



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

LUAN VIEIRA DE CASTRO

MÉTODO TIGHT-BINDING APLICADO
A NANOFITA DE GRAFENO COM
CAMPO ELÉTRICO

FORTALEZA

2014

LUAN VIEIRA DE CASTRO

**MÉTODO TIGHT-BINDING APLICADO
A NANOFITA DE GRAFENO COM
CAMPO ELÉTRICO**

Monografia submetida à Coordenação do
Curso de Graduação em Física, da Univer-
sidade Federal do Ceará, como requisito par-
cial para a obtenção do grau de Bacharel em
Física

Orientador:
Prof. Dr. João Milton Pereira Jr.

FORTALEZA

2014

LUAN VIEIRA DE CASTRO

MÉTODO TIGHT-BINDING APLICADO A NANOFITA DE GRAFENO COM CAMPO ELÉTRICO

Monografia submetida à Coordenação do
Curso de Graduação em Física, da Univer-
sidade Federal do Ceará, como requisito par-
cial para a obtenção do grau de Bacharel em
Física

Aprovada em --/--/----

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Andrey Chaves
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Raimundo da Costa Nogueira
Universidade de Universidade Federal do Ceará

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

C532m Castro, Luan Vieira de.
Método Tight-Binding aplicado a nanofita de grafeno
com campo elétrico / Luan Vieira de Castro. – 2014.
48 p.;il.
Monografia - Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Centro de Ciências, Fortaleza, 2014.
Área de Concentração: Física
Orientação: Prof. Dr. João Milton Pereira Jr.
1. Física do estado sólido. 2. Nanofita de Grafeno. 3. Tight-Binding. 4. Relação de dispersão. 5. Campo elétrico. I.

CDD 530.41

*Aos Meus Pais
e
familiares*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais pelo carinho dedicado a mim durante toda minha educação. Ao professor Milton pela orientação e pela disponibilidade e paciência para explicar e tirar dúvidas na execução desse trabalho. Aos meus colegas do departamento de física pela amizade e companheirismo.

RESUMO

Neste trabalho, investigamos as propriedades eletrônicas de uma nanofita de grafeno em uma região onde há um potencial elétrico que depende da posição da linha. Trabalhamos na aproximação que um elétron na nanofita satisfaz um Hamiltoniano Tight-binding com interação de primeiros e segundos vizinhos, utilizando duas geometrias para as bordas: bordas armchair e zig zag. Inicialmente, consideramos a situação em que não há potencial elétrico e investigamos a dependência da relação de dispersão com a energia de interação entre segundos vizinhos. Em seguida, investigamos as modificações na relação de dispersão devido a inserção de um potencial eletrostático que cresce linearmente com a posição, equivalente a um campo elétrico uniforme transversal. Por fim, analisamos a situação em que a nanofita está submetida a um poço de potencial.

ABSTRACT

In this paper, we investigate the electronic properties of a graphene nanoribbon in a region where there is an electric potential that depends on the position of the line. We work in the approximation that an electron propagating itself in the nanoribbon satisfies a Hamiltonian with next nearest neighbours interaction. We use two geometries for the edges: armchair and zigzag. Firstly, we consider the situation where there is no electric potential and we investigate how the dispersion relation depends on the nearest and next nearest neighbours interaction energy. Then, we investigated the changes in dispersion relation to an electric field, induced by an electric potential that grows linearly with the position. Finally, we analyzed the situation in which the nanoribbon is submitted to a potential well.

LISTA DE TABELAS

1	Coeficientes de $\tau_{0n,n'}$	p. 30
2	Coeficientes de $\tau_{1n,n'}$	p. 30

LISTA DE FIGURAS

1	Número de publicações sobre grafeno nos últimos anos. Fonte:[3]	p. 13
2	Célula unitária de grafeno.	p. 13
3	Nanofita de Grafeno: armchair (Direita) e zig-zag (Esquerda) com a célula unitária em destaque.	p. 15
4	Relação de dispersão próxima à um dos cones de Dirac numa monocamada de grafeno. Imagem adaptada de [3]	p. 16
5	Duas aplicações para grafeno: (a) Grafeno utilizando na produção de células solares[9]. (b) Grafeno utilizado em sensores de gás [10]	p. 18
6	átomos de carbono em uma rede hexagonal de grafeno. R1, R2 e R3 denotam as distâncias aos vizinhos mais próximos de um átomo tipo B (azul) da rede.	p. 26
7	relação de dispersão para uma folha de grafeno infinita.	p. 28
8	Na aproximação de segundos vizinhos, somamos sobre os dois grupos de átomos mostrados na figura.	p. 29
9	Resultado para a relação de dispersão para nanofita de bordas armchair sem campo elétrico com: (a) $N_y = 20$, (b)21 e (c)22 linhas.	p. 33
10	Resultado para a relação de dispersão de nanofitas zigzag com (a) $N_y = 20$ linhas e (b) $N_y = 21$ linhas. As figuras (c) e (d) representam uma ampliação da região próxima aos estados de borda. Foram utilizados valores de $t_0 = 2.8$ eV e $t_1 = 0.01$ eV	p. 35
11	Projeção da relação de dispersão para folha infinita de grafeno ao longo do plano formado pelo eixo E e: (a) eixo da borda armchair e (b)zigzag.	p. 36

12	Relação de dispersão para nanofitas de bordas armchair com aplicação de campo elétrico de $\approx 1V/nm$. A figura representa a primeira zona de brillouin para $N_x =$ (a)20, (b)21 e (c)22 linhas. Em (d),(e) e (f) está plotado o zoom da região próxima ao gap para cada uma das figuras. As energias estão colocadas em unidades de t_0 e os vetores de onda em unidades de π/a	p. 37
13	Relação de dispersão para nanofitas de bordas zigzag com aplicação de campo elétrico de $\approx 1V/nm$. A figura representa a primeira zona de brillouin para $N_x =$ (a)20 e (b)21 linhas. Em (c),(d) está plotado o zoom da região próxima aos estados de borda para cada uma das figuras. As energias estão colocadas em unidades de t_0 e os vetores de onda em unidades de π/a	p. 38
14	Energia em função do campo elétrica para: (a) nanofita de 20 linhas com borda armchair e (b) nanofita de 20 linhas com borda zigzag. Na figura, plotamos energia em unidades de t_0 em função de e_0/t , que é proporcional ao campo.	p. 39
15	(a)Potencial elétrico em função da posição y ao longo da fita. (b) Campo elétrico em função da posição. Note que não há informação alguma a respeito da região de variação de potencial.	p. 41
16	Resultado para nanofita armchair submetida a um poço de potencial com número de linhas, da esquerda para direita: $N_y = 20, 21$ e 22 linhas. Os resultados são mostrados com os seguinte valores de altura da barreira: $0.25t_0$ (a)-(c); $0.5t_0$ (d)-(f); $0.75t_0$ (g)-(i); t_0 (j)-(m).	p. 43
17	Resultado para nanofita zigzag submetida a um poço de potencial com número de linhas, da esquerda para direita: $N_y = 20$ e 21 . Os resultados são mostrados com os seguinte valores de altura da barreira: $0.25t_0$ (a)(b); $0.5t_0$ (c)(d); $0.75t_0$ (e)(f); t_0 (g)(h).	p. 44
18	densidade de probabilidade para dois auto estados arbitrários na nanofita. A figura de cima mostra o resultado para um estado localizado no poço com altura da barreira $V =$ (a)0, (b) $0.5t_0$ e (c) $4t_0$. Na figura de baixo o mesmo resultado com a função de onda localizada na barreira e $V =$ (d)0, (e) $0.5t_0$ e (f) $4t_0$	p. 45

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	p. 12
1.1	Definições	p. 12
1.2	Propriedades	p. 15
1.3	Aplicações	p. 17
1.4	Sumário	p. 18
2	MODELO TEÓRICO	p. 19
2.1	Método Tight-binding	p. 19
2.2	Formalismo quântico de segunda quantização	p. 21
2.3	Modelo Tight-binding aplicado em grafeno	p. 24
2.3.1	Folha infinita	p. 24
2.3.2	Nanofita de Grafeno	p. 28
3	RESULTADOS	p. 33
3.1	Nanofita Sem Campo elétrico	p. 33
3.2	Campo elétrico com potencial linear com a posição	p. 36
3.3	Poço de potencial	p. 40
4	CONCLUSÃO	p. 46
	REFERÊNCIAS	p. 48

1 INTRODUÇÃO

1.1 Definições

Os primeiros trabalhos teóricos sobre grafeno datam de 1947 quando Wallace fez os primeiros cálculos usando um modelo Tight-Binding para determinar as suas propriedades eletrônicas[1]. Neste trabalho, Wallace estava mais interessado em um estudo das propriedades do grafite (um arranjo de folhas de carbono empilhadas uma sobre a outra), utilizando grafeno simplesmente como um passo intermediário.

Em 5 de outubro de 2010, o prêmio Nobel de física foi dado à Konstantin Novoselov e Andre Geim pelos trabalhos pioneiros na sintetização de monocamadas de grafite ou, como passou a ser chamado, grafeno[2]. Desde então, têm sido realizados vários estudos para tentar entender as propriedades eletrônicas, mecânicas, ópticas, térmicas e químicas desse material, que tem grande potencial para aplicações em várias áreas da indústria e tecnologia. Para ilustrarmos a atenção que tem sido dada pela comunidade científica para conseguir controlar as propriedades desse material nos últimos anos, a figura 1[3] mostra o número de publicações realizadas sobre grafeno nos últimos anos.

De uma forma geral, grafeno pode ser definido como uma monocamada plana de átomos de carbonos arranjados numa estrutura tipo favo-de-mel, com uma distância de 0.142 nm entre os átomos. Átomos de carbono possuem estrutura de Lewis dada por $1s^2, 2s^2, 2p^2$. No grafeno, esses quatro orbitais atômicos da camada de valência se hibridizam formando três ligações σ fortes no plano, responsável pela forte estrutura plana do grafeno, e um orbital π perpendicular ao plano, responsáveis pelas propriedades de transporte ao longo da folha.

A figura 2 mostra uma célula hexagonal convencional de grafeno e os vetores de rede \vec{a}_1

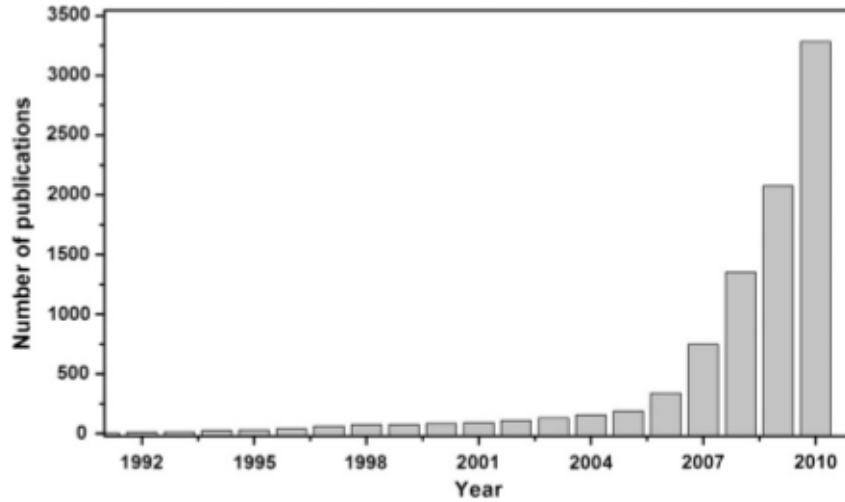


Figura 1: Número de publicações sobre grafeno nos últimos anos. Fonte:[3]

e \vec{a}_2 . Nós definimos as subredes A e B no grafeno como as redes formadas pelos átomos do tipo A (em vermelho) e as redes formadas por átomos do tipo B (em azul). Como podemos ver da figura, esses vetores são dados por: $\vec{a}_1 = 3a/2\vec{i} + \sqrt{3}a/2\vec{j}$; $\vec{a}_2 = 3a/2\vec{i} - \sqrt{3}a/2\vec{j}$. Qualquer átomo do tipo A pode ser alcançado de outro átomo do tipo A por um vetor de translação da rede $\vec{T} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, onde n e m são inteiros, o mesmo valendo para átomos do tipo B. Os átomos A e B na figura 2 não são equivalentes e não podem ser alcançados um do outro através de um vetor de translação da rede. Ambos formam redes triangulares e nós rotulamos as redes formadas por esses átomos de subrede A e subrede B, respectivamente.

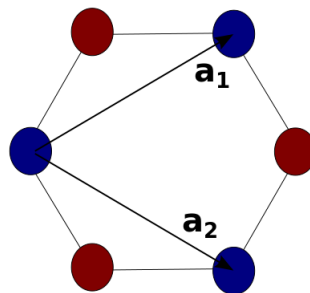


Figura 2: Célula unitária de grafeno.

Havia dois motivos principais para a ausência de trabalhos sobre grafeno até recen-

temente. Primeiro, acreditava-se que tais estruturas essencialmente bidimensionais (2D) não poderiam existir. A razão para isso é que, na natureza, crescimento de cristais exige altas temperaturas, o que torna estruturas de baixas dimensionalidade instáveis, devido a flutuações térmicas [4]. Portanto, materiais bidimensionais, como o grafeno, se decomporiam em estruturas tridimensionais mais estáveis, como nanotubos de carbono, fulerenos, etc. O segundo motivo é que, mesmo que existissem, não haveria aparato experimental para observar tal estrutura. Essa última dificuldade foi resolvida devido ao efeito que o grafeno cria num substrato de silício que permite a sua observação direta através de um microscópio ótico comum [4].

