potencial for finito (cor azul) o elétron terá probabilidade não-nula de tunelar de um poço a outro.

3.1.2 Hamiltonianos do tipo *Tight-binding*

Podemos considerar o modelo TB como sendo um rede de poços de potencial em cada sítio que podem confinar um elétron, o qual possui probabilidade não-nula de tunelar de um poço a um outro primeiro vizinho.

Primeiramente, vamos considerar o caso em que temos uma linha periódica de átomos. Este sistema pode ser representado por uma rede unidimensional de poços quânticos. Considerando que as barreiras entre os poços possuem altura infinita, o elétron teria probabilidade zero de tunelar, e chamando o Hamiltoniano deste sistema de H_∞ , temos $H_\infty |\psi_i\rangle = E_0 |\psi_i\rangle$, ou seja, um elétron preso no i -ésimo poço é um autoestado do sistema, com energia do estado fundamental do poço E_0 , para qualquer valor de i . Mas se a barreira entre os poços for finita (Fig.18), haverá uma probabilidade não-nula do elétron tunelar, de forma que não podemos mais garantir que $|\psi_i\rangle$ seja um autoestado do sistema. Porém, podemos estimar que aplicando-se H sobre $|\psi_i\rangle$, onde H é o Hamiltoniano do sistema com poços finitos, obtemos uma aproximação:

$$H |\psi_i\rangle = \dots + \tau_{i-1} |\psi_{i-1}\rangle + E_0 |\psi_i\rangle + \tau_{i+1} |\psi_{i+1}\rangle + \dots \quad (3.14)$$

onde τ_i representa a energia de *hopping* do elétron entre os poços i e j , dado pela Eq.(3.12). Note que os estados $|\psi_i\rangle$, com $i = 1, 2, 3, \dots$, onde $|\psi_i\rangle$ representa um elétron confinado em cada poço, são ortogonais, pois no caso em que tínhamos poços infinitos, um elétron

não poderia ocupar dois sítios simultaneamente. Logo, estes estados formam uma base ortonormal, de forma que podemos escrever qualquer estado do sistema com potencial finito, como $|\Psi\rangle = \sum_i a_i |\psi_i\rangle$. As autoenergias e os coeficientes a_i dos seus autoestados podem ser determinados escrevendo-se H nesta base e diagonalizando-o. Mas, como a Eq.(3.13) possui infinitos termos, essa diagonalização seria extremamente trabalhosa. Uma saída para contornar esta dificuldade, é levar em conta o *hopping* apenas para os primeiros vizinhos na Eq.(3.13) e descartar todos os outros. Assim, o Hamiltoniano será:

$$H |\psi_i\rangle \approx \tau_{i-1} |\psi_{i-1}\rangle + E_0 |\psi_i\rangle + \tau_{i+1} |\psi_{i+1}\rangle. \quad (3.15)$$

Logo, se tivermos a base $|\Psi\rangle = \sum_i a_i |\psi_i\rangle$, o Hamiltoniano H pode ser escrito como uma matriz tridiagonal esparsa³:

$$H \approx H_{TB} = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \ddots & E_0 & \tau_{i-1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tau_{i-1} & E_0 & \tau_i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \tau_i & E_0 & \tau_{i+1} & \ddots \\ 0 & 0 & 0 & \tau_{i+1} & E_0 & \ddots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (3.16)$$

Se a rede considerada for finita, podemos resolver o problema de forma bastante simples, uma vez que já existem rotinas computacionais preparadas para diagonalizar matrizes como a da Eq.(3.15), como por exemplo, a rotina IMTQL2 da EISPACK⁴.

Como o nosso problema de interesse é bidimensional, temos que reescrever o H_{TB} , Eq.(3.15), em duas dimensões. Para isso, basta considerar dois índices i e j , ao invés de apenas um, i , para que se possa definir a posição atômica de maneira única. Se tomarmos a rede retangular da Fig.13, i representaria a linha e j a coluna, por exemplo. Dessa forma, a Eq.(3.15) se torna:

$$H |\psi_{i,j}\rangle \approx +E_0 |\psi_{ij}\rangle + \tau_{(i-1),j} |\psi_{(i-1),j}\rangle + \tau_{(i+1),j} |\psi_{(i+1),j}\rangle + \tau_{i,(j-1)} |\psi_{i,(j-1)}\rangle + \tau_{i,(j+1)} |\psi_{i,(j+1)}\rangle. \quad (3.17)$$

Essa nova matriz, diferentemente da unidimensional (Eq.15), irá conter cinco diago-

³Matrizes esparsas, são matrizes nas quais a maioria das posições são iguais a zero. Neste tipo de estrutura, armazena-se apenas os valores significativos, afim de se obter um melhor desempenho na execução do cálculo numérico.

⁴EISPACK é uma coleção de 75 sub-rotinas desenvolvidas em Fortran, para o cálculo de autovalores e autovetores.

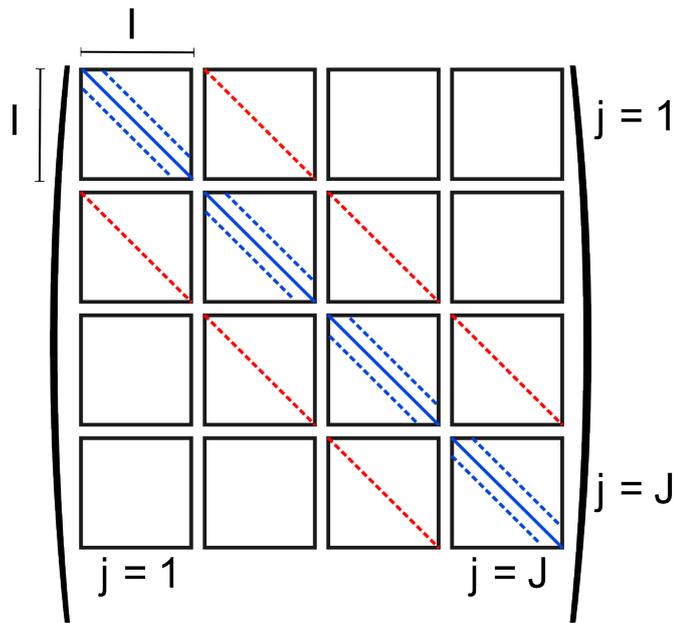


Figura 19: Estrutura da matriz pentadiagonal correspondente ao modelo *tight-binding* para uma rede bidimensional-2D. A diagonal principal (linha contínua azul) e a sub-diagonal pontilhada azul possuem todos os termos diferentes de zero, enquanto que a sub-diagonal pontilhada vermelha possuem termos não-nulos e zeros de forma intercalada. Todos os outros elementos fora dessas diagonais são nulos. Cada bloco representa uma matriz quadrada de ordem I , o número de linhas dos sítios da rede. O número de colunas dos sítios da rede, define o número de blocos (J). Logo, o número total de elementos na matriz H_{TB} em duas dimensões será: $I \times I \times J \times J$.

nais não nulas, ou seja, será uma matriz pentadiagonal esparsa, a qual podemos separar em blocos, como mostra a Fig.19. Note que cada termo das diagonais secundárias da matriz da Fig.19 representa a ligação entre um átomo e seus vizinhos superior e inferior (com i 's diferentes), no caso das azuis, e da direita e esquerda (com j 's diferentes), no caso das vermelhas. Como as ligações para a direita e esquerda ocorrem de forma alternada (ver Fig.17), as subdiagonais vermelhas terão valores nulos e não nulos de forma alternada.

3.1.3 Espectro de Energia do grafeno

Partindo do hamiltoniano TB dado pela Eq.(3.6) podemos obter o espectro de energia do grafeno. Por motivos de simplificação, vamos considerar $\vec{B} = 0$, $M_i \equiv 0$ e $\epsilon \equiv 0$. Dessa forma, temos:

$$H_{TB} = \tau \sum_{(i,j)} (a_i^\dagger b_i + b_j^\dagger a_i) \quad (3.18)$$

onde a_m (a_m^\dagger) e b_m (b_m^\dagger) aniquilam (criam) um elétron no m -ésimo sítio das sub-redes A e B, respectivamente. Considerando que a rede seja infinita, podemos fazer uma transformada

de Fourier do Hamiltoniano H_{TB} , obtendo:

$$H_{TB} = \tau \sum_k \left[g(\vec{k})(a_k^\dagger b_k + g^*(\vec{k})b_k^\dagger a_k) \right] \quad (3.19)$$

onde o fator de estrutura $g(\vec{k})$ é dado por:

$$g(\vec{k}) = e^{ik_x a} + 2e^{ik_x a/2} \cos\left(k_y a \sqrt{3}/2\right) \quad (3.20)$$

Veja que o Hamiltoniano TB da Eq.(3.18) pode ser escrito como:

$$H_{TB} = \sum_k \langle \Psi_k | H_k | \Psi_k \rangle \quad (3.21)$$

onde $|\Psi_k\rangle = [a_k \ b_k]^T$ e H_k representam, respectivamente, o estado eletrônico e o Hamiltoniano para um dado \vec{k} . Dessa forma, podemos reescrever o Hamiltoniano da Eq.(3.18) em uma forma matricial, tal que

$$H_{TB} = \begin{pmatrix} 0 & \tau g(\vec{k}) \\ \tau g^*(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.22)$$

Diagonalizando o Hamiltoniano acima, encontramos o espectro de energia do grafeno, Fig.20, dado por:

$$E(\vec{k}) = \pm \tau \sqrt{3 + 2 \cos\left(k_y a \sqrt{3}\right) + 4 \cos\left(k_x \frac{3a}{2}\right) \cos\left(k_y \frac{a\sqrt{3}}{2}\right)}. \quad (3.23)$$

O gráfico da Fig.20 nos mostra uma região no qual a banda de valência ($E < 0$) toca a banda de condução ($E > 0$) quando $E = 0$ em seis pontos localizados nos vértices da primeira zona de Brillouin. Nesses pontos, conhecidos como pontos de Dirac, o *gap* é nulo e a relação de dispersão é cônica para pequenos valores de $|E|$. Desta forma, para entender a dinâmica dos elétrons nesta região, é necessário considerar o operador Hamiltoniano do tipo de Dirac, também linear. É o que faremos na próxima seção.

3.1.4 Aproximação do contínuo

Para demonstrar que o elétron de baixa energia no grafeno se comporta como uma quasi-partícula sem massa de Dirac, vamos expandir o fator de estrutura $g(\vec{k})$, Eq.(3.20),

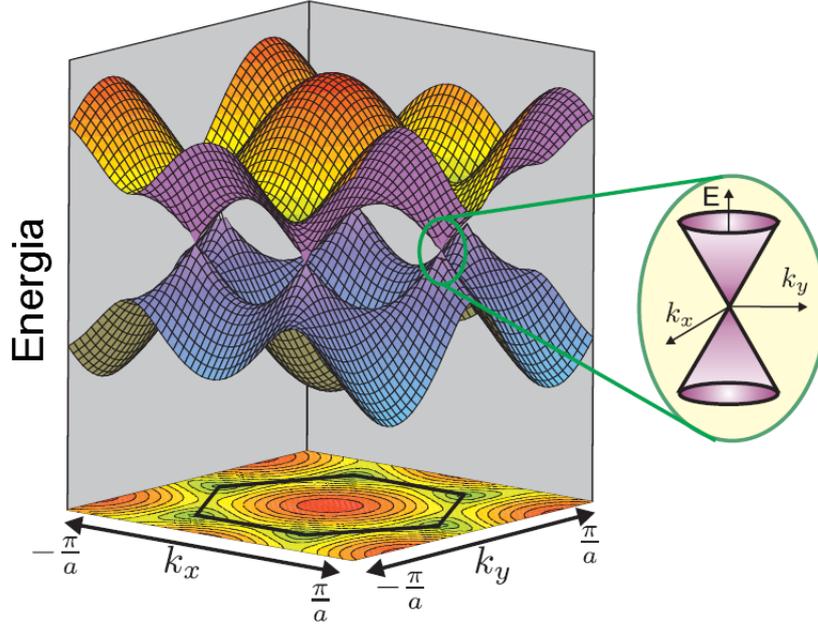


Figura 20: Relação de dispersão eletrônica do grafeno, enfatizando o ponto de Dirac [51].

em torno de \vec{K} , Eq.(3.5). Considerando apenas os termos até primeira ordem, temos:

$$g(\delta\vec{k}) \approx g(\vec{K}) + \left. \frac{\partial g}{\partial k_x} \right|_{\vec{k}=\vec{K}} (k_x - K'_x) + \left. \frac{\partial g}{\partial k_y} \right|_{\vec{k}=\vec{K}} (k_y - K'_y) \quad (3.24)$$

onde $\delta\vec{k} = \vec{K} - \vec{k}$. Após avaliar $g(\vec{k})$ e suas derivadas de primeira ordem nos respectivos pontos, obtemos a seguinte expressão:

$$g(\delta\vec{k}) \approx \frac{3a}{2} \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} + i\frac{1}{2} \right) k'_x - \frac{3a}{2} \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} + i\frac{1}{2} \right) ik'_y, \quad (3.25)$$

logo

$$g(\delta\vec{k}) \approx \frac{3a}{2} (k'_x - ik'_y) e^{i5\pi/6}. \quad (3.26)$$

De forma análoga, podemos desenvolver o mesmo procedimento para \vec{K}' , assim:

$$g(\delta\vec{k}) \approx \frac{3a}{2} (-k'_x - ik'_y) e^{i5\pi/6}. \quad (3.27)$$

Comparando as Eqs. (3.26) e (3.27), podemos notar que as duas não são equivalentes devido aos sinais + e - no termo k_x tanto na Eq.(3.26) como na Eq.(3.27), respectivamente.

Substituindo as Eqs. (3.26) e (3.27) no Hamiltoniano definido pela Eq.(3.22), temos o seguinte Hamiltoniano:

$$H_D^\pm = \hbar v_f \begin{pmatrix} 0 & (\pm k'_x - ik'_y) \\ (\pm k'_x + ik'_y) & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.28)$$

onde $v_f = 3a\tau/2\hbar$ é a velocidade de Fermi e os sinais $+$ e $-$ representam elétrons de baixa energia em torno dos pontos K e K' , respectivamente. O Hamiltoniano acima é semelhante ao de Dirac, exceto que temos a velocidade de Fermi (v_f) ao invés da velocidade da luz (c). É por esse motivo, que costuma-se dizer que os elétrons no grafeno se comportam como férmions sem massa de Dirac.

