



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

ANDERSON MAGNO CHAVES CUNHA

**CORRESPONDÊNCIA ENTRE ONDAS DE SPIN DE UM FERROMAGNETO
EM UMA REDE FAVO DE MEL E A BANDA DE ENERGIA DO GRAFENO**

**FORTALEZA
2014**

ANDERSON MAGNO CHAVES CUNHA

CORRESPONDÊNCIA ENTRE ONDAS DE SPIN DE UM FERROMAGNETO EM
UMA REDE FAVO DE MEL E A BANDA DE ENERGIA DO GRAFENO

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Física do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho.

FORTALEZA
2014

ANDERSON MAGNO CHAVES CUNHA

Correspondência entre ondas de spin de um ferromagneto em uma rede favo de mel e a banda de energia do grafeno

Tese de doutorado defendida por Anderson Magno Chaves Cunha e aprovada em 20 de junho de 2014, em Fortaleza-CE, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho
Departamento de Física - UFC
Orientador

Prof. Dr. Andrey Chaves
Departamento de Física - UFC

Prof. Dr. Ascanio Dias Araujo
Departamento de Física - UFC

Prof. Dr. Nilson Sena de Almeida
Departamento de Física - UERN

Prof. Dr. Raimundo Valmir Leite Filho
UEVA

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho, pela orientação, por saber dar sermão quando a gente precisa mas, ao mesmo tempo, saber entender, e por mais um monte de coisas.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física da UFC que, direta ou indiretamente, contribuíram para esse trabalho ser concluído.

Aos meus amigos, também alunos do departamento, pela ajuda naquelas simples e pequenas listas de exercícios de eletrodinâmica, para não dizer o contrario. Apenas para exemplificar o tamanho do nosso sofrimento.

Aos meus pais, por sempre incentivar e apoiar os estudos, mesmo quando eu não quis fazer medicina. Posso ser doutor de outra forma.

Aos meus tios-padrinhos e primos, por me abrigarem por quase toda essa jornada na UFC.

À toda a minha família, pelo apoio e confiança.

À CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro.

À Deus, por tudo.

À mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.

Albert Einstein.

RESUMO

Ondas de spin são excitações coletivas que surgem em materiais magnéticos. Essas excitações são causadas por perturbações no sistema magnético. Por exemplo, uma pequena variação na temperatura provoca a precessão de um momento de dipolo magnético que interage com seus vizinhos levando à propagação dessa perturbação. Essa perturbação tem caráter ondulatório, e pode se propagar na direção de qualquer um dos vizinhos próximos. Essas ondas de spin podem ser observadas através de alguns métodos experimentais, tais como: espalhamento inelástico de nêutrons, espalhamento inelástico de luz incluindo espalhamento Raman e Brillouin. A importância das ondas de spin surge claramente quando aparelhos magnetoeletrônicos são operados a baixas frequências. Nessa situação a geração de ondas de spin pode ser um processo significativo na perda de energia desses sistemas, pois a excitação de tais ondas consome uma pequena parte da energia do sistema, as tornando importante no processo de inovação dos sistemas eletrônicos. Essas ondas podem ser estudadas através de modelos matemáticos como o de Heisenberg, Ising, dentre outros. Nesse modelo, podemos calcular a relação de dispersão das ondas de spin. O modelo de Heisenberg pode ser escrito em termos de operadores de criação e destruição através das transformações de Holstein-Primakoff. O Hamiltoniano que descreve as ondas de spin é agora escrito em termos de operadores bosônicos. Essa descrição matemática é semelhante ao Hamiltoniano Tight-Binding para férmions. Tal Hamiltoniano descreve, por exemplo, o grafeno, um material que foi descoberto recentemente e vem sendo tratado com muito otimismo, por ter uma estrutura bidimensional que leva a propriedades surpreendentes. Muitas possibilidades de aplicações para ele vêm sendo estudadas. Nosso objetivo aqui é fazer uma analogia entre o grafeno e um sistema magnético em uma rede favo de mel. No sistema magnético, utilizamos o Modelo de Heisenberg para encontrar as relações de dispersão e conhecer o comportamento das ondas de spin do mesmo. Enquanto no grafeno, utilizamos o modelo Tight-Binding para encontrar o espectro de energia. Ressaltando que utilizamos um método matematicamente idêntico para ambos e que as curvas encontradas para os modos de energia são idênticas. Então, calculamos como esses modos se comportam com a introdução de impurezas em substituição em sítios de uma ou duas linhas da rede cristalina.

Palavras-chave: magnetismo, ferromagnetismo, semicondutores, semicondutores dopados.

ABSTRACT

Spin waves are collective excitations that occur in magnetic materials. These excitations are caused by disturbances in the magnetic system. For example, a small change in temperature causes the precession of a magnetic dipole moment that interacts with neighboring leading to the spread of this disorder. This disturbance has wave character, and can propagate in the direction of any of the nearest neighbors. These waves of spin can be observed by some experimental methods, such as: the inelastic neutron scattering, inelastic scattering of light including Raman and Brillouin scattering, to name a few. The importance of spin waves emerges clearly when magnetoelectronic devices are operated at low frequencies. This situation, the generation of spin waves can sing in a significant loss of energy of these systems, because the excitation of such waves consumes a small part of the energy of the system, becoming important in the innovation process of electronic systems. These waves can be studied using mathematical models like the Heisenberg, Ising, among others. In this model, we can calculate the dispersion relation of the spin waves. The Heisenberg model can be written in terms of operators of creation and destruction through the Holstein-Primakoff transformations. The Hamiltonian that describes the spin waves is now written in terms of bosonic operators. This mathematical description is similar to Tight-Binding Hamiltonian for fermions. This Hamiltonian described, for example, graphene, a material that has recently been discovered and is being treated with much optimism for having a two-dimensional structure that leads to amazing properties. Many possibilities of applications for it have been studied. Our goal here is to make an analogy between the graphene and a magnetic system on a honeycomb lattice. In the magnetic system, we use the Heisenberg model to find the dispersion relations and understand the behavior of the spin waves of the same. While in graphene, we used the Tight-Binding model to find the energy spectrum. Underscoring we use a mathematically identical method for both and found that the curves for power modes have similar behaviors, respecting the particularities of each. Then, we calculate how these modes behave introduction of impurities in substitution sites on one or two lines of the crystal lattice.

Keywords: magnetism, ferromagnetism, semiconductor, doped semiconductors.

Lista de Figuras

- 1.1 a) ordenamento ferromagnético; b) ordenamento anti-ferromagnético; c) ordenamento ferrimagnético. p. 16
- 1.2 Onda de spin em uma cadeia ferromagnética com spins mostrados em perspectiva (a), e visto de cima (b), enfatizando o seu comprimento de onda. . . . p. 17
- 1.3 a) diamante; (b) grafite; (c) fulereno. p. 19
- 2.1 a) Spins anti-paralelos com função de onda simétrica; b) Spin paralelos com função de onda anti-simétrica. p. 24
- 2.2 Vetor magnetização fazendo um ângulo θ com a origem dos eixos. p. 27
- 2.3 Esferóide oblato de dimensões a, b e c , com $a < b = c$ p. 28
- 2.4 Analogia entre os efeitos de um campo magnético \vec{B}_0 sobre um núcleo girante com momento magnético μ , e um campo gravitacional sobre um pião que gira com momento linear i p. 31
- 2.5 Exemplos de redes cristalinas finitas: (a) rede quadrada (b) rede triangular (c) rede favo de mel. p. 38
- 2.6 Rede favo de mel dividida em duas subredes: bolas pretas pertencem à subrede A e bolas brancas pertencem à subrede B. p. 39
- 2.7 Uma das configurações de primeiros vizinhos possíveis em uma rede favo de mel. p. 40
- 2.8 Relação de dispersão de um sistema magnético com 20 camadas, em uma rede quadrada com constante de troca $J = 1$ para todos os sítios, sem aleatoriedade. p. 44
- 2.9 Relação de dispersão de um sistema magnético com 20 camadas, em uma rede quadrada com aleatoriedade na constante de troca, , uniformemente distribuída entre $-1 < J < 1$. Cada quadro mostra uma rotação do código. . . . p. 45

2.10	Valor médio encontrado, em 50 realizações, para a relação de dispersão de um sistema magnético com 20 camadas, em uma rede quadrada com aleatoriedade na constante de troca, uniformemente distribuída entre $-1 < J < 1$	p. 46
3.1	Estruturas com bordas do tipo zigzag e armchair, na borda superior de (a) e (b), respectivamente.	p. 48
3.2	Transistor de grafeno fabricado pela IBM, onde, em azul, temos a camada de grafeno que está entre os eletrodos.	p. 51
3.3	Imagem de um pedaço de papel de grafeno, onde vemos sua flexibilidade. Figura de Lisa Aluisio, da Universidade de Tecnologia de Sidney	p. 52
3.4	Espectro de energia do grafeno com detalhe para um dos pontos de Dirac. Retirado da Ref. [70].	p. 56
3.5	Gráfico de superfície com o espectro de energia do grafeno, onde a energia varia de 0(azul) à 3(vermelho)	p. 57
4.1	Geometria de uma fita de grafeno com bordas do tipo zigzag. As linhas são numeradas pelo índice n ($= 1, 2, 3, \dots$). Os pontos pretos (brancos) indicam os átomos da subrede A (B). Enquanto os pontos em verde mostram como uma linha de impurezas é adicionada ao sistema, neste caso, para $n = 5$	p. 58
4.2	A banda eletrônica para uma folha de grafeno semi-infinita. A região sombreada da as energias permitidas para o elétron, enquanto os modos de borda aparecem acima desta região, quando $t_e = 1.5t$ (curva sólida), e abaixo dessa região, para $t_e = 0.5t$ (curva tracejada).	p. 61
4.3	A dependência dos modos de borda sobre o parâmetro de salto t_e , em linha sólida para $q_x = 0.0$, e pontilhada para $q_x = 0.58\pi/a$	p. 62
4.4	Gráfico de contorno mostrando as regiões onde os modos localizados da borda podem existir, em termos de t_e/t e $q_x a/\pi$. O nível de energia é indicado em cores, crescendo do azul ($E/t = 0$) ao vermelho($E/t = 4$). Não existe modos de borda na região branca.	p. 62
4.5	Os modos localizados para uma fita de grafeno semi-infinita com uma linha de impurezas em $n = 2$. A banda de bulk é a região sombreada. Os modos localizados para $t_l = 2.0t$ estão em azul, enquanto os modos em vermelho correspondem a $t_l = 0.5t$. Em ambos os casos utilizamos $t_e = 1.5t$	p. 64

- 4.6 Gráfico mostrando a dependência da energia dos modos localizados para uma linha de impurezas em $n = 2$. No painel superior, mostramos o comportamento dos modos em função de $q_x a / \pi$ e de uma variação do salto de impurezas, considerando $t_e = 1.5t$. Já no painel inferior, temos um valor fixo do salto de impurezas, $t_I = 0.5t$, e uma variação do t_e . Em ambos, a energia relativa, E/t , varia de azul para vermelho correspondendo aos valores de 0 a 1. p. 65
- 4.7 Gráfico mostrando a dependência da energia dos modos localizados sobre a razão t_I/t para uma impureza na linha $n = 2$ (detalhe do painel superior da Fig.(4.6)). A energia relativa E/t varia do azul ao vermelho correspondendo à variação de 0 a 1. O gráfico mostra um valor zero de energia para pequenos valores de t_I e $q_x a \approx -0.58\pi$ p. 66
- 4.8 A dependência dos modos localizados sobre a variação do valor da razão t_I/t , para uma impureza em $n = 2$ p. 67
- 4.9 Os modos localizados de energia com impurezas distantes da borda, especificamente em $n = 6$, onde usamos $q_x = 0$ p. 68
- 4.10 A banda eletrônica (sombreada) e os modos localizados para impurezas em $n = 2$ e 3. Em vermelho, os modos localizados com $t_{I2} = 0.5$ e, em azul, quando $t_{I2} = 2$. Em ambos os casos utilizamos os parâmetros $t_e = 0.5$ e $t_{I1} = 1.5$ p. 69
- 4.11 Gráfico mostrando a variação da energia em função do valor de t_e , no caso onde temos impurezas em $n = 2, 3$. Utilizamos os parâmetros $t_e = 0.5$ e $t_{I1} = 1.5$ p. 70
- 4.12 A banda eletrônica (sombreada) e os modos localizados para impurezas em $n = 2$ e 4. Parâmetros: $t_e = 0.5$ e $t_{I1} = 1.5$, com $t_{I2} = 0.5$ para as linhas vermelhas e $t_{I2} = 2$ para as azuis. p. 71
- 4.13 Modos de energia em função do valor de t_{I2} , no caso onde temos impurezas em $n = 2$ e 4. Utilizamos os parâmetros $t_e = 0.5$ e $t_{I1} = 1.5$ p. 72
- 4.14 A banda eletrônica (sombreada) e os modos localizados para impurezas em $n = 2$ e 5. Parâmetros: $t_e = 0.5$ e $t_{I1} = 1.5$, com $t_{I2} = 0.5$ para as linhas vermelhas e $t_{I2} = 2$ para as azuis. p. 73
- 4.15 a) modos de energia com impurezas em $n = 2$ e 3. b) modos de energia com impurezas em $n = 2$ e 5. p. 74

- 4.16 a) modos de energia com impurezas em $n = 2$ e 4 . b) modos de energia com impurezas em $n = 2$ e 6 p. 74
- 4.17 Gráficos dos modos de energia em função da razão t_{I2}/t , com $t_e = 0.5$ e $t_{I1} = 1.5$, para: a) impurezas em $n = 2$ e 3 . b) impurezas em $n = 2$ e 4 . c) impurezas em $n = 2$ e 5 . d) impurezas em $n = 2$ e 6 p. 75
- 4.18 Gráficos dos modos de energia em função de $q_x a/\pi$ para: a) impurezas em $n = 2$ e 3 . b) impurezas em $n = 3$ e 4 . c) impurezas em $n = 4$ e 5 . d) impurezas em $n = 5$ e 6 p. 76
- 4.19 Gráficos dos modos de energia em função de t_{I2}/t para: a) impurezas em $n = 2$ e 3 . b) impurezas em $n = 3$ e 4 . c) impurezas em $n = 4$ e 5 . d) impurezas em $n = 5$ e 6 p. 77
- 4.20 Gráficos dos modos de energia E/t em função de $q_x a/\pi$ para impurezas em $n = 4$ e 10 p. 78
- 4.21 Gráficos dos modos de energia em função de t_{I2}/t para: a) impurezas em $n = 4$ e 10 p. 79
- 4.22 Gráficos dos modos de energia E/t em função de $q_x a/\pi$ para impurezas em $n = 5$ e 11 p. 80
- 4.23 Gráfico de E/t contra t_{I2}/t quando existem impurezas em $n = 5$ e 11 , com destaque para as três regiões onde existem cruzamento de modos do tipo anti-crossing, nos quadros A, B e C. p. 81

Sumário

1	INTRODUÇÃO	p. 14
1.1	Materiais magnéticos	p. 14
1.1.1	Classificação dos materiais magnéticos	p. 15
1.2	Carbono e seus alótropos	p. 18
1.3	Descrição do trabalho	p. 20
2	SISTEMAS MAGNÉTICOS	p. 21
2.1	Ondas de spin	p. 22
2.2	Interações magnéticas	p. 23
2.2.1	Interação de troca	p. 23
2.2.2	Anisotropia magnética	p. 25
2.2.3	Interação Zeeman	p. 30
2.3	Modelo de Heisenberg	p. 33
2.3.1	Hamiltoniano de Heisenberg	p. 34
2.3.2	Transformação de Holstein-Primakoff	p. 35
2.3.3	Equação do movimento	p. 36
2.4	Aplicando a uma Rede favo de mel	p. 38
2.5	Sistemas magnéticos com impurezas	p. 43
2.5.1	Modelagem estatística de impurezas	p. 44
3	GRAFENO	p. 47
3.1	Métodos de produção	p. 49

3.1.1	Crescimento epitaxial	p. 49
3.1.2	Redução por hidrazina	p. 50
3.1.3	Radiação laser	p. 50
3.2	Aplicações	p. 50
3.2.1	Processadores	p. 51
3.2.2	Papel de grafeno	p. 51
3.2.3	Capacitores	p. 52
3.2.4	Telecomunicações	p. 52
3.3	Modelo Tight-Binding	p. 53
3.4	Propriedades	p. 55
3.5	Grafeno com impurezas	p. 56
4	ANALOGIA ENTRE FERROMAGNETO E GRAFENO	p. 58
4.1	Modos localizados de uma fita de grafeno zigzag semi-infinita.	p. 59
4.1.1	Introduzindo uma linha de impurezas	p. 63
4.1.2	Introduzindo duas linhas de impurezas	p. 67
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	p. 82
	Referências Bibliográficas	p. 83

1 INTRODUÇÃO

No ensino de Física e outras ciências, é muito comum o uso de analogias com situações cotidianas para tornar mais fácil o entendimento de certos assuntos. Muitas vezes, as pesquisas científicas seguem a mesma linha de raciocínio. É possível comparar dois sistemas altamente complexos por meio das suas similaridades, suas características em comum. Dessa maneira, conhecendo um resultado qualquer, de determinado sistema, é possível estimar os resultados que seriam obtidos para outros sistemas com base nas similaridades existentes entre eles. Neste trabalho, estudamos similaridades entre sistemas magnéticos em uma rede favo-de-mel e o grafeno.