Antes de terminar essa seção, precisamos definir uma subcategoria de materias de grafeno que será o principal objeto de estudo desse trabalho. Em estudos teóricos, normalmente consideramos o grafeno como uma folha infinita e, à partir daí, utilizamos nosso modelo para pré-dizer as propriedades desse material. Nesse trabalho, estaremos mais interessados numa subestrutura unidimensional de grafeno, na nanofita de grafeno, que pode ser considerada como uma região entre o corte de dois planos paralelos da folha. Assim, uma nanofita é infinita em uma direção, mas discreta na outra. Vamos escolher nosso sistema de coordenadas com o eixo y na direção finita da folha e x na infinita. Precisamos além disso definir ao longo de quais planos faremos os cortes da fita, que definem as bordas. Trabalharemos aqui os dois tipos mais básicos de bordas: bordas armchair e bordas zigzag. Na figura 5 representamos essas duas geometrias. A borda armchair é obtida quando realizamos um corte ao longo da direção das arestas no grafeno e a zigzag quando realizamos um corte ao longo dos vértices. As duas geometrias para as bordas estão defasadas de um ângulo de 30° . Na figura, também está representada a célula unitária para cada uma das geometrias. Essas estruturas podem ser obtidas através do modo usual de produção de grafeno, a clivagem micromecânica ou através de um processo de corte de um nanotubo.

Na próxima seção falaremos sobre as propriedades que fazem com que o grafeno seja um material ideal para possíveis futuras aplicações tecnológicas.

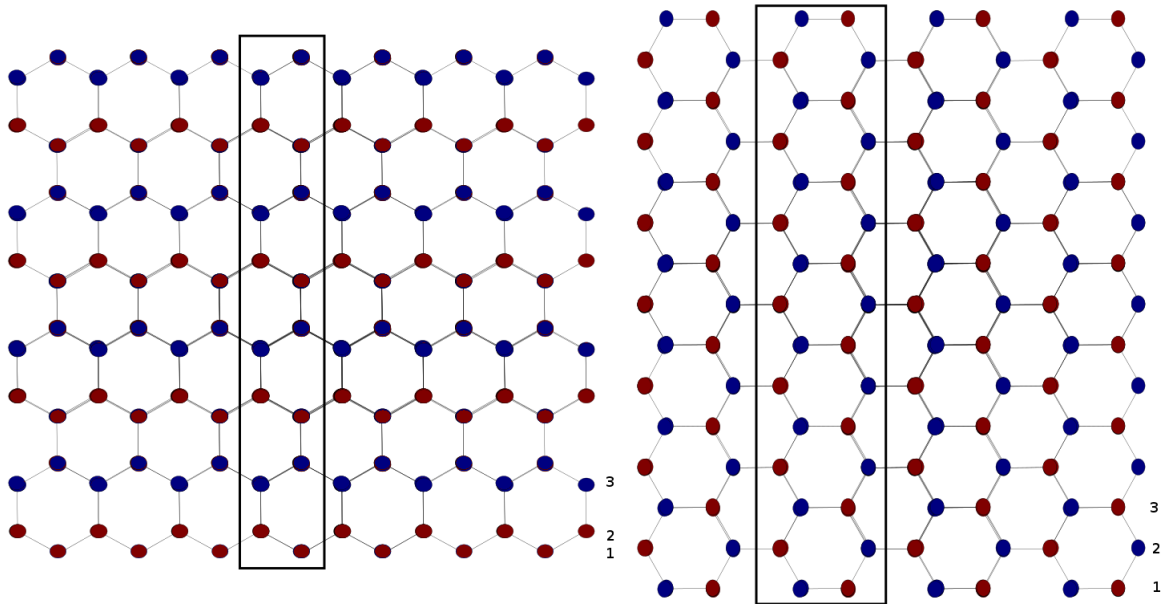


Figura 3: Nanofita de Grafeno: armchair (Direita) e zig-zag (Esquerda) com a célula unitária em destaque.

1.2 Propriedades

Das propriedades do grafeno, a que chama mais atenção é sem dúvida o fato de que elétrons no grafeno se comportam como partículas relativísticas de spin $1/2$, sem massa e obedecendo uma equação do tipo Dirac. Isso se deve ao fato de que sua relação de dispersão possui uma forma linear em torno de um conjunto finito de pontos equivalentes K e K' do espaço recíproco, tal como a de férmion livre de Dirac. No lugar do spin, surge no grafeno o que se chama de um pseudo-spin, associado ao fato de o elétron se encontrar em um átomo da subrede A ou um átomo da subrede B no grafeno. Assim, uma de suas primeiras aplicações, pode ser vista como utilizar o grafeno para entender fenômenos associados a partículas relativísticas, que entra no escopo da eletrodinâmica quântica. Isso levou a uma melhor compreensão de fenômenos conhecidos, como o Efeito Hall Quântico Anômalo e a predição de novos fenômenos como o tunelamento de Klein[4][3][5]. Este último é apresentado na eletrodinâmica quântica como o paradoxo de Klein, onde uma partícula que faz uma incidência normal ao longo de uma barreira de potencial consegue tunelar, ou melhor atravessar, com probabilidade de 100 %. No grafeno, isso é possível simplesmente mudando o estado de elétron para buraco, e vice-versa, ao atravessar a barreira.

Outra propriedade eletrônica que chama atenção no grafeno é sua alta condutividade e

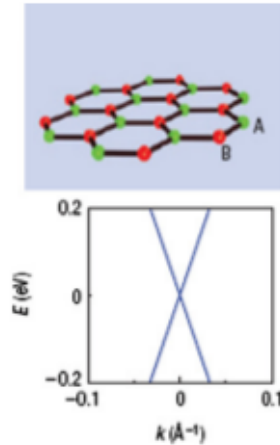


Figura 4: Relação de dispersão próxima à um dos cones de Dirac numa monocamada de grafeno. Imagem adaptada de [3]

mobilidade eletrônica, podendo esta última alcançar valores da ordem de $200.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, que é muito alto em comparação com os valores medidos para outros semicondutores, como o antimoneato de índio, por exemplo, que possui me da ordem de $77,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Faixas de valores altas como essas são alcançadas em uma folha de grafeno principalmente por esse material ser suave e livre de defeitos. Numa amostra, é ainda possível modificar essa mobilidade pela introdução de defeitos, aplicando perturbações externas e/ou através de interação com outras moléculas na sua superfície.

Apesar dessas excepcionais propriedades exibidas por uma nanofita de grafeno ainda há problemas que poderiam impedir sua aplicação na eletrônica. Uma delas é o fato de o espectro de energia do grafeno exibir gap zero, o que impede o uso do grafeno em aplicações lógicas. Uma forma de ser resolver isso, como ficará claro mais adiante, é utilizar uma nanofita de grafeno, pois, para esse sistema, é possível a abertura de um gap. Além disso, a aplicação de perturbações externas como strain[6], impurezas[7], campos externos (principal assunto discutido nesse trabalho) podem servir como mecanismo de controle do gap na nanofita.

Grafeno também possui excelentes propriedades ópticas, mecânicas e térmicas. Uma única folha de grafeno absorve 2,3% da luz que incide sobre ela. Essa absorção cresce linearmente com o número de camadas de grafeno e é possível mostrar que ela está relacionada com a constante de estrutura fina $\alpha = 1/137$ de forma bem simples [8]. Em

relação a suas propriedades mecânicas, grafeno possui um módulo de elasticidade grande e, portanto, pode ser muito bom em aplicações de dispositivos eletrônicos, tornando-se resistente a aplicação de strain. Para concluir, grafeno também exibe alta condutividade térmica devido as ligações covalente C-C entre átomos de carbono. Cálculos feitos através de espectroscopia micro-Raman confocal, determinaram valores de até 5300 W/mK no grafeno [3].

Resumindo, apresentamos nessa seção um breve resumo de algumas das principais propriedades físicas do grafeno que tem sido fonte de discussão nos estudos atuais sobre esse material. Na próxima seção, veremos como algumas dessas propriedades estão sendo utilizadas ou prometem ser utilizadas em aplicações futuras.

1.3 Aplicações

Devido a suas propriedades, o grafeno promete ter aplicação em várias áreas como bio engenharia, no melhoramento de materiais, na optoeletrônica, etc. Além disso, as pesquisas em grafeno geraram um crescente interesse da comunidade científica em outros materiais bidimensionais como nitreto de boro, sulfato de tântalo(IV), etc. Grafeno, combinado com essas novas estruturas pode gerar materiais ainda mais interessantes, tanto do ponto de vista teórico quanto prático.

Uma propriedade do grafeno que chama atenção é sua sensibilidade química. Quando uma única molécula de gás é adsorvida numa folha de grafeno, ocorre uma mudança na resistividade local, o que torna possível sua detecção. Assim, como consequência direta dessa propriedade, uma possível aplicação de grafeno é como um sensor bioelétrico, servindo para detectar níveis de glicose, hemoglobina, colesterol e até sequenciamento de DNA. Essa propriedade também permite a aplicação de grafeno em dispositivos de segurança como um sensor de gás.

Uma segunda possível utilização de grafeno é na fabricação de materiais para indústria aeroespacial. Por ser um material leve, forte e resistente, grafeno é bastante indicado para substituir os materiais usados atualmente. Além disso, sua alta mobilidade eletrônica pode permitir a ele ser utilizado como uma capa protetora contra relâmpagos.

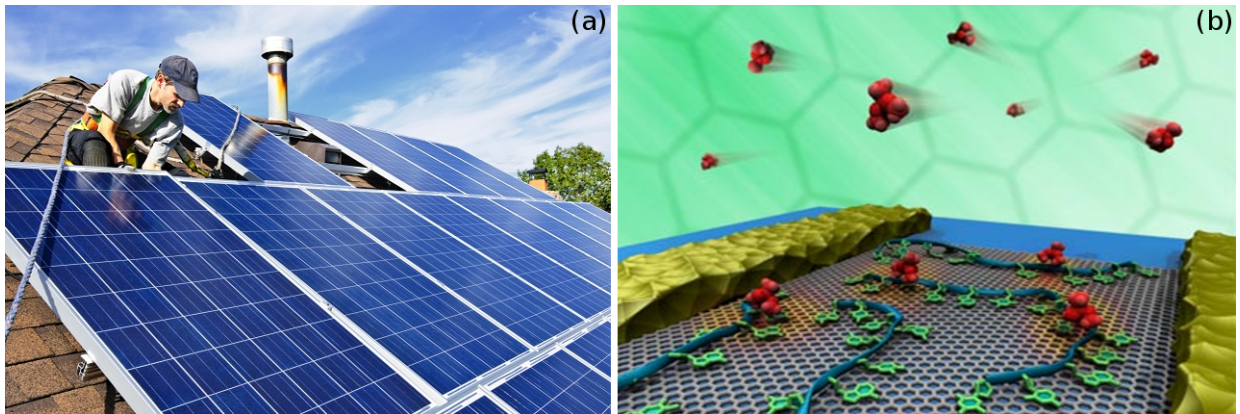


Figura 5: Duas aplicações para grafeno: (a) Grafeno utilizando na produção de células solares[9]. (b) Grafeno utilizado em sensores de gás [10]

Para concluir, um terceira aplicação futura do grafeno pode ser na optoeletronica. Como foi dito antes, uma única monocamada de grafeno absorve 2,3% da luz que incide sobre ela. Logo 97,7% da luz é transmitida através da folha, propriedade que torna o grafeno ideal para trabalhos em optoeletrônica. Assim, é provável que veremos num futuro próximo grafeno utilizado em aparelhos de touch-screen, LCD, diodos, etc.

1.4 Sumário

No próximo capítulo, discutiremos as principais ferramentas matemáticas utilizadas no trabalho desenvolvido aqui. Na primeira seção tentaremos dar uma idéia geral sobre em que se baseia o modelo tight-binding e como ele é trabalhado no formalismo de primeira quantização. Em seguida, definiremos o formalismo de segunda quantização e mostraremos como o modelo Tight-Binding se modifica nesse nova formulação. Aplicaremos então, para o caso da folha infinita. Por fim, aplicaremos o modelo Tight-binding para a nanofita de grafeno e chegaremos na equação matricial que deve ser satisfeita pelos operadores no espaço de fase para se determinar as auto-energias. No terceiro Capítulo, discutiremos os principais resultados obtidos nesse trabalho. Começaremos com o caso da nanofita sem campo. Em seguida, os resultados para o campo elétrico uniforme e, finalmente, o caso do poço de potencial. fecharemos o último capítulo mostrando as conclusões de tudo que foi exposto.

2 MODELO TEÓRICO

2.1 Método Tight-binding

Nesta seção vamos falar sobre alguns aspectos gerais da aproximação Tight-binding que será usada posteriormente, dentro do formalismo de segunda quantização, para determinar as propriedades de propagação eletrônica sobre uma nanofita de grafeno. Maiores detalhes dos cálculos apresentados aqui se encontram em [11].

Quando tentamos encontrar as funções de onda que determinam a propagação de elétrons em um cristal, encontramos soluções que são completamente localizadas em sítios da rede (que levam a uma descrição em termos de orbitais atômicos) e outras que estão espalhadas sobre o cristal (e que, portanto, não tem nenhuma semelhança alguma com os orbitais atômicos). A aproximação Tight-binding serve para descrever estados intermediários entre essas duas aproximações, isto é, que são próximos das funções de onda atômica, mas não tão próximas a ponto de não ser necessário nenhuma correção.