O procedimento desenvolvido para se obter a Eq.(3.28) pode ser repetido na presença de um campo magnético \vec{B} e de um potencial externo $M(\vec{r})$ que depende do sítio da rede do grafeno. Neste caso teríamos um Hamiltoniano mais geral e dado por:

$$H_D = \left[v_f(\vec{p} + e\vec{A}) \cdot \vec{\sigma} + \tau M(\vec{r})\sigma_z \right],$$

onde o módulo da carga do elétron é denotado por e , \vec{A} é o potencial vetor, v_f é a velocidade de Fermi e $\vec{\sigma}$ são as matrizes de Pauli ($\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$), que levam em conta as contribuições das duas diferentes sub-redes do grafeno. As funções de onda, neste caso, são pseudo-espinores $\psi(r, \varphi) = [\psi_1(r, \varphi), \psi_2(r, \varphi)]$, com $\psi_1(r, \varphi)$ e $\psi_2(r, \varphi)$ sendo a probabilidade de se encontrar o elétron na sub-rede A ou B, respectivamente. Podemos notar que a forma da expressão para H_D é exatamente a forma do Hamiltoniano de Dirac para uma partícula com velocidade v_f , ao invés da velocidade da luz, onde o potencial dependente do sítio M_i no Hamiltoniano TB da Eq.(3.6) é introduzido no Hamiltoniano de Dirac como um potencial relacionado a massa $M(\vec{r})$. O fator τ poderá assumir valores iguais a $+1$ (-1) para o vale K (K'). A massa da partícula na equação de Dirac é responsável por abrir um *gap* no seu espectro, o que justifica o *gap* encontrado na Ref.[47] para um única camada de grafeno submetida a um potencial que depende do sítio.

4 RESULTADOS

Neste capítulo, inicialmente, iremos calcular analiticamente o espectro de energia para um ponto quântico de grafeno circular com raio R , estrutura mostrada na Fig.21(a), sujeito a um campo magnético B aplicado perpendicularmente e comparar este resultado com o modelo computacional. Em seguida, iremos investigar como o aumento dos sistemas influencia nos seus níveis de energia. Por fim, iremos mostrar os resultados do espectro de energia, densidade de corrente e de probabilidade para pontos quânticos de grafeno com diferentes geometrias (triangular *zig-zag*, Fig.21(b), quadrada, Fig.21(c) e triangular *armchair*, Fig.21(d)).

4.1 Modelo analítico e computacional para o espectro de energia de um ponto quântico circular

Os níveis de energia para pontos quânticos de grafeno circular na presença de um campo magnético foi estudado analiticamente por S. Schnez et al. no caso especial em que considera-se as condições de contorno de massa infinita [53].

Primeiramente, o Hamiltoniano de Dirac, para elétrons no grafeno com baixas energias, em coordenadas cilíndricas, com um campo magnético perpendicular à folha de grafeno e um potencial relacionado massa, é dado por:

$$H = v_f \left(\vec{p} + e\vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} + \tau M(\vec{r}) \sigma_z, \quad (4.1)$$

onde o módulo da carga do elétron é denotado por e , \vec{A} é o potencial vetor, v_f é a velocidade de Fermi e $\vec{\sigma}$ são as matrizes de Pauli ($\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$), que levam em conta as contribuições das duas diferentes sub-redes do grafeno. Esta equação é válida para os estados do vale K . Vamos assumir que os elétrons estão confinados em uma área circular de raio R , Fig.21(a), que é modelado por uma massa infinita fora do ponto quântico, isto é: $M(\vec{r}) = 0$ para $r < R$ e $M(\vec{r}) \rightarrow \infty$ para $r \geq R$, onde r é coordenada radial em coordenadas cilíndricas. A consequência disto é que teremos uma condição de contorno

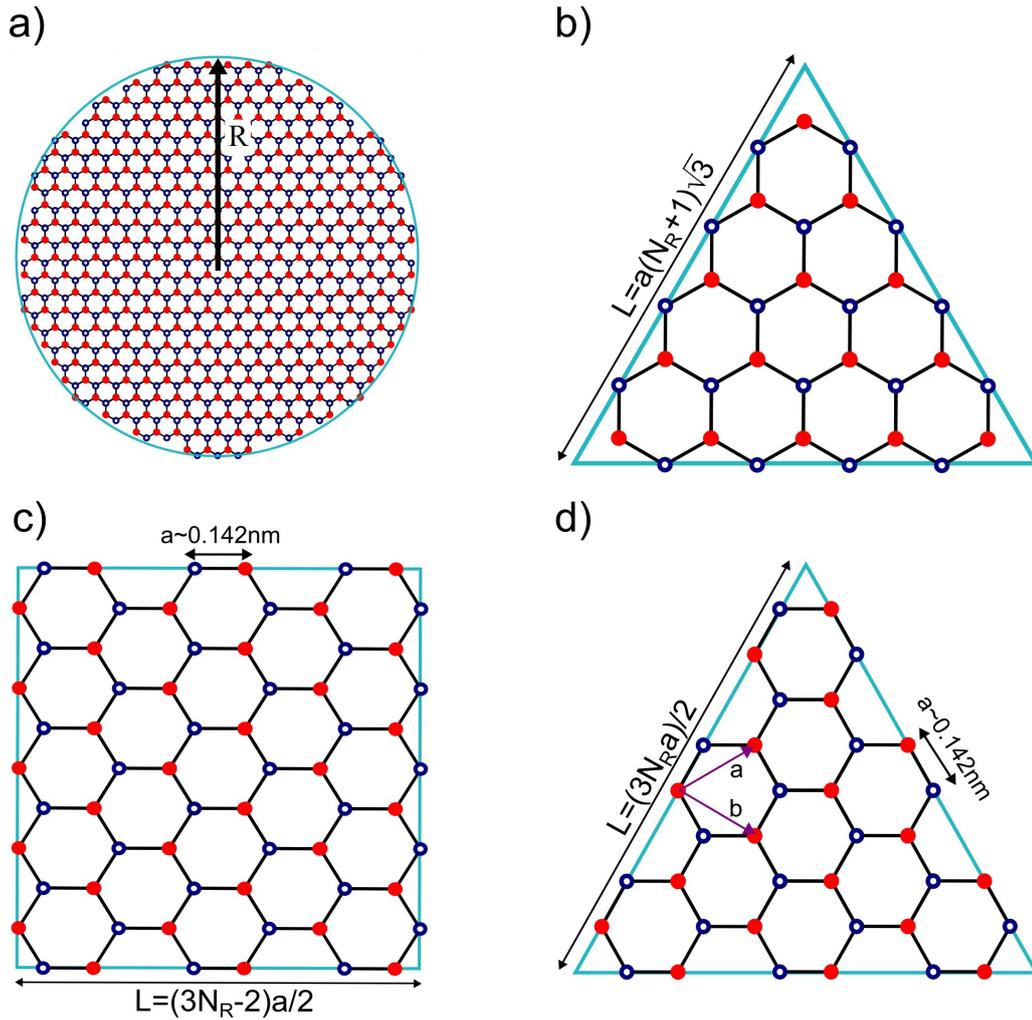


Figura 21: Estrutura de rede dos pontos quânticos de grafeno com geometria circular (a), quadrada (b), triangular *armchair* (c) e triangular zig-zag pontos quânticos. Os vetores da rede são representados por \vec{a} e \vec{b} e a distância entre $C - C$ é igual a 0.142 nm. Os átomos das sub-redes são denotados por círculos azuis e vermelhos. N_R é o número de átomos de C em cada lado.

de massa infinita, de forma que: $\psi_2/\psi_1 = \tau i \exp[i\varphi]$ para o confinamento circular [52], onde $\psi_1(r, \varphi)$ e $\psi_2(r, \varphi)$ são os pseudo-espinores da função de onda. O parâmetro τ pode assumir os valores ± 1 para distinguir os vales K e K' descritos pela equação de Dirac e discutidas no Cap.3. A equação de Dirac é, portanto:

$$H\psi(r, \varphi) = E\psi(r, \varphi), \quad (4.2)$$

com a função de onda sendo definida por dois pseudo-espinores, $\psi(r, \varphi) = [\psi_1(r, \varphi), \psi_2(r, \varphi)]$, e o Hamiltoniano dado pela Eq.(4.1).

Podemos usar o gauge simétrico para o vetor potencial, escrito da seguinte forma

$$\vec{A} = \frac{B}{2}(-y, x, 0) \quad (4.3)$$

como $x = r\cos\varphi$ e $y = r\sin\varphi$, onde φ é ângulo polar, temos

$$\vec{A} = \frac{B}{2}(-r\sin\varphi, r\cos\varphi, 0). \quad (4.4)$$

Considerando $r < R$, podemos reescrever a Eq.4.1 como

$$H = v_f \left(-i\vec{\nabla} + e\vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma}, \quad (4.5)$$

lembrando que o operador nabla em coordenadas cilíndricas é $\nabla = \hat{r}\partial_r + \frac{1}{r}\hat{\varphi}\partial_\varphi$ e sabendo que os vetores unitários podem ser escritos como $\hat{r} = \cos\varphi\hat{x} + \sin\varphi\hat{y}$ e $\hat{\varphi} = -\sin\varphi\hat{x} + \cos\varphi\hat{y}$, a Eq.(4.5) se torna

$$H = v_f \left[-i(\cos\varphi\hat{x} + \sin\varphi\hat{y})\frac{\partial}{\partial r} - \frac{i}{r}(-\sin\varphi\hat{x} + \cos\varphi\hat{y})\frac{\partial}{\partial\varphi} - \frac{eBr}{2}\sin\varphi\hat{x} + \frac{eBr}{2}\cos\varphi\hat{y} \right] \cdot \left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \hat{x} + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \hat{y} \right] \quad (4.6)$$

$$H = v_f \left[-i\cos\varphi\hat{x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{i}{r}\sin\varphi\hat{x}\frac{\partial}{\partial\varphi} - \frac{eBr}{2}\sin\varphi\hat{x} - i\sin\varphi\hat{y} - \frac{i}{r}\cos\varphi\hat{y}\frac{\partial}{\partial\varphi} + \frac{eBr}{2}\cos\varphi\hat{y} \right] \cdot \left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \hat{x} + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \hat{y} \right] \quad (4.7)$$

$$H = v_f \left[-i \begin{pmatrix} 0 & \cos\varphi \\ \cos\varphi & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \begin{pmatrix} 0 & i\sin\varphi \\ i\sin\varphi & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial\varphi} + \frac{eBri}{2} \begin{pmatrix} 0 & i\sin\varphi \\ i\sin\varphi & 0 \end{pmatrix} - i \begin{pmatrix} 0 & -i\sin\varphi \\ i\sin\varphi & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{i}{r} \begin{pmatrix} 0 & i\cos\varphi \\ i\cos\varphi & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial\varphi} + \frac{eBri}{2} \begin{pmatrix} 0 & -\cos\varphi \\ \cos\varphi & 0 \end{pmatrix} \right] \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned}
H = v_f \left[-i \begin{pmatrix} 0 & \cos\varphi \\ \cos\varphi & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \begin{pmatrix} 0 & i\sin\varphi \\ i\sin\varphi & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right. \\
+ \frac{eBri}{2} \begin{pmatrix} 0 & i\sin\varphi \\ i\sin\varphi & 0 \end{pmatrix} - i \begin{pmatrix} 0 & -i\sin\varphi \\ i\sin\varphi & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\
\left. + \frac{1}{r} \begin{pmatrix} 0 & -\cos\varphi \\ \cos\varphi & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial\varphi} + \frac{eBri}{2} \begin{pmatrix} 0 & -\cos\varphi \\ \cos\varphi & 0 \end{pmatrix} \right], \quad (4.9)
\end{aligned}$$

agrupando os termos, temos

$$\begin{aligned}
H = v_f \left\{ -i \left[\begin{pmatrix} 0 & \cos\varphi \\ \cos\varphi & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -i\sin\varphi \\ i\sin\varphi & 0 \end{pmatrix} \right] \frac{\partial}{\partial r} \right. \\
+ \frac{1}{r} \left[\begin{pmatrix} 0 & -\cos\varphi \\ \cos\varphi & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & i\sin\varphi \\ i\sin\varphi & 0 \end{pmatrix} \right] \frac{\partial}{\partial\varphi} \\
\left. + \frac{eBri}{2} \left[\begin{pmatrix} 0 & -\cos\varphi \\ \cos\varphi & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & i\sin\varphi \\ i\sin\varphi & 0 \end{pmatrix} \right] \right\}. \quad (4.10)
\end{aligned}$$

Pela fórmula de Euler, $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$, podemos escrever a Eq.(4.10) da seguinte forma

$$H = v_f \left[-i \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\varphi} \\ e^{i\varphi} & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \begin{pmatrix} 0 & -e^{-i\varphi} \\ e^{i\varphi} & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial\varphi} + \frac{eBri}{2} \begin{pmatrix} 0 & -e^{-i\varphi} \\ e^{i\varphi} & 0 \end{pmatrix} \right]. \quad (4.11)$$

Desde que o Hamiltoniano descrito pela Eq.(4.11) comute com o operador momento angular total¹ $J_z = l_z + \hbar\sigma_z/2$, isto é, $[H, J_z] = 0$, podemos construir autoespinores simultâneos para H e J_z :

$$\psi(r, \varphi) = e^{im\varphi} \begin{pmatrix} \chi_1(r) \\ e^{i\varphi}\chi_2(r) \end{pmatrix}. \quad (4.12)$$

Substituindo as Eqs. (11) e (12) em (2) e considerando o comprimento magnético

¹Devido ao acoplamento entre o momento angular orbital l_z e o pseudospin $\hbar\sigma_z/2$, o momento angular total foi definido como sendo $J_z = l_z + \hbar\sigma_z/2$.

como $l_B = 1/\sqrt{eB}$, temos:

$$\begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i\varphi}\partial_r - e^{-i\varphi}\left[\frac{1}{r}\left(\partial_\varphi + i\frac{r^2}{2l_B^2}\right)\right] \\ -ie^{i\varphi}\partial_r + e^{i\varphi}\left[\frac{1}{r}\left(\partial_\varphi + i\frac{r^2}{2l_B^2}\right)\right] & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} e^{im\varphi}\chi_1(r) \\ e^{i(m+1)\varphi}\chi_2(r) \end{pmatrix} = ke^{im\varphi} \begin{pmatrix} \chi_1(r) \\ e^{i\varphi}\chi_2(r) \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

onde $k = E/v_f$.