1.1 Materiais magnéticos

Tales de Mileto foi o primeiro a tentar explicar a existência de interações magnéticas entre dois corpos, sem ter a necessidade de contato entre eles. Ele observou que algumas pequenas pedras eram atraídas pela ponta de ferro de um cajado, e disse que a magnetita deveria ter uma espécie de alma que era capaz de levar vida ao ferro. Entretanto, há indícios de que os chineses já tinham esse conhecimento e o utilizava em bússolas para a navegação. No decorrer do tempo, surgiu grande interesse em estudar esse tipo de material. E, juntamente com os avanços obtidos no que diz respeito às interações elétricas, culminou com a descoberta do eletromagnetismo [1–3].

Já no século XIII, esses materiais passaram a ter grande importância para a humanidade, com a criação e a intensa utilização da bússola durante o período das Grandes Navegações. Tal equipamento funciona sob o efeito do campo magnético próprio da Terra. Basicamente, o polo norte do campo magnético terrestre atrai a agulha da bússola fazendo-a apontar sempre na sua direção, desde que não haja alguma forte influência de outros campos magnéticos.

A importância dos materiais magnéticos continuou crescendo dia a dia. Hoje, esses materiais têm papel fundamental na tecnologia de muitos equipamentos eletrônicos como fechaduras,

balanças elétricas, sensores de posição, etc [4, 5]. Também estão fortemente presentes em sofisticados componentes de computadores e de sistemas de comunicação. Uma de suas mais importantes aplicações está relacionada à produção de discos rígidos (Hard Drivers de computadores) que têm mecanismos para a gravação e a leitura magnética de dados.

É possível fazer uma analogia entre um conjunto de bússolas e um corpo qualquer cheio de prótons e elétrons. Um campo magnético externo aplicado sobre um conjunto de bússolas faz com que suas agulhas se alinhem, apontando em uma certa direção. De forma similar, existe algo em prótons e elétrons que tem o mesmo comportamento dessas agulhas. É uma propriedade chamada de spin [6]. O spin de uma partícula é o seu momento magnético intrínseco. É ele quem interage com o campo magnético externo provocando o alinhamento, ou não. Isso vai depender do tipo de material que está sob o efeito do campo magnético.

1.1.1 Classificação dos materiais magnéticos

Os materiais magnéticos podem ser classificados de acordo com o modo como os seus spins reagem ao interagir com um campo magnético externo. Toda e qualquer matéria, quando submetida a um campo magnético externo de alta intensidade, pode apresentar propriedades magnéticas. Porém, não podemos dizer que tudo o que existe no universo é magnético. Em alguns casos, o material apresenta essas propriedades apenas temporariamente, o que o classifica como não-magnético. Por outro lado, o material que, mesmo após a retirada desse campo magnético externo, ainda mantém o alinhamento dos dipolos magnéticos, é chamado de material magnético.

Podemos dizer que os dipolos magnéticos são pequenos ímãs, dentro das partículas, que possuem polos norte e sul. Apesar de não existirem cargas magnéticas, como existem as cargas elétricas que formam um dipolo elétrico, o movimento das cargas elétricas que existem nas partículas se dá de uma forma que permite a existência desses dipolos magnéticos, onde as linhas de campo magnético saem do polo norte e vão em direção ao polo sul.

Esse alinhamento dos dipolos magnéticos causado pelo campo externo tem diferentes formas, justificando uma classificação mais exata. Os comportamentos são determinados pelas origens dos dipolos magnéticos e pela natureza das interações existentes entre eles mesmos e entre eles e o campo.

Um material é classificado como paramagnético quando a sua magnetização fica orientada paralelamente ao campo externo, apenas na sua presença, e volta ao estado normal, com os dipolos desorganizados, logo após a retirada do campo. É classificado como diamagnético,

quando se observa um alinhamento de dipolos na forma antiparalela, novamente, apenas sob a influência do campo. Diferentemente do primeiro caso, nos diamagnéticos, não existem dipolos magnéticos sem a presença do campo externo. Quando esse campo atua, provoca o aparecimento de dipolos induzidos gerando uma magnetização.

Outros materiais se caracterizam por, espontaneamente, apresentar os seus dipolos orientados em uma determinada direção, como podemos ver na figura 1.1. Eles são chamados de ferromagnéticos, quando o alinhamento é paralelo, ou seja, orientados no mesmo sentido, e, por essa razão, possuem uma forte magnetização. Há também aqueles que mantêm um alinhamento antiparalelo, com seus momentos de dipolo dispostos na mesma direção mas, em sentidos alternados, onde dois vizinhos mais próximos nunca tem a mesma orientação. Estes materiais são chamados de anti-ferromagnéticos, nos casos em que o módulo da magnetização se anula, como consequência deste arranjo apresentar a soma total dos dipolos magnéticos igual a zero. Ou, são chamados de ferrimagnéticos, quando existe uma magnetização mesmo com os momentos de dipolo orientados anti-paralelamente, o que acontece quando há uma diferença de magnitude entre os momentos de dipolo orientados em um certo sentido e os orientados no sentido oposto. Eles têm uma magnetização pequena, mas diferente de zero.

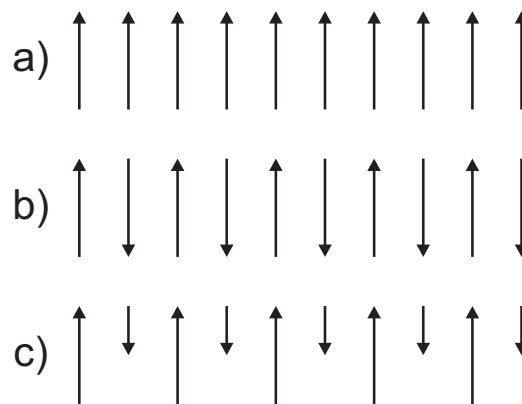


Figura 1.1: a) ordenamento ferromagnético; b) ordenamento anti-ferromagnético; c) ordenamento ferrimagnético.

Além do arranjo magnético, existem outras propriedades importantes, como a variação da resistência elétrica que aparece quando estão submetidos a um campo magnético externo. Descoberto por William Thomson [7], esse efeito é conhecido como magnetoresistência, e pode ser classificado em: anisotrópica, comum, gigante ou colossal. Todas têm sua importância, entretanto, as duas últimas são mais relevantes para aplicações tecnológicas, por apresentarem maior intensidade.

A precessão da magnetização é a base de muitos dos novos dispositivos eletrônicos que funcionam a partir de excitações magnéticas. Para entender isso, podemos imaginar uma amostra

saturada magneticamente submetida a uma radiação de micro-ondas com polarização circular. Se a polarização gira na mesma direção da magnetização, vai acontecer uma forte interação entre as micro-ondas e o material. Porém, se a polarização ocorre no sentido oposto, não existirá essa interação. Esse é um exemplo da idéia de um diodo de micro-ondas. Esse movimento precessional simples é a base para uma rica variedade de excitações em materiais magnéticos.

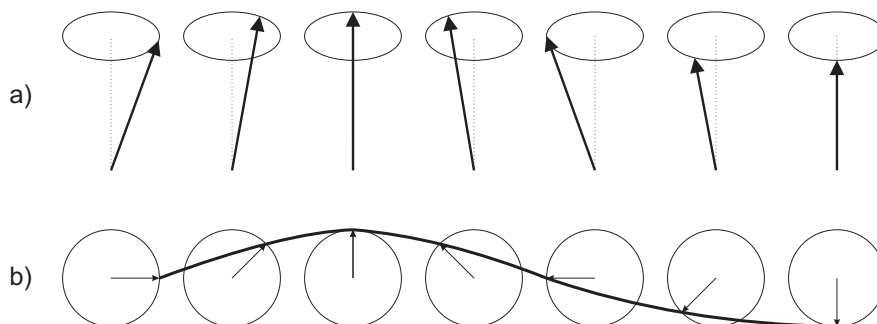


Figura 1.2: Onda de spin em uma cadeia ferromagnética com spins mostrados em perspectiva (a), e visto de cima (b), enfatizando o seu comprimento de onda.

A precessão do vetor magnetização implica que os momentos individuais, ou spins, precessionam com a mesma frequência e a mesma fase. Temos portanto, um modo uniforme de propagação. Essa precessão se propaga de spin em spin formando ondas de spin [8], como mostrado na Fig.1.2 que constituem um dos tipos de excitações elementares de um sistema magnético. Essas excitações são quantizadas, e o seu quanta é chamado de magnon. Os magnons são excitações coletivas dos spins que ocorrem em redes magnéticas. Eles podem ser excitados termicamente e obedecem às estatísticas de Bose-Einstein ou de Fermi-Dirac [9, 10], para partículas com spins inteiro ou semi-inteiro, respectivamente.

A partir dos conhecimentos sobre as ondas de spin é possível determinar inúmeras propriedades termodinâmicas de um sistema, por conta disso, há a necessidade de se conhecer bem esse fenômeno. Estudos relacionados a ele se tornaram importantes, devido ao variado leque de aplicações dos materiais magnéticos. Essas pesquisas visam o desenvolvimento de tecnologias onde eles serão utilizados. Tudo isso está em um importante ramo da eletrônica, a spintrônica. Como exemplo de aplicação, temos a gravação de dados em memórias RAM magnéticas, sistemas que se baseiam na utilização de uma corrente polarizada em spin atravessando um elemento magnético, produzindo um torque sobre essa magnetização. Os materiais magnéticos podem ser utilizados também pela indústria das telecomunicações na produção de emissores de sinais eletromagnéticos, dentre varias outras aplicações [11–14].

O avanço nas técnicas de crescimento de materiais magnéticos, abriu a possibilidade da fabricação de filmes finos para a aplicação em aparelhos eletrônicos com variadas utilidades. Podemos usá-los isolando camadas condutoras, conectando regiões ativas de um dispositivo, ou

em superfícies do ambiente externo, como fonte dopante e também como barreira para a dopagem. O que proporciona avanços tecnológicos, pois a eletrônica moderna busca dispositivos cada vez menores, miniaturizados, e as propriedades dos filmes finos favorecem o funcionamento dos dispositivos com a redução das dimensões, a baixa voltagem de operação e alta velocidade, por exemplo. Atualmente, estes filmes estão aparecendo com dimensões cada vez mais reduzidas, e são tratados como sistemas magnéticos em apenas duas dimensões, em virtude da espessura do filme ser muito menor que as outras dimensões.

Com esses filmes finos podemos obter sistemas de multicamadas magnéticas. São conjuntos de filmes finos sobrepostos um ao outro, que podem ser tanto de materiais ferromagnéticos, como anti-ferromagnéticos, ou outros. Assim, existem várias possíveis combinações, o que dá origem a vários tipos de materiais multicamadas. E, obviamente, cada uma delas terá diferentes propriedades físicas. Se tivermos, por exemplo, filmes magnéticos dispostos de uma maneira periódica, com camadas intercaladas por um espaçador, nós temos uma super-rede magnética, que é um caso especial de multicamada magnética muito utilizado.

1.2 Carbono e seus alótropos

O carbono é um dos elementos mais abundantes do planeta. Devido à sua versatilidade em fazer ligações químicas diferentes com outros elementos, ele faz parte de uma enorme quantidade de materiais. Vale ressaltar sua importância ao fato dele estar presente na composição de todos os compostos orgânicos existentes, como um bom exemplo, e também, tem a capacidade de formar materiais com dimensionalidades entre o 1D e o 3D (d), com formas estruturais completamente diferentes e que, conseqüentemente, possuem propriedades muito diferentes entre si.

Essa versatilidade é proveniente da distribuição eletrônica do átomo de carbono, $1s^2 2s^2 2p^2$, onde apenas o orbital $1s$ possui uma forte ligação. Ou seja, ele possui quatro elétrons de valência, e eles são capazes de se ligar a quatro elementos diferentes da mesma maneira que podem se unir quatro vezes a um único elemento. Então, temos diferentes tipos de hibridizações possíveis, de sobreposições dos orbitais atômicos.

Por muito tempo, acreditou-se que o carbono tinha apenas duas formas alotrópicas presentes na natureza, o grafite [15] e o diamante. O diamante é um material raro, que necessita da existência de altas pressões para ser formado, sendo um processo que leva milhares de anos para chegar ao fim. E, por se tratar de um material que, após polimento (lapidação), possui grande brilho e beleza, é utilizado como pedra preciosa e tem altos valores de mercado. Ele também é

utilizado em vários tipos de equipamentos por ser um material de dureza extremamente alta.

O grafite é a forma mais abundante na Terra. Ele é um bom condutor elétrico, propriedade que o torna apto a ser utilizado na eletrônica, em eletrodos e baterias, por exemplo. Também pode ser utilizado como um material refratário, por possuir um alto ponto de fusão. Aquele simples lápis que utilizamos no nosso dia a dia é feito de grafite e, quando escrevemos, uma parte do material que formava o lápis passa a formar as palavras sobre o papel. Cada pedaço de grafite é constituído por carbonos com hibridização sp^2 , distribuídos em camadas, onde cada uma delas têm estrutura hexagonal.

Essas duas formas alotrópicas são conhecidas de longa data e, portanto, já muito estudadas e com suas propriedades bem conhecidas. Ultimamente, os estudos estão centralizados nos novos compostos de carbono. Em 1985, foi descoberto o fulereno [16, 17], uma estrutura formada por átomos de carbono organizados em pentágonos e hexágonos que se ligam entre si até formar uma esfera. São 60 átomos de carbono, um em cada vértice, distribuídos em 20 hexágonos e 12 pentágonos, onde cada um deles pode ser comparado a um gomo de uma bola de futebol, como podemos ver na Fig.(1.3). Devido a importância de tal descoberta, em 1996, esse trabalho rendeu um Premio nobel de Química aos autores.

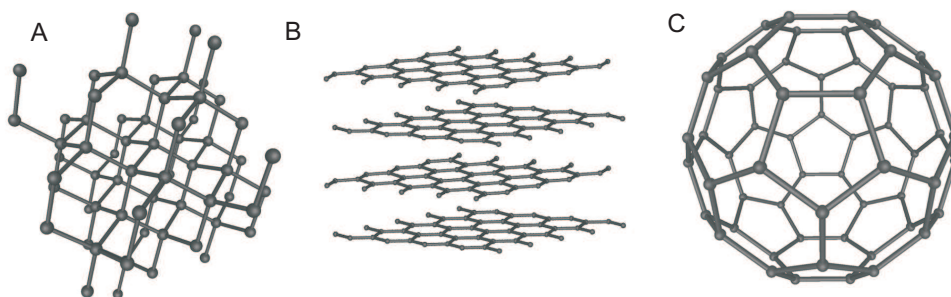


Figura 1.3: a) diamante; (b) grafite; (c) fulereno.