O Hamiltoniano para um elétron num cristal pode ser escrito da seguinte forma:

$$H = H_{at} + \Delta U, \quad (2.1)$$

onde H_{at} é o Hamiltoniano atômico para um elétron em um átomo isolado do cristal e ΔU contém todas as correções para reproduzir o potencial completo do cristal. Se ΔU fosse construído de tal forma que ele fosse zero sempre que uma dada função de onda atômica não o fosse, então, para um cristal formado por N átomos, ψ_n produziria N níveis com funções de onda $\psi_n(\vec{r} - \vec{R})$ para cada sítio \vec{R} da rede e a solução para um dado cristal seria dada por:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.2)$$

É fácil de mostrar que Ψ_{nk} satisfaz o teorema de Bloch¹ e portanto é uma possível solução para o Hamiltoniano no cristal nessas condições. No entanto, não é verdade que $\Delta U(\vec{r})$ vai satisfazer essa propriedade, para o Hamiltoniano contendo $\Delta U \neq 0$. Mesmo assim, a abordagem acima sugere que procuremos soluções da seguinte forma:

$$\Psi_{n\vec{k}} = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R}). \quad (2.3)$$

Em geral, no entanto, esperamos que o produto $\Delta U(\vec{r})\Psi_n(\vec{r})$ seja bastante pequeno em relação as energias características do sistema, de modo que é razoável escrever $\phi(\vec{r})$ como um produto de função de onda atômica:

$$\phi(\vec{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\vec{r}) \quad (2.4)$$

Substituindo essas expressões na equação de Schrödinger e fazendo o produto interno com Ψ_m é possível mostrar, depois de algumas contas, que essas relações geram a seguinte equação de auto-valores:

$$\begin{aligned} (\epsilon(\vec{k}) - E_m)b_m &= -(\epsilon(\vec{k}) - E_m) \sum_n (\sum_{\vec{R} \neq 0} \int \Psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} d\vec{r}) b_n \\ &+ \sum_n (\int \Psi_m^*(\vec{r}) \Delta U \psi_n(\vec{r}) d\vec{r}) b_n + \sum_n (\sum_{\vec{R} \neq 0} \int \Psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{R}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} d\vec{r}) b_n. \end{aligned} \quad (2.5)$$

O lado direito dessa equação é normalmente muito pequeno, pois envolve termos com produtos de funções de onda centradas em sítios diferentes e termos em ΔU . Logo, o mesmo deve ser verdade para o lado esquerdo. Isso será verdade se $\epsilon(\vec{k}) - E_m$ ou b_m forem muito pequenos. Como, normalmente, $\epsilon(\vec{k}) \approx E_s$ para um dado estado, dependendo da degenerescência do estado s , a equação acima gera um sistema de equações para se determinar os coeficientes da combinação linear de estados que geram a função $\phi(\vec{r})$.

Observe que as relações obtidas aqui partem do pressuposto inicial de que a Hamiltoniana no cristal é muito próxima de H_{at} e é nisso que está baseado a aproximação tight-binding. Na próxima seção, falaremos sobre o formalismo de segunda quantização e em seguida como um Hamiltoniano Tight-Binding pode ser descrito em termo de operadores de criação e destruição usando esse novo formalismo.

¹O teorema de Bloch diz que a função de onda que descrevem os estados numa região onde existe um potencial periódico aplicado, isto é $U(\vec{r} + \vec{T}) = U(\vec{r})$, são da seguinte forma: $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$, onde $u_{\vec{k}}$ tem a periodicidade da rede.

2.2 Formalismo quântico de segunda quantização

Essa seção servirá de base para determinarmos as auto-energias de um elétron em uma nanofita de grafeno. Falaremos primeiro do formalismo de segunda quantização para férmions e, em seguida, mostraremos como se pode reescrever o Hamiltoniano Tight-Binding nesta nova base.

A primeira quantização em física refere-se à quantização da energia e estados de um partícula submetida à um dado confinamento. Posteriormente, percebeu-se que as forças de interação entre partículas eram causadas por outras partículas e que essas partículas eram quantizadas[12]. Aqui não entraremos em detalhes a respeito de como esse processo ocorreu. No entanto, resta-nos saber que isso, de um modo geral, levou ao formalismo de segunda quantização que será estudado nessa seção.

Agora, considere um sistema de N partículas. Como nosso trabalho envolve a propagação de elétrons em uma nanofita de grafeno, nos limitaremos ao estudo de sistema de partículas fermiônicas. Férmions podem ser definidos como partículas de spin semi inteiro idênticas que obedecem ao princípio de exclusão de Pauli, isto é, duas partículas fermiônicas não podem ocupar o mesmo estado quântico.

Como próximo passo, definimos o número de ocupação n_j como o número de partículas que estão ocupando o estado j. Como foi dito antes, Férmions obedecem ao princípio de exclusão de Pauli. Logo n_j , para férmions só pode ser 0 ou 1.

No formalismo de segunda quantização, o estado de um sistema de N partículas pode ser escrito da seguinte forma, utilizando a notação de Ket's de Dirac:

$$|\Psi\rangle = |n_1, n_2, n_3 \cdots, n_i, \cdots\rangle. \quad (2.6)$$

Aqui, $|\Psi\rangle$ representa o estado geral do sistema de N partículas e n_i é o número de ocupação para o estado i. Quando não há nenhuma partícula ocupando qualquer estado, chamamos este de estado de vácuo e, em notação de Dirac, representamos esse estado por:

$$|0\rangle = |0, 0, 0, \cdots, 0, \cdots\rangle. \quad (2.7)$$

Além disso, a condição de ortonormalização para os estados de uma partícula requerem que $|\Psi\rangle$ satisfaça a seguinte relação:

$$\langle\Psi|\Psi'\rangle = \prod_{i=0}^{\infty} \delta_{n_i, n'_i}. \quad (2.8)$$

Continuando, definimos o operador número N_i para o estado i com a propriedade de que o valor esperado dá n_i , o número de ocupação para o estado i . Em notação de bra's e ket's esse operador assume a seguinte forma:

$$N_i = n_i |\cdots n_i \cdots\rangle \langle \cdots n_i \cdots|. \quad (2.9)$$

O tratamento de um sistema de partículas é enormemente facilitado com a introdução dos operadores chamados de criação e destruição. Esses operadores tem a propriedade de que quando atuam em um estado criam ou destroem uma partícula nesse estado. Isto é, esses operadores tem a seguinte forma para um dado estado i :

$$a_i^\dagger |\cdots n_i - 1 \cdots\rangle = c_i(n_i) |\cdots n_i \cdots\rangle \quad (2.10)$$

$$a_i |\cdots n_i \cdots\rangle = c'_i(n_i) |\cdots n_i - 1 \cdots\rangle \quad (2.11)$$

Além disso, como estamos tratando de partículas fermiônicas, temos ainda que exigir, como foi dito anteriormente, que elas obedeçam ao princípio de exclusão de Pauli. É possível mostrar que essas relações são estabelecidas se os operadores definidos acima satisfaçam as seguintes relações de anticomutação:

$$\{a_i, a_j^\dagger\} = a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \delta_{ij}; \quad (2.12)$$

$$\{a_i, a_j\} = 0; \quad (2.13)$$

$$\{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} = 0. \quad (2.14)$$

Das relações 2.13 e 2.14 é obvio que: $a_i a_i = a_i^\dagger a_i^\dagger = 0$. Observe também, das equações 2.10 e 2.11, que $a_i^\dagger a_i |\Psi\rangle = c_i(n_i) c_i'(n_i) |\Psi\rangle$, que tem a mesma forma do operador número. Assim é natural tomarmos $a_i^\dagger a_i = N_i$, e, portanto, temos a seguinte relação: $c_i(n_i) c_i'(n_i) = n_i$. Tomemos agora o operador N_i^2 :

$$N_i^2 = a_i^\dagger a_i a_i^\dagger a_i = a_i^\dagger (1 - a_i^\dagger a_i) a_i = a_i^\dagger a_i - a_i^\dagger a_i^\dagger a_i a_i = a_i^\dagger a_i = N_i, \quad (2.15)$$

portanto, $N_i^2 = N_i$, o que implica que $n_i(n_i - 1) = 0$, comprovando que os valores de n_i só podem ser 0 ou 1. Considere os operadores abaixo:

$$A_i^\dagger = n_i (-1)^{\Sigma_i} | \dots 1 - n_i \dots \rangle \langle \dots n_i \dots | \quad (2.16)$$

$$A_i = (1 - n_i) (-1)^{\Sigma_i} | \dots n_i \dots \rangle \langle \dots 1 - n_i \dots | \quad (2.17)$$

É fácil mostrar que esses operadores satisfazem todas as relações acima e, portanto, correspondem aos operadores de criação e destruição associados ao estado de férmion, isto é $A_i^\dagger = a_i^\dagger$ e $A_i = a_i$. Em posse desses valores, podemos escrever o estado geral de uma partícula em termos de operadores de criação e destruição:

$$|\Psi\rangle = \prod_{i=0}^{\infty} \frac{a_i^{n_i}}{\sqrt{n_i!}} |0\rangle. \quad (2.18)$$

Vejamos agora como fica o operador Hamiltoniano para um dado sistema na notação do formalismo de segunda quantização. Seja ϵ_i a energia associada ao estado i de um sistema de partículas. Considere que para cada estado i há n_i^2 partículas ocupando esse estado. Assim, para esse sistema, a energia total é dada por:

$$E = \sum_{i=0}^{\infty} n_i \epsilon_i \quad (2.19)$$

Ora, sabemos que $E = \langle H \rangle$ e $n_i = \langle a_i^\dagger a_i \rangle$, logo podemos escrever o Hamiltoniano total do sistema como:

$$H = \sum_{i=0}^{\infty} \epsilon_i a_i^\dagger a_i. \quad (2.20)$$

No entanto, essa aproximação não está completamente correta quando tentamos determi-

²No nosso caso, como estamos trabalhando com partículas fermiônicas, n_i só pode ser igual a 0 ou 1. Para partículas bosônicas, n_i pode assumir qualquer valor positivo.

nar a Hamiltoniana para um sistema mais geral possível[14]. A aproximação acima supõe que não haja interação entre os estados ocupados pelas partículas. Se quisermos considerar a situação mais geral possível, devemos supor que existam termos correspondentes a uma interação entre as partículas e os estados seguintes, bem como uma interação entre as próprias partículas que compõem o sistema. Por exemplo, se estivermos tratando de um elétron numa rede atômica, na situação mais realista, devemos incluir termos que correspondam a energia de interação entre os elétrons e os sítios atômicos, elétrons e elétrons, elétrons e buracos, elétrons e fónons, fónons e buracos, etc, tornando o problema cada vez mais complicado. Como foi dito na seção 2.1, a aproximação Tight-Binding consiste numa visão intermediária que fornece uma pequena correção a visão de orbital atômico. Assim, considera-se que o elétron tem uma pequena chance de tunelar de um sítio i para um sítio j dentro do átomo. Em termos dessa nova aproximação podemos escrever a Hamiltoniana do sistema para uma partícula fermiônica na aproximação Tigh-Binding como:

$$H = \sum_i \epsilon_i a_i^\dagger a_i + \sum_{i,j} t_{i,j} (a_i^\dagger a_j + a_i a_j^\dagger). \quad (2.21)$$

Aqui, $a_i(a_i^\dagger)$ e $a_j(a_j^\dagger)$ são os operadores de criação (destruição) nos sítios i e j , respectivamente, enquanto $t_{i,j}$ é o termo de hopping (ou integral de superposição) entre os dois orbitais dados em termos da energia de interação por:

$$t_{i,j} = \int \langle \Psi | \Delta U_{i,j} | \Psi \rangle = \prod_l \int \langle 0 | \frac{a_l^\dagger}{\sqrt{n_l}} | \Delta U_{ij} | \frac{a_l}{\sqrt{n_l}} | 0 \rangle = \Delta U_{i,j}. \quad (2.22)$$

Na próxima seção, veremos como o modelo Tight-Binding se aplica para determinar as auto energias no grafeno. Veremos primeiro o caso da folha infinita e, em seguida, passaremos ao estudo de nanofitas com campo elétrico aplicado.

2.3 Modelo Tight-binding aplicado em grafeno

2.3.1 Folha infinita

Vamos agora aplicar esse modelo para determinar as autoenergias de um elétron em uma folha infinita de grafeno. Nesse caso $t_{i,j} = t = 2,8$ eV [7]. Nossa aproximação supõe

que o elétron está 'fortemente ligado' e, portanto, só pode interagir com os vizinhos mais próximos. Nesse caso tem-se o seguinte Hamiltoniano para o elétron no grafeno [5]

$$H = -t \sum_{i,j} (a_i^\dagger b_j + a_i b_j^\dagger). \quad (2.23)$$

Estamos usando a_i e b_j para diferenciar os átomos das subredes A e B. Não colocamos o primeiro termo de 2.21 por que o único efeito desse termo é deslocar o zero de potencial. Como requisitado pelo teorema de Bloch e a periodicidade da rede, é conveniente escrever os operadores de criação e destruição em termos de suas transformadas para o espaço recíproco. Tem-se então:

$$a_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} a_k \quad (2.24)$$

$$a_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} a_k^\dagger \quad (2.25)$$

$$b_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j} b_{k'} \quad (2.26)$$

$$b_j^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j} b_{k'}^\dagger \quad (2.27)$$

Substituindo essas expressões no Hamiltoniano do sistema tem-se:

$$H = -\frac{t}{N} \sum_{i,j} \sum_{k,k'} (e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j} a_k^\dagger b_{k'} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}_j} a_k b_{k'}^\dagger) \quad (2.28)$$

Podemos rearranjar essas expressões para deixarmos em termos de distância relativa entre os sítios atômicos:

$$H = -\frac{t}{N} \sum_{i,j} \sum_{k,k'} (e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)} e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}_j} a_k^\dagger b_{k'} + e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)} e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}_j} a_k b_{k'}^\dagger) \quad (2.29)$$

Podemos simplificar essa expressão, usando a seguinte identidade matemática: $\sum_k e^{i(k-k')\cdot\vec{r}_i} = \delta_{\vec{k},\vec{k}'}$. Substituindo isso no Hamiltoniano do sistema, encontramos:

$$H = -\frac{t}{N} \sum_{i,j} \sum_k (e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)} a_k^\dagger b_k + e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i-\vec{r}_j)} a_k b_k^\dagger). \quad (2.30)$$

Como dissemos anteriormente, iremos considerar no Hamiltoniano somente a interação entre os primeiros vizinhos. Logo, para um sítio i fixado, a soma em j varre todos os vizin-

hos mais próximos. Portanto, iremos repetir a mesma soma sobre mais próximos vizinhos, para cada sítio j . A figura 6 mostra os termos que participam dessa interação de primeiros vizinhos.