Resolvendo a Eq(4.13), iremos obter duas equações diferenciais parciais de primeira ordem acopladas. Podemos obter a primeira equação a partir do termo a_{11} e a segunda a partir do termo a_{12} da matriz obtida ao se multiplicar as duas matrizes do lado esquerdo da Eq.(4.13):

$$\left\{ -ie^{-i\varphi}\partial_r - e^{-i\varphi}\left[\frac{1}{r}\left(\partial_\varphi + i\frac{r^2}{2l_B^2}\right)\right] \right\} e^{i(m+1)\varphi}\chi_2(r) = ke^{im\varphi}\chi_1(r) \quad (4.14)$$

$$\left[-ie^{-i\varphi}e^{i(m+1)\varphi}\partial_r - e^{-i\varphi}\left(\frac{1}{r}\partial_\varphi + i\frac{r}{2l_B^2}\right)e^{i(m+1)\varphi} \right] \chi_2(r) = ke^{im\varphi}\chi_1(r) \quad (4.15)$$

$$\left[-ie^{-i\varphi}e^{i(m+1)\varphi}\partial_r - e^{-i\varphi}\left(\frac{i(m+1)}{r} + i\frac{r}{2l_B^2}\right)e^{i(m+1)\varphi} \right] \chi_2(r) = ke^{im\varphi}\chi_1(r), \quad (4.16)$$

dividindo por $e^{im\varphi}$, teremos a primeira equação:

$$\left[-i\partial_r - i\left(\frac{(m+1)}{r} + \frac{r}{2l_B^2}\right) \right] \chi_2(r) = k\chi_1(r). \quad (4.17)$$

A segunda expressão, será:

$$\left\{ -ie^{i\varphi}\partial_r + e^{i\varphi}\left[\frac{1}{r}\left(\partial_\varphi + i\frac{r^2}{2l_B^2}\right)\right] \right\} e^{im\varphi}\chi_1(r) = ke^{i(m+1)\varphi}\chi_2(r) \quad (4.18)$$

$$\left[-ie^{i\varphi}e^{im\varphi}\partial_r + e^{i\varphi}\left(\frac{1}{r}\partial_\varphi + i\frac{r}{2l_B^2}\right)e^{im\varphi} \right] \chi_1(r) = ke^{i(m+1)\varphi}\chi_2(r) \quad (4.19)$$

$$\left[-ie^{i\varphi}e^{i(m+1)\varphi}\partial_r + e^{i\varphi}\left(\frac{im}{r} + i\frac{r}{2l_B^2}\right)e^{im\varphi} \right] \chi_1(r) = ke^{i(m+1)\varphi}\chi_2(r), \quad (4.20)$$

dividindo tudo por $e^{im\varphi}$, temos a segunda expressão:

$$\left[-i\partial_r + i\left(\frac{m}{r} + \frac{r}{2l_B^2}\right) \right] \chi_1(r) = k\chi_2(r). \quad (4.21)$$

Substituindo $\chi_2(r)$ da Eq.(4.21) na Eq.(4.17), teremos:

$$\left[-i\partial_r - i\left(\frac{(m+1)}{r} + \frac{r}{2l_B^2}\right) \right] \left[-i\partial_r + i\left(\frac{m}{r} + \frac{r}{2l_B^2}\right) \right] \chi_1(r) = k^2\chi_1(r) \quad (4.22)$$

$$\left[-\partial_r^2 \chi_1(r) + \partial_r \frac{m\chi_1(r)}{r} + \partial_r \frac{r\chi_2(r)}{2l_B^2} - \left(\frac{(m+1)}{r} + \frac{r}{2l_B^2} \right) \partial_r \chi_1(r) + \left(\frac{(m+1)}{r} + \frac{r}{2l_B^2} \right) \left(\frac{m}{r} + \frac{r}{2l_B^2} \right) \chi_1(r) \right] = k^2 \chi_1(r) \quad (4.23)$$

$$\left[-\partial_r^2 - \frac{m}{r^2} + \frac{m}{r} \partial_r + \frac{1}{2l_B^2} + \frac{r}{2l_B^2} \partial_r - \frac{m}{r} \partial_r - \frac{1}{r} \partial_r - \frac{r}{2l_B^2} \partial_r + \frac{m^2}{r^2} + \frac{m}{r^2} + \frac{(m+1)}{2l_B^2} + \frac{m}{2l_B^2} + \frac{r^2}{4l_B^4} \right] \chi_1(r) = k^2 \chi_1(r) \quad (4.24)$$

$$\left[-\partial_r^2 - \frac{1}{r} \partial_r - \frac{m}{r^2} + \frac{1}{2l_B^2} + \frac{m^2}{r^2} + \frac{m}{r^2} + \frac{(m+1)}{2l_B^2} + \frac{m}{2l_B^2} + \frac{r^2}{4l_B^4} \right] \chi_1(r) = k^2 \chi_1(r) \quad (4.25)$$

$$\left[\partial_r^2 + \frac{1}{r} \partial_r - \frac{m+1}{l_B^2} - \frac{m^2}{r^2} - \frac{r^2}{4l_B^4} + k^2 \right] \chi_1(r) = 0 \quad (4.26)$$

A fim de resolver a Eq.(4.26), vamos supor que a solução seja do tipo $\chi_1(r) = r^m \exp[-r^2/4l_B^4] \xi(r)$, que gera a seguinte equação diferencial associada de Laguerre:

$$\left[\tilde{r} \partial_{\tilde{r}}^2 + \left(m+1 - \frac{\tilde{r}}{2l_B^2} \right) \partial_{\tilde{r}} + \frac{k^2 l_B^2 - 2(m+1)}{4l_B^4} \right] \xi(\tilde{r}) = 0, \quad (4.27)$$

com $\tilde{r} \equiv r^2$. A solução é $\xi(r) = cL(k^2 l_B^2/2 - (m+1), m, \tilde{r}/2l_B^2)$, onde $L(a, b, x)$ são os polinômios de Laguerre generalizados e c um constante de normalização. A segunda solução linearmente independente da Eq.(4.27) são as funções hipergeométricas confluentes regularizadas. Desta forma, as funções de onda podem ser escritas como

$$\psi_1(r, \varphi) = c e^{im\varphi} r^m r^{-r^2/4l_B^4} L\left(\frac{k^2 l_B^2}{2} - (m+1), m, r^2/2l_B^2\right) \quad (4.28)$$

e

$$\psi_2(r, \varphi) = c i e^{i(m+1)\varphi} r^m r^{-r^2/4l_B^4} \frac{r/l_B}{kl_B} \times \left[L\left(\frac{k^2 l_B^2}{2} - (m+2), m, r^2/2l_B^2\right) + L\left(\frac{k^2 l_B^2}{2} - (m+1), m+1, r^2/2l_B^2\right) \right]. \quad (4.29)$$

Utilizando-se a condição de contorno do nosso problema com $\tau = 1$, $\psi_2/\psi_1 = i \exp[i\varphi]$, e a partir das Eqs. (4.28) e (4.29), podemos chegar a uma expressão onde finalmente podemos determinar k :

$$\left(1 \frac{kl_B}{R/l_B} \right) L\left(\frac{k^2 l_B^2}{2} - (m+1), m, R^2/2l_B^2\right) + L\left(\frac{k^2 l_B^2}{2} - (m+2), m+1, R^2/2l_B^2\right) = 0. \quad (4.30)$$

Como os polinômios de Laguerre generalizados são funções oscilatórias, existirá um número infinito de k_n 's para valores de B , m e τ que satisfaça a Eq.(4.30). Isto define um número quântico radial que rotula as raízes da parte esquerda da Eq.(4.30). Para este resultado, nos limitaremos apenas à parte positiva de k , de forma que $k_1 \geq 0$.

Logo, a partir da ideia desenvolvida no final da Sec.3.1, e da Eq.(4.30), podemos fazer uma comparação entre os valores analíticos e computacionais (TB) para o espectro de energia $E(n, m, \tau)$ dos elétrons confinados em um ponto quântico de grafeno circular como função do campo magnético. A Fig.22 ilustra a comparação entre esses dois resultados. As linhas pretas pontilhadas, representam os valores obtidos utilizando-se o modelo tight-binding, enquanto que os pontos azuis e vermelhos representam resultados analíticos para os vales K e K' , respectivamente. Podemos verificar também, que existem valores de momento angular total m associado a cada autoestado. A relação $-E(n, m, \tau) = E(n, m, -\tau)$ é devido a relação de simetria entre elétron-buraco [53].

Note que só com o resultado tight binding, não temos as informações qualitativas que obtivemos agora com a solução analítica, que nos informa quais os momentos angulares dos estados que compõem essas curvas e em que vales esses estados estão. Estas serão informações fundamentais para o entendimento dos estados de vórtice que discutiremos mais adiante.

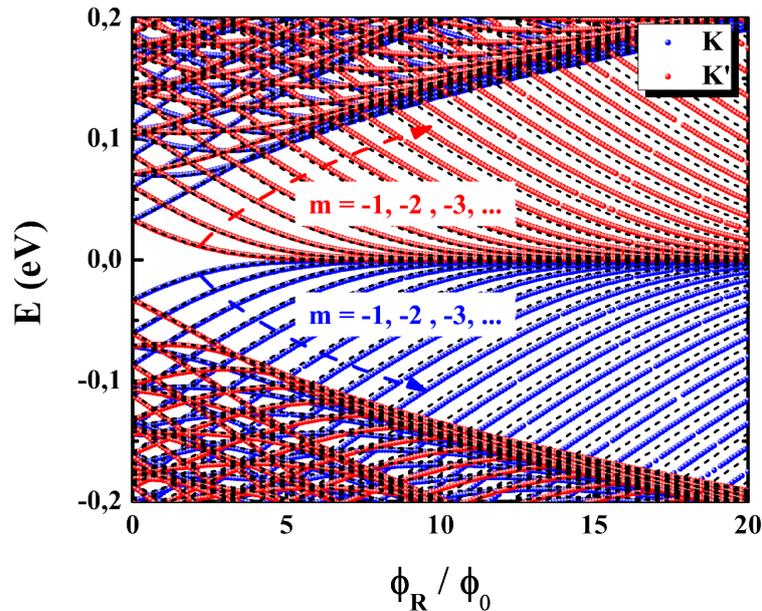


Figura 22: Níveis de energia de um ponto quântico de grafeno circular com $R = 250$ nm. As linhas pretas representam os valores computacionais (TBM), enquanto que os pontos azuis e vermelhos representam os valores analíticos para K e K' , respectivamente.

4.2 Ponto quântico de grafeno triangular com borda *zig-zag*

Primeiramente, calculemos o espectro de energia da estrutura mostrada na Fig.21(b): um ponto quântico triangular *zig-zag*. Chamando de N_R o número de anéis de carbono ao longo da lateral da geometria, o número total de átomos de carbono para essa estrutura é $N_R^2 + 4N_R + 1$, enquanto que para o triângulo *armchair* é $3N_R^2 + 3N_R$ [54]. O comprimento do lado do triângulo *zig-zag* é simplesmente dado por $a(N_R + 1)\sqrt{3}$, onde $a = 0.142$ nm é a distância entre cada átomo de carbono. Logo, o QD triangular *zig-zag* com $N_R = 50$ possui 2.701 átomos de carbono em sua estrutura e lado igual ≈ 12.5 nm.

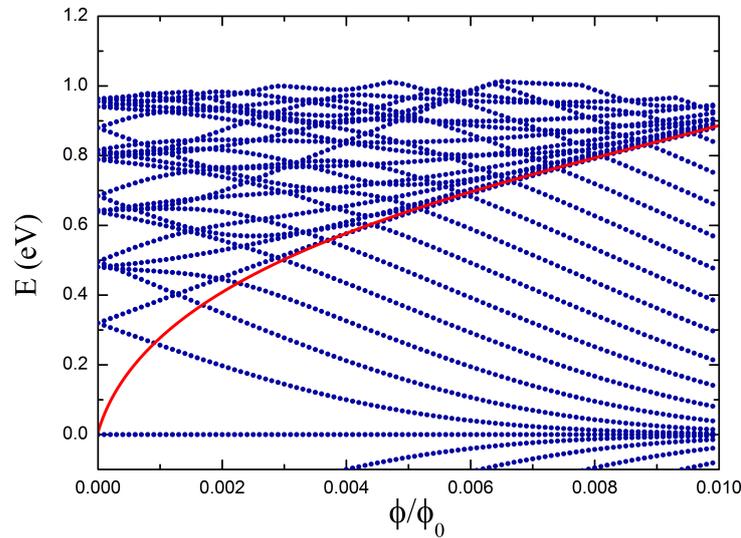


Figura 23: Espectro de energia para um ponto quântico de grafeno triangular *zigzag*, Fig.21(b). com $N_R = 50$, em um campo magnético B perpendicular a superfície, como função do fluxo $\phi = BA$ através da superfície A , ϕ_0 denota o *quanta* de fluxo e é dado por h/e e N_R é o número de anéis de carbono em cada lateral. A linha vermelha representa o primeiro nível de Landau.

Podemos observar, a partir da Fig.23, o espectro de energia para o ponto quântico de grafeno triangular *zig-zag* com $N_R = 50$, como função do fluxo magnético e os níveis de Landau² para baixas energias: $n = 0$, com energia zero (devido a estados de borda), e para $n = 1$, onde podemos verificar a dependência da energia com a raiz quadrada

²O espectro do Hamiltoniano de Dirac na presença de um campo magnético é dado por $E_n = \pm\sqrt{2\hbar v_f e B_z |n|}/c$, onde v_f é a velocidade de Fermi, c é a velocidade da luz, e n é o índice dos níveis de Landau [55].

do campo magnético, característico de sistema de grafeno. A Fig.24 ilustra um *zoom* em uma região particular do espectro de energia onde ocorre um cruzamento entre os estados que aumentam a energia com o aumento do fluxo magnético com aqueles que diminuem quando o fluxo cresce. Podemos observar a partir da Fig.25 a simetria do espectro em relação ao zero de energia, não só para o ponto quântico triangular *zig-zag*, Figs. 25(d)-25(f), como também para as outras duas geometrias utilizadas.