Logo depois veio a descoberta experimental de nanotubos de carbono [18–20], em 1991, que foi seguida pela produção de nanotubos de parede simples, em 1993 [21], que têm uma estrutura similar a uma folha de papel enrolada em forma de tubo.

Por último, foi descoberto o grafeno, que é a base das estruturas gráficas que são conhecidas até hoje. Algo que antes era visto apenas como teoria, como uma mera aproximação do grafite em suposições, virou realidade em 2004 [22], quando os pesquisadores da Universidade de Manchester, Andre Geim e Konstantin Novoselov, conseguiram isolar uma única camada de grafite, o grafeno. E, por mais incrível que pareça, essa descoberta tão importante se deu ao acaso, de forma acidental. Pois, eles tentavam apenas obter filmes finos de grafite com a utilização de fita adesiva, um método completamente rústico e manual. A partir daí, os olhos do

mundo se voltaram para o grafeno e para as possibilidades de aplicações imaginadas, por conta das propriedades interessantes que ele possui.

A relação grafeno-grafite pode ser comparada a relação folha-livro: um conjunto de folhas (grafeno) se unem em camadas formando um livro (grafite). Daí vem o termo folha de grafeno, que não é correto, se analisado de forma literal, por definição, o grafeno já é uma folha, um material bidimensional.

1.3 Descrição do trabalho

Neste trabalho, nós estudamos um sistema magnético, ferromagneto, em uma rede do tipo favo de mel, e calculamos a relação de dispersão das suas ondas de spin em um formalismo de segunda quantização sob o Hamiltoniano de Heisenberg. Por outro lado, com um método matematicamente idêntico, calculamos o espectro de energia do grafeno e estudamos o seu comportamento com a inclusão de impurezas no sistema.

No Capítulo 2, descrevemos sistemas magnéticos, tipos de interação entre os sítios desse sistema e mostramos como encontrar as relações de dispersão das ondas de spin do mesmo. Em particular, aplicamos ao caso um sistema no qual tem uma rede do tipo favo de mel sob o Hamiltoniano de Heisenberg, considerando as interações de troca entre os primeiros vizinhos.

No Cap. 3, abordamos sobre o grafeno, recém descoberto alótropo do carbono que vem sendo muito estudado. Citamos alguns dos métodos de produção existentes e algumas das possíveis aplicações deste material. Depois disso, descrevemos o Hamiltoniano Tight-Binding do grafeno sob o formalismo da segunda quantização e calculamos o seu espectro de energia.

No Cap. 4, mostramos os resultados encontrados para o espectro de energia do grafeno em um sistema semi-infinito em casos nos quais ele é impuro. Para isso, substituímos átomos de carbono de uma ou duas linhas da estrutura, por um outro tipo de átomo.

No Cap. 5, falamos sobre as conclusões e perspectivas do trabalho realizado.

2 *SISTEMAS MAGNÉTICOS*

Sistema magnético é um conjunto de partículas que possuem spin. Os primeiros conceitos de spin o definiam como, a rotação de uma partícula sobre o seu próprio eixo, produzindo um campo magnético, que seria semelhante àquele gerado quando se tem um tubo envolto por um fio que transporta uma certa corrente elétrica, levando-se em conta uma única volta do fio sobre o tubo. Posteriormente, novos estudos verificaram que essa definição não era válida, pois, dentre outras razões, não satisfazia as características relacionadas a existência dos nêutrons, que não possuem carga elétrica. Então, pesquisadores começaram a pensar que essa definição seria uma versão clássica de sua forma mais correta, o que não faz sentido pois, o spin é um fenômeno estritamente quântico. A partir daí, foi criada a definição dizendo que o spin de partículas subatômicas carregadas, ou de alguns núcleos atômicos, é uma das orientações possíveis que podem ser apresentadas por eles quando estão sob o efeito de um campo magnético. Também identificado como o quarto número quântico das partículas, ele é indispensável para uma total definição das mesmas.

Entre 1921 e 1922, Otto Stern e Walter Gerlach [23–25], dois físicos alemães, foram os responsáveis por encontrar as primeiras evidências da existência do spin das partículas. Eles realizaram um experimento, conhecido como o Experimento de Stern-Gerlach, que consistia, basicamente, de um feixe de átomos carregados e ser lançado em direção a um campo magnético não-uniforme. Foi observado que os átomos sofriam desvios causados por esse campo magnético, mas com um comportamento diferente daquele que era esperado. Esses desvios foram então explicados com a introdução do conceito de spin. O spin é o momento angular intrínseco das partículas. No experimento, esperava-se que o feixe de elétrons fosse defletido de modo contínuo, entretanto, o mesmo foi defletido para duas regiões bem distintas, mostrando que existiam apenas dois valores para o momento angular dos elétrons do feixe.

O momento angular obedece à uma lei de conservação que é consequência da isotropia do espaço com respeito a um sistema fechado [26], o que é válido tanto para a Mecânica Clássica quanto para a Mecânica Quântica. A relação entre o momento angular e as propriedades de simetria sobre rotação, é muito importante para a Mecânica Quântica, constituindo bases para

o conceito de momento angular.

O que chamamos de sistema magnético não é nada mais do que um corpo, um conjunto de partículas, que possui propriedades magnéticas. Eles podem apresentar, por exemplo, o ferromagnetismo, ou o anti-ferromagnetismo. São prótons e elétrons que constituem esses corpos que, unidos, dão origem à essas propriedades magnéticas, com os seus spins.

Um conjunto de spins pode sofrer um movimento coletivo que é conhecido como uma excitação do meio magnético. Esse movimento é conhecido como onda de spin e é estudado devido a sua importância na determinação de propriedades magnéticas dos materiais, tendo em vista que, o modo como essas ondas reagem a determinadas influências externas é consequência direta das propriedades magnéticas do material, ou sistema.

2.1 Ondas de spin

De um ponto de vista microscópico, a temperatura é definida como a medida da energia cinética associada ao movimento aleatório das partículas que compõem um sistema. Supondo um sistema cuja configuração leva ao estado fundamental, o de mais baixa energia, quando sua temperatura está próxima à zero Kelvin, o zero absoluto, nesta situação, as partículas do sistema estão estáticas, sem energia cinética. Esse estado de mais baixa energia pode ser excitado com um sutil aumento de temperatura que, conseqüentemente, agita suas partículas, e gera uma onda de spin.

Considerando especificamente um sistema ferromagnético com temperatura abaixo da Temperatura de Curie, que está submetido à um pequeno campo magnético na direção \hat{z} . Nesse caso, os momentos magnéticos estão completamente ordenados em uma única direção e sentido. Se fornecermos uma quantidade infinitesimal de calor a esse sistema, provocamos um sutil aumento na temperatura do mesmo, o que provoca uma mudança no seu estado físico, saindo do estado fundamental em que estava para um estado excitado. Em decorrência dessa excitação, ocorre o desvio de um de seus spins, com iguais probabilidades para cada um deles. Como esse spin interage com seu vizinho, essa excitação é transmitida para o mesmo. Da mesma maneira, este interage com o próximo vizinho e essa excitação se propaga de spin em spin. Esse mecanismo é uma tentativa de realinhar os spins para a configuração que tinham anteriormente, que era o seu estado fundamental, de mais baixa energia. Essa propagação é uma excitação coletiva que é denominada por onda de spin, e ocorre principalmente através da interação de troca entre os spins vizinhos.

As ondas de spin, são excitações magnéticas elementares, são um caso especial de on-

das magnéticas de superfície [27], na qual a interação de troca é a energia dominante. Essas excitações são quantizadas, e o seu *quantum* é conhecido como mágnon. O vetor de onda \vec{q} é quem determina a fase de um spin em relação ao outro.

Grandes variações na temperatura desse sistema provocariam a excitação de mais que um único spin, o que tornaria o nosso sistema mais complexo, pois, além das interações que dão origem as ondas de spin, essas ondas também podem interagir entre si, pois elas podem ter diferentes velocidades de propagação. Isso causaria espalhamentos no sistema. Para evitar essa e outras complicações possíveis, a teoria de ondas de spin usa uma aproximação que chamamos de Formalismo de Segunda Quantização, que é válida apenas para temperaturas muito abaixo da temperatura de Curie, onde temos um pequeno número de spins desviados, o que torna as ondas de spin, que podem ser formadas no nosso sistema, independentes. Por ser uma aproximação, isso leva a um erro, menor que 5% para o valor da magnetização, como foi calculado por Dyson [28].

2.2 Interações magnéticas

Em um sistema magnético, cada spin da estrutura interage com os outros spins de várias maneiras. Existem diferentes tipos de interações que são baseadas em fenômenos diferentes, e que vão desde sítios próximos até distantes. A seguir, apresentamos as interações mais importantes.

2.2.1 Interação de troca

As excitações de um sistema magnético são influenciadas por diferentes fenômenos. O mais importante deles é a interação de troca. O efeito de troca consiste de uma interação eletrostática entre dois campos elétricos que estão situados a uma certa distância um do outro. Esse tipo de interação gera no sistema, uma energia que é conhecida como energia de troca. Essa interação está relacionada à nuvem de elétrons que fica envolvida nas ligações químicas entre os átomos.

Ela é considerada de curto alcance, ou seja, seu valor diminui à medida que a distância entre os spins envolvidos aumenta, possuindo valores consideráveis para pequenas distâncias. Por conta dessa característica, é muito comum que, ao analisar um sistema, sejam considerados apenas os efeitos da interação de troca entre primeiros vizinhos, desprezando as outras. Calcula-se que a energia envolvida em uma interação entre segundos vizinhos é de cerca de 10% do valor para primeiros vizinhos, por isso que seus efeitos são relativamente insignificantes.

Essa interação pode ser facilmente compreendida se tomarmos como exemplo um sistema simples, com apenas dois elétrons, considerando que os spins desses elétrons são dados por \vec{S}_1 e \vec{S}_2 . Obviamente, as duas configurações da figura 2.1 possuem energias diferentes. Isso é constatado pelo do Princípio da exclusão de Pauli [29], que diz que o sistema deve ter uma função de onda total anti-simétrica [9, 29]. Para isso, um sistema com spins paralelos (anti-paralelos) apresenta uma função de onda espacial anti-simétrica (simétrica). E, como a função de onda espacial influencia na energia eletrostática total do sistema, podemos afirmar que essas duas configurações têm energias diferentes.

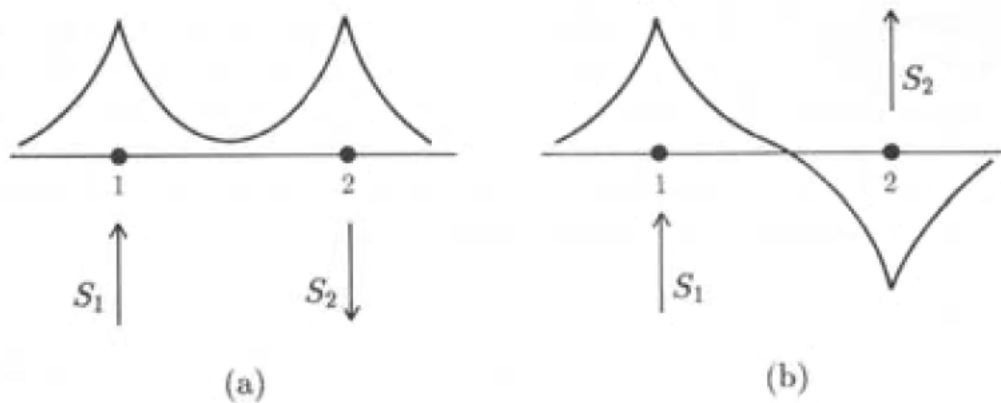


Figura 2.1: a) Spins anti-paralelos com função de onda simétrica; b) Spin paralelos com função de onda anti-simétrica.

A energia de troca é exatamente a diferença entre as energias dos sistemas mostrados na Fig.2.1. Em outras palavras, é a energia necessária para a inversão do sentido de um spin. Matematicamente, seu valor é dada por:

$$U_{12} = -2J_{12}\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \quad (2.1)$$

onde J_{12} é conhecido como constante de troca (integral de Heisenberg), que caracteriza essas interações como sendo de curto alcance, já que o seu valor é maior para vizinhos próximos e tende a diminuir para vizinhos mais afastados. Quando há o envolvimento de elétrons do mesmo átomo, os valores dessa energia são significativamente mais elevados. No entanto, se tratando de átomos vizinhos, há um decaimento exponencial para distâncias acima do raio orbital.

O termo da energia de troca depende do vetor de onda da excitação. Para grandes valores dele, há uma maior contribuição na energia total de um sistema, o que pode dar um caráter ferromagnético ao mesmo. Considerando apenas esta forma de energia, podemos afirmar que o sistema tende a se organizar em uma configuração ferromagnética, com spins paralelos, quando J é positivo. Ou, em uma configuração anti-ferromagnética, com spins anti-paralelos, quando

a constante de troca é negativa. Estas são as configurações que apresentam menores valores de energia, que tornam os sistemas mais estáveis. E, como a natureza tem uma tendência natural a buscar a estabilidade, esses sistemas tendam a se organizar em uma dessas formas. Também podemos afirmar que, quando a constante de troca é nula, não existe uma direção privilegiada para os spins, sendo iguais as possibilidades de eles serem encontrados em qualquer uma das configurações possíveis. Nesse caso, temos um sistema que é paramagnético.

Em sistemas mais complexos, com grande quantidade de partículas, e spins, a energia de troca é dada por:

$$E_H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (2.2)$$

que é um somatório entre todas as interações possíveis para os spins do sistema. Nesta equação notamos a presença do termo $1/2$, que aparece simplesmente para cancelar a duplicidade de interações que os dois somatórios fariam aparecer. Por exemplo, as interações de \vec{S}_1 com \vec{S}_2 e de \vec{S}_2 com \vec{S}_1 apareciam após o somatório acima ser efetuado, porém, existe apenas um valor desse tipo de interação para cada par de spins, em seus respectivos sítios e, como se trata de um produto escalar, a ordem dos termos do produto não interfere no resultado, ou seja, $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_1$.

A Eq.(2.2) possui uma abordagem discreta, porém, também é possível transformá-la em uma equação que tenha representação contínua. Para isso, é preciso remover a sua dependência em detalhes de pequena escala [30], obtendo:

$$E_{ex} = A \int d^3r \sum_{\alpha=1}^3 (\nabla M_{\alpha}(\vec{r}))^2, \quad (2.3)$$

onde A é a constante de troca, e $M_{\alpha}(\vec{r})$ representa o conjunto de spins.

Apesar da interação de troca ser a mais importante em sistemas magnéticos, também existem outras interações importantes. Elas podem ser resultado de influência da geometria do sistema, da orientação do cristal em relação a um campo magnético externo, ou da existência de dipolos, entre outros fatores.

2.2.2 Anisotropia magnética

Sistemas podem ser caracterizados como isotrópico ou anisotrópico. Um sistema qualquer é dito isotrópico quando suas propriedades são iguais em qualquer direção. Assim, um sistema magnético é dito isotrópico quando os seus spins podem rotacionar em qualquer direção sem que haja a necessidade de um gasto de energia. Isso quer dizer que a magnetização é livre,

podendo apontar para qualquer direção, sem privilegiar nenhuma delas. A própria origem grega do nome determina isso, “iso”= igualdade.