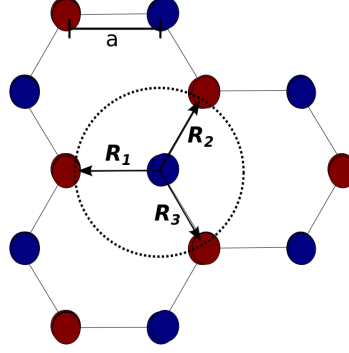


Figura 6: átomos de carbono em uma rede hexagonal de grafeno. R_1 , R_2 e R_3 denotam as distâncias aos vizinhos mais próximos de um átomo tipo B (azul) da rede.

Colocando a origem no átomo B da figura, vemos que as distâncias dadas são: $\vec{R}_1 = -a\vec{i}$; $\vec{R}_2 = a/2\vec{i} + a\sqrt{3}/2\vec{j}$; $\vec{R}_3 = a/2\vec{i} - a\sqrt{3}/2\vec{j}$. Logo, para um valor de j fixado a soma sobre os mais próximos vizinhos do tipo B, constituída de átomos do tipo A, fica:

$$\sum_i e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_2} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_3} = e^{ik_x a} + 2e^{-ik_x a/2} \cos(\sqrt{3}k_y a/2) = g(\vec{k}). \quad (2.31)$$

Essa expressão, que nós rotulamos de $g(\vec{k})$, é chamada de fator de estrutura da rede cristalina. Como dissemos, a soma em j é a mesma para cada átomo i da rede. Logo, considerando que temos N átomos na rede, o somatório em i, j fica N vezes o somatório em j . Substituindo isso mais os resultados da equação 2.31 na expressão 2.30, da Hamiltoniana do sistema, obtemos:

$$H = -t \sum_k (g(\vec{k}) a_k^\dagger b_{\vec{k}} + g(\vec{k})^* a_{\vec{k}} b_k^\dagger) \quad (2.32)$$

Esse é o Hamiltoniano para o elétron no grafeno no espaço de Hilbert em termos dos momentos \vec{k} . Esse Hamiltoniano pode ser escrito também como $H = \sum_k \langle \Psi_k | H | \Psi_k \rangle$, onde $|\Psi_k\rangle = |a_k, b_k\rangle$ e a_k, b_k são as transformadas dos operadores de criação e destruição. Essa relação pode ser escrita ainda na forma matricial, $E_k |\Psi_k\rangle = H |\Psi_k\rangle$, onde $H_{i,j} =$

$\langle(\Psi_k)_i|H|(\Psi_k)_j\rangle$. Assim temos:

$$E_k \begin{pmatrix} a_k \\ b_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -tg(\vec{k}) \\ -tg^*(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_k \\ b_k \end{pmatrix}. \quad (2.33)$$

Os auto valores dessa equação dão as auto energias associadas ao Ψ_k . Para encontrarmos essas grandezas, o determinante da matriz H - EI tem que ser igual a zero. Assim, devemos resolver a seguinte equação:

$$\begin{vmatrix} E_k & tg(\vec{k}) \\ tg^*(\vec{k}) & E_k \end{vmatrix} = 0 \leftrightarrow E_k^2 - t^2|g(\vec{k})|^2 = 0. \quad (2.34)$$

Cujas raízes são dadas por:

$$E_k = \pm \sqrt{3 + 4\cos(\sqrt{3}k_y a) + \cos(3k_x a/2)\cos(\sqrt{3}k_y a/2)} \quad (2.35)$$

Na figura 7 representamos essas duas soluções em função de $k_x a$ e $k_y a$. Na figura, vemos seis pontos de contato entre a banda de condução e a banda de valência³. Da figura, observa-se que a relação de dispersão tem uma aparência cônica se escolhermos valores de \vec{k} muito próximos deles. Esses pontos são os chamados cones de Dirac e é por essa forma cônica que dissemos que elétrons propagando-se no grafeno comportam-se como partículas relativísticas sem massa⁴.

Na próxima subseção, finalmente desenvolvermos o Hamiltoniano tight-binding para uma partícula em uma nanofita de grafeno. Trabalharemos na aproximação de segundo vizinhos, isto é, incluiremos os segundos sítios mais próximos para o nosso cálculo da relação de dispersão. Incluiremos o termo de interação entre o elétron e potencial na nanofita.

³Quando determinamos as energias de um cristal e representamos essas energias no espaço de fase, isto é, em função de k_x e k_y , para um sistema bidimensional, as bandas de condução e valência correspondem ao nível de energia mais baixo desocupado e mais alto ocupado, respectivamente.

⁴À luz da relatividade, uma partícula de massa m , energia E e momento p satisfaz obedece a seguinte relação: $E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$, onde c é a velocidade da luz. Se $m = 0$, então temos a seguinte relação entre momento e energia: $E = \pm |pc|$. Como, pela mecânica quântica, momento também é proporcional ao vetor de onda, verificamos a analogia entre o elétron no grafeno e uma partícula relativística sem massa.

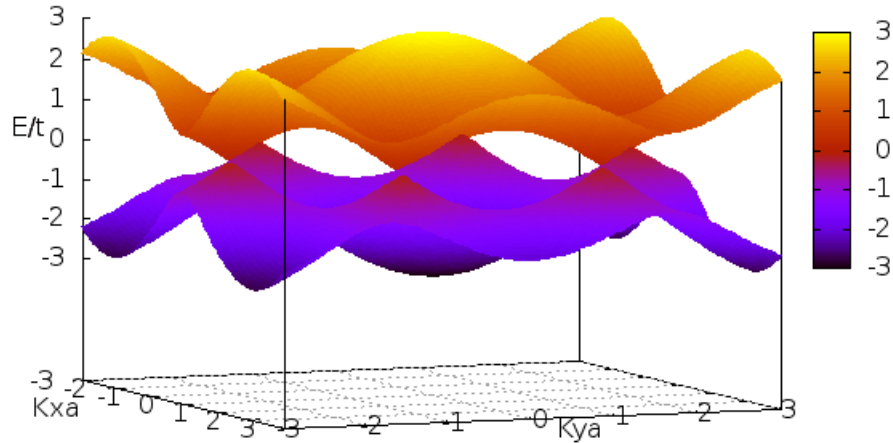


Figura 7: relação de dispersão para uma folha de grafeno infinita.

2.3.2 Nanofita de Grafeno

Nesta seção estamos interessados em descrever uma forma de determinar as auto energias de uma nanofita de grafeno de N linhas. Existem dois tipos de geometrias a se considerar: bordas armchair e bordas zigzag. Vamos, por convenção, começar sempre com linhas de átomos do tipo B para bordas zigzag (bordas armchair sempre possuem os dois tipos de átomos). A principal diferença introduzida agora é que o sistema só tem periodicidade em uma direção, que chamaremos a direção x . Além disso, incluiremos nos nossos cálculos para a relação de dispersão as interações entre segundos vizinhos.

A figura 8 representa os termos que incluiremos na nossa aproximação. Agora, além de um termo de hopping entre primeiros vizinhos, que representa a energia de interação entre o sítio atual e os primeiros vizinhos, há também a possibilidade de hopping entre os segundos vizinhos. Assim nos temos: $t_0 \approx 2.8$ eV para representar a interação entre primeiros vizinhos e $t_1 \approx 0.1$ eV para representar a interação entre os segundos vizinhos. Além disso, temos que considerar a energia potencial elétrica devido a interação da partícula com o campo elétrico. Chamaremos essa energia de V_i . Mais tarde acharemos uma expressão para V_i dependendo do valor do campo aplicado. Feito todas essa

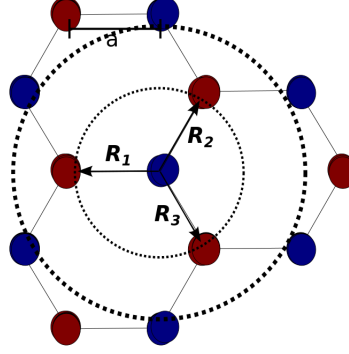


Figura 8: Na aproximação de segundos vizinhos, somamos sobre os dois grupos de átomos mostrados na figura.

observações, o Hamiltoniano para o elétron na nanofita de grafeno usando aproximação tight-Binding com segundos vizinhos submetido a campo elétrico fica:

$$H = \sum_i V_i (a_i^\dagger a_i + b_i^\dagger b_i) - t_0 \sum_{(i,j)} (a_i b_j^\dagger + a_i^\dagger b_j) - t_1 \sum_{((i,j))} (a_i a_j^\dagger + a_i^\dagger a_j + b_i b_j^\dagger + b_i^\dagger b_j) \quad (2.36)$$

Como foi dito anteriormente, devido à periodicidade da fita ao longo da direção x , faremos uma transformada de Fourier na direção x dos operadores de criação e destruição na nanofita de grafeno. Assim temos:

$$a_i = \frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_{k_x, n} e^{ik_x r_{xi}} a_{k_x, n}; \quad (2.37)$$

$$a_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_{k_x, n} e^{-ik_x r_{xi}} a_{k_x, n}^\dagger; \quad (2.38)$$

$$b_j = \frac{1}{\sqrt{N_B}} \sum_{k_x, n} e^{ik_x r_{xj}} b_{k_x, n}; \quad (2.39)$$

$$b_j^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N_B}} \sum_{k'_x, n'} e^{-ik_x r_{xj}} a_{k'_x, n'}^\dagger; \quad (2.40)$$

N_A e N_B representam o número de linhas de átomos do tipo A e do tipo B. Aqui é preciso distinguir entre os dois casos: quando a borda é zigzag e quando a borda é armchair. Quando a borda é armchair tem-se $N_A = N_B = N$. Quando a borda é zigzag tem-se $N_A = N_B = N/2$ se N é par e $N_A = (N - 1/2)$, $N_B = (N + 1)/2$, se N é ímpar.

Substituindo essas expressões na Hamiltoniana 2.36 e simplificando, chegamos a seguinte expressão para a Hamiltoniana na nanofita:

$$H = \sum_{k_x, n} \epsilon_n a_{k_x, n}^\dagger a_{k_x, n} - \sum_{k_x, n, n'} (\tau_{0n, n'}(k_x) a_{k_x, n} b_{k_x, n'}^\dagger + \tau_{1n, n'}(k_x) (a_{k_x, n}^\dagger a_{k_x, n'} + b_{k_x, n}^\dagger a_{k_x, n'})) + h.c. \quad (2.41)$$

Nós utilizamos h.c. para denotar o conjugado hermitiniano da expressão que aparece no somatório. Na equação 2.41, $\tau_{0n, n'}$ e $\tau_{1n, n'}$ representam os termos que surgem quando se considere somente a interação entre os primeiros e segundos vizinhos, respectivamente. Esses termos vão depender da geometria da nanofita. Logo, para a nanofita de borda armchair tem-se:

$$\tau_{0n, n'} = t_0(\alpha \delta_{n, n'} + \beta \delta_{n, n'-1} + \gamma \delta_{n, n'+1}); \quad (2.42)$$

$$\tau_{1n, n'} = -t_1(\eta(\delta_{n, n'+1} + \delta_{n, n'-1}) + \theta(\delta_{n, n'+2} + \delta_{n, n'-2})). \quad (2.43)$$

E, para zigzag, tem-se:

$$\tau_{0n, n'} = t_0(\beta \delta_{n, n' \mp 1} + \gamma \delta_{n, n' \pm 1}); \quad (2.44)$$

$$\tau_{1n, n'} = t_1(\zeta \delta_{n, n'} + \theta(\delta_{n, n'-2} + \delta_{n, n'+2})). \quad (2.45)$$

Aqui, os sinais de cima representam linhas do tipo B e o sinal de baixo linhas do tipo A. As constantes, $\alpha, \beta, \gamma, \eta, \theta$ e ζ são mostradas nas tabelas 1 e 2 abaixo.

	Armchair	Zigzag
α	$t_0 e^{ik_x a}$	0
β	$t_0 e^{ik_x a/2}$	$2t_0 \cos(\sqrt{3}k_x a/2)$
γ	$t_0 e^{ik_x a/2}$	t_0

Tabela 1: Coeficientes de $\tau_{0n, n'}$.

	Armchair	Zigzag
ζ	0	$2t_1 \cos(\sqrt{3}k_x a)$
η	$2t_1 \cos(3k_x a/2)$	0
θ	t_1	$2t_1 \cos(\sqrt{3}k_x a/2)$

Tabela 2: Coeficientes de $\tau_{1n, n'}$.