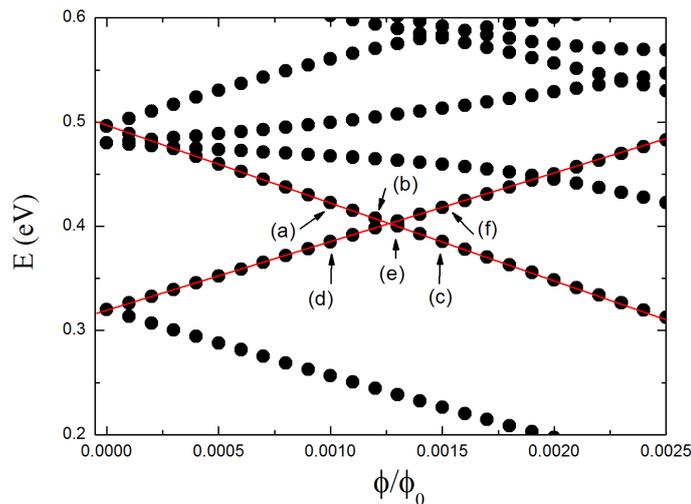


Figura 24: Níveis de energia para um ponto quântico de grafeno triangular *zigzag*, estrutura da Fig.21(d), enfatizando a região onde ocorre um cruzamento. Os vórtices para os estados de (a) a (f), bem como as densidades de probabilidade eletrônica, são ilustrados nas Figs. 27 e 28.

Os vórtices ilustrados na Fig.27 são obtidos a partir das funções de onda correspondentes a cada energia, rotuladas como (a) a (f) na Fig.24. Imediatamente, ao se observar a imagem das Figs. 27(a)-27(c), podemos notar que o padrão de vórtices não muda. Na Fig.27(a) existem três vórtices no sentido horário, permanecendo igual ao padrão da Fig.27(c), enquanto que existe somente um vortice no sentido anti-horário nas Figs. 27(d)-27(f).

A densidade de probabilidade eletrônica ilustrada na Fig.28 corresponde aos mesmos estados de (a) a (f) da Fig.24 utilizados para gerar os vórtices da Fig.27. As regiões azuis e vermelhas da Fig.28 ilustram uma alta ou baixa densidade de elétrons, respectivamente. Desta forma, podemos perceber claramente três regiões azuis, bem definidas, nas Figs. 24(a)-24(c) e apenas uma região azul nas Figs. 24(d)-24(f), como era de se esperar.

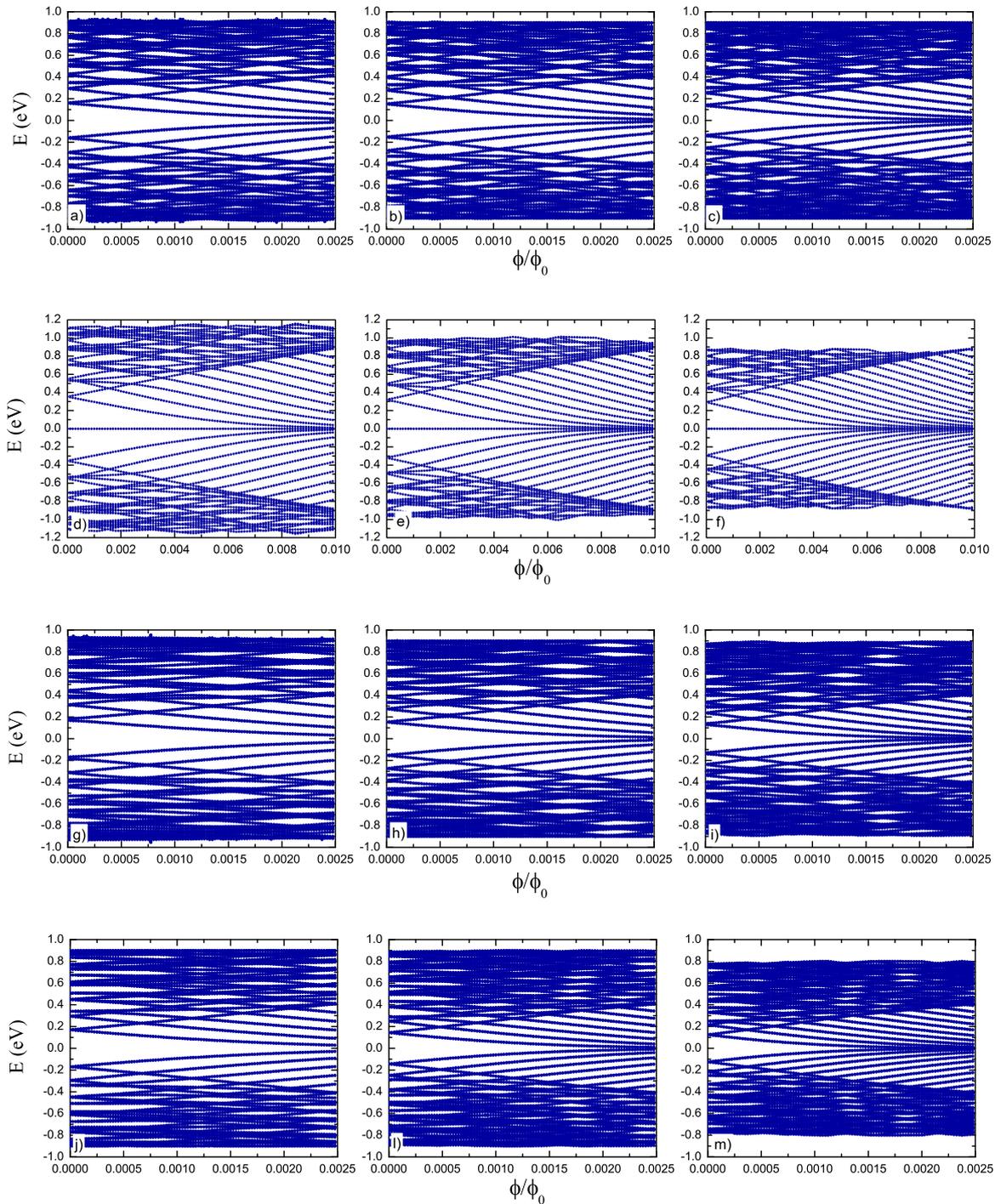


Figura 25: Espectro de energia para pontos quânticos de grafeno circular com raio igual (a) 48 nm, (b) 51 nm e (c) 56 nm; pontos quânticos de grafeno triangular *zig-zag* com (d) 45, (e) 50 e (f) 55 anéis de carbono em seus lados; ponto quântico de grafeno quadrado com (g) 30, (h) 35 e (i) 40 anéis de carbono na lateral; pontos quânticos de grafeno triangular *armchair* com: (a)30, (b) 36 e (c) 42 anéis de carbono em seus lados.

O interessante mesmo ocorre para estados de energia que formam um anti-cruzamento, Fig.26, cujo os respectivos vórtices para os estados de (a) a (f) estão ilustrados na Fig.29, bem como a densidade de probabilidade, Fig.30.

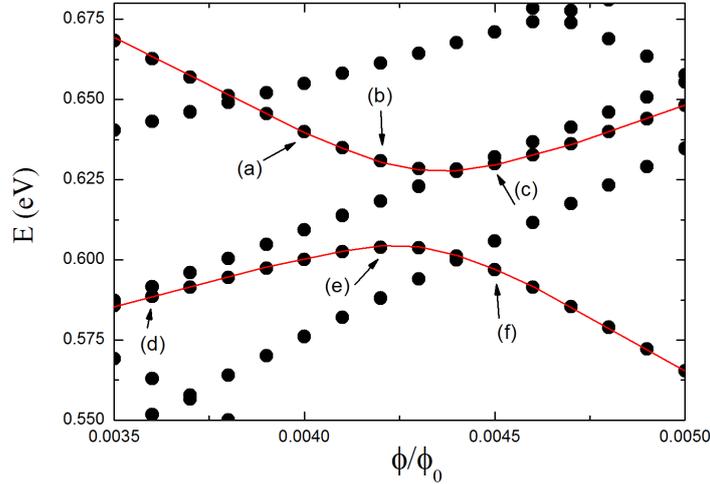


Figura 26: Níveis de energia para um ponto quântico de grafeno triangular *zigzag*, estrutura da Fig.21(b), enfatizando a região onde ocorre um anticruzamento. Os vórtices para os estados de (a) a (f) bem como as densidades de probabilidade eletrônica, estão ilustrados nas Figs. 29 e 30, respectivamente.

As imagens mostradas nas Figs. 29(a)-29(c), as quais correspondem aos níveis de energias superiores (a), (b) e (c) da Fig.26, mostram uma mudança no padrão de vórtices. A transição do padrão da Fig.29(a) para a Fig.29(c) se dá pela criação/destruição de vórtices, onde podemos notar que os vórtices mais próximos dos cantos da Fig.29(a) saem pelos cantos do triângulo, originando o padrão da Fig.29(b), até sobrar apenas um vórtice no centro do triângulo, Fig.29(c). Para as energias (d), (e) e (f) da Fig.26, ocorre o contrário. Na Fig.29(d) temos apenas um vórtice, logo em seguida, na Fig.29(e), mais três vórtices entram pelas laterais, por fim, temos o padrão da Fig.29(f) com seis vórtices. A densidade de probabilidade eletrônica, Fig.30, nos auxilia para reforçar toda a argumentação anterior.

4.3 Ponto quântico de grafeno quadrado

Outra situação interessante ocorre quando se tem uma simetria quadrada, Fig.21(c). Para essa estrutura, o número total de átomos de carbono é dado por $2N_R^2 + 3N_R + 1$,

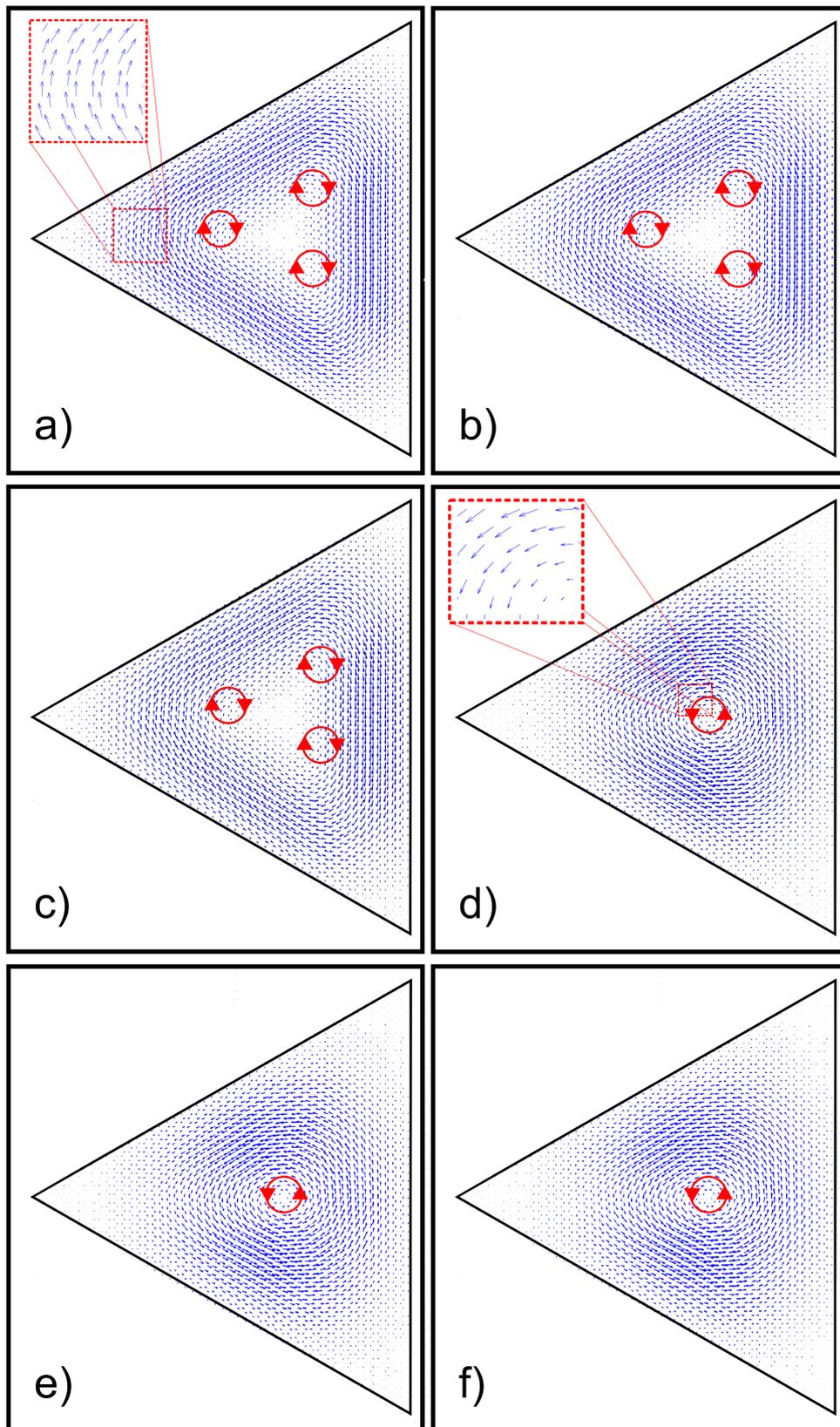


Figura 27: Vórtices em um ponto quântico de grafeno triangular *zigzag*, estrutura da Fig.21(d). As funções de ondas correspondente às energias de (a) a (f) da Fig.24 foram usadas para gerar estes gráficos.