Por outro lado, a anisotropia magnética [31, 32] é uma preferência que os spins têm de se alinharem em determinada direção. Essa direção privilegiada é conhecida como direção de fácil magnetização [33]. Quando um sistema magnético é anisotrópico, para rotacionar os seus spins à outra direção, que não a preferencial, é preciso que haja um gasto de energia. Então, se considerarmos tal efeito no modelo que vamos utilizar para estudar tal sistema, o Hamiltoniano do mesmo apresentará um termo relacionado a essa energia.

A maioria dos materiais ferromagnéticos não possui uma perfeita simetria no que diz respeito às suas propriedades magnéticas, então, as propriedades apresentam diferentes valores para diferentes direções. Em materiais onde a influência da anisotropia é maior, existe mais dificuldade para girar a direção da magnetização.

Se tratando de filmes finos, a redução de espessura do material acentua os efeitos causados pela anisotropia. Assim, as assimetrias locais de superfícies e interfaces se tornam mais relevantes [34–37], e são fundamentais para a definição do comportamento magnético. Assim, uma boa descrição desses sistemas físicos exige que tenhamos um Hamiltoniano com um termo, onde sejam consideradas as influências das anisotropias em sua energia livre. Diferentemente do que acontece em materiais massivos, onde os efeitos da anisotropia são menos significativos, em geral.

A anisotropia pode ser causada por diferentes fatores, como estrutura cristalina, forma da amostra, stress interno, temperatura, por exemplo, o que gera uma classificação quanto aos tipos de anisotropia. Porém, é importante ressaltar que, mesmo que um tipo de anisotropia seja mais intenso do que os outros, em determinado material, os seus efeitos são equivalentes, não importando o mecanismo gerador da anisotropia [38]. Em outras palavras, a causa é menos importante que a consequência.

Anisotropia magnetocristalina

O primeiro modelo com anisotropia uniaxial foi proposto por Stoner e Wohlfarth, em 1948. Um modelo que descrevia o magnetismo de partículas finas monodomínio, em forma elipsoidal, levemente alongados em uma direção, considerando que a reversão do momento magnético ocorre com a rotação coerente de todos os momentos magnéticos atômicos, e desprezando as interações entre partículas [39].

A anisotropia magnetocristalina é devida às direções cristalográficas do material. Aparece

quando a direção preferencial corresponde a um eixo cristalográfico do cristal, e é dada por:

$$E_k = K_1 \sin^2 \theta + O(\sin^4 \theta), \quad (2.4)$$

onde K_1 é a constante de anisotropia uniaxial, θ é o ângulo que o vetor magnetização faz com a direção de fácil magnetização e $O(\sin^4 \theta)$ representa os termos de quarta ordem, ou superiores. Se tivermos $k_1 > 0$, por exemplo, caímos no caso conhecido como anisotropia planar.

Outras formas de simetria podem dar origem a outras equações para a anisotropia magnetostática. Por exemplo, a simetria cúbica, umas das mais estudadas, tem energia dada por:

$$E = V \left[K_0 + \frac{K_1}{4} (\sin^2 2\theta + \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi) + \frac{K_2}{16} (\sin^2 \theta \sin^2 2\theta \sin^2 2\varphi) + \dots \right], \quad (2.5)$$

onde φ é o ângulo azimutal ao plano XY, é o ângulo que a projeção do vetor magnetização μ_j sobre o plano XY faz com a origem dos eixos, como é mostrado na figura 2.2 [40].

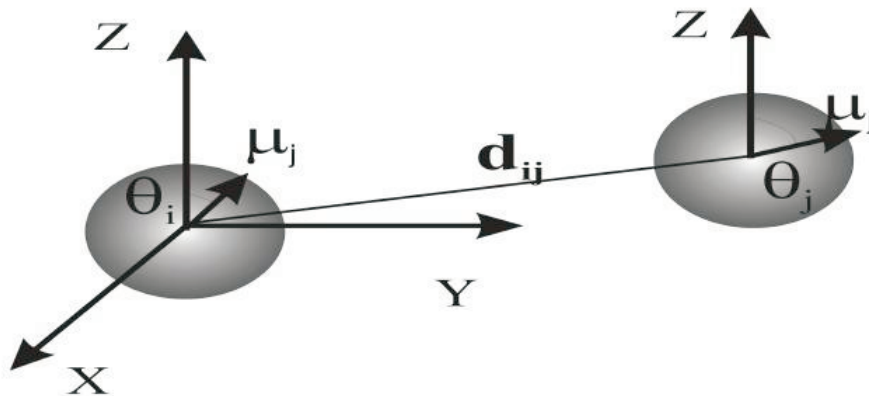


Figura 2.2: Vetor magnetização fazendo um ângulo θ com a origem dos eixos.

Anisotropia de forma (magnetostática)

Van Vleck utilizou um modelo localizado, e a partir de seus resultados atribuiu a origem da anisotropia magnetostática à interação spin-órbita [41]. Posteriormente, as mesmas conclusões foram tiradas com o uso de um modelo itinerante [42].

A anisotropia de forma é aquela que aparece devido ao formato do material, ou seja, se tivermos um corpo esférico, que é um formato perfeitamente simétrico, não teremos efeitos de anisotropia de forma. Entretanto, se considerarmos uma objeto com forma elipsoidal (uma bola de futebol americano, por exemplo), que não é uma forma geométrica totalmente simétrica, a

aplicação de um campo magnético externo faz aparecerem pólos magnéticos, norte e sul, e, devido a forma de elipsóide, haverão pólos em uma direção que estarão mais afastados do que os pólos das outras direções, com forças magnetostáticas menos intensas em suas direções. Isso caracteriza o surgimento de uma anisotropia devido à forma [43].

Essa anisotropia é devida à energia magnetostática que o campo anti-paralelo à magnetização origina dentro do material ferromagnético. Tem origem na sua própria magnetização, por isso, utiliza-se o termo “campo desmagnetizante” [44].

A energia relacionada a ela é uma função dependente das componentes da magnetização M_x , M_y e M_z , sendo dada por:

$$E = \frac{1}{2V}(N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2), \quad (2.6)$$

onde N_x , N_y e N_z são os fatores de desmagnetização relativos a forma da partícula, que dependem da direção da magnetização, com maiores valores naquelas direções onde o material for menos alongado.

Os fatores de desmagnetização em uma esfera, por exemplo, são dados por $N_x = N_y = N_z = \frac{4\pi}{3}$. Eles também foram calculados para o caso de esferóides, por Osborn [45] e Stoner [46].

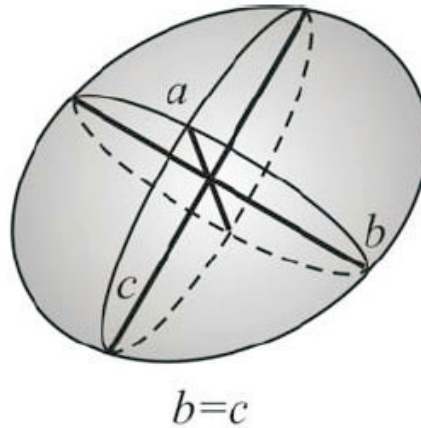


Figura 2.3: Esferóide oblato de dimensões a , b e c , com $a < b = c$.

Um esferóide que apresente-se com uma das suas dimensões muito maior do que as outras duas é geometricamente similar a um filme fino. Os valores individuais de cada um dos fatores

de desmagnetização de um esferóide oblato, mostrado na fig.2.3, são

$$\begin{cases} N_a = \frac{4\pi r^2}{r^2-1} \left(1 - \sqrt{\frac{1}{r^2-1}} \arcsin \frac{\sqrt{r^2-1}}{r} \right) \\ N_b = N_c = \frac{4\pi-N_a}{2} \end{cases}, \quad (2.7)$$

onde a , b e c são as dimensões do esferóide nas direções \hat{x} , \hat{y} e \hat{z} , respectivamente, N_i é o coeficiente de desmagnetização na direção i , $r = c/a$, para $a < b = c$

Podemos chegar aos valores de um filme fino simplesmente utilizando a Eq.2.7 no limite para valores muito grandes de r , obtendo:

$$\begin{cases} N_a \cong 4\pi \\ N_b = N_c = \frac{\pi^2}{r} \end{cases}. \quad (2.8)$$

Assim, a energia desmagnetizante em um filme fino, uma estrutura bidimensional, será dada por

$$E = 2\pi(\hat{n} \cdot \vec{M})^2, \quad (2.9)$$

onde \hat{n} é o vetor normal ao plano dos eixos longos do esferóide.

Isso mostra uma forte tendência da magnetização ficar no plano, minimizando a energia magnetostática. A presença de energia nesse campo desmagnetizante cria uma magnetização nesta direção mesmo na ausência de um campo magnético externo.

Esta forma de anisotropia tem importantes contribuições na anisotropia total de um filme fino, devido a baixa dimensionalidade do mesmo.

Anisotropia magnetoelástica

A anisotropia magnetoelástica está ligada a elasticidade dos materiais. É vista quando tensões mecânicas provocam deformações na estrutura cristalina. Descrita como uma anisotropia uniaxial, ela é dada por:

$$E = K_\sigma \sin^2 \theta, \quad (2.10)$$

com constante de anisotropia

$$K_\sigma = \left(\frac{3}{2} \right) \lambda_s \sigma, \quad (2.11)$$

onde λ_s é a magnetostrição, deformação de estruturas cristalinas devido à aplicação de campos magnéticos. A letra σ simboliza a tensão interna e θ é o ângulo entre o momento magnético e os eixos de "stress".

Os efeitos desta anisotropia podem ser minimizados com o uso de tratamentos térmicos que aliviem as tensões mecânicas geradas sobre o material.

Anisotropia de superfície

Néel [47] mostrou a existência de um tipo de anisotropia relacionada a superfície dos materiais. Ele usou um modelo localizado, propondo que a quebra de simetria translacional causaria essa anisotropia de superfície, representando uma descontinuidade para as interações magnéticas. Em filmes finos, essa anisotropia pode causar uma redução na magnetização em função da espessura do material, com energia envolvida dada por:

$$E_S = -K_S \cos^2 \theta, \quad (2.12)$$

onde θ é o ângulo entre a normal à superfície e o momento magnético, e K_S é o coeficiente de anisotropia magnética de superfície, uma constante que pode ter valores positivos ou negativos, dependendo do tipo de filme magnético e da sua espessura.

Bennet e Copper [48] estudaram os efeitos da anisotropia de superfície sobre filmes finos a partir de um modelo de elétron itinerante, confirmando a possibilidade da constante K_S ter valores positivos ou negativos.

2.2.3 Interação Zeeman

A interação Zeeman se dá entre um campo magnético externo e os spins de um sistema magnético. Os efeitos dessa interação com o campo externo podem causar enormes variações nas suas curvas de magnetização [49–52]. Isso é muito utilizado em pesquisas para a melhora de materiais. O efeito Zeeman [53] é o deslocamento das raias espectrais do espectro de energia de um sistema, como consequência da aplicação de um campo magnético sobre o mesmo. Esse efeito é muito utilizado na determinação dos números quânticos dos níveis de energia, além de ser a base das técnicas de ressonância magnética.

Foi descoberto pelo físico holandês Peter Zeeman que, em 1896, estudou as influências de um campo magnético sobre o estado de polarização da luz. Ele observou que as duas linhas amarelas do sódio se alargavam com a presença de um campo magnético, e que essas linhas eram circularmente polarizadas, quando observadas paralelamente às linhas de força do campo magnético, ou linearmente plano-polarizadas, se observadas perpendicularmente.

Após a sua descoberta experimental, veio então a sua explicação teórica, feita por Lorentz, em 1897. Ele utilizou a teoria do elétron, de sua autoria, considerando íons(elétrons) presos

aos átomos por uma força elástica e sobre a influência de uma força externa. Dessa maneira, demonstrou que o campo magnético provocava uma oscilação desses íons na direção do campo magnético, com uma certa frequência ν_0 , ao mesmo tempo que giravam com órbitas circulares em planos normais à direção de \vec{B} , com frequência:

$$\nu = \nu_0 \pm \frac{eH}{4\pi m_e c}, \quad (2.13)$$

onde e é a carga elementar, m_e é a massa do elétron, c é a velocidade da luz no vácuo, e H é o valor do campo magnético.

A teoria quântica diz que quando há uma mudança da frequência relacionada a uma linha espectral, há também uma variação do nível de energia de um dos estados envolvidos na transição, ou até mesmo a de ambos os estados. Essas transições entre estados estão associadas à presença de um ou mais elétrons opticamente ativos. Os respectivos estados atômicos são construídos a partir do spin total desses elétrons, que pode ser inteiro, semi-inteiro, ou nulo. Quando o spin total é nulo, classifica-se como efeito Zeeman normal, e pode-se analisar com a teoria clássica proposta por Lorentz. Os casos em que o spin total não é nulo exigem o uso da teoria quântica, e sua explicação qualitativa não foi possível antes do aparecimento da referida teoria, e da descoberta do spin.

Os efeitos causados por um campo magnético agindo sobre um átomo e àqueles causados pelo campo gravitacional da Terra agindo sobre um pião se assemelham bastante, como pode ser visto na fig. 2.4.

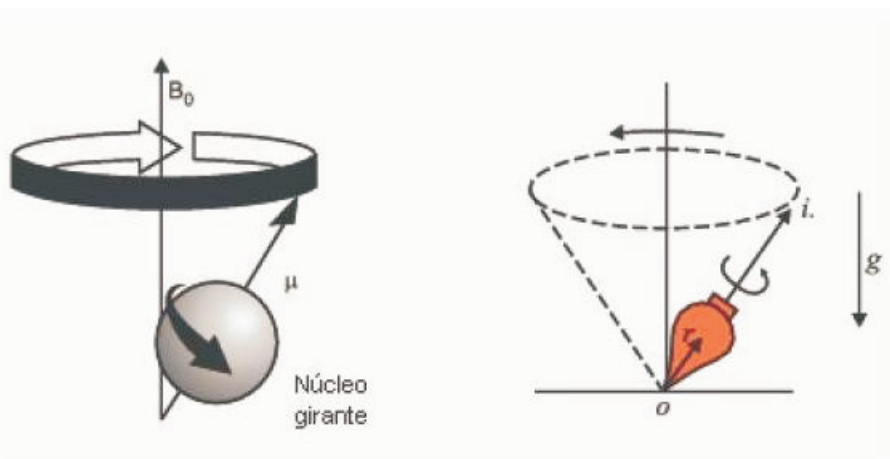


Figura 2.4: Analogia entre os efeitos de um campo magnético \vec{B}_0 sobre um núcleo girante com momento magnético μ , e um campo gravitacional sobre um pião que gira com momento linear i .

Efeito Zeeman normal

No efeito Zeeman normal, cada linha do espectro de energia é desdobrada em três linhas, quando o espectro é observado perpendicular à direção do campo magnético aplicado \vec{B} , ou em duas linhas, se for observado paralelamente ao campo.

Com estados que tem o spin total dos elétrons igual a zero, nulo, os deslocamentos dos níveis de energia causados pelo campo magnético externo associam-se somente aos momentos de dipolo magnético orbital dos elétrons. A interação entre \vec{B} e \vec{L} desdobra o estado de energia em $2l + 1$ níveis igualmente separados.

Isso pode ser explicado com o uso de um modelo semi-clássico [55], considerando um elétron atômico, de massa m_0 e carga “ $-e$ ”, movendo-se em uma órbita circular. Esse movimento circular origina uma corrente elétrica, que gera, a grandes distâncias, um campo magnético que seria equivalente ao produzido por um dipolo no centro dessa trajetória. O momento magnético presente nesse caso é:

$$\mu = -\frac{e}{2m_0c}L. \quad (2.14)$$

E, na presença de um campo externo aplicado, ele fica sob o efeito de um torque magnético dado por $\vec{\mu} \times \vec{B}$, com uma tendência de alinhamento entre os momentos de dipolo e o campo externo.