Com isso, nós construímos o Hamiltoniano tight-binding completo para o elétron em termos de k_x e do número de linhas com interação de primeiros e segundos vizinhos. Agora o que nós precisamos é achar uma forma de resolver esse Hamiltoniano para achar as auto energias de um elétron nesse sistema. Lembremos então que, na aproximação

de Heisenberg da mecânica quântica, nós descrevemos a evolução temporal de um operador A e este satisfaz a seguinte equação de movimento: $i\hbar dA/dt = [A, H]$ (Equação de Heisenberg). Lembremos então que os operadores $a_{k_x, n}$'s e $b_{k_x, n}$'s são auto estados do sistema com energia $E(k_x)$ e apliquemos a equação de movimento de Heisenberg para cada um dos operadores. Desde que o Hamiltoniano do sistema não depende explicitamente do tempo, podemos esperar uma dependência temporal dos operadores da forma $e^{iEt/\hbar}$. Logo:

$$[a_{k_x, n}, H] = i\hbar \frac{da_{k_x, n}}{dt} = E(k_x)a_{k_x, n} \quad (2.46)$$

$$[b_{k_x, n}, H] = i\hbar \frac{db_{k_x, n}}{dt} = E(k_x)b_{k_x, n} \quad (2.47)$$

Agora, faremos uma observação que simplificará muito nossas contas. Uma vez que só aparecem termos quadráticos no Hamiltoniano, não faz diferença o tipo de estatística que utilizamos para os operadores, se é de Fermi ou de Bose⁵. No final das contas obteremos os mesmos resultados. Dessa forma, vamos supor que, ao invés das relações de anticomutação desenvolvidas na seção 2.2, os operadores satisfazem relações análogas de comutação, isto é, eles satisfazem equações 2.12, 2.13 e 2.14, substituindo o anticomutador pelo comutador entre operadores A, B arbitrários: $[A, B] = AB - BA$. Assim, as equações de movimento 2.46 e 2.47 ficam:

$$E(k_x)a_{k_x, n} = V_n a_{k_x, n} + \sum_n \tau_{0n, n'}(k_x)b_{k_x, n'} + \sum_n \tau_{1n, n'} a_{k_x, n'}; \quad (2.48)$$

$$E(k_x)b_{k_x, n} = V_n b_{k_x, n} + \sum_n \tau_{0n, n'}^*(k_x)a_{k_x, n'} + \sum_n \tau_{1n, n'} b_{k_x, n'}. \quad (2.49)$$

Sendo $a_{k_x, n}^T$ o vetor coluna que representa os operadores de criação e destruição para átomos do tipo A e $b_{k_x, n}^T$ para o tipo B. Essa relação pode ser escrita mais compactamente na forma matricial. Logo:

$$E_k \begin{pmatrix} a_{k_x, n} \\ b_{k_x, n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_1 + V & T_0 \\ T_0^* & T_1 + V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{k_x, n} \\ b_{k_x, n} \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

⁵Estatística de Fermi-Dirac trabalha com partículas fermiônicas e a de Bose-Einstein com partículas bosônicas

Os autovalores dessa equação matricial dão as autoenergias permitidas para o sistema, enquanto seus autovetores dão as funções de onda no espaço de fase. Para uma sistema de N linhas esse problema se resume a resolver um determinante secular $2N \times 2N$. As submatrizes T_0 , T_1 e ϵ na expressão são dadas por:

$$T_0 = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \beta & \alpha & \gamma & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \gamma & \alpha & \beta & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \gamma & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.51)$$

$$T_1 = \begin{pmatrix} \zeta & \eta & \theta & 0 & 0 & \cdots \\ \eta & \zeta & \eta & \theta & 0 & \cdots \\ \theta & \eta & \zeta & \eta & \theta & \cdots \\ 0 & \theta & \eta & \zeta & \eta & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.52)$$

$$V = \begin{pmatrix} V_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & V_2 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & V_3 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & V_4 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.53)$$

Na próxima seção discutiremos os resultados numéricos obtidos para nanofitas com bordas armchair e zigzag. Voltaremos nossa atenção para dois tipos de campos: campo elétrico uniforme, com potencial crescendo linearmente, e campo elétrico com potencial na forma de um poço de . Analisaremos primeiro a situação com nenhum tipo de campo.

3 RESULTADOS

3.1 Nanofita Sem Campo elétrico

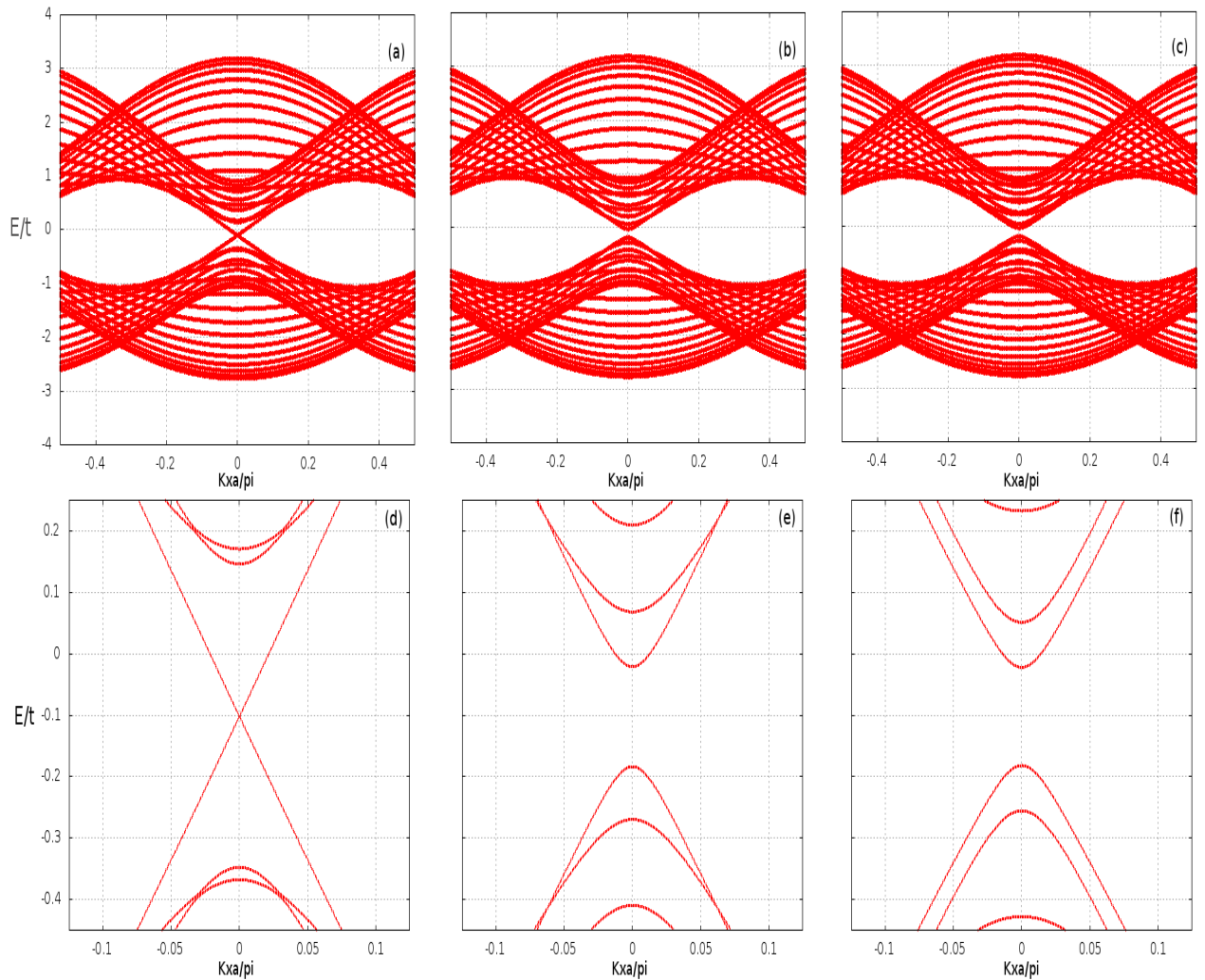


Figura 9: Resultado para a relação de dispersão para nanofita de bordas armchair sem campo elétrico com: (a) $N_y = 20$, (b) 21 e (c) 22 linhas.

A figura 9 representam os três tipos de configurações para nanofita de borda Armchair com $N_y = 20$, 21 e 22 linhas, respectivamente. A primeira propriedade observável

da figura é que a fita é condutora (não há gap) para $N_y = 20$ linhas e é semicondutora nos demais casos. Em geral, obtêm-se uma fita condutora sempre que $N_y = 3M - 1$, onde M é um inteiro. Qualitativamente, podemos explicar esse efeito como uma consequência da discretização do número de linhas. No caso da folha infinita, todos os valores possíveis de k_x e k_y são acessíveis. No entanto, a discretização das linhas na direção y gera uma discretização nos possíveis valores de k_y e podemos pensar nas curvas da figura 9 como energias correspondentes a valores fixados de k_y . Logo, se voltarmos para a relação de dispersão da figura 7, esperamos qualitativamente que a fita seja condutora sempre que um dos valores de k_y coincidir com um dos vértices dos cones de Dirac, que deve representar o que ocorre para $N_y = 3M - 1$. Uma explicação mais matemática para essa condição pode ser encontrada em [15], onde o Hamiltoniano do elétron no grafeno é resolvido dentro da aproximação de que ele satisfaz a equação de Dirac próximo aos pontos K e K' do espaço recíproco. Condições de contorno são colocadas para que a função de onda vá a zero nas bordas, o que leva a um valor de $k_y = 0$ e, conseqüentemente um possível estado condutor, sempre que a condição acima é satisfeita.

Vejamos agora o que acontece para nanofitas de bordas zigzag. Antes de discutirmos os resultados apresentados na figura 10, precisamos fazer uma pequena digressão a respeito do resultado obtido para 21 linhas e, de um modo geral, para um estado correspondente a um número ímpar de linhas. Uma nanofita zigzag com número ímpar de linhas apresenta uma linha zigzag incompleta em uma das bordas. Apesar de artificial, nosso modelo computacional permite que façamos essa escolha. Analisaremos esse caso para ver quais mudanças na relação de dispersão decorrem desse fato. Para todos os fins, estamos considerando que o elétron na borda não tem probabilidade de sair da fita.

Os cálculos foram feitos considerando que a fita sempre começa com uma linha de átomos do tipo B. A figura 10 mostra a relação de dispersão para nanofitas com 20 e 21 linhas. Uma primeira diferença que se nota, em relação ao caso armchair, é que aqui as fitas são sempre condutoras. No entanto, diferente do caso armchair, o contato entre a banda de valência e a banda de condução não ocorre só nos pontos $K(K')$ e sim num intervalo de valores de k_x . Esse efeito não é originado das propriedades da folha 2D. Como pode ser visto na figura 11, esses estados não aparecem na folha infinita. Através de um cálculo de distribuição de cargas é possível mostrar que o estado correspondente a essas energias está localizado nas bordas e, portanto, confirma o que foi dito anteriormente, pois não tem relação com as propriedades da folha infinita e sim com a discretização dos

estados.

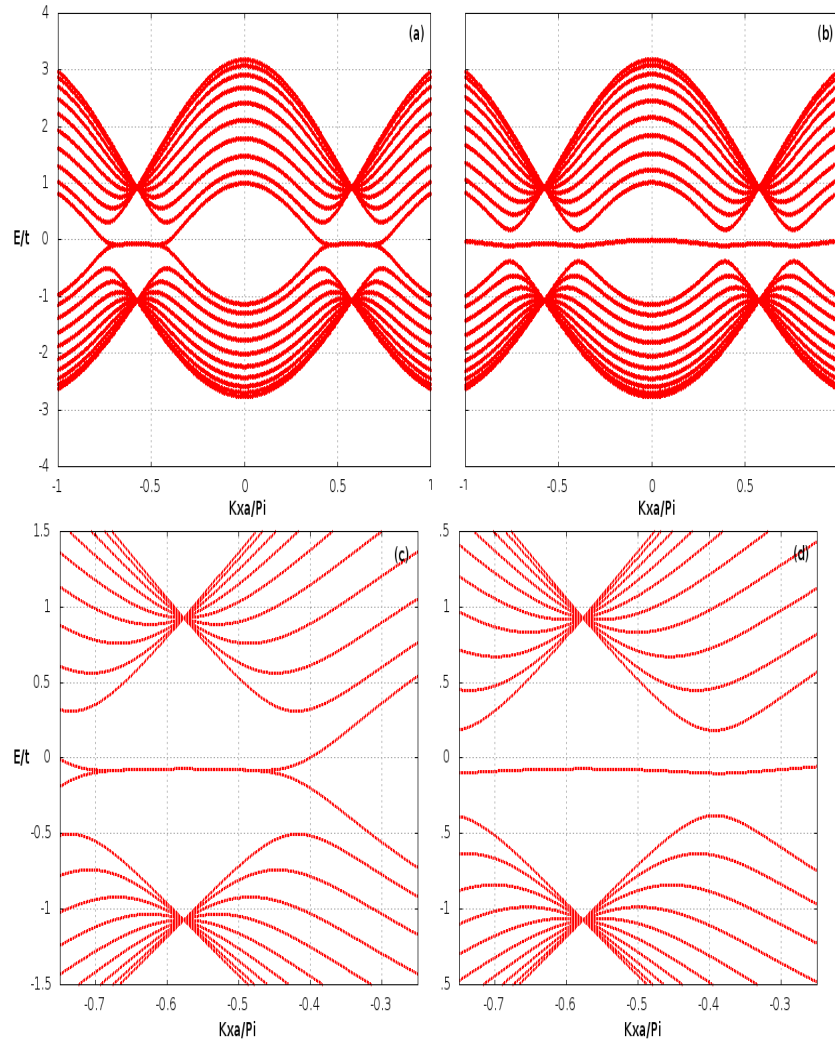


Figura 10: Resultado para a relação de dispersão de nanofitas zigzag com (a) $N_y = 20$ linhas e (b) $N_y = 21$ linhas. As figuras (c) e (d) representam uma ampliação da região próxima aos estados de borda. Foram utilizados valores de $t_0 = 2.8$ eV e $t_1 = 0.01$ eV

Para concluir essa seção, a figura 11 mostra a projeção da relação de dispersão da folha infinita nos eixos armchair e zigzag. A comparação com os resultados das figuras 9(b) e ??(c), reflete a tendência que os resultados para fita tem de se aproximar dos resultados da folha quando o número de linhas tender a infinito. Além disso a figura 11(b), deixa claro que o estado central nas nanofitas zigzag é um estado de borda, já que o mesmo não surge quando tomamos a folha infinita.