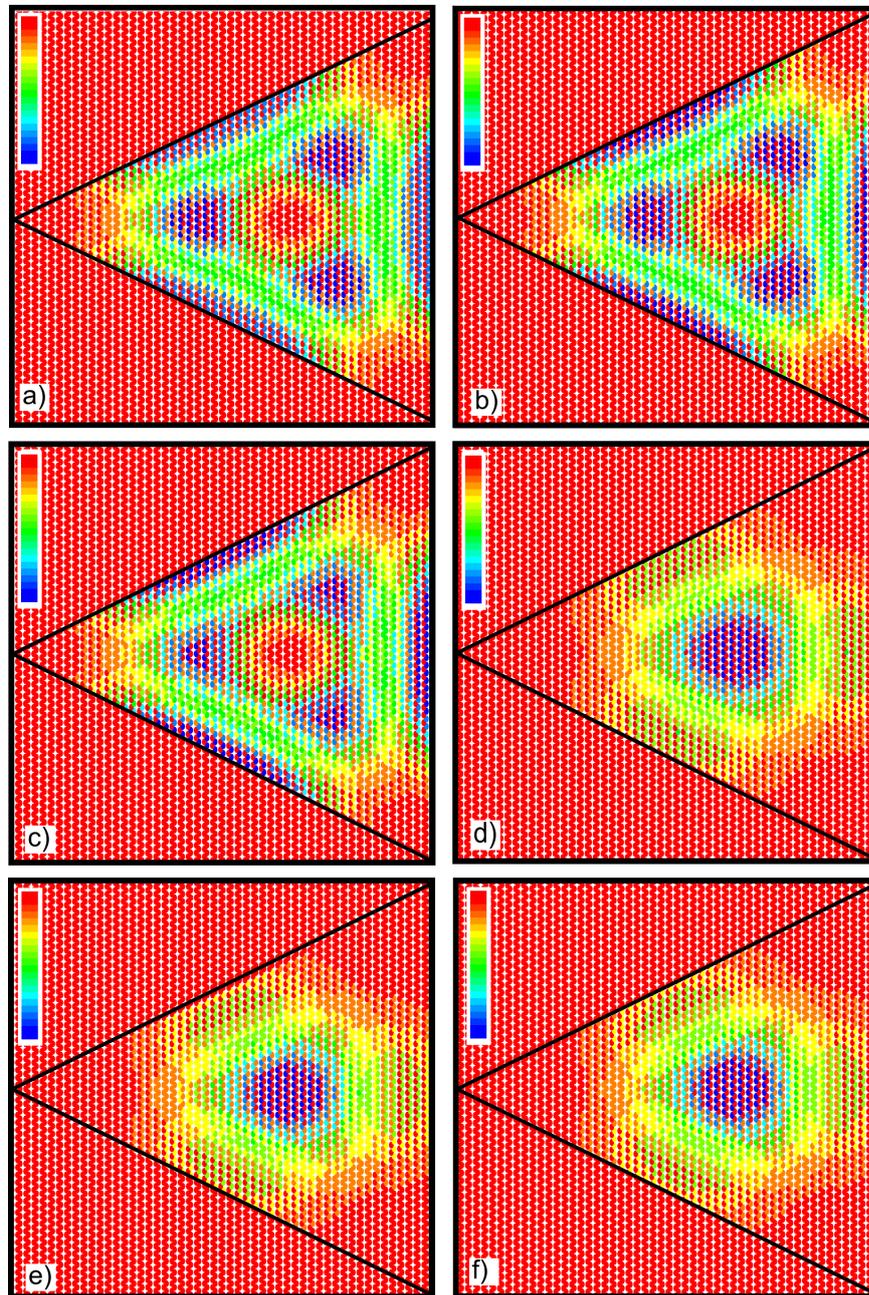


Figura 28: Densidade de probabilidade eletrônica para um ponto quântico de grafeno triangular *zigzag*. estrutura da Fig.21(b). As funções de ondas correspondente às energias de (a) a (f) da Fig.32 foram usadas para gerar estes gráficos. Alta (baixa) densidade é representada por regiões na cor azul (vermelho).

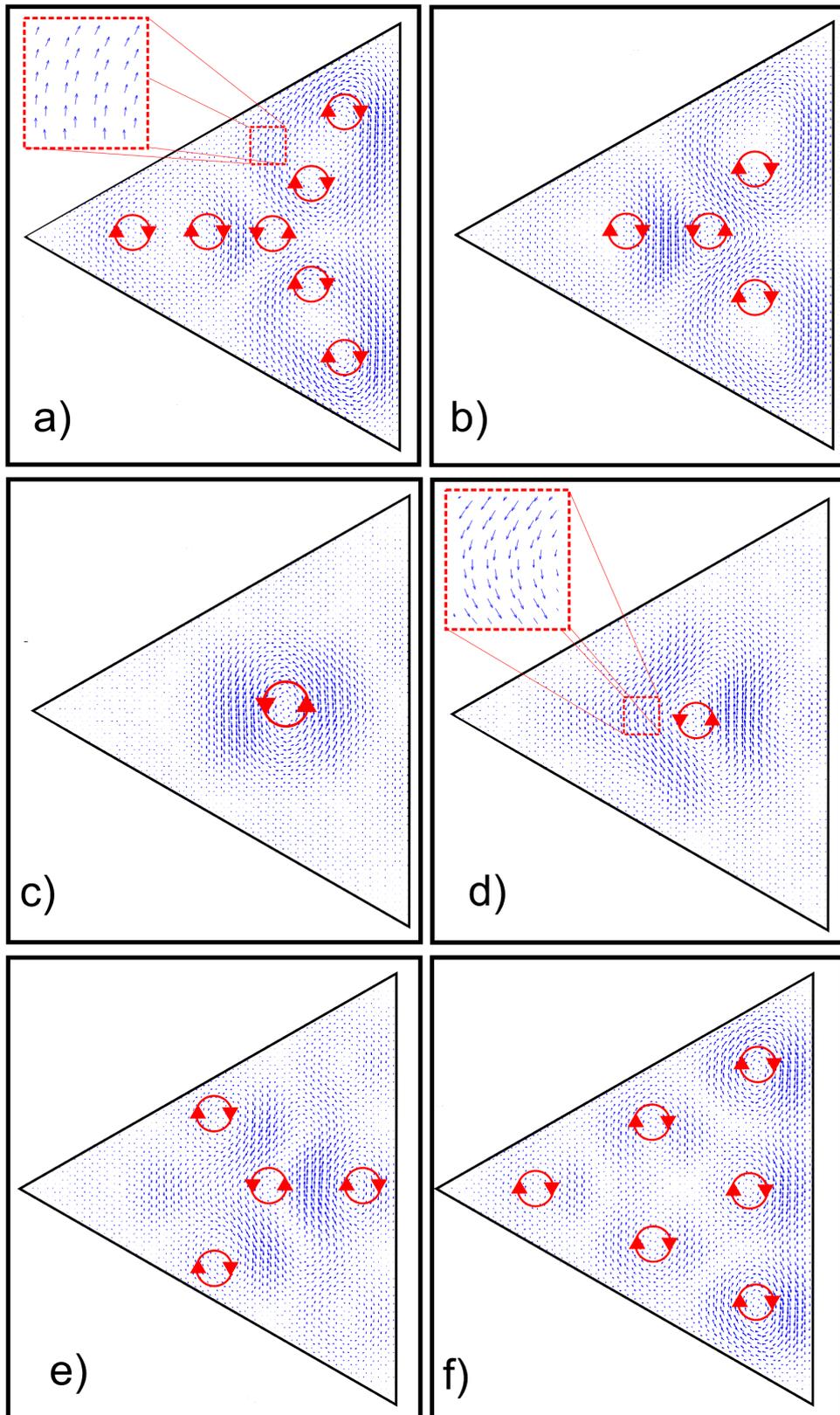


Figura 29: Vórtices em um ponto quântico de grafeno triangular *zigzag*, estrutura da Fig.21(b). As funções de ondas correspondente às energias de (a) a (f) da Fig.26 foram usadas para gerar estes gráficos.

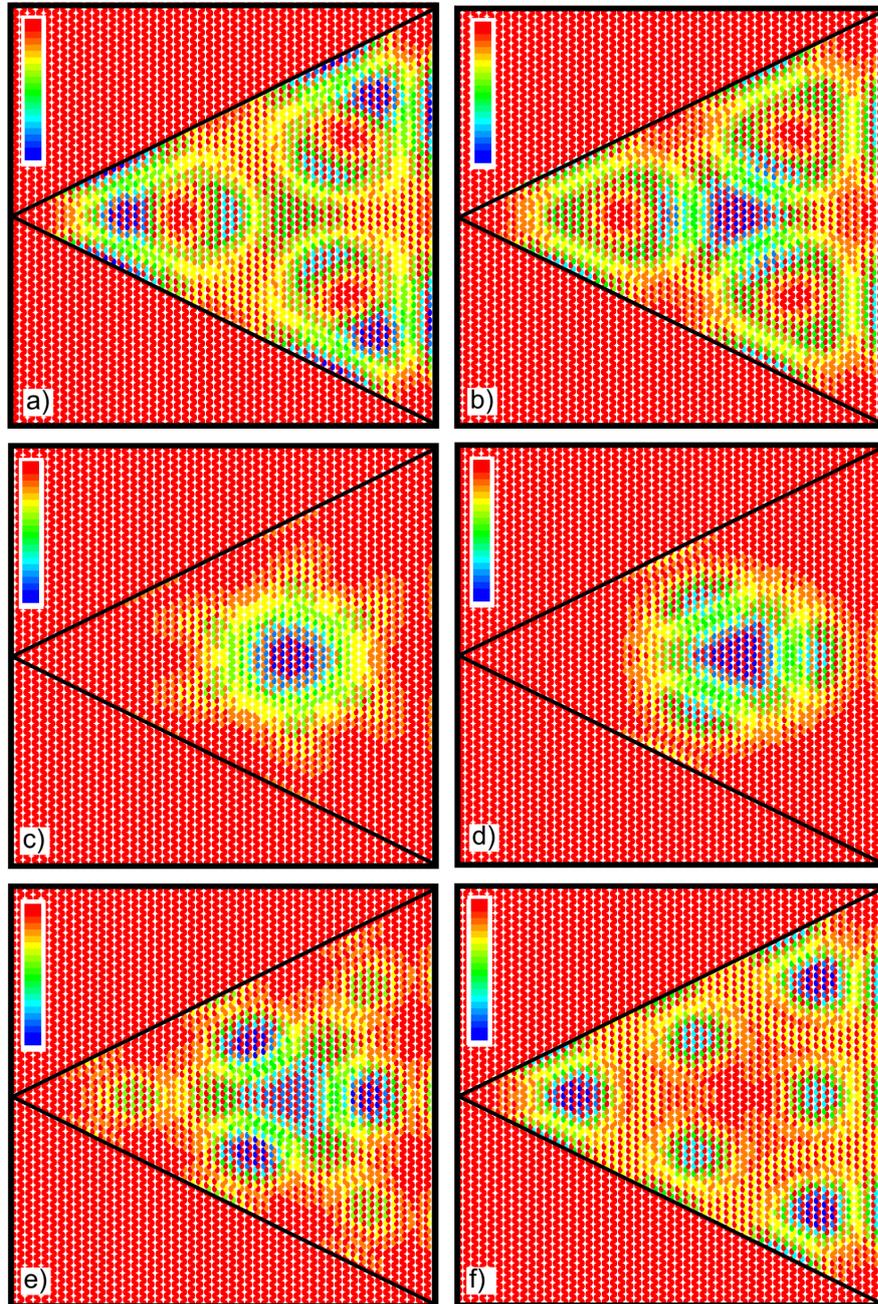


Figura 30: Densidade de probabilidade eletrônica para um ponto quântico de grafeno triangular *zigzag*. As funções de ondas correspondente às energias de (a) a (f) da Fig.26 foram usadas para gerar estes gráficos. Alta (baixa) densidade é representada por regiões na cor azul (vermelho).

logo, para $N_R = 50$, teremos 2.556 átomos nesta estrutura e cada lado igual a ≈ 7.3 nm.

O espectro de energia para o QD de grafeno quadrado com $N_R = 50$, como função do fluxo magnético, é mostrado na Fig.31, e um *zoom* em uma região particular do espectro, onde ocorre um anti-cruzamento, é mostrado na Fig.32. Os vórtices para os estados de (a) a (f) e a densidade de probabilidade eletrônica, correspondentes às energias de (a) a (f) da Fig.32, são ilustrados nas Figs. 33 e 34, respectivamente.

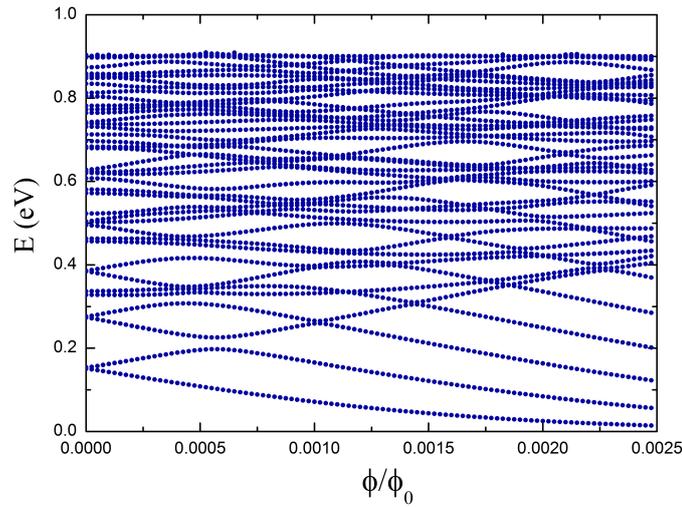


Figura 31: Espectro de energia para um ponto quântico de grafeno quadrado, estrutura da Fig.21(c), com $N_R = 35$, em um campo magnético B perpendicular a superfície, como função do fluxo $\phi = BA$ através da superfície A , ϕ_0 denota o *quanta* de fluxo dado por h/e e N_R é o número de anéis de carbono em cada lateral.

Analisando as Figs. 33 e 34 podemos notar que os padrões de vórtices seguem a mesma geometria do QD. As funções de onda correspondentes às energias de (a) a (c) da Fig.32 foram utilizadas para determinar o padrão dos vórtices das Figs. 33(a)-33(c). Inicialmente, Fig.33(a), temos quatro vórtices, enquanto que na Fig.33(c) temos apenas um. Como era de se esperar, as Figs. 33(d)-33(f), vórtices obtidos a partir das funções de onda correspondente às energias mais baixas da Fig.32, (d), (e) e (f), mostram exatamente a situação oposta das Figs. 33(a)-33(c): em (e), temos apenas um vórtice próximo as quatro pontas do quadrado e, com o aumento do fluxo magnético, passamos a ter quatro vórtices na Fig.33(f).

A densidade de probabilidade ilustrada na Fig.33 mostra quatro regiões azuis na Fig.33(a) e apenas uma na Fig.33(c). O oposto é ilustrado nas Figs. 33(d) e Fig.33(f),

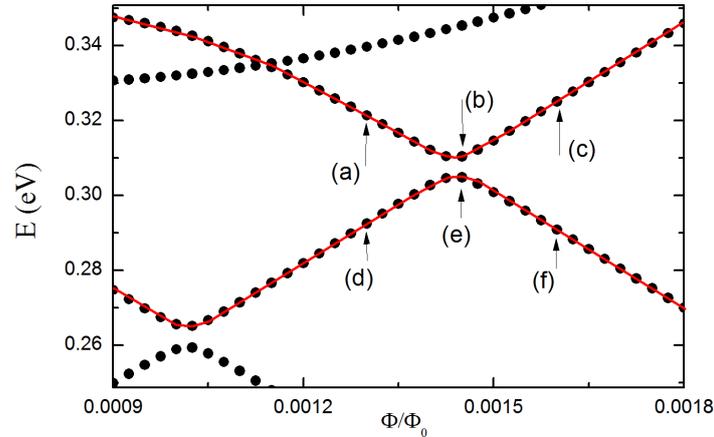


Figura 32: Níveis de energia para um ponto quântico de grafeno quadrado, estrutura da Fig.21(c), enfatizando a região onde ocorre um anticruzamento. Os vórtices para os estados de (a) a (f) bem como as densidades de probabilidade eletrônica, estão ilustrados nas Figs. 33 e 34, respectivamete.

lembrando que uma alta (baixa) densidade de probabilidade é representado pela cor azul (vermelho). A densidade de probabilidade também nos ajuda a inferir uma assimetria da posição do vórtice com relação ao eixo vertical. Essa assimetria simplesmente reflete a assimetria do potencial de massa, que não pode ser feito simétrico no caso do ponto quadrado, uma vez que as laterais esquerda e direita desse ponto sao compostas por bordas zigzag de átomos de souberdes diferentes.