O ângulo entre \vec{L} e \vec{B} pode assumir somente certos valores, pois a projeção de \vec{L} sobre o eixo \hat{z} é quantizada por

$$m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l + 1, l,$$

e a energia de um estado particular também será função do seu número quântico m :

$$\Delta E = -\mu_B m B, \quad (2.15)$$

onde μ_B é o magneton de Bohr, dado por:

$$\vec{\mu} = \frac{\mu_B}{h} \vec{L} \mu_B = \frac{e}{2m_0} = 9,2741 \times 10^{-24} \text{ J/T} = 5,7884 \times 10^{-9} \text{ eV/G}. \quad (2.16)$$

Esses resultados mostrados acima também podem ser obtidos com um formalismo de mecânica ondulatória [53].

Efeito Zeeman anômalo

O efeito Zeeman anômalo ocorre quando também há a presença de spin, caso bem mais comum que o anterior. Nesse caso, o momento angular total será dado por:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (2.17)$$

E o momento magnético pode ser encontrado pelas equações:

$$\mu = g\mu_B\vec{J} \quad (2.18)$$

e

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar}[g_L\vec{L} + g_S\vec{S}], \quad (2.19)$$

onde g é o fator de Landé

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.20)$$

Essa interação entre o momento magnético $\vec{\mu}$ e o campo magnético \vec{B} , uniforme e orientado na direção \hat{z} , causa o surgimento de um torque

$$\vec{\Gamma} = -\vec{\mu} \times \vec{B}, \quad (2.21)$$

que tende a girar o dipolo para alinhá-lo paralelamente ao campo, como no efeito Zeeman normal, gerando uma energia dada por

$$H_{zeeman} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \quad (2.22)$$

Esse termo anômalo surgiu apenas porque, na época em que as características que o definem foram observadas, ainda não existia a teoria quântica para interpretar todos os aspectos dos desdobramentos Zeeman.

2.3 Modelo de Heisenberg

Para encontrar, com exatidão, as propriedades de um sistema é preciso considerar todos os fenômenos relacionados a ele. Quando tratamos de um sistema magnético, por exemplo, precisamos considerar tudo o que acontece com cada um dos spins que o compoem. É preciso saber como eles interagem entre si, através da interação de troca, saber se existe alguma interferência externa, como um campo magnético que provoca o efeito Zeeman, etc. Em resumo,

tudo o que possa exercer influência sobre esse sistema, o que, obviamente, o torna complexo. Entretanto, esse problema é resolvido com a utilização de tratamentos estatísticos e programas computacionais.

O Modelo de Heisenberg [56, 57] considera apenas a interação de troca entre os spins pois, ela é a mais importante. Assim, o resultado encontrado tem uma boa aproximação com o resultado exato. Como a intensidade dos efeitos da interação de troca diminui com o aumento da distancia, é comum considerar apenas primeiros vizinhos, ou vizinhos mais próximos, pois eles compreendem os maiores termos de troca.

2.3.1 Hamiltoniano de Heisenberg

No modelo de Heisenberg considera-se a interação de troca entre cada par de spins do sistema, fazendo um somatório sobre as combinações possíveis. Assim, o Hamiltoniano é dado por:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J(\vec{S}_{ia} \cdot \vec{S}_{jb}) \quad , \quad (2.23)$$

onde J é a constante de acoplamento bilinear, cujo valor pode variar para cada par de spins. Para os primeiros vizinhos utilizamos J_1 . Os índices i e j se referem à sítios diferentes, enquanto a e b dizem respeito a um tratamento generalizado para casos onde trabalhamos com duas subredes, A e B . A justificativa para tal tratamento será dada adiante, quando falarmos sobre grafeno.

Assim, o operador \vec{S}_{ia} (\vec{S}_{jb}) trata do sítio i (j) que pertence a subrede A (B). Esses dois operadores possuem componentes em \hat{x} , \hat{y} e \hat{z} que obedecem as relações

$$\begin{cases} S_{ia}^x = \frac{1}{2}(S_{ia}^+ + S_{ia}^-) \\ S_{ia}^y = \frac{1}{2i}(S_{ia}^+ - S_{ia}^-) \end{cases} \quad , \quad (2.24)$$

onde S^+ e S^- são operadores degrau, similares aos utilizados na mecânica quântica quando se estuda osciladores harmônicos [58]. Substituindo isso na Eq.(2.23), obtemos

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_1 \left[\frac{1}{2}(S_{ia}^+ S_{jb}^- + S_{ia}^- S_{jb}^+) + S_{ia}^z S_{jb}^z \right] \quad . \quad (2.25)$$

A partir deste Hamiltoniano, podemos encontrar a relação de dispersão do sistema. Existem vários métodos para se chegar à isso, como as Transformações de Bogoliubov [59, 60] e de Holstein-Primakoff [61], por exemplo. Neste trabalho, utilizamos o segundo método.

2.3.2 Transformação de Holstein-Primakoff

Utilizando a Transformação de Holstein-Primakoff nós saímos de um Hamiltoniano, onde se leva em conta operadores de spin, como na Eq.(2.25), para um Hamiltoniano baseado nos operadores bosônicos de criação(a^\dagger) e destruição (a). Para isso, utilizamos as relações:

$$\begin{cases} \hat{S}^+ = \hbar\sqrt{2S}\sqrt{1 - \frac{a^\dagger a}{2S}}a \\ \hat{S}^- = \hbar\sqrt{2S}a^\dagger\sqrt{1 - \frac{a^\dagger a}{2S}} \\ \hat{S}^z = \hbar(S - a^\dagger a) \end{cases}, \quad (2.26)$$

onde S é apenas uma constante, não é um operador.

A aproximação da transformação de Holstein-Primakoff para sistemas à baixas temperaturas tem como equações:

$$\begin{cases} \hat{S}_{jb}^+ \approx \sqrt{2S}b_j & , & \hat{S}_{ia}^+ \approx \sqrt{2S}a_i, \\ \hat{S}_{jb}^- \approx \sqrt{2S}b_j^\dagger & , & \hat{S}_{ia}^- \approx \sqrt{2S}a_i^\dagger \\ e \\ \hat{S}_{jb}^z = S - b_j^\dagger b_j & , & \hat{S}_{ia}^z = S - a_i^\dagger a_i \end{cases}, \quad (2.27)$$

Para estes operadores valem as seguintes relações de comutação:

$$\begin{cases} [a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij} & [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = [a_i, a_j] = 0 \\ [b_i, b_j^\dagger] = \delta_{ij} & [b_i^\dagger, b_j^\dagger] = [b_i, b_j] = 0 \end{cases}. \quad (2.28)$$

Considerando apenas termos de segunda ordem, ou seja, desprezando todos os termos que apresentem produto de três ou mais operadores, o Hamiltoniano passa a ter a forma

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_1 S^2 - \sum_{\langle i,j \rangle} J_1 S (a_i b_j^\dagger + a_i^\dagger b_j - a_i^\dagger a_j - b_j^\dagger b_i) . \quad (2.29)$$

A Eq.(2.29) representa o Hamiltoniano em termos de operadores bosônicos para um sistema com interação de troca bilinear. Ela está escrita como a soma de um termo dependente dos operadores a_i , a_i^\dagger , b_j e b_j^\dagger , e outro termo não-dependente

$$H = E_0 + H_S ,$$

onde o termo $E_0 = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_1 S^2$ não influencia no resultado, pois esse termo independente

de operadores levará a uma contribuição nula, pois, utilizaremos relações de comutação mais adiante. Isso reduz nosso Hamiltoniano à

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} \left[J_1 S (a_i b_j^\dagger + a_i^\dagger b_j - a_i^\dagger a_j - b_j^\dagger b_i) \right] . \quad (2.30)$$

Agora, nós precisamos aplicar uma Transformada de Fourier [62] na Eq. (2.30). Isso fará uma transformação das variáveis atuais para novas, caracterizando a mudança do espaço real para o espaço dos vetores de onda \vec{q} . Para isso, utilizamos as equações abaixo, que também são válidas para os operadores a_k e a_k^\dagger :

$$b_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q,n} b_{qn}^\dagger e^{i\vec{q}\cdot\vec{k}} \quad (2.31)$$

$$b_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q,n} b_{qn} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{k}}, \quad (2.32)$$

onde o índice k diz respeito a uma linha específica da rede, enquanto o n é uma linha qualquer da rede e, com o somatório sobre ele, cobrimos todas as linhas, toda a rede, enquanto o vetor \vec{k} é o vetor posição do sítio k , que utilizamos para calcular a distância vetorial com os seus vizinhos. Já o índice q , representa os valores dos vetores de onda possíveis.

Dessa maneira, o Hamiltoniano em função dos vetores de onda que encontramos é:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_j \sum_{q,n,n'} J_1 S \left[a_{qn} b_{qn'}^\dagger e^{i\vec{q}\cdot(\vec{j}-\vec{k})} + a_{qn'}^\dagger b_{qn} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{k}-\vec{j})} - a_{qn}^\dagger a_{qn} - b_{qn}^\dagger b_{qn} \right], \quad (2.33)$$

onde o termo $1/2$ surge porque cada termo desse Hamiltoniano tem um produto de dois operadores, então, aparecerá um somatório sobre o outro, que dizemos ser sobre j e k , ambos representando o numero da linha do sítio. Isso leva a uma soma em duplicidade, na qual cada par de spins vizinhos é considerado duas vezes.

Para chegar a Eq. (2.33) utilizamos essa relação:

$$\sum_k e^{i(\vec{q}-\vec{q}')\cdot\vec{k}} = N \delta_{\vec{q},\vec{q}'}. \quad (2.34)$$

2.3.3 Equação do movimento

Como trabalhamos com quatro operadores diferentes, dois de criação e dois de destruição, precisamos encontrar quatro equações do movimento, uma para cada operador. A equação do

movimento para um operador qualquer X [58] é:

$$i\hbar \frac{dX}{dt} = [X, H] \quad (2.35)$$

Consideramos que os operadores envolvidos no nosso problema têm uma dependência temporal dada pelo termo $e^{-i\omega t}$. Assim, aplicar a equação do movimento para o operador a_{qn} resulta em:

$$\omega a_{qn} = [a_{qn}, H], \quad (2.36)$$

onde consideramos $\hbar = 1$.

Então, substituímos o valor do Hamiltoniano dado pela eq.(2.33) e usamos as relações de comutação da eq.(2.28) para encontrar

$$\omega a_{qn} = -\frac{1}{2} \sum_j \sum_{n''} J_1 S \left(b_{qn''} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{k} - \vec{j})} - a_{qn} \right) \quad (2.37)$$

De modo análogo, encontramos as equações para os outros três operadores:

$$\omega a_{qn}^\dagger = -\frac{1}{2} \sum_j \sum_{n''} J_1 S \left(-b_{qn''}^\dagger e^{i\vec{q} \cdot (\vec{j} - \vec{k})} + a_{qn}^\dagger \right) \quad (2.38)$$

$$\omega b_{qn} = -\frac{1}{2} \sum_j \sum_{n''} J_1 S \left(a_{qn''} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{j} - \vec{k})} - b_{qn} \right) \quad (2.39)$$

$$\omega b_{qn}^\dagger = -\frac{1}{2} \sum_j \sum_{n''} J_1 S \left(-a_{qn''}^\dagger e^{i\vec{q} \cdot (\vec{k} - \vec{j})} + b_{qn}^\dagger \right) \quad (2.40)$$

Juntas, elas descrevem como o sistema evolui em função do tempo, se baseando no modo como os quatro operadores o fazem. Agora, vamos definir um $J(\vec{q})$ dado por:

$$J(\vec{q}) = \sum_j J_1 e^{i\vec{q} \cdot (\vec{k} - \vec{j})}, \quad (2.41)$$

onde esse valor relaciona a nossa constante de troca (J_1) com os vetores de onda provenientes da Transformada de Fourier do nosso novo espaço. Ou seja, é a nossa constante de troca generalizada.

Substituindo a Eq.2.41 nas equações do movimento que temos até aqui, obtemos

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega a_{qn} = -\frac{1}{2} \sum_{n'} S (J(\vec{q}) b_{qn'} - J(0) a_{qn}) \\ \omega b_{qn'} = -\frac{1}{2} \sum_n S (J(\vec{q})^* a_{qn} - J(0) b_{qn'}) \\ \omega a_{qn}^\dagger = -\frac{1}{2} \sum_{n'} S (-J(\vec{q})^* b_{qn'}^\dagger + J(0) a_{qn}^\dagger) \\ \omega b_{qn'}^\dagger = -\frac{1}{2} \sum_n S (-J(\vec{q}) a_{qn}^\dagger + J(0) b_{qn'}^\dagger) \end{array} \right. . \quad (2.42)$$

O sistema de equações acima, Eq.(2.42), é válido para um sistema magnético sob o Modelo de Heisenberg, quando se considera apenas o acoplamento bilinear entre primeiros vizinhos, para qualquer tipo de rede. A partir daí, aplicamos à geometria da rede de nosso interesse, que pode ser quadrada, triangular ou favo de mel, mostradas na Fig.(2.5), ou vários outros tipos. Neste trabalho, utilizamos uma rede semiinfinita do tipo favo de mel, que é infinita na direção \hat{x} , infinita para baixo e tem uma borda superior.

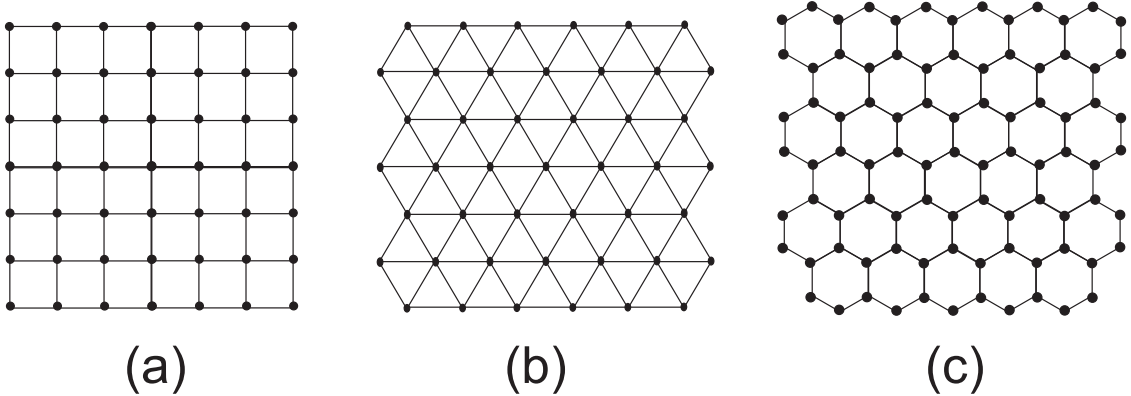


Figura 2.5: Exemplos de redes cristalinas finitas: (a) rede quadrada (b) rede triangular (c) rede favo de mel.

2.4 Aplicando a uma Rede favo de mel

Em uma rede cristalina do tipo favo de mel, como vemos na Fig.(2.5), as configurações das vizinhanças não são iguais para todos os sítios. Nesse caso, existem dois tipos de configuração, ao contrário das redes de Bravais, estudadas por Auguste Bravais, em 1850 [63], que são redes cristalinas que apresentam periodicidade. Nelas, cada um dos sítios enxerga a sua vizinhança da mesma forma que todos os outros. Um ótimo exemplo é uma rede quadrada, onde a geometria entre os primeiros vizinhos forma uma cruz para todos os sítios.

Como já dissemos, em redes favo de mel existem dois tipos de configuração de vizinhança. Assim, para facilitar o entendimento, costumamos tratá-las como uma combinação de duas redes cristalinas triangulares, A e B, que chamamos de sub-redes, onde a sub-rede A(B) contém todos os sítios das linhas ímpares (pares), como vemos na Fig.(2.6).