Nas próximas seções discutiremos o efeito da aplicação de um campo elétrico nas

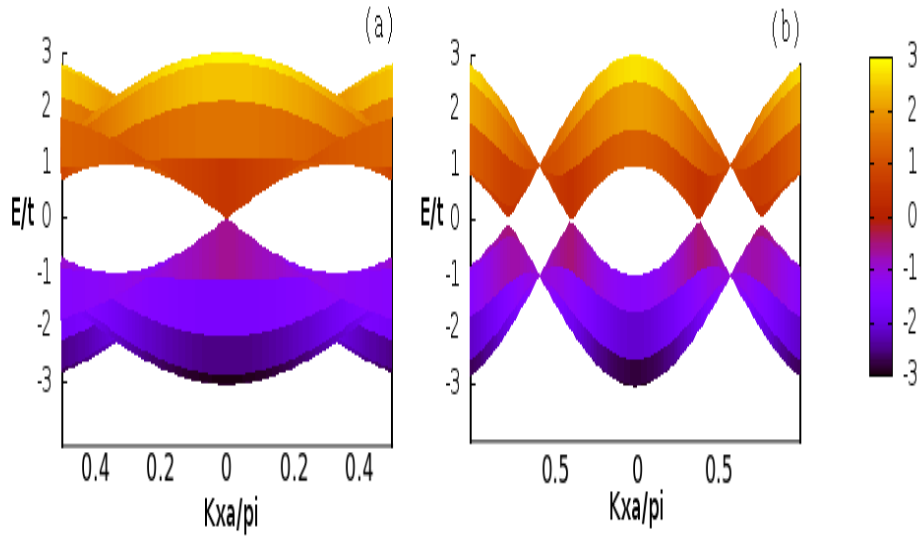


Figura 11: Projeção da relação de dispersão para folha infinita de grafeno ao longo do plano formado pelo eixo E e: (a) eixo da borda armchair e (b) zigzag.

nanofitas.

3.2 Campo elétrico com potencial linear com a posição

Nesta seção trabalharemos o efeito da aplicação de um potencial que cresce linearmente com a posição na nanofita, ou seja, trabalharemos com um campo uniforme aplicado ao longo da direção y na nanofita. Assim, a energia potencial elétrica como função da posição y na nanofita é dada por:

$$V(y) = e_0 \frac{y}{a}, \quad (3.1)$$

onde e_0 é uma constante que tem unidade de energia e a é a distância entre os átomos de carbono.

Vamos escolher a origem na primeira linha dímérica da nanofita armchair e na primeira linha da nanofita zigzag. O campo elétrico pode ser obtido facilmente do gradiente do potencial elétrico, $\vec{C}_{ele.} = -\nabla V = -e_0/a\vec{j}$. Estamos interessados em valores de campo que sejam da ordem das constantes características da rede, ou seja, da ordem de t_0/a . Um campo dessa magnitude é da ordem de ≈ 1 V/nm. Por isso, para as relações de dispersão apresentadas a seguir escolhemos $e_0 = 0.05t_0$, para nanofita armchair e $e_0 = 0.044t_0$, para nanofita zigzag. Para nanofita armchair a posição das linhas é dada por $y_n = (\sqrt{3}a/2)n$.

Para a fita de borda zigzag tem-se $y_n = 3a(n-1)/2$ se n é ímpar e $y_n = 2a + 3a(n/2 - 1)$ se n é par. Aqui, é claro, na posição das fitas tomaremos $V_n = V(y_n)$.

A figuras 12 e 13 mostram os resultados obtidos para nanofita de bordas armchair com $N_y = 20, 21$ e 22 linhas e zigzag com $N_y = 20$ e 21 linhas, respectivamente. Com-

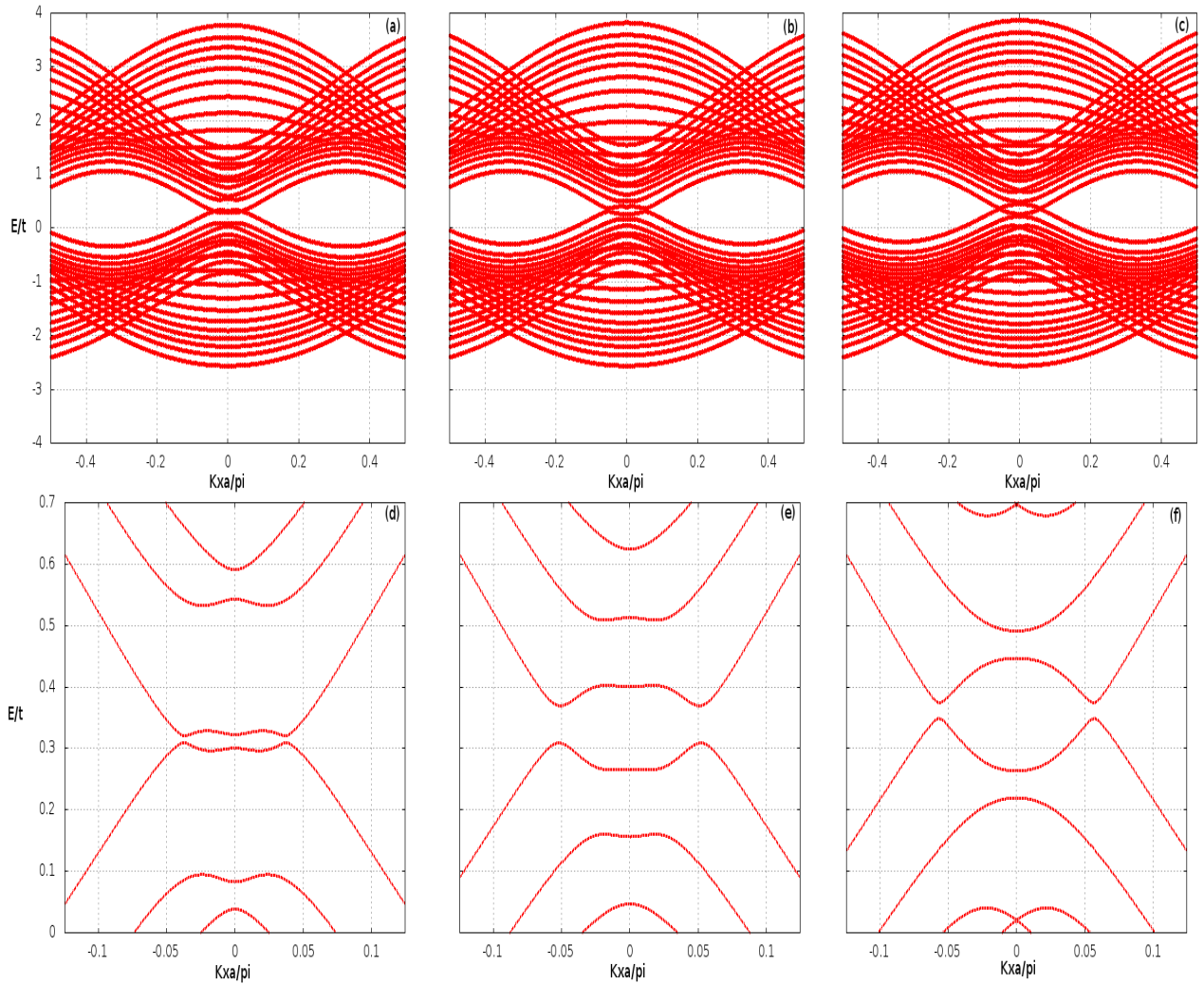


Figura 12: Relação de dispersão para nanofitas de bordas armchair com aplicação de campo elétrico de $\approx 1V/nm$. A figura representa a primeira zona de brillouin para $N_x =$ (a)20, (b)21 e (c)22 linhas. Em (d),(e) e (f) está plotado o zoom da região próxima ao gap para cada uma das figuras. As energias estão colocadas em unidades de t_0 e os vetores de onda em unidades de π/a .

parando os resultados das figuras 12 e 13 com os resultados obtidos nas figuras 9 e 10, um primeiro efeito que se nota é o deslocamento positivo das bandas de energia. Esse resultado pode ser entendido como análogo ao efeito Stark numa nanofita de grafeno. O efeito Stark diz que a aplicação de um campo externo uniforme à um átomo ou molécula gera

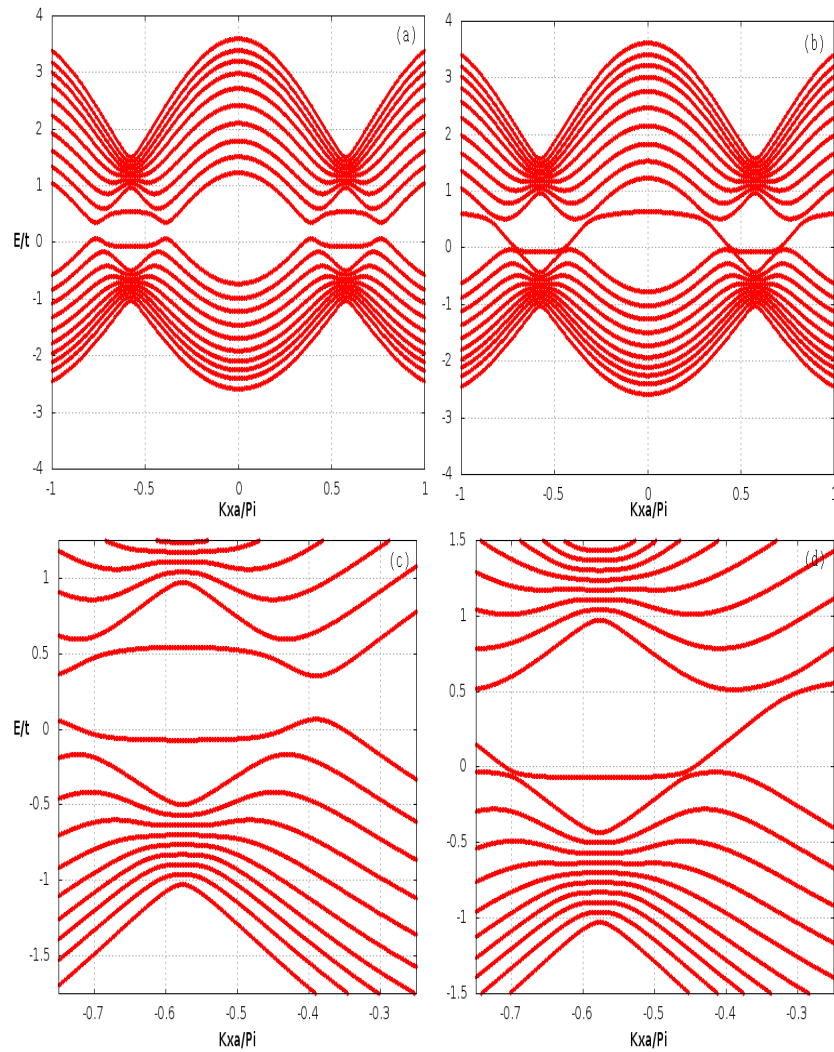


Figura 13: Relação de dispersão para nanofitas de bordas zigzag com aplicação de campo elétrico de $\approx 1V/nm$. A figura representa a primeira zona de brillouin para $N_x =$ (a)20 e (b)21 linhas. Em (c),(d) está plotado o zoom da região próxima aos estados de borda para cada uma das figuras. As energias estão colocadas em unidades de t_0 e os vetores de onda em unidades de π/a .

um deslocamento das bandas de energia na direção de crescimento do campo, resultado que pode ser mostrado utilizando teoria da perturbação. Esse efeito pode ser visto mais claramente na figura 14, onde plotamos a energia, em unidades de E/t , em função de e_0/t , que é proporcional ao valor do campo para nanofita com 20 linhas com bordas armchair e zigzag e valor de $k_x = 0$. Na figura, é clara a dependência crescente das energias com os valores do campo. Um outro efeito que se observa nos resultados apresentados nas figuras 12, 13 e 14 é que algumas algumas curvas de energias se tornam mais energeticas que as outras. Esse resultado pode ser qualitativamente entendido analisando as distribuições de carga correspondentes as curvas representadas na figura. É uma questão simplesmente

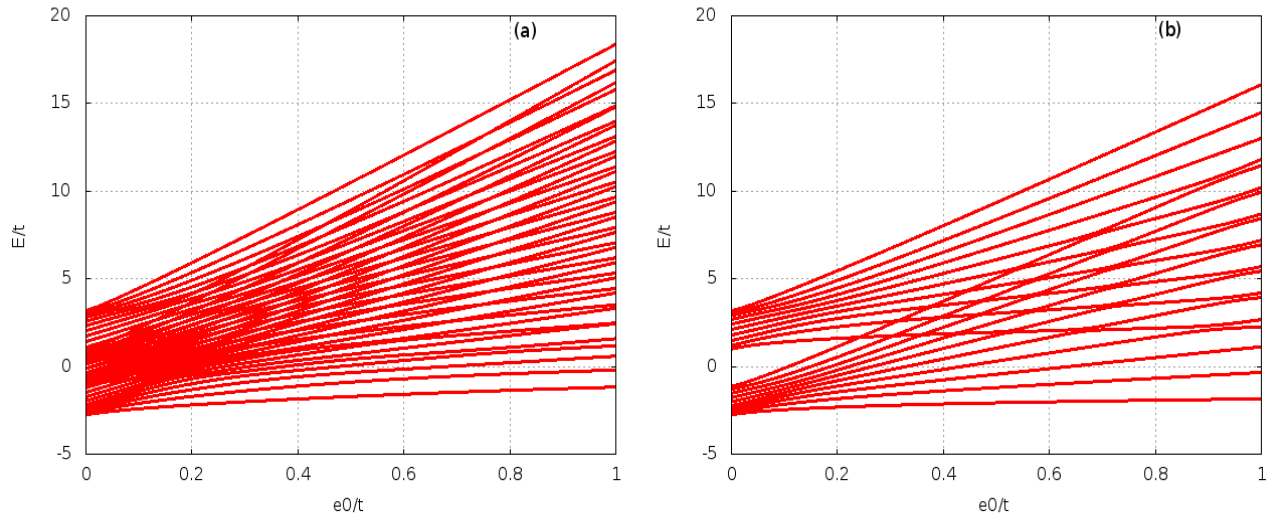


Figura 14: Energia em função do campo elétrica para: (a) nanofita de 20 linhas com borda armchair e (b) nanofita de 20 linhas com borda zigzag. Na figura, plotamos energia em unidades de t_0 em função de e_0/t , que é proporcional ao campo.

de que algumas distribuições são mais favoráveis ao campo do que outras, isto é, são mais densas nas regiões de maiores energias.