4.4 Ponto quântico de grafeno triangular com borda *armchair*

O espectro de energia para o QD triangular *armchair* com $N_R = 36$, como função do fluxo magnético, é mostrado na Fig.35 e um *zoom* em uma região particular do espectro, onde ocorre um anti-cruzamento, é mostrado na Fig.36. O número total de átomos de carbono dessa estrutura é 3.996 e o comprimento de cada lado é ≈ 7.7 nm. A formação dos padrões de vórtices (Fig.37) e densidade de probabilidade (Fig.38) para o QD de triangular *armchair* são análogos ao do QD triangular *zigzag*. Os vórtices para os estados de (a) a (f) e a densidade de probabilidade eletrônica, correspondentes as energias de (a) a (f) da Fig.36, são ilustrados nas Figs. 33 e 34, respectivamente.

O padrão de vórtices ilustrados na Fig.37 e obtidos a partir das funções de ondas correspondentes as energias de (a) a (f) da Fig.36 refletem, mais uma vez, a simetria

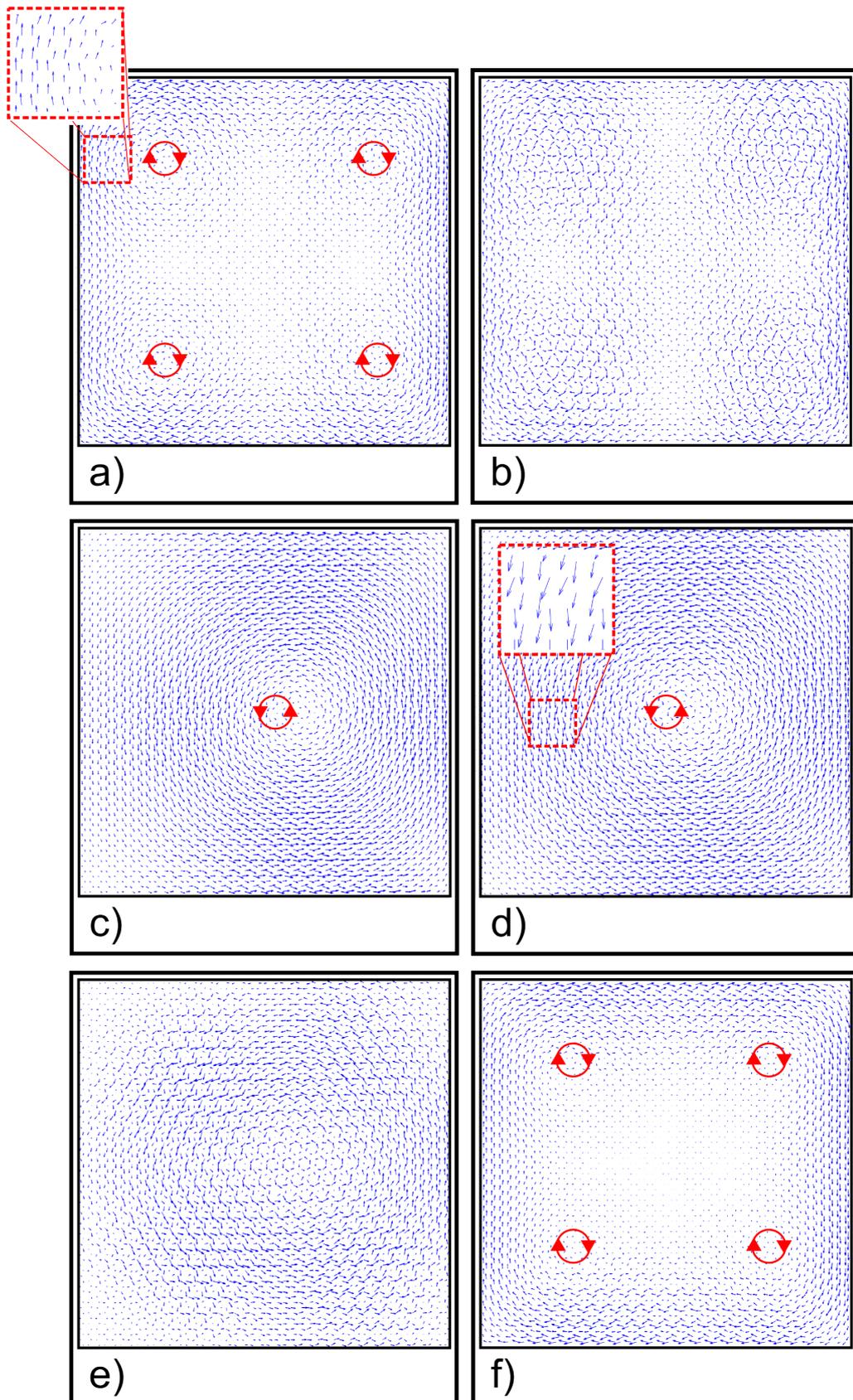


Figura 33: Vórtices em um ponto quântico de grafeno quadrado, estrutura da Fig.21(c). As funções de ondas correspondente às energias de (a) a (f) da Fig.32 foram usadas para gerar estes gráficos.

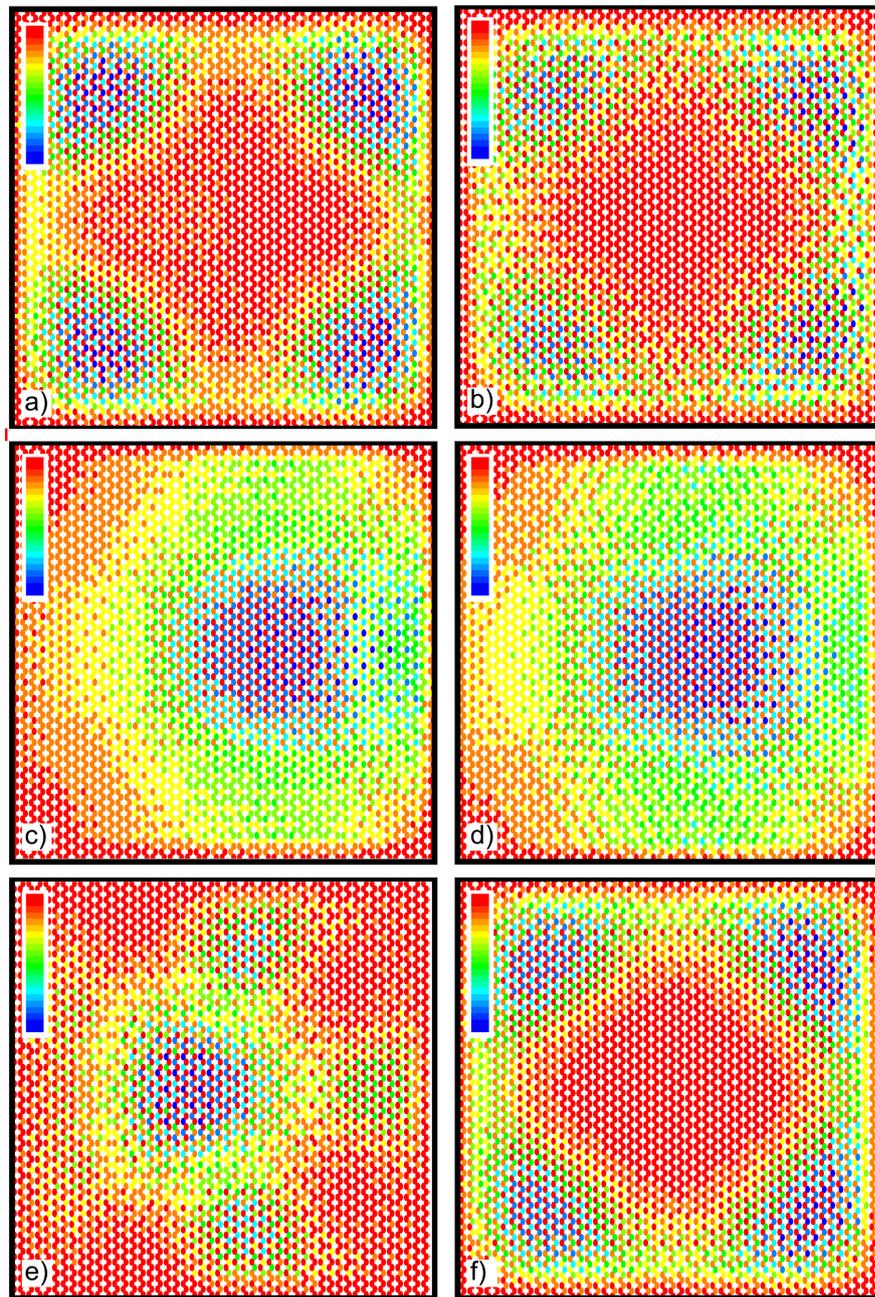


Figura 34: Densidade de probabilidade eletrônica para um ponto quântico de grafeno quadrado, estrutura da Fig.21(c). As funções de ondas correspondente às energias de (a) a (f) da Fig.32 foram usadas para gerar estes gráficos. Alta (baixa) densidade é representada por regiões na cor azul (vermelho).

triangular do ponto quântico de grafeno. Na Fig.37(a) temos três vórtices próximo a cada ponta do triângulo, resultando em apenas um vórtice na região central da Fig.37(c). Novamente, ocorre o inverso para os padrões de vórtices correspondentes as autoenergias de (d) a (f) da Fig.36: inicialmente se tem apenas um vórtice na Fig.37(d), resultando em três na Fig.37(f).

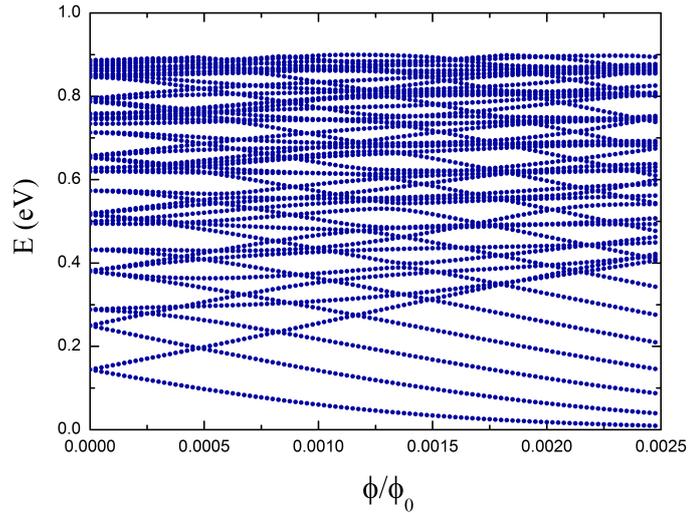


Figura 35: Espectro de energia para um ponto quântico de grafeno triangular *armchair*, estrutura da Fig.21(d), com $N_R = 36$, em um campo magnético B perpendicular a superfície, como função do fluxo $\phi = BA$ através da superfície A , ϕ_0 denota o *quanta* de fluxo dado por h/e e N_R é o número de anéis de carbono em cada lateral.

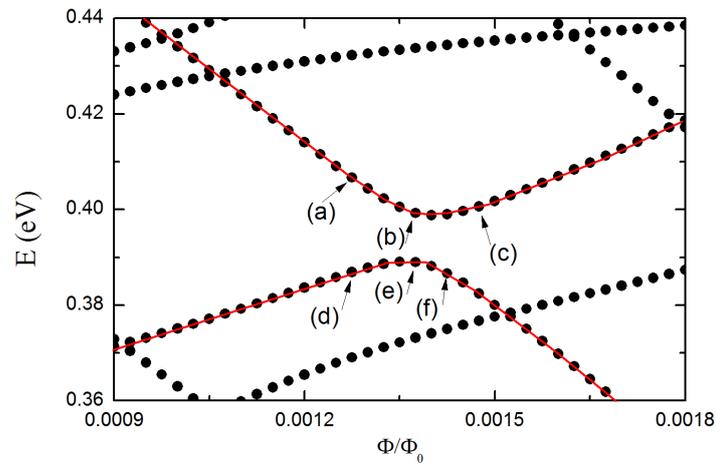


Figura 36: Espectro de energia para um ponto quântico de grafeno triangular *armchair*, estrutura da Fig.21(d), enfatizando a região onde ocorre um anticruzamento. Os vórtices para os estados de (a) a (f) e as densidades de probabilidade estão ilustradas nas Figs.37 e 38, respectivamente.

As densidade de probabilidade dos elétrons, mostradas na Fig.38, refletem exatamente o padrão dos vórtices da Fig.37: na Fig.38(a), temos três zonas azuis, uma em cada canto do triângulo, e em seguida. na Fig.38(c), apenas uma. Por outro lado, temos uma região azul e três regiões azuis nas Figs. 38(d) e 38(f), respectivamente.