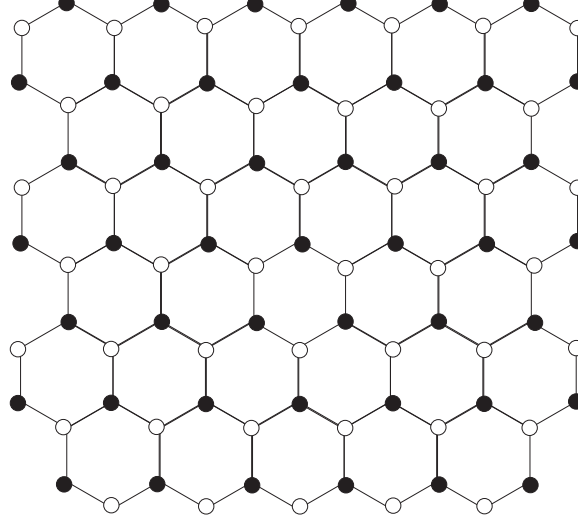


Figura 2.6: Rede favo de mel dividida em duas sub-redes: bolas pretas pertencem à sub-rede A e bolas brancas pertencem à sub-rede B.

Para átomos da sub-rede A, o esquema com os três primeiros vizinhos é mostrado na Fig.(2.7), sob o modelo zigzag. Nesta figura, k representa um sítio da sub-rede A, e os números 1, 2 e 3 são apenas uma contagem do número de sítios da sub-rede B que são primeiros vizinhos do sítio k . Enquanto na sub-rede B, o esquema da vizinhança é similar, difere por ser um simples reflexo desta imagem sobre o eixo x . Baseando-se no esquema apresentado na Fig.(2.7), calculamos os valores da diferença entre o vetor posição do sítio k e os vetores posição dos seus três vizinhos, e encontramos:

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{k} - \vec{r}_1 = l\hat{y} \\ \vec{k} - \vec{r}_2 = \frac{l\sqrt{3}}{2}\hat{x} - \frac{l}{2}\hat{y} \\ \vec{k} - \vec{r}_3 = -\frac{l\sqrt{3}}{2}\hat{x} - \frac{l}{2}\hat{y} \end{array} \right. , \quad (2.43)$$

onde \vec{S}_i é o vetor posição do sítio i , para $i = 1, 2, 3$, como posicionado no esquema. e l é a distância entre dois sítios vizinhos.

A partir da Eq.(2.41) calculamos o valor de $J(\vec{q})$ para uma rede favo de mel, utilizando os valores encontrados na Eq.(2.43)

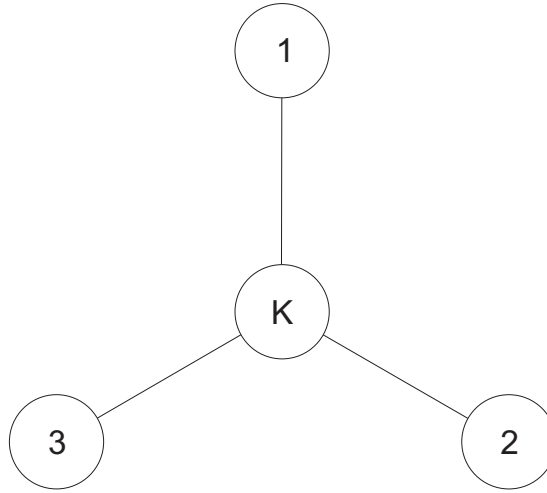


Figura 2.7: Uma das configurações de primeiros vizinhos possíveis em uma rede favo de mel.

$$\left\{ \begin{array}{l} i\vec{q} \cdot (\vec{k} - \vec{r}_1) = ilq_y \delta_{m,m-1} \\ i\vec{q} \cdot (\vec{k} - \vec{r}_2) = \frac{il\sqrt{3}}{2} q_x \delta_{m,m+1} - \frac{il}{2} q_y \delta_{m,m+1} \\ i\vec{q} \cdot (\vec{k} - \vec{r}_3) = -\frac{il\sqrt{3}}{2} q_x \delta_{m,m+1} - \frac{il}{2} q_y \delta_{m,m+1} \end{array} \right. \quad . \quad (2.44)$$

Assim, o resultado geral para o valor da constante de acoplamento $J(\vec{q})$ é dado por

$$J(\vec{q}) = J_1 \left[e^{ilq_y} \delta_{m,m-1} + 2\cos\left(\frac{l\sqrt{3}}{2} q_x\right) e^{\frac{-ilq_y}{2}} \delta_{m,m+1} \right] \quad . \quad (2.45)$$

Entretanto, isso é válido apenas para uma rede infinita, com periodicidade em todas as direções. Se quisermos trabalhar com uma rede semi-infinita, o vetor de onda não terá todas as componentes. No nosso caso, onde o sistema é semi-infinito na direção \hat{y} , não existe periodicidade nesta direção e, conseqüentemente, só existe a componente q_x . Assim, a equação que nos interessa se resume em:

$$J(\vec{q}) = J_1 \left[\delta_{m,m-1} + 2\cos\left(\frac{l\sqrt{3}}{2} q_x\right) \delta_{m,m+1} \right] \quad . \quad (2.46)$$

O valor do $J(0)$ é encontrado simplesmente utilizando a Eq.(2.46) com o $q_x = 0$. Assim, $J(0) = \sum_j J_1$, e utilizando a geometria da rede encontramos:

$$J(0) = J_1 (\delta_{n,m-1} + 2\delta_{n,m+1}) \quad . \quad (2.47)$$

Com o valor do $J(\vec{q})$ específico para a nossa rede favo de mel, encontrado na Eq.(2.46),

podemos utilizar a equação geral, Eq.(2.42), obtendo o seguinte sistema de equações acopladas:

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega a_1 = \beta_e b_2 \\ \omega b_2 = \beta_e a_1 + \gamma a_3 \\ \omega a_3 = \beta b_4 + \gamma b_2 \\ \omega b_4 = \beta a_3 + \gamma a_5 \\ \omega a_5 = \beta b_6 + \gamma b_4 \\ \vdots \\ \omega b_n = \beta a_{n-1} + \gamma a_{n+1} \\ \omega a_{n+1} = \beta b_{n+2} + \gamma b_n \end{array} \right. ,$$

onde $\gamma = 1$, $\beta = SJ_1 \cos\left(\frac{l\sqrt{3}}{2} q_x\right)$ e β_e indica os efeitos de borda, pois consideramos um sistema semi-infinito, onde existem condições de contorno relacionadas a fronteira que, obviamente, apresenta diferentes valores da constante de acoplamento, se compararmos com pontos centrais da rede. Os a_i (b_i) indicam um sítio da subrede A (B) que pertence a linha de número i .

Para resolver o sistema de equações dado na Eq.(2.48) precisamos desacoplá-las, isolar os termos referentes aos sítios do tipo a , pertencentes a subrede A, daqueles do tipo b . Dessa maneira, encontramos esse novo sistema de equações para a rede B:

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega^2 b_2 = \beta_e^2 b_2 + \gamma \beta b_4 + \gamma^2 b_2 \\ \omega^2 b_4 = \beta^2 b_4 + \gamma \beta b_2 + \gamma \beta b_6 + \gamma^2 b_4 \\ \omega^2 b_6 = \beta^2 b_6 + \gamma \beta b_4 + \gamma \beta b_8 + \gamma^2 b_6 \\ \vdots \\ \omega^2 b_n = \beta^2 b_n + \gamma \beta b_{n-2} + \gamma \beta b_{n+2} + \gamma^2 b_n \end{array} \right. , \quad (2.48)$$

e encontramos um sistema de equações similar a esse para a rede A. No entanto, não é necessário resolver ambos, então, trabalharemos em cima da rede B apenas.

Esse sistema pode ser reescrito sob a forma

$$\left\{ \begin{array}{l} (\omega^2 - \beta_e^2 - \gamma^2) b_2 - \gamma \beta b_4 = 0 \\ (\omega^2 - \beta^2 - \gamma^2) b_4 - \gamma \beta b_6 - \gamma \beta b_2 = 0 \\ (\omega^2 - \beta^2 - \gamma^2) b_6 - \gamma \beta b_8 - \gamma \beta b_4 = 0 \\ \vdots \\ (\omega^2 - \beta^2 - \gamma^2) b_n - \gamma \beta b_{n+2} - \gamma \beta b_{n-2} = 0 \end{array} \right. , \quad (2.49)$$

para $n \geq 8$.

Existem diferentes maneiras de resolver sistemas de equações lineares. Quanto maior for

o sistema, com um maior numero de variáveis, mais difícil fica resolver por alguns métodos. Nesses casos, o método mais utilizado é o matricial, onde cada um dos coeficientes das equações se torna um elemento de uma matriz, e temos que calcular o determinante desta matriz para solucionar o sistema. Muitas vezes, dependendo do tamanho da matriz, esse cálculo precisará ser feito computacionalmente.

Agora precisamos encontrar a matriz \mathbf{B}' tal que

$$[\mathbf{B}']b = 0 \quad . \quad (2.50)$$

Essa matriz pode ser separada em uma soma de matrizes, $\mathbf{B}' = \mathbf{B} + \mathbf{B}_e$, onde

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \zeta & -1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ -1 & \zeta & -1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & -1 & \zeta & -1 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & -1 & \zeta & -1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (2.51)$$

com

$$\zeta = \frac{\{\omega^2 - \beta^2 - \gamma^2\}}{\beta\gamma}, \quad (2.52)$$

e os efeitos do borda estão inclusos na matriz \mathbf{B}_e , dada por

$$\mathbf{B}_e = \begin{pmatrix} \zeta_e & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (2.53)$$

com

$$\zeta_e = \frac{\{\beta^2 - \beta_e^2\}}{\beta\gamma}. \quad (2.54)$$

Para facilitar o cálculo do determinante escrevemos essa equação matricial sob a forma abaixo:

$$[\mathbf{I} + \mathbf{B}^{-1}\mathbf{B}_e]b_n = 0 \quad , \quad (2.55)$$

onde n é par e os elementos da matriz inversa são dados por

$$(\mathbf{B})_{nm}^{-1} = \frac{x^{n+m} - x^{|n-m|}}{x - x^{-1}}, \quad (2.56)$$

com x , sendo uma variável complexa, cujo módulo precisa ser menor ou igual a 1, $|x| \leq 1$ e que obedece a igualdade $x + x^{-1} = \zeta$.

Então, o sistema da Eq.(2.49) é equivalente a matriz:

$$\mathbf{B}' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} B_{1,1}^{-1} & B_{1,2}^{-1} & B_{1,3}^{-1} & \cdots \\ B_{2,1}^{-1} & B_{2,2}^{-1} & B_{2,3}^{-1} & \cdots \\ B_{3,1}^{-1} & B_{3,2}^{-1} & B_{3,3}^{-1} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \zeta_e & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (2.57)$$

$$\mathbf{B}' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} B_{1,1}^{-1}\zeta_e & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ B_{2,1}^{-1}\zeta_e & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ B_{3,1}^{-1}\zeta_e & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ B_{4,1}^{-1}\zeta_e & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (2.58)$$

A soma vista na Eq.(2.58) resulta em uma matriz infinita. Entretanto, como vamos lidar com um determinante, podemos reduzi-la a uma matriz de dimensão 2×2 :

$$\mathbf{B}' = \begin{pmatrix} B_{1,1}^{-1}\zeta_e + 1 & 0 \\ B_{2,1}^{-1}\zeta_e & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.59)$$

que deve ser substituído na Eq.(2.55). Então, para chegar a essa igualdade é preciso fazer o determinante dessa matriz ser igual a zero, e encontrar os valores das variáveis que são necessários para tal.

2.5 Sistemas magnéticos com impurezas

Quando temos um sistema magnético com apenas um tipo de partícula, podemos chamá-lo de puro. Entretanto, não é tão simples quanto se deseja, conseguir fazer crescer um material magnético puro. Nesse processo de crescimento, é muito comum que se absorva algum tipo de substância diferente, de impureza. A existência de uma única partícula diferente das desejadas, já é suficiente para o sistema ser chamado de impuro. Nesse sítio supostamente impuro, o valor do spin pode ser diferente daqueles encontrados no restante dos sítios, assim como o valor da constante de troca também pode ser diferente, dependendo do material que se trata. Então, como consequência óbvia, as interações que envolvam esse sítio impuro, terão intensidades diferentes.

Existem sistemas magnéticos impuros na natureza, como também situações onde é difícil construir um sistema puro, por isso, é grande importância em estudar a influência das impu-

rezas em sistemas magnéticos. Alguns desses estudos, envolvendo sistemas com impurezas, encontraram propriedades melhores do que àquelas obtidas para o sistema puro equivalente. Dessa maneira, surge um grande interesse em construir sistemas impuros, que, nesse caso, também são conhecidos como dopados. Assim, surge uma enorme gama de pesquisas relacionadas.

2.5.1 Modelagem estatística de impurezas

Consideramos nesse ponto, uma rede quadrada de um sistema magnético multicamadas finito, com 20 camadas, descrito pelo Hamiltoniano de Heisenberg. A introdução de impurezas nesse sistema pode ser modelada, estatisticamente, a partir de distribuições de probabilidade. Isso pode ser feito, em cima do valor da constante de troca. Para isso, basta fazer o seu valor variar aleatoriamente, de acordo com uma específica distribuição estatística.

Sem a aleatoriedade, considerando que em todos os sítios se tem o mesmo valor da constante de troca J , a relação de dispersão é dada na Fig.(2.8). Nesse caso, há uniformidade e a relação entre os modos é perfeitamente simétrica.

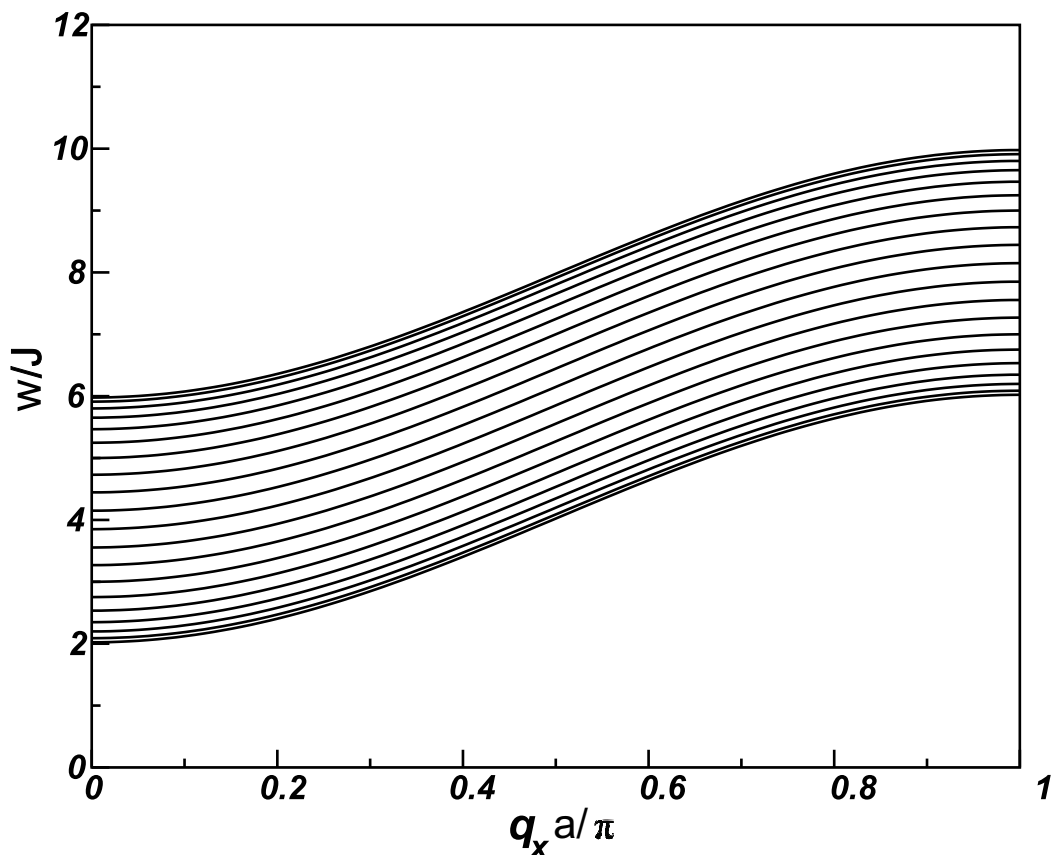


Figura 2.8: Relação de dispersão de um sistema magnético com 20 camadas, em uma rede quadrada com constante de troca $J = 1$ para todos os sítios, sem aleatoriedade.