As figuras 12 (c), (d) e (e), mostram um zoom da região próxima ao nível de fermi das nanofitas de borda armchair. As figuras mostram a abertura de um pequeno gap na fita de 20 linhas, bem como uma diminuição do gap para as demais fitas numa região de valores de k_x próxima à $\pi/20a$. Esses gaps se assemelham a anticrossings (ou non-crossing), que surgem quando há um acoplamento entre os estados. Uma das implicações desse efeito é que, sob determinadas condições, um elétron pode tunelar de um banda para outra mudando, é claro, seu estado de elétron para buraco.

As figuras 13 (c), (d) e (e), mostram um zoom da região próxima aos estados de borda numa nanofita zigzag. Os resultados mostram que o efeito do campo elétrico aplicado de 1 V/nm é deformar os estados de borda apresentados pela nanofita. Para fita de 20 linhas, vemos que a aplicação do campo elétrico muda suas propriedades eletrônicas, passando de condutora para semicondutora, com o intervalo na região de pequeno gap assemelhando-se a um anticrossing. Para 21 linhas, vemos que a fita continua condutora com o estado de borda tornando-se mais assimétrico em torno da banda de valência-banda de condução.

Na próxima seção, discutiremos as mudanças na relação de dispersão da nanofita

submetida a um poço de potencial.

3.3 Poço de potencial

A figura 15 representa o perfil de uma nanofita com um poço de potencial ao longo da direção y da fita. Em duas linhas vizinhas, na borda do poço, há uma variação abrupta de energia, de $V = 0$ para $V = V_0$ e vice-versa. Em nosso modelo, só estamos interessados no campo nas linhas da nanofita. Assim, como a variação de energia potencial só acontece na região entre as linhas, não trabalharemos com o campo nessa região, ou seja, como V varia na borda do poço, basta para nós saber $C_{ele}^{\vec{r}} = \vec{0}$ nas regiões de interesse. Assumiremos, como está ilustrado na figura 15, que a região de $V = V_0$ abrange seis linhas a direita e seis linhas a esquerda da fita, de modo que o poço tem largura $L = N - 12$. Nossos cálculos foram feitos para ambas geometrias, armchair e zigzag.

Na figura 16 está representado o resultado para nanofitas armchair com $N_y = 20, 21$ e 22 linhas. Na figura 17 plotamos o mesmo resultado para nanofitas zigzag com $N_y = 20$ e 21 linhas.

Na figura 16, plotamos resultados para alturas da poço, da esquerda para a direita, de $0.25t_0, 0.5t_0, 0.75t_0$ e $1.0t_0$. Vemos, de um modo geral, que as energias aumentam a medida que tomamos valores cada vez maiores de altura dos poços de potencial. Esse aumento se deve ao fato de que, com valores pequenos de altura de barreira, todas as regiões são acessíveis. Logo, devido ao aumento da energia na região fora do poço, há um aumento resultante das energias. Assim, apesar de estarmos aumentando as alturas, os estados ainda estão espalhados ao longo da fita. Logo, aumentando as energias de determinados sítios da rede, aumenta-se as energias dos estados como um todo. Os resultados também mostram que a presença do poço gera deformações nas curvas de energia que podem gerar grandes modificações nas propriedades eletrônicas da fita, como velocidade de grupo, massa efetiva, etc. Além disso, um efeito interessante ascende no caso armchair, quando consideramos a aplicação de um poço de potencial. A medida que a altura da poço vai se tornando maior, surgem, no limite entre a banda de valência e a banda de condução, estados que tornam-se cada vez mais planos. Eles, portanto, assemelham-se a estados de bordas como os apresentados na fita zig-zag sem a presença do campo. Um outro efeito observado nos resultados apresentados na figura 16 é a abertura de um gap na fita de 20 linhas, mudando a fita de condutora para semicondutora.

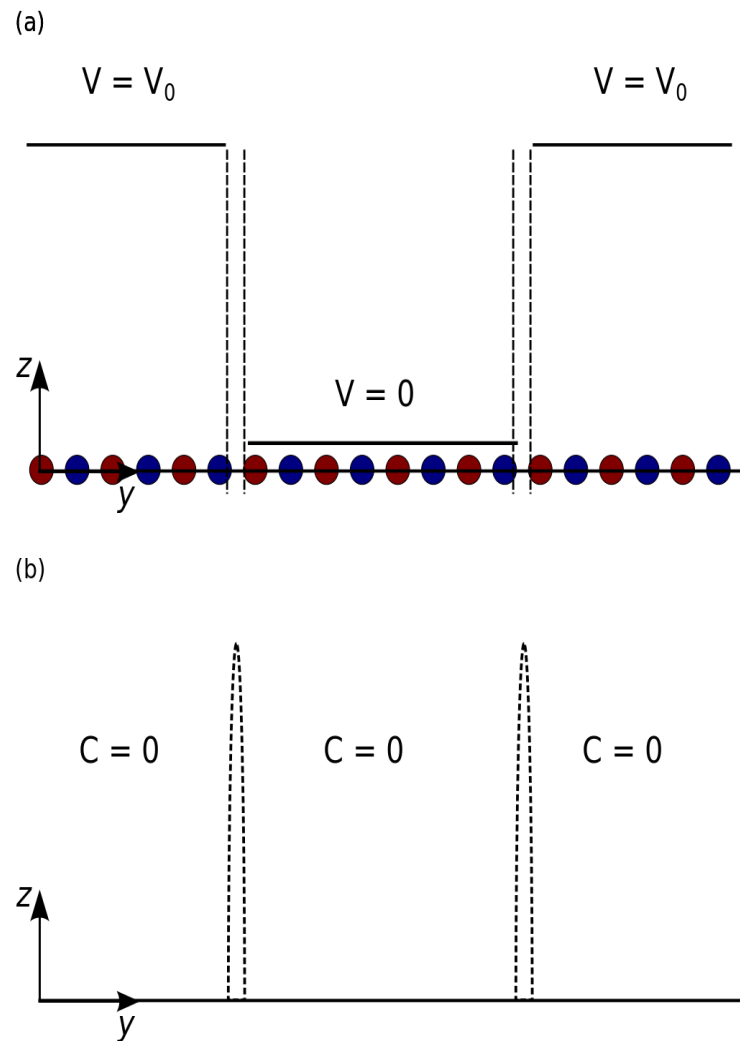


Figura 15: (a)Potência elétrica em função da posição y ao longo da fita. (b) Campo elétrico em função da posição. Note que não há informação alguma a respeito da região de variação de potencial.

Na figura 17, plotamos resultados para alturas do poço, da esquerda para a direita, de 0.0 , $0.25t_0$, $0.5t_0$ e $0.75t_0$. Vemos, assim como no caso das fitas armchair, um aumento sucessivo das energias das fitas. Os resultados mostram também que as fitas continuam condutoras mesmo após a aplicação do poço de potencial. No entanto, como pode ser visto na figura 17(h), a fita de 21 linhas torna-se semicondutora com um valor apropriado para a altura da barreira, desde que o estado passa a ficar acima da banda de condução. De um modo geral, assim como no caso da fita de borda armchair, podemos ver que a aplicação do poço de potencial gera modificações na relação de dispersão que tem como consequência modificações nas propriedades eletrônicas da fita.

Como foi dito anteriormente, quando a altura da barreira é pequena ainda há uma grande probabilidade para que o elétron localizado dentro do poço salte para fora e, portanto, nessa situação, a função de onda ao longo da direção y continua espalhada ao longo da fita. No entanto, a medida que aumentarmos a diferença de potencial entre o poço e a barreira é esperado que surjam estados completamente localizados no poço e estados completamente localizados nas barreiras. A figura 18 mostra ilustra esse resultado. Plotamos as probabilidades em função da linha numa fita armchair de 20 linhas para dois estados arbitrários com $k_x = 0$. Observa-se claramente dos resultados que, um dos estados passa a ser completamente localizado na fita, enquanto o outro torna-se localizado na barreira.

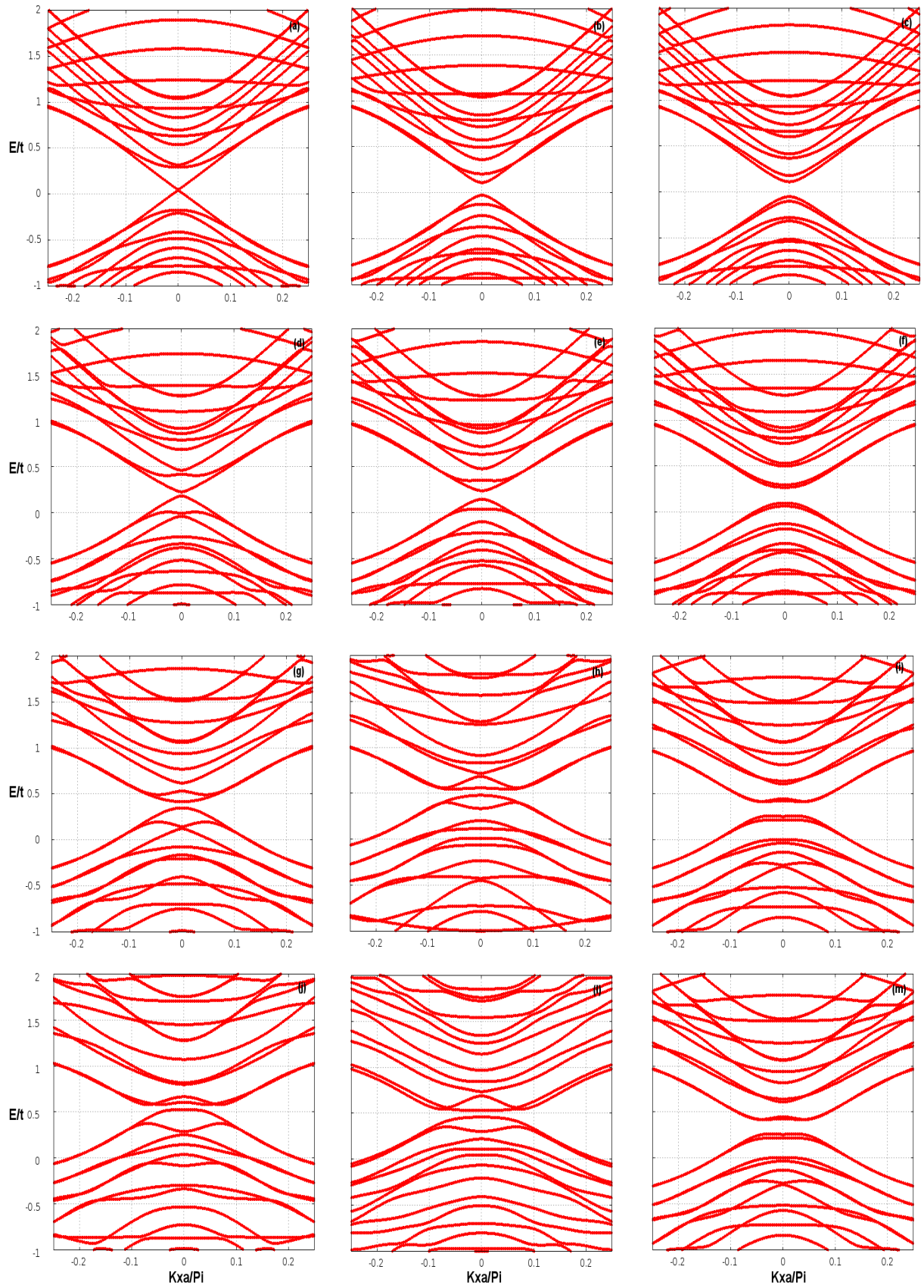


Figura 16: Resultado para nanofita armchair submetida a um poço de potencial com número de linhas, da esquerda para direita: $N_y = 20, 21$ e 22 linhas. Os resultados são mostrados com os seguinte valores de altura da barreira: $0.25t_0$ (a)-(c); $0.5t_0$ (d)-(f); $0.75t_0$ (g)-(i); t_0 (j)-(m).