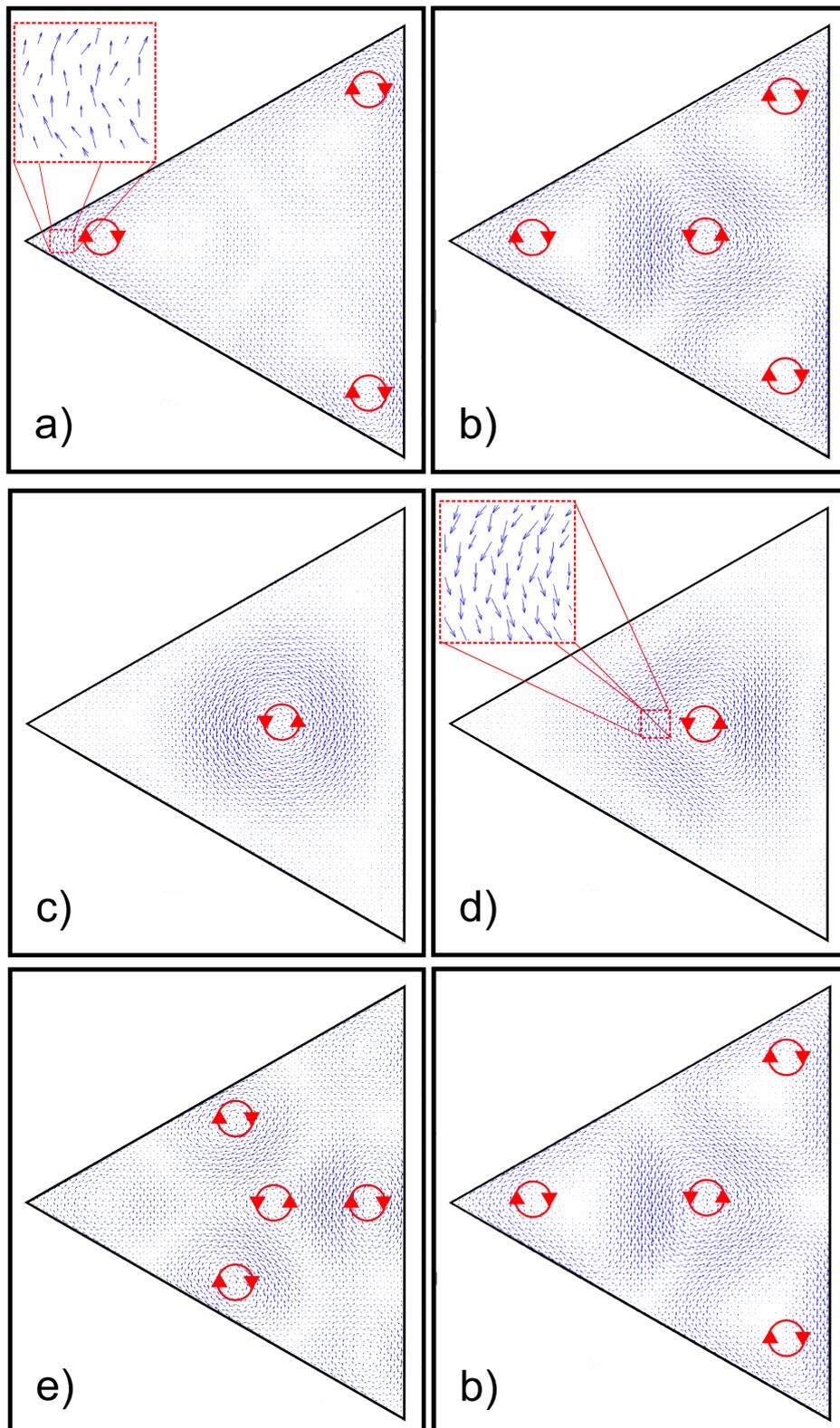


Figura 37: Vórtices em um ponto quântico de grafeno triangular *armchair*, estrutura da Fig.21(d). As funções de ondas correspondente às energias de (a) a (f) da Fig.36 foram usadas para gerar estes gráficos.

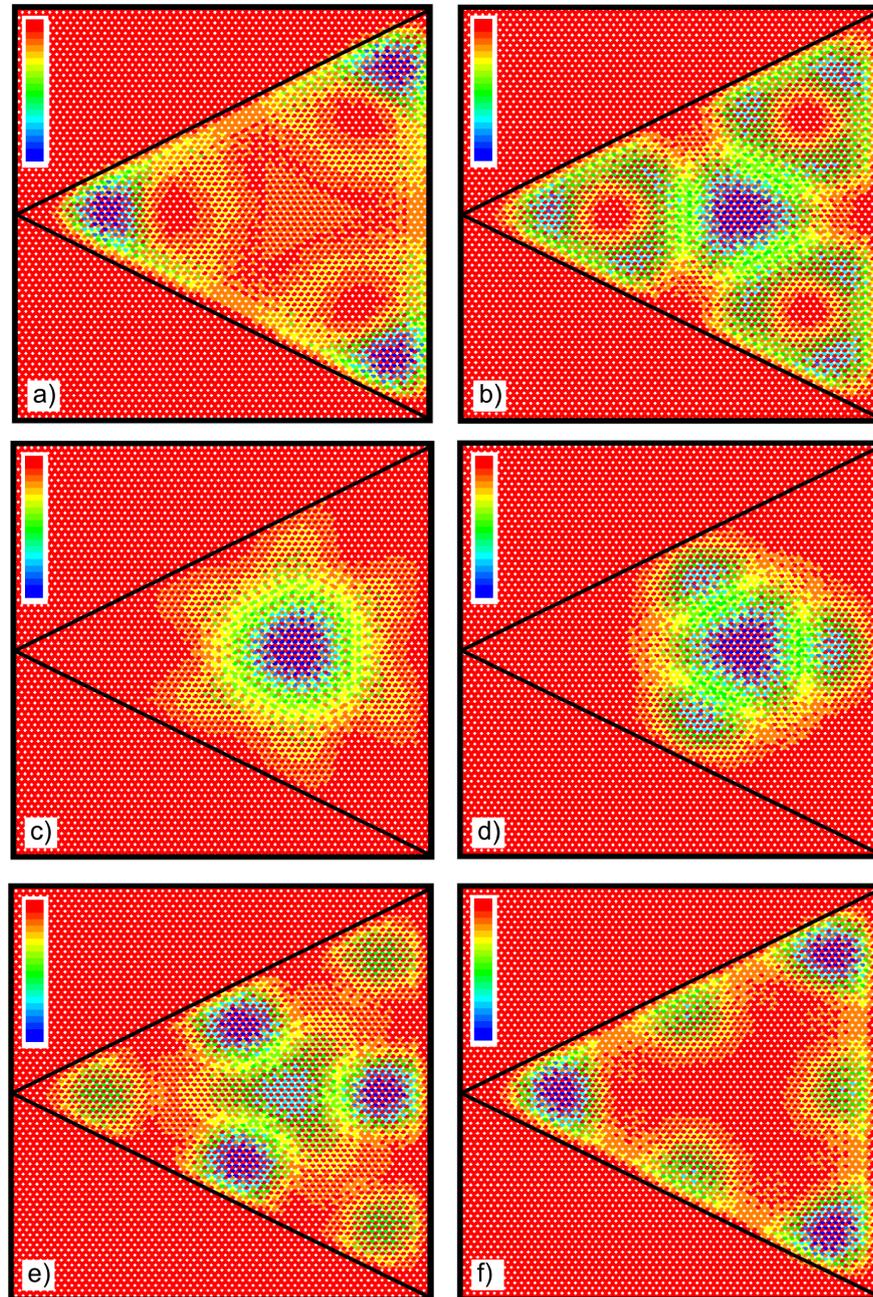


Figura 38: Densidade de probabilidade eletrônica para um ponto quântico de grafeno triangular *armchair*, estrutura da Fig.21(d). As funções de ondas correspondente às energias de (a) a (f) da Fig.36 foram usadas para gerar estes gráficos. Alta (baixa) densidade é representada por regiões na cor azul (vermelho).

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram apresentados os resultados de uma série de investigações que fizemos sobre os padrões de vórtices induzidos por um campo magnético externo, perpendicular e homogêneo para três geometrias de pontos quânticos de grafeno (quadrado, triangular *zigzag* e *armchair*). Para isso, foi utilizado o método computacional *tight-binding*, onde levou-se em conta somente as interações entre os primeiros vizinhos.

Abordando o problema numericamente, conseguimos identificar o padrão de densidades de correntes dos autoestados para os três tipos de QD de grafeno utilizados, os quais formam vórtices na presença de campos magnéticos. Até então, a análise qualitativa do padrão de vórtices em pontos quânticos de grafeno, com tais geometrias, ainda não tinha sido feita. Desta forma, o estudo que foi exposto neste trabalho é inédito e importante para que possamos compreender um pouco mais sobre as propriedades eletrônicas deste material tão promissor para o desenvolvimento da indústria eletrônica.

Verificamos que a solução computacional para o espectro de energia de um QD de grafeno circular estava coerente com a solução derivada analiticamente, Eq.(4.30). A partir da comparação entre esses dois resultados, foi possível identificar as autoenergias para os vales K e K' , bem como o momento angular para cada autoestado, já que o método TB não nos dar essa informação.

Ao se aumentar o tamanho dos pontos quânticos de grafeno, foi possível notar uma diminuição no *gap* dos espectros de energia ilustrados na Fig.25. Era de se esperar, pois para um elétron confinado em um poço quadrado infinito¹, por exemplo, sabe-se que a energia é inversamente proporcional ao quadrado da largura do poço, $E_n \propto 1/a^2$. Logo, no caso de pontos quânticos de grafeno, espera-se que, aumentar o valor da área de confinamento, resultará em um espectro de energia com *gap* menor. Desta forma, é possível concluir que qualitativamente o espectro de energia não é afetado pela variação do tamanho do sistema, apenas qualitativamente.

¹Por motivo de simplicidade, escolhemos um poço quadrado infinito para fazer a analogia. As energias para este caso são dadas por: $E_n = n^2\pi^2\hbar^2/2ma^2$.

O espectro de energia dos pontos quânticos de grafeno triangulares exibiram mais regiões com anti-cruzamento do que o espectro de energia do QD de grafeno quadrado. Isto é consequência da redução da simetria do QD já que os anticruzamentos são consequência da combinação de diferentes estados de momento angular, os quais são autoestados do sistema para estas geometrias. De fato, o espectro de energia não exibiu nenhum anti-cruzamento para o QD de grafeno circular, o que era de se esperar.

Quanto ao padrão de vórtices para estados de energia que se cruzam, foi possível notar que não há mudança no padrão de vórtices quando se segue a linha de um mesmo nível eletrônico. Nota-se também que estados nos quais a energia diminui com o aumento do campo, energias de (a) a (c) da Fig.24, possuíam vórtices no sentido horário, enquanto que os estados que aumentam a energia com o aumento do campo, energias de (d) a (f) da Fig.24, possuíam anti-vórtices (vórtices no sentido anti-horário). O padrão de vórtices reflete exatamente a geometria do QD de grafeno.

Por outro lado, o padrão de vórtices sofreu mudanças para os estados que formaram anti-cruzamento. Regiões onde ocorrem anti-cruzamentos correspondem a mudanças nos valores esperados do operador $\langle L_z \rangle / \hbar$ e, conseqüentemente, a entrada/saída de vórtices no sistema ocorrerá nestes anti-cruzamentos.

Foi possível notar a semelhança entre os níveis mais baixos de energia dos QD de grafeno triangular *zig-zag*, triangular *armchair* e quadrado e do espectro de energia do QD de grafeno circular. Em um QD de grafeno circular, a vorticidade é exatamente o momento angular correspondente aos autoestados ($\langle L_z \rangle / \hbar$ é um bom número quântico), diferentemente do caso em que se tem QD de grafeno quadrado e triangular, onde $[H, L_z] \neq 0$. Como consequência, $\langle L_z \rangle$ não é quantificado e varia continuamente à medida que o campo magnético varia também. Como $\langle L_z \rangle / \hbar$ está relacionado com a vorticidade, isto implica que vórtices ou anti-vórtices terão que entrar/sair da amostra para obter valores menores ou maiores de $\langle L_z \rangle$.

6 APÊNDICE

6.1 Conservação da densidade de corrente de probabilidade na equação de Schrödinger

Na mecânica quântica, a conservação da probabilidade também resulta é uma equação de continuidade. Lembrando que o produto interno de uma dada função de onda, normalizável, com ela mesma é igual a

$$\langle \Psi(x, t) | \Psi(x, t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, t) \Psi^\dagger(x, t) dx = 1, \quad (6.1)$$

onde esse resultado deve-se ao fato de que uma função de onda representa uma amplitude de probabilidade de se encontrar a partícula em uma determinada posição do espaço, podemos obter a equação da densidade de corrente de probabilidade.

Considerando que $\Psi(x, t)$ seja um autoestado do sistema, chamemos $\rho(x, t) = |\Psi(x, t)|^2$ de densidade de probabilidade. Logo, temos como objetivo encontrar uma equação de continuidade para $\rho(x, t)$. Para isto, vamos escrever a equação de Schrödinger e sua conjugada, da seguinte forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \frac{1}{i\hbar} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right] \Psi(x, t) \quad (6.2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi^\dagger(x, t) = -\frac{1}{i\hbar} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right] \Psi^\dagger(x, t). \quad (6.3)$$

Como $\rho(x, t)$ é a densidade de probabilidade de encontrar uma partícula em um certo tempo t em uma posição x , temos que:

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} [\Psi^\dagger(x, t) \Psi(x, t)], \quad (6.4)$$

logo,

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial \Psi^\dagger(x, t)}{\partial t} \Psi(x, t) + \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \Psi^\dagger(x, t). \quad (6.5)$$

Substituindo as Eqs (6.2) e (6.3) na Eq(6.5), podemos obter uma equação, tal que:

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \left[\Psi^\dagger(x, t) \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} - \Psi(x, t) \frac{\partial \Psi^\dagger(x, t)}{\partial t} \right]. \quad (6.6)$$

Assim, podemos perceber que a Eq.(6.6) é uma equação de continuidade e reescrevê-la da seguinte forma:

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} j(x, t) = 0, \quad (6.7)$$

com

$$j(x, t) = \frac{i\hbar}{2m} \left[\Psi(x, t) \frac{\partial \Psi^\dagger(x, t)}{\partial x} - \Psi^\dagger(x, t) \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial x} \right] \quad (6.8)$$

sendo denominado densidade de corrente de probabilidade.