Se introduzir a aleatoriedade, conseqüentemente, alterar esse resultado. Usando uma distribuição uniforme, com o valor de J variando entre -1 e 1 , encontramos alguns resultados que são mostrados na Fig.(2.9). Onde vemos distorções nos modos, como já era esperado.

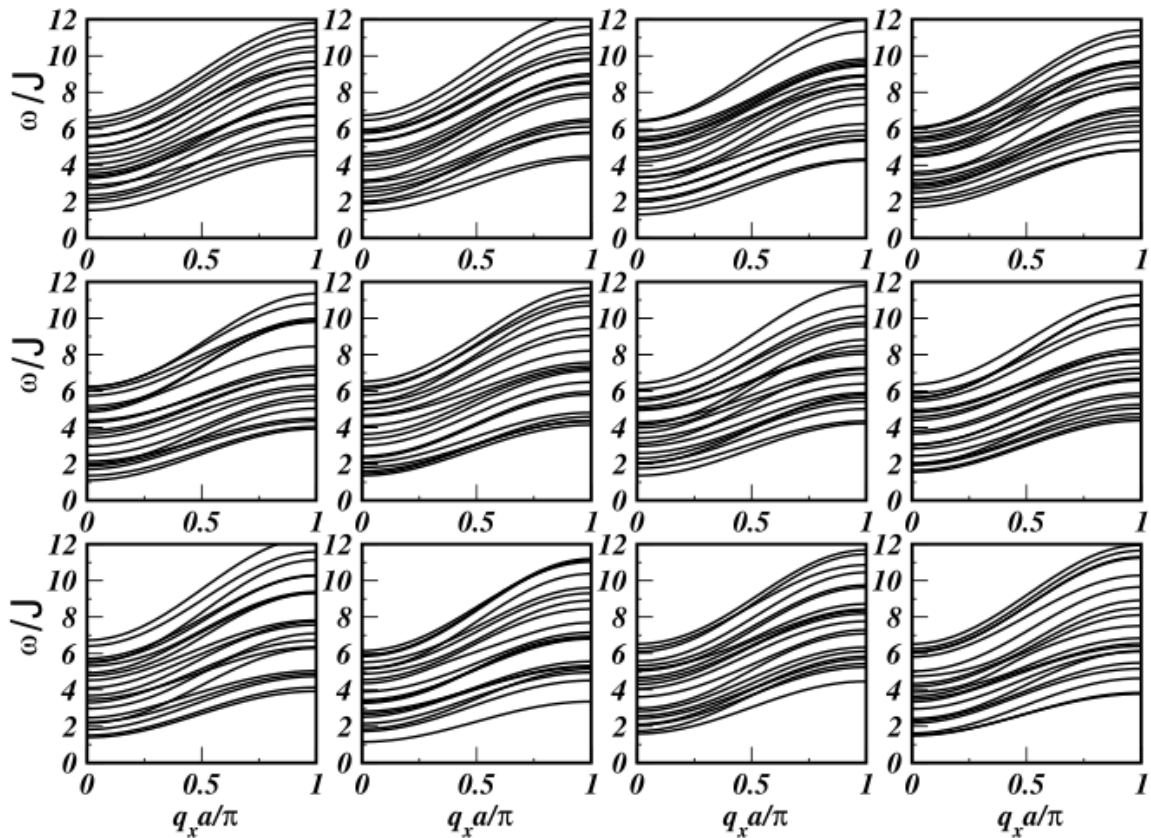


Figura 2.9: Relação de dispersão de um sistema magnético com 20 camadas, em uma rede quadrada com aleatoriedade na constante de troca, J , uniformemente distribuída entre $-1 < J < 1$. Cada quadro mostra uma rotação do código.

Como demonstramos uma distribuição uniforme, cuja média é zero, é esperado que, com uma média dos resultados obtidos após um número grande de simulações, seja similar ao primeiro, na Fig.(2.8), onde não havia a aleatoriedade. Entretanto, não é isso que observamos na Fig.(2.10). As curvas dos modos ficaram regulares, mas $\tilde{\Delta}$ distância entre eles não.

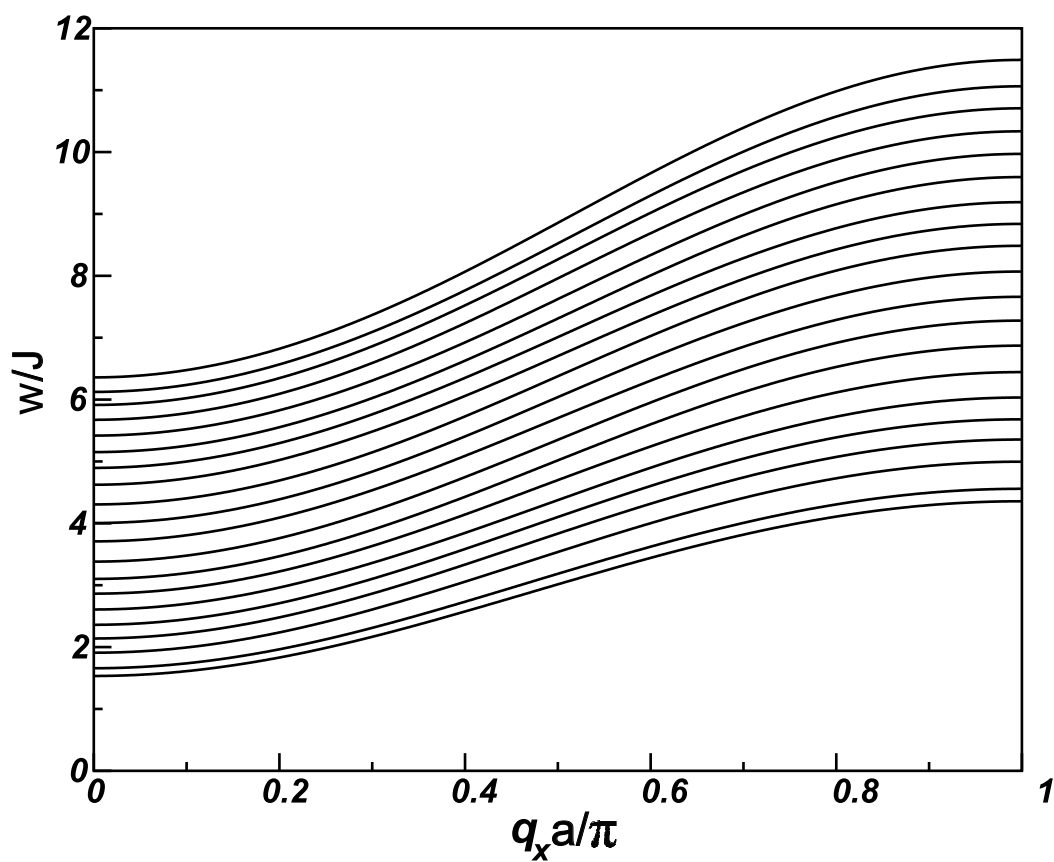


Figura 2.10: Valor médio encontrado, em 50 realizações, para a relação de dispersão de um sistema magnético com 20 camadas, em uma rede quadrada com aleatoriedade na constante de troca, uniformemente distribuída entre $-1 < J < 1$.

3 *GRAFENO*

O grafeno é um material que, por conta de suas propriedades, vem despertando o interesse de muitos cientistas. Antes dele, não se tinha conhecimento de um material bidimensional que fosse termodinamicamente estável à temperatura ambiente. Então, eram poucas as perspectivas de se obter materiais bidimensionais, pois havia essa restrição. Esse entendimento era baseado em uma teoria de Lev. Landau e Evgenii Lifshitz [64], físicos que estudaram e afirmaram que uma rede cristalina de baixa dimensão, são conduzidas ao colapso por causa de flutuações térmicas. Além disso, Mermin e Wagner provaram que não existia ordem magnética abaixo de três dimensões [65, 66]. Até que existem muitas publicações antigas que se referem a sistemas desse tipo, entretanto, eles tinham apenas cunho teórico, tinham como objetivo estudar sistemas maiores a partir de uma generalização dos resultados obtidos para os sistemas menores estudados.

O grafeno foi oficialmente definido pela IUPAC, em 1994 [67], como sendo uma única camada da estrutura grafítica. Ele pode ser considerado como o último elemento da série de naftalenos, antracenos, coronenos, etc. Sua nomenclatura tem origem na união, proposta por Hanns-Peter Boehm, entre o nome “grafite” e o sufixo “eno”. Apesar de ter sido descoberto recentemente, existem muitos trabalhos antigos sobre as camadas que constituem o grafite, ou seja, sobre o grafeno. Dentre esses trabalhos, por exemplo, em 1947, o físico canadense Philip Russell Wallace [68] foi responsável pelo primeiro estudo teórico sobre as potenciais aplicações do grafeno. Ele encontrou uma relação de dispersão de energia linear, através do cálculo das estruturas de banda do seu modelo. Posteriormente, em 1962, Boehm descreveu folhas de carbono [69]. Entretanto, na época desses trabalhos, o grafeno era apenas algo imaginado pelos cientistas e um sonho praticamente impossível de se concretizar. Era estudado apenas como um modelo teórico que tinha como objetivo auxiliar no melhor entendimento das propriedades do grafite.

O grafeno foi o primeiro material conhecido com uma estrutura de duas dimensões. É uma folha planar com espessura de apenas um átomo de carbono, onde esses átomos são unidos por ligações do tipo sp^2 , e são configurados de maneira que a distância entre dois átomos mais

próximos, conhecida por constante de rede, é $a = 0,142nm$, e se posicionam de um modo a formar hexágonos de lado a como célula unitária. Eles constituem uma rede cristalina composta por várias células unitárias reunidas, que é conhecida como Favo de mel [70–72, 81], por ser similar a uma colméia de abelhas, do inglês, honeycomb. As redes do tipo favo de mel podem apresentar duas geometrias diferentes que se distinguem entre si por um simples giro de 90° . Essas estruturas são conhecidas como zigzag [73–76] e armchair [77–80], mostradas na Fig.(3.1). Cada uma dessas configurações proporciona diferentes propriedades ao material.

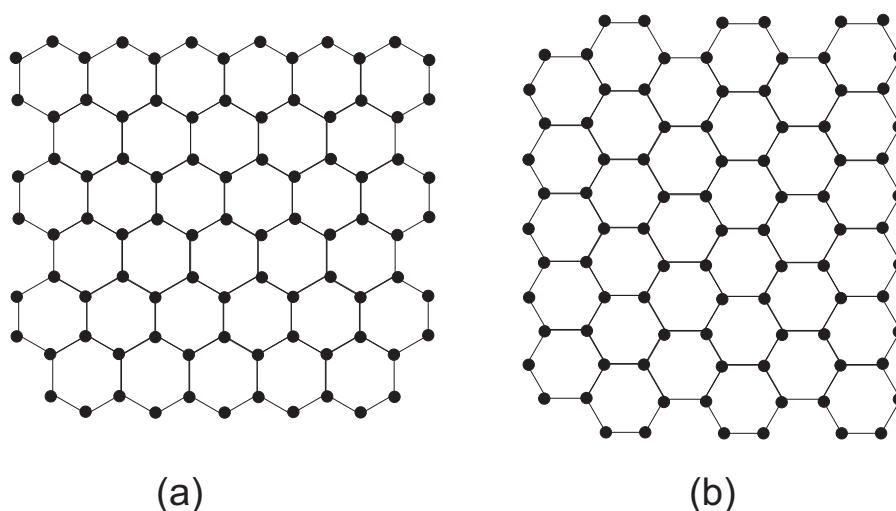


Figura 3.1: Estruturas com bordas do tipo zigzag e armchair, na borda superior de (a) e (b), respectivamente.

Por se tratar de um material tão fino, não é fácil identificá-lo. Para localizar uma amostra de grafeno é preciso utilizar uma técnica específica, juntamente com alguns equipamentos. Em resumo, o material é posto sobre uma placa de óxido de silício bastante fina. Desse modo, é possível criar interferências de luz para mostrar onde se encontra o grafeno.

O termo grafeno, em si, refere-se a uma única camada gráfitica. Porém, vem sendo muito utilizado para representar sistemas que tenham duas ou três camadas empilhadas de grafeno. Lembrando que, empilhar camadas faz o grafeno perder a característica bidimensional, e deveríamos chamar tal estrutura de grafite. Entretanto, não há um consenso sobre o limite entre os dois termos.

O grafeno é o elemento estrutural básico de algumas formas alotrópicas do carbono, como nanotubos de carbono e fulerenos, além do grafite já mencionado. Ele também pode ser considerado uma molécula aromática infinitamente grande, o caso limite da família das folhas de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

3.1 Métodos de produção

O diamante é uma das formas alotrópicas de carbono existentes na natureza. Ele exige a existência de altas pressões para ser formado, por isso, é pouco encontrado. O grafite é mais abundante e, como ele é formado a partir de uma composição de camadas, onde cada camada é uma folha de grafeno, é possível dizer que o grafeno também é abundante na natureza. Fazendo uma analogia bem simples, o grafite é como um livro, formado por várias folhas, que não são de papel, e sim de grafeno. Daí que surge o termo “folhas de grafeno”. Apesar desse termo não ser completamente correto, pois o grafeno, por definição, é uma folha, é um material bidimensional, o seu uso facilita as coisas quando se trabalha com sistemas do tipo tricamadas de grafeno, por exemplo.

Quando escrevemos com um lápis em uma folha de papel, uma parcela do grafite é depositada sobre a folha. A partir disso, cientistas pensaram em uma maneira bem simples de se obter grafeno, o Método da esfoliação. Pesquisadores britânicos usaram fita adesiva para retirar uma camada de uma amostra de grafite, fazendo o processo repetidamente até que obtivessem uma espessura desejada. Esse método é completamente manual, com produção em baixa escala.

Com o avanço nas pesquisas e as descobertas das propriedades únicas que o grafeno tem, o interesse foi aumentando e o leque de possíveis aplicações para esse material cresceu absurdamente. Assim, o método da esfoliação precisou dar lugar a outros métodos que viabilizassem uma produção em alta escala que possibilite o uso industrial. E também, para se obter materiais de melhor qualidade. Entretanto, a esfoliação ainda da origem a maior parte das amostras utilizadas em experimentos.

3.1.1 Crescimento epitaxial

O processo de crescimento epitaxial trata-se de uma técnica onde é feita uma deposição de uma fina camada monocristalina sobre um substrato também monocristalino, seguindo a mesma estrutura e orientação. Esse substrato utilizado pode ser quimicamente igual ao material que queremos produzir, ou não.

No Crescimento epitaxial no silício, uma amostra de carboneto de silício (SiC) é aquecida à altas temperaturas, superiores a 1100°C, e dessa forma o cristal é reduzido a grafeno [83]. É semelhante aos processos de dessalinização de água. O tamanho do substrato de SiC utilizado neste método influencia na qualidade da amostra de grafeno obtida. Algumas pesquisas sobre propriedades importantes do grafeno utilizaram e ainda utilizam esse método.

O Crescimento epitaxial também pode ser feito sobre substratos metálicos. Aqui, a estrutura atômica de um substrato de metal funciona como se fosse uma semente para o crescimento do grafeno. Os melhores resultados dessa técnica são obtidos com o uso de folhas de cobre como substrato. Nesta situação é mais fácil obter folhas de grafeno pois, após a formação de uma única camada, o crescimento do grafeno é interrompido automaticamente [84].

Utilizando o crescimento epitaxial, cientistas do Laboratório Nacional de Física, do Reino Unido, desenvolveram uma técnica que permitiu a criação de folhas homogêneas de grafeno de dimensões macroscópicas (cerca de 50mm^2), que podiam ser vistas a olho nu, com qualidades muito próximas do ideal, facilitando a vida de pesquisadores e engenheiros. Pois, essas dimensões permitem mais praticidade no uso em testes, para a fabricação de um grande número de dispositivos eletrônicos que possuem dimensões compatíveis.

3.1.2 Redução por hidrazina

O grafeno também pode ser obtido a partir de um processo, conhecido como redução por Hidrazina, um composto químico formado por nitrogênio e hidrogênio. O método consiste em, colocar o papel de óxido de grafeno em uma solução de hidrazina pura. Dessa forma, o mesmo é reduzido à monocamadas de grafeno [85].

Esse método utilizado, é uma das possibilidades de se obter grafeno a partir de Esfoliação Química. Também, é possível fazer o mesmo procedimento com outros compostos, como hidroquinona ($C_6H_4(OH)_2$) e ácido ascórbico ($NaBH_4$), por exemplo.

3.1.3 Radiação laser

Existe um método de produção muito eficiente e barato que usa radiação laser. Ela é aplicada, a partir de um gravador de DVD Lightscribe, sob um filme de óxido de grafite. Esse método permite obter uma camada bem fina de grafeno, que tem alta qualidade e resistência, sendo excelente para a aplicação em capacitores ou semicondutores. [86]

3.2 Aplicações

Como se trata de algo muito recente, que teve pouco tempo para se desenvolver científica e tecnologicamente, a cada dia que passa surgem novas idéias para a aplicação do grafeno. Ele possui propriedades que o tornam uma excelente opção em muitos ramos. Além disso, ele é composto por carbono, que é muito abundante na Terra e, conseqüentemente, é possível

que haja produção de baixo custo. Para isso, ainda se pesquisa por métodos que viabilizem a produção em larga escala.

3.2.1 Processadores

Empresas de semicondutores realizam testes com o grafeno para usá-lo como substituto do silício. Teoricamente, os processadores com grafeno poderiam atingir mais de 500 GHz de velocidade de processamento, o que é avassalador, perante os meros 5 GHz de velocidade que os processadores feitos de silício podem atingir. Então, teríamos aparelhos mais eficientes e compactos. A dificuldade nessa aplicação está relacionada a conseguir fazer o material não conduzir, já que ele é um ótimo condutor.

A idéia é, basicamente, fazer transistores com grafeno e introduzi-los no processador. A IBM já fabricou transistores onde uma camada única de grafeno é colocada entre os dois eletrodos, como podemos ver na Fig.3.2.1.

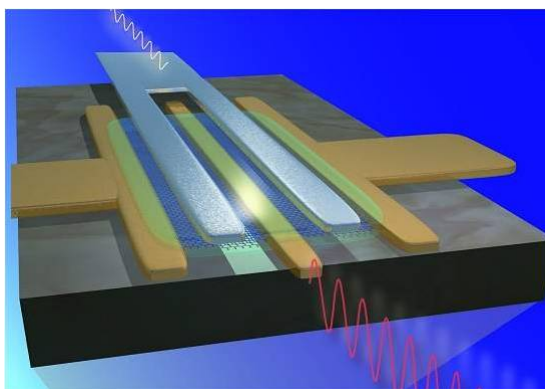


Figura 3.2: Transistor de grafeno fabricado pela IBM, onde, em azul, temos a camada de grafeno que está entre os eletrodos.

Em pesquisas no Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia norte-americano (NIST), peritos descobriram que o movimento dos átomos de carbono, naturalmente, cria pequenas imperfeições, e que isso melhora a sua condutividade elétrica. O próximo passo é estudá-las, o que tornará perfeitamente possível fazer simulações para essas imperfeições.

3.2.2 Papel de grafeno

Na Universidade de Tecnologia de Sidney, Austrália, cientistas, liderados pelo professor Guoxiu Wang [88], produziram um papel feito de grafeno. Esse papel é dez vezes mais resistente que o aço, porém, seis vezes mais leve. As folhas produzidas são duas vezes mais duras e

têm uma rigidez à flexão treze vezes maior do que o aço, e tem propriedades térmicas, elétricas e mecânicas excepcionais, dentre outras características.



Figura 3.3: Imagem de um pedaço de papel de grafeno, onde vemos sua flexibilidade. Figura de Lisa Aluisio, da Universidade de Tecnologia de Sidney

Ele foi feito a partir do grafite moído que, por meio de processos químicos, foi purificado e filtrado, até ser processada na forma de finas lâminas. Ele é reciclável e de fabricação bem simples. Dessa maneira, é possível que venha a substituir o aço em algumas aplicações nas indústrias de automação, aviação, elétrica e óptica.

3.2.3 Capacitores

No mundo moderno, utilizamos baterias em muitas coisas. Mas, essas baterias, por mais modernas que sejam, tem como grandes problemas os fatos de carregarem lentamente e de não suportarem altas cargas. Para resolver esse problema, os cientistas buscam criar supercapacitores.

Na Universidade da Califórnia (UCLA), cientistas construíram supercapacitores cujos eletrodos são feitos de grafeno. Dessa maneira, tentam viabilizar a sua utilização em substituição das atuais baterias. Esses supercapacitores podem carregar até mil vezes mais rápido do que as baterias [89].

3.2.4 Telecomunicações

Pesquisa de cientistas do Departamento de Física da Universidade de Bath, na Inglaterra, afirmam que o uso de grafeno nas telecomunicações pode acelerar a velocidade de transmissão de dados da internet em até 100 vezes [90].

Atualmente, a internet utiliza dispositivos optoeletrônicos, como fibra óptica e laser para a transmissão de dados. Os sinais são enviados por fótons e processados por switches óticos que respondem em alguns picossegundos. Se esses switches utilizassem uma pequena camada de grafeno, poderiam melhorar sua resposta em até 100 vezes.

3.3 Modelo Tight-Binding

O modelo Tight-Binding [19, 91] é o mais utilizado para estudar o grafeno. Ele é uma forma simplificada e eficiente de estudar as suas propriedades eletrônicas. Nele, são descartadas as interações de longo alcance. Ele também descarta os orbitais σ . Obviamente, isso torna o modelo menos preciso que outros, porém, não o suficiente para tornar os resultados insatisfatórios.

Esse modelo encontra apenas as relações de dispersão para elétrons dos orbitais ϕ , cujas bandas de energia são próximas à energia de Fermi e, por isso mesmo, são mais importantes no que diz respeito ao transporte de elétrons e a propriedades químicas e óticas.

O Hamiltoniano Tight-Binding para o grafeno, considerando apenas os elétrons ϕ em um formalismo de segunda quantização é dado por

$$H = - \sum_{i,j} t_{ij} (a_i^\dagger b_j + a_i b_j^\dagger), \quad (3.1)$$

onde a_i^\dagger (ou a_i) cria (ou destrói) um elétron em um sítio da subrede A , e b_j^\dagger (ou b_j) faz o mesmo para um sítio da subrede B , enquanto t_{ij} é a energia de salto para primeiros vizinhos, que é de ≈ 2.8 eV [92].

Neste Hamiltoniano foram excluídos os termos $\sum_i \epsilon_A a_i^\dagger a_i$ e $\sum_i \epsilon_B b_i^\dagger b_i$, pois, para o grafeno, $\epsilon_A = \epsilon_B$, e esse termos servem apenas para deslocar o espectro para valores mais altos de energia [19].

Se considerarmos um sistema infinito na direção \hat{x} , e semi-infinito na direção \hat{y} , fazemos uma Transformada de Fourier para reescrever a Eq.(3.1) em uma representação de números de onda $q_{x,n}$, onde n denota uma linha de átomos, na direção \hat{x} , já que, nesse caso, temos simetria translacional apenas na direção x . O Hamiltoniano se torna

$$H = \sum_{q_x, nn'} \left[\tau(q_x) a_{q_x, n} b_{q_x, n'}^\dagger + \tau(-q_x) a_{q_x, n}^\dagger b_{q_x, n'} \right]. \quad (3.2)$$

O fator de salto $\tau_{nn'}(q_x)$ para a estrutura zigzag tem a forma

$$\tau_{nn'}(q_x) = t \left[2 \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2} q_x a \right) \delta_{n',n\pm 1} + \delta_{n',n\mp 1} \right] \quad (3.3)$$

ou

$$\tau_{nn'}(q_x) = \beta \delta_{n',n\pm 1} + \gamma \delta_{n',n\mp 1}, \quad (3.4)$$

onde

$$\beta = 2t \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2} q_x a \right) \quad (3.5)$$

e

$$\gamma = t \quad (3.6)$$

e a escolha entre esses sinais de \pm depende do tipo de subrede da linha n . Com as linhas marcadas de acordo com a Fig. 4.1 os sinais superior e inferior correspondem a um n ímpar (subrede A) e par (subrede B), respectivamente. Agora usamos a equação do movimento $i\hbar dX/dt = [X, H]$, para qualquer operador X , para os operadores criação e destruição de cada linha. tomando $\hbar = 1$ e assumindo que os modos tem uma dependência temporal do tipo $\exp[-i\omega(q_x)t]$, obtemos N equações acopladas:

$$\omega(q_x) a_{q_x, n} = \sum_{n'} \tau_{nn'}(-q_x) b_{q_x, n'}, \quad (3.7a)$$

$$\omega(q_x) b_{q_x, n} = \sum_{n'} \tau_{nn'}(q_x) a_{q_x, n'}. \quad (3.7b)$$

Para encontrar os modos de energia temos que desacoplar as Eqs (3.7a) and (3.7b). Com alguma álgebra, podemos escrevê-las sob a forma:

$$\mathbf{A}' = (\mathbf{A} + \mathbf{A}_I) a = 0, \quad (3.8a)$$

$$\mathbf{B}' = (\mathbf{B} + \mathbf{B}_I) b = 0, \quad (3.8b)$$

onde a matriz $\mathbf{A}'(\mathbf{B}')$ corresponde à subrede $A(B)$. Na verdade, precisamos resolver apenas uma dessas equações acima, e aqui trabalhamos com a subrede B , encontrando soluções da Eq.(3.8b), que pode ser reescrita como

$$(\mathbf{I} + \mathbf{B}^{-1} \mathbf{B}_I) b = 0, \quad (3.9)$$

onde essa divisão é justificada pelo fato de termos $\mathbf{A} = \mathbf{B}$, e essas matrizes serem comuns a qualquer uma das situações possíveis, seja com ou sem a introdução de impurezas. A matriz \mathbf{B}

é dada por:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \zeta & -1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ -1 & \zeta & -1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & -1 & \zeta & -1 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & -1 & \zeta & -1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (3.10)$$

com ζ dado por

$$\zeta = \frac{\{\omega^2 - \beta^2 - \gamma^2\}}{\beta\gamma}. \quad (3.11)$$

Os elementos da matriz inversa são

$$(\mathbf{B})_{nm}^{-1} = \frac{x^{n+m} - x^{|n-m|}}{x - x^{-1}}, \quad (3.12)$$

onde x é definido como uma variável complexa que precisa obedecer a relação $|x| \leq 1$, que se relaciona com o ζ da seguinte forma:

$$x + x^{-1} = \zeta. \quad (3.13)$$

3.4 Propriedades

O interesse no estudo das propriedades do grafeno surge por conta das possíveis aplicações tecnológicas, como em dispositivos eletrônicos, por exemplo. Para que essas aplicações sejam possíveis é preciso que o grafeno se comporte como um semicondutor. E, na prática, ele é um semicondutor de gap nulo.

A espessura tão pequena do grafeno leva a um entendimento automático de que ele tem uma estrutura frágil, porém, resultados obtidos experimentalmente dizem o contrário, e o grafeno é a substância mais resistente que se conhece, chegando a ser 100 vezes mais resistente do que o aço [93]. E, de acordo com James Hone, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Columbia (Nova Iorque), “Seria necessário colocar um elefante em equilíbrio sobre a ponta de um lápis para conseguir perfurar uma simples folha de grafeno”.

Além da alta resistência, o grafeno é flexível, é inerte e impermeável. É invisível ao olho nu, ou transparente [94], em virtude da sua espessura atômica. Ele apresenta altos valores de condutividade térmica [95], que chegam a ser até dez vezes melhores do que os obtidos com o cobre. E tem também uma elevada condutividade elétrica [96]. Por outro lado, Pesquisas do NIST mostram que um sistema com duas folhas de grafeno é um condutor de eletricidade

melhor ainda.

Dentre os quatro elétrons de valência do carbono, três formam ligações do tipo σ , muito fortes, que dão origem a estrutura hexagonal e são os responsáveis pela alta resistência do material. O outro elétron forma uma ligação do tipo ϕ , fraca, se comparada as outras, e fora do plano. Esse elétron é o responsável por unir camadas formando o grafite. Também chamado de elétron quase livre, ele é o responsável pelas propriedades de transporte do grafeno [19].

Uma das propriedades do grafeno que mais despertam o interesse do mundo científico é o fato de apresentar similaridades com elétrons de Dirac. As excitações de baixa energia são férmions de Dirac [97-100] sem massa com uma velocidade $v_F \approx 1.0 \times 10^6 \text{ m/s}$ [101]. Aliado a isso, temos a existência do paradoxo de Klein [102–105], que diz que férmions podem ser transmitidos com probabilidade 1 através de regiões proibidas.

O espectro de energia do grafeno é mostrado na Fig.(3.3), onde vemos, em detalhe, a região em torno de um dos pontos de Dirac. Já na Fig.(3.4), que é uma projeção da figura anterior, na qual tomamos apenas os valores positivos de energia, vemos que existem seis pontos de Dirac no grafeno, que estão localizados no centro de cada uma das seis regiões em azul e equivalem aos pontos onde as bandas de condução e de valência entram em contato.

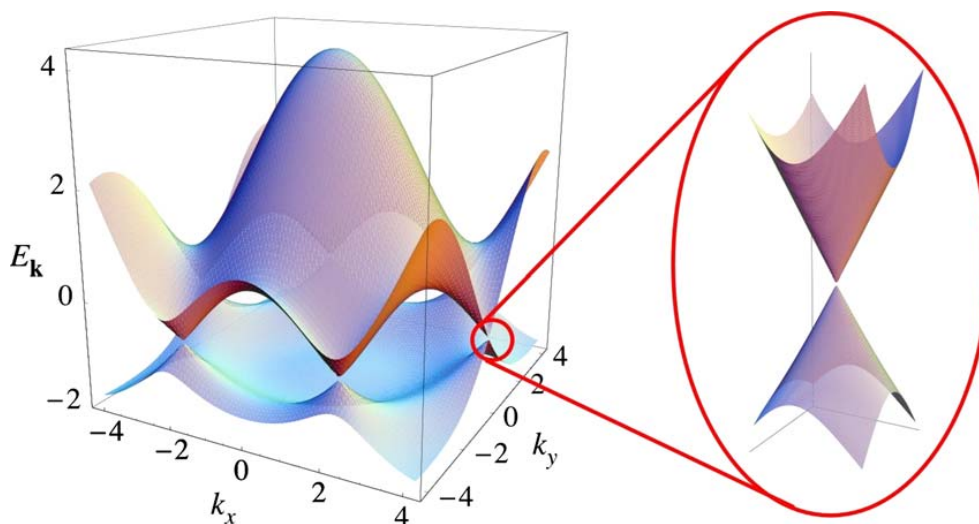


Figura 3.4: Espectro de energia do grafeno com detalhe para um dos pontos de Dirac. Retirado da Ref. [70].

3.5 Grafeno com impurezas

Assim como acontece nos sistemas magnéticos, a introdução de impurezas, ou dopagem, também afeta as propriedades do grafeno. Por exemplo, a dopagem com metais alcalinos