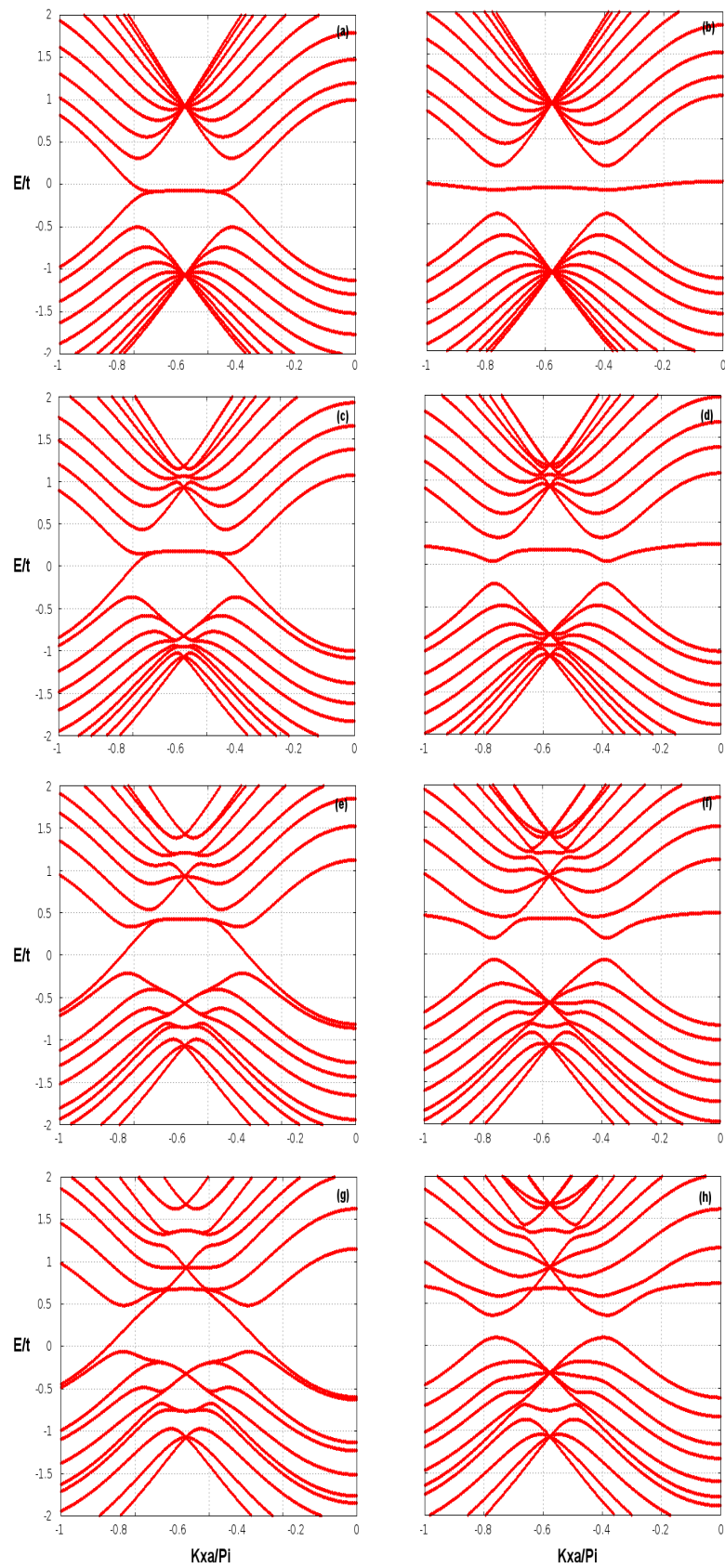


Figura 17: Resultado para nanofita zigzag submetida a um poço de potência com número de linhas, da esquerda para direita: $N_y = 20$ e 21 . Os resultados são mostrados com os seguintes valores de altura da barreira: $0.25t_0$ (a)(b); $0.5t_0$ (c)(d); $0.75t_0$ (e)(f); t_0 (g)(h).

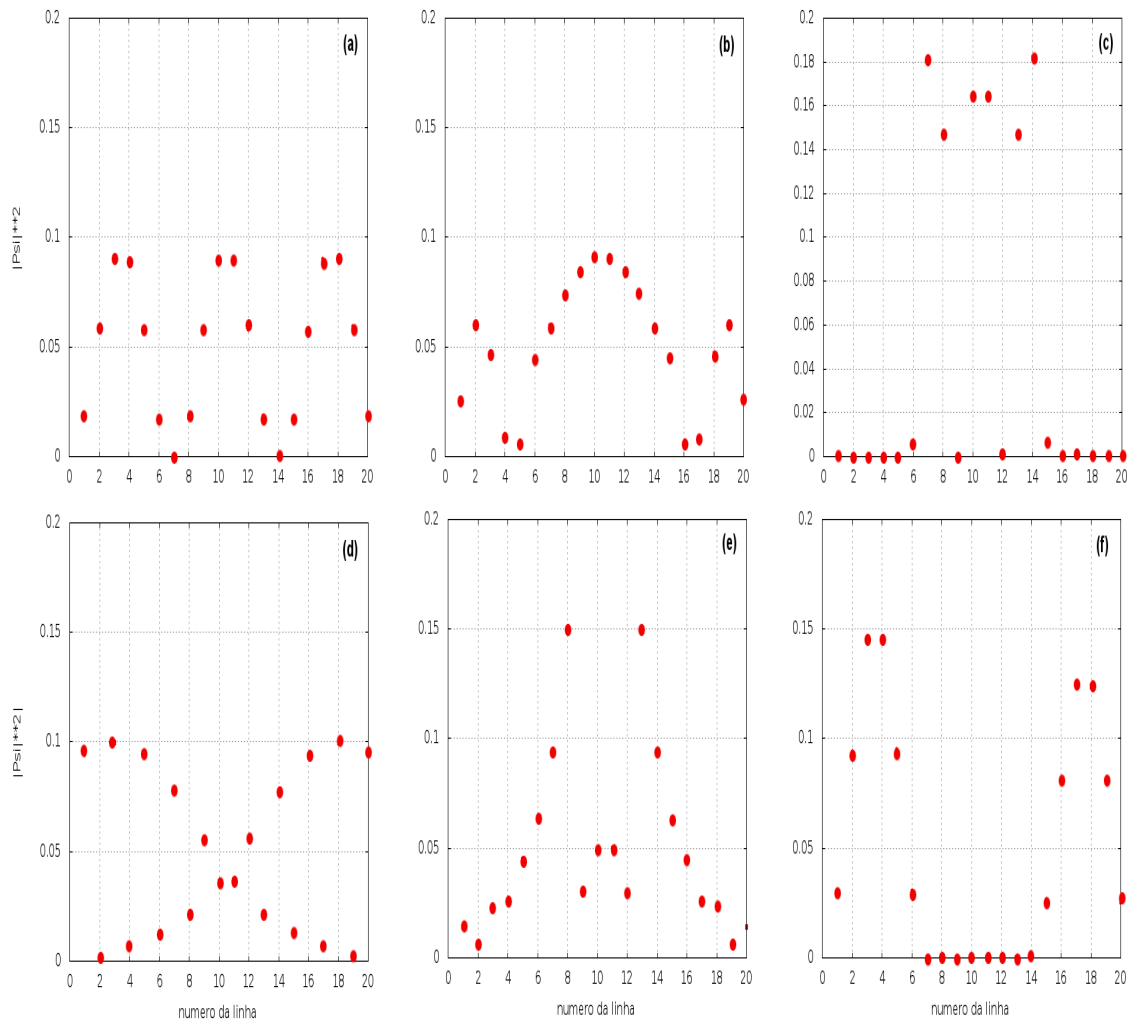


Figura 18: densidade de probabilidade para dois auto estados arbitrários na nanofita. A figura de cima mostra o resultado para um estado localizado no poço com altura da barreira $V =$ (a)0, (b) $0.5t_0$ e (c) $4t_0$. Na figura de baixo o mesmo resultado com a função de onda localizada na barreira e $V =$ (d)0, (e) $0.5t_0$ e (f) $4t_0$.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi apresentado um estudo das propriedades eletrônicas numa nanofita de grafeno utilizando o modelo tight-binding. Para tal fim, utilizamos uma aproximação que incluía possibilidade de "salto" para primeiros e segundos vizinhos na rede.

Inicialmente, foi apresentada uma abordagem para esse modelo dentro do formalismo de primeira quantização e, logo em seguida, introduzimos o formalismo de segunda quantização para que pudéssemos tratar a aproximação Tight-binding nesse novo formalismo, que é mais adequado ao tratamento de problemas que envolvam muitas partículas.

O modelo Tight-binding foi então aplicado a uma nanofita de grafeno com duas geometrias para as bordas, armchair e zigzag, e, através das propriedades de simetria satisfeitas pelo sistema, chegamos a uma relação matricial. Baseados nisso, fizemos um cálculo da relação de dispersão para a nanofita. Assim, conseguimos determinar várias propriedades da nanofita de grafeno, como o fato de nanofitas armchair serem condutoras somente quando o número de linhas for múltiplo de $3M - 1$ e que nanofitas zigzag são sempre condutoras e apresentam estados localizados nas bordas.

Deixamos para discutir aqui um erro cometido durante a elaboração do modelo para inclusão de interações entre segundos vizinhos. Vale salientar, que apesar de termos cometido esse erro na elaboração dos nossos cálculos, as modificações geradas nos nossos resultados são bastante pequenas devido ao valor pequeno escolhido para o parâmetro de hopping entre segundos vizinhos, $t_1 = 0,01$ eV. Além disso, esse termo não modifica os efeitos resultantes da aplicação do campo elétrico em nossa discussão. Reproduzimos os resultados utilizando somente interação de primeiros vizinhos e obtemos resultados iguais. Enfim, o erro cometido ao qual nos referimos, está em admitirmos tacitamente, na equação de movimento de Heisenberg, que a dependência temporal dos operadores vai

com a exponencial da energia. Não poderíamos admitir isso, à princípio, devido ao fato de que a inclusão da interação entre segundos vizinhos gera termos acoplados entre operadores nos sítios A e B. Logo, essa aproximação não está necessariamente corrente. No entanto, vale salientar novamente que, como a acoplagem é pequena (t_1 é pequeno), esse efeito não altera a parte dos resultados que estamos interessados, isto é, o efeito do campo.

Nosso próximo e último passo, foi aplicar um potencial eletroestático na nanofita, calcular as novas relações de dispersão e tentar explicar alguns efeitos gerados por essa modificação.

Em primeiro lugar, para o caso do campo elétrico uniforme, verificamos a presença do efeito Stark que, como já dissemos, aumenta as energias com o aumento do campo. Em segundo lugar, de um modo geral, o efeito do campo, fragmenta as bandas de energia, passando acoplagem entre estados e modificando as propriedades eletrônicas da fita. Esse efeito é importante por que, como também já falamos, a possibilidade de modificar reversivelmente as propriedades eletrônicas pode possibilitar a utilização de grafeno em dispositivos eletrônicos.

No caso do poço de potencial também verificamos uma grande modificação nas bandas de energia e também verificamos a possibilidade de mudar reversivelmente as propriedades da fita de condutora para semicondutora. Além, como também já foi explicado, a aplicação do poço gera estados de borda na nanofita armchair que, talvez, um estudo mais minucioso da solução para função de onda na fita revele a natureza desses resultados.

Concluimos que o grafeno é um material com propriedades muito interessantes, tanto do ponto de vista teórico como experimental. Quanto mais estudarmos essas propriedades e mais contro tivermos sobre elas, maior será a possibilidade de vermos aplicações desse material no futuro.

REFERÊNCIAS

- [1] P. R. Wallace, *The Band Theory of Graphite* Phys. Rev. 71, 622, 1947.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science, 306, 666-669 2004.
- [3] Virendra Singh, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, Sudipta Seal, *Graphene based materials: Past, present and future* Elsevier, 2011.
- [4] André K. Geim *Graphene: Status and prospectus* Science, 324, 5934 2009.
- [5] Silvia Helena Roberto de Sena *Tese: transporte e Estados Confinados de Portadores de Carga em Nanoestruturas de Grafeno* Universidade Federal do Ceará 2010.
- [6] Silvia Helena Roberto de Sena *Propriedades eletrônicas de tricamada de grafeno e nanofitas de carbono tensionadas* Universidade Federal do Ceará, Universiteit Antwerpen 2012.
- [7] R.N. Costa Filho *Graphene Ribbon with a line of impurities: Opening a gap*, Phys. Rev. B 76, 193409 (2007).
- [8] V. G. Kravets, A. N. Grigorenko, R. R. Nair, P. Blake, S. Anissimova, K. S. Novoselov, and A. K. Geim *Spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton-shifted van Hove peak in absorption* Phys. Rev. 81, 155413, 2010
- [9] Gary Tomas. *Graphene and Silicon Work Together For Solar Applications*. Azom. 2013. Disponível em : <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=10120>. Acesso em 29/11/2013
- [10] Belle dumé. *DNA helps turn graphene into a chemical sensor*. Physics World. 2010. Disponível em : <http://physicsworld.com/cws/article/news/2010/aug/31/dna-helps-turn-graphene-into-a-chemical-sensor>. Acesso em 29/11/2013.
- [11] Neil W. Ascroft and N. David Mermim, *Física do Estado Sólido*. Cengage learning 2013.
- [12] Gerald D. Mahan *Many-Particles Physics* Plenum press 1990.
- [13] Bipin R. Desai, *Quantum Mechanics with Basic field Theory*. Cambridge University press 2010.
- [14] Jung Hoon Han *Solid State Physics* 2010.
- [15] L. Brey and H. A. Fertig. *Electronic states of graphene nanoribbons studied with Dirac equation* Phys. Rev. 71, 622, 2006.