6.2 Cálculo da densidade de corrente de probabilidade no modelo tight-binding

As densidade de correntes de probabilidade locais ilustradas nas Figs. (27), (29), (37) e (33) podem ser calculadas numericamente com o método desenvolvido na Ref.[56]. Desta forma, podemos escrever a corrente de probabilidade j em termo da equação da continuidade, de forma que a corrente local no sítio i , discretizada, será:

$$j_i - j_{i+1} = a \frac{\partial}{\partial t} \rho_{i,i}, \quad (6.9)$$

onde $\rho_{i,i} = \langle i | \hat{\rho} | i \rangle$ são os elementos matriciais do operador de densidade $\hat{\rho} = |\Psi\rangle \langle \Psi|$, e a derivada temporal é determinada pela equação do movimento para $\hat{\rho}$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{ii} = \frac{i}{\hbar} \sum_{(j)} \left(\Psi_i \Psi_j^\dagger H_{ji} - H_{ij} \Psi_j \Psi_i^\dagger \right) \quad (6.10)$$

onde $\Psi_i = \langle n | \Psi \rangle$. Assim, considerando as interações somente entre os primeiros vizinhos, isto é, $H_{i,j} = 0$ quando $|m - n| > 1$, nós podemos obter uma expressão igual a

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{ii} = \frac{i}{\hbar} \left[\left(\Psi_i \Psi_{i+1}^\dagger H_{i+1,i} - H_{i,i+1} \Psi_{i+1} \Psi_i^\dagger \right) \right] + \frac{i}{\hbar} \left[\left(\Psi_i \Psi_{i-1}^\dagger H_{i-1,i} - H_{i,i-1} \Psi_{i-1} \Psi_i^\dagger \right) \right], \quad (6.11)$$

que pode ser facilmente escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{ii} = -\frac{2}{\hbar} \Im \left[\Psi_i \Psi_{i+1}^\dagger H_{i+1,i} \right] + \frac{2}{\hbar} \Im \left[\Psi_{i-1} \Psi_i^\dagger H_{i,i-1} \right]. \quad (6.12)$$

Comparando as Eqs. (6.9) e (6.12), podemos identifica a densidade de corrente de probabilidade no sitio i como:

$$j_i = \frac{2a}{\hbar} \Im \left[\Psi_i^\dagger \Psi_{i-1} H_{i,i-1} \right]. \quad (6.13)$$

Na verdade, de uma forma mais intuitiva, podemos partir da definição de densidade de corrente de probabilidade no espaço contínuo e usar diferenças finitas (com $df/dx = (f_i - f_{i-1})/\Delta x$) e obter

$$j_i = -\frac{\hbar}{m\Delta x} \Im \left[\Psi_i^\dagger \Psi_{i-1} \right]. \quad (6.14)$$

Por outro lado, utilizando-se diferenças finitas na equação de Schrödinger teremos uma equação de autovalores igual a:

$$E\Psi_i = \left(-\frac{\hbar^2}{2m\Delta x^2} \right) \Psi_{i+1} + \left(-\frac{\hbar^2}{m\Delta x^2} \right) \Psi_i + \left(-\frac{\hbar^2}{2m\Delta x^2} \right) \Psi_{i-1}, \quad (6.15)$$

que é equivalente ao modelo TB unidimensional considerando-se somente as interações entre os primeiros vizinhos, onde o parâmetro de hopping é equivalente a $\tau = -\hbar^2/2m\Delta x$ e a distância Δx é equivalente a distância entre os primeiros vizinhos. No caso do grafeno, temos que $\Delta x = a$. Portanto, podemos rescrever a Eq.(6.14) como:

$$j_i = -\frac{2a}{\hbar} \Im \left[\Psi_i^\dagger \Psi_{i-1} \tau \right]. \quad (6.16)$$

Observe, no entanto, que os elementos $H_{i,i-1}$ da matriz do Hamiltoniano são, na verdade, os parâmetros de hopping τ , assim:

$$j_i = -\frac{2a}{\hbar} \Im \left[\Psi_i^\dagger \Psi_{i-1} H_{i,i-1} \right], \quad (6.17)$$

que é exatamente a Eq.(6.13).

Até aqui, ainda não mencionamos a existência de um campo magnético, porém, podemos incluí-lo apenas fazendo a substituição de Peirls no parâmetro de hopping, como mostramos na Sec. (3.1.1).

Como o grafeno é uma rede hexagonal, as componentes da corrente nas direções x e y terão formas diferentes e dependenderão do sítio. Definindo a localização dos sítios através de linhas (i) e colunas (j)¹ da rede do grafeno, podemos obter:

$$j_x(i, j) = \pm \frac{a}{\hbar} \left\{ 2\Im \left[\Psi_{i,j} \Psi_{i,j\pm 1}^\dagger \tau_{i,j\pm 1} \right] - \Im \left[\Psi_{i,j} \Psi_{i-1,j}^\dagger \tau_{i-1,j} \right] - \Im \left[\Psi_{i,j} \Psi_{i+1,j}^\dagger \tau_{i+1,j} \right] \right\} \quad (6.18)$$

e

$$j_y(i, j) = \pm \frac{\sqrt{3}a}{\hbar} \left\{ \Im \left[\Psi_{i,j} \Psi_{i+1,j}^\dagger \tau_{i+1,j} \right] - \Im \left[\Psi_{i,j} \Psi_{i-1,j}^\dagger \tau_{i-1,j} \right] \right\}, \quad (6.19)$$

¹Para mais detalhes, consultar Ref.[57]

onde o sinal \pm em j_x será positivo (negativo) se o átomo da posição (i, j) pertencer a sub-rede A (B) e τ_{ij} é o parâmetro de hopping definido na Sec. (3.1.1).

REFERÊNCIAS

- [1] Feynman, R. P. There's Plenty of Room at the Bottom. *Engineering and Science*, v.23, p.22, 1960.
- [2] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C_{60} : Buckminsterfullerene, *Nature*, v.318, p.162, 1985.
- [3] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v.354, p.56, 1991.
- [4] Peierls, R. E. Quelques proprietes typiques des corps solides. *Annales de l'Institut Henri Poincaré*, v.5, p.177, 1935.
- [5] Landau, L. D.; Theory of phase transformations. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, v.11, p.26, 1937.
- [6] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v.306, p.666, 2004.
- [7] Wallace, P. R. The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, v.71, p.622, 1947.
- [8] Wang, M.; Yan C.; Ma, L. Graphene Nanocomposites, Composites and Their Properties. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/composites-and-their-properties/graphene-nanocomposites>>. Acessado em 2 de setembro de 2014.
- [9] Ribeiro-Soares, C.; Dresselhaus, M. S. News and Views: Perspectives on Graphene and Other 2D Materials Research and Technology Investments. *Brazilian Journal of Physics*, v.44, p.278, 2014.
- [10] Berry, M. V.; Geim, A. K. Of flying frogs and levitrons. *European Journal Physics*, v.18, p.307, 1997.
- [11] Bardeen, J.; Cooper, L. N.; Schrieffer, J. R.; Theory of Superconductivity. *Physical Review*, v.108, p.1175, 1957.
- [12] Chibotaru, L. F.; Ceulemans, A.; orenzini, M. L.; Moshchalkov, V. V. Vorticity quantum numbers for confined electrons. *Europhysics Letters*, v.63, p.159, 2003.
- [13] Chakraborty, T. Quantum Dots: A Survey of the Properties of Artificial Atoms. Amsterdam: Elsevier Science, 1999.
- [14] Slachmuylders, A. F.; Partoens, B.;Peeters, F. M. Geometry and magnetic-field-induced vortices and antivortices in mesoscopic two-dimensional systems. *Physical Review B*, v.71, p.245405, 2005.

- [15] Ezawa, M. Dirac fermions in a graphene nanodisk and a graphene corner: Texture of vortices with an unusual winding number. *Physical Review B*, v.81, p.201402, 2010.
- [16] Hugh O. Pierson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications. New Jersey: Noyes Publications, 1993.
- [17] Solomons, G; Fryhle, C; Snyder, S. Organic Chemistry. 11 ed. United States of America: Wiley, 2013.
- [18] E. Moreira; Encapsulamento de β -caroteno em nanotubos de carbono usando modelagem molecular. Dissertação de mestrado - UFMA, São Luís-MA, 2008.
- [19] R. B. Fuller; Inventions - The Patented Works of R. Buckminster Fuller. New York: St. Martin's Press, 1983.
- [20] Day, L.; Mau, A. W. H. Controlled Synthesis and Modification of Carbon Nanotubes and C_{60} : Carbon Nanostructures for Advanced Polymeric Composite Materials. *Advanced Materials*, v.13, p,899, 2001.
- [21] Herbst, M. H.; Macêdo, M. I. F.; Rocco, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. *Química Nova*, v.27, p.986, 2004.
- [22] Rode, A.V.; Hyde, S.T.; Gamaly, E.G.; Elliman, R.G.; McKenzie, D.R.; Bulcock, S. Structural analysis of a carbon foam formed by high pulse-rate laser ablation. *Applied Physics A - Materials Science and Processing*, v.69, p.755, 1999.
- [23] K. S. Novoselov. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Reviews of Modern Physics*, v.83, p.837, 2011.
- [24] Bassalo, J. M. F. O Prêmio Nobel de Física de 2010. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, v. 28, p.205, 2011.
- [25] Geim, A. K.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Novoselov, K. S.; Zhukov, A. A.; Shapoval, S. Yu. Microfabricated adhesive mimicking gecko foot-hair. *Nature Materials*, v.2, p.461, 2003.
- [26] Adaptado de: <<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=17&top=178>>. Acessado em 13 de setembro de 2014.
- [27] Supporting On- line Material, Materials and Methods. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/306/5696/666/DC1>>. Acessado em 13 de setembro de 2014
- [28] Gupta, A.; Chen, G.; Joshi, P.; Tadigadapa, S.; Eklund, P. C. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. *Nano letters*, v.6, p.2667, 2006.
- [29] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, v. 97, p.187401, 2006.

- [30] Yu, Q.; Lian, J.; Siriponglert, S.; Li, H.; Chen, Y. P.; Pei, S. S. Graphene segregated on N_i surfaces and transferred to insulators. *Applied Physics Letters*, v.93, p.113103, 2008.
- [31] Lotya, M.; Hernandez, Y.; King, P. J.; Smith, R. J.; Nicolosi V.; Karlsson, L. S.; Blighe, F. M.; De, S.; Wang, Z.; McGovern, I. T.; Duesberg, G. S.; Coleman, J. N. Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. *Journal of The American Chemical Society*, v.131, p.3611, 2009.
- [32] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, v.438, p.197, 2005.
- [33] Zhang, Y.; Tan, Yan-Wen; Horst, L. S.; Kim, P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, v.438, p.201, 2005.
- [34] Young, A. F.; Kim, P. Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions. *Nature Physics*, v.5, p.222, 2009.
- [35] Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene; *Science*, v.321, p.5887, 2008.
- [36] Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, A. K. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, v.320, p.1308, 2008.
- [37] Merchant, C. A.; Healy, K.; Wanunu, M.; Ray, V; Peterman, N.; Bartel, J; Fischbein, M. D.; Venta, K; Luo, Z.; Johnson, A. T. C.; Drndić, M. DNA Translocation through Graphene Nanopores. *Nano Letter*, v.10, p.2915, 2010.
- [38] Robert R. Johnson. Disponível em: <<http://www.physics.upenn.edu/~robertjo/gallery/>>. Acesso em 23/09/2014.
- [39] Zhou, M.; Zhai, Y.; Dong, S. Electrochemical Sensing and Biosensing Platform Based on Chemically Reduced Graphene Oxide. *Analytical Chemistry*, v.81, p.5603, 2009.
- [40] Bao, Q.; Loh, P. Graphene Photonics, Plasmonics, and Broadband Optoelectronic Devices. *ACS Nano*, v.6, p.3677, 2012.
- [41] Gary Tomas. Graphene and Silicon Work Together For Solar Applications. Azom, 2013. Disponível em: <<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=10120>>. Acesso em 23/09/2014.
- [42] Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, Jae-Sung, Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Kim, H. R.; Song, Y; I; Kim. Young-Jin, Kim, K. S.; Özyilmaz, B.; Ahn, Jong-Hyun, Hong, B. H.; Iijima, S. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, v.5, p.574, 2010.
- [43] Hong, S. K.; Kim, K. Y.; Kim, T. Y., Kim, J. H.; Park, S. W.; Kim, J. H.; Cho, B. J. Electromagnetic interference shielding effectiveness of monolayer graphene. *Nanotechnology*, v.23, p.455704, 2012.

- [44] Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, v.81, p.109, 2009.
- [45] Bahamon, D. A.; Pereira, A. L. C.; Schulz, P. A. Inner and outer edge states in graphene rings: A numerical investigation. *Physical Review B*, v.79, p.125414, 2009.
- [46] Chaves, A. Dinâmica de pacotes de onda em semicondutores e grafeno e de vórtices em supercondutores. Tese de doutorado - UFC, Fortaleza-CE, 2010.
- [47] Zhou, S. Y.; Gweon, G.-H.; , Fedorov, A. V.; First, P. N.; de Heer, W. A.; Lee, D.-H.; Guinea, F.; Castro Neto, A. H.; Lanzara, A. *Nature Materials*, v.6, p.770, 2007.
- [48] Pereira, A. L. C. Levitação de estados estendidos em sistemas que apresentam efeito hall quântico. Dissertação de mestrado - UNICAMP, Campinas-SP, 2001.
- [49] Peierls, R.; On the theory of the diamagnetism of conduction electrons. *Z. Physik*, v.80, p.763, 1933.
- [50] Wakabayashi, K.; Fujita, M.; Ajiki, H.; Sigrist, M. Electronic and Magnetic Properties of Nanographite Ribbons. *Physical Review B* , v.59, p.8271, 1999.
- [51] Zarenia, M. Confined states in monolayer and bilayer graphene nanostructures. Tese de doutorado - Universiteit Antwerpen - Belgium, 2013.
- [52] Berry, M. V.; Mondragon, R. J. Neutrino Billiards: Time-Reversal Symmetry-Breaking Without Magnetic Fields. *Proceeding of The Royal Society*, v.412, p.53, 1987.
- [53] Schnez, S.; Ensslin, K.; Sigrist, M.; Ihn, T.; Analytic model of the energy spectrum of a graphene quantum dot in a perpendicular magnetic field. *Physical Review B*, v.78, p.195427, 2008.
- [54] Yamamoto, T.; Noguchi, T.; Watanabe, K. Edge-state signature in optical absorption of nanographenes: Tight-binding method and time-dependent density functional theory calculations *Physical Review B*, v.74, p.121409, 2006.
- [55] Güçlü, A. D.; Potasz, P.; Hawrylak, P. Zero-energy states of graphene triangular quantum dots in a magnetic field. *Physical Review B*, v.88, p.155429, 2013.
- [56] da Costa, D. R.; Chaves, A.; Farias, G. A.; Covaci, L. Peeters, F. M. Wave-packet scattering on graphene edges in the presence of a pseudomagnetic field. *Physical Review B* , v.86, p.115434, 2012.
- [57] Governale, M.; Ungarelli, C. Gauge-invariant grid discretization of the Schrödinger equation. *Physical Review B* , v.58, p.7816, 1998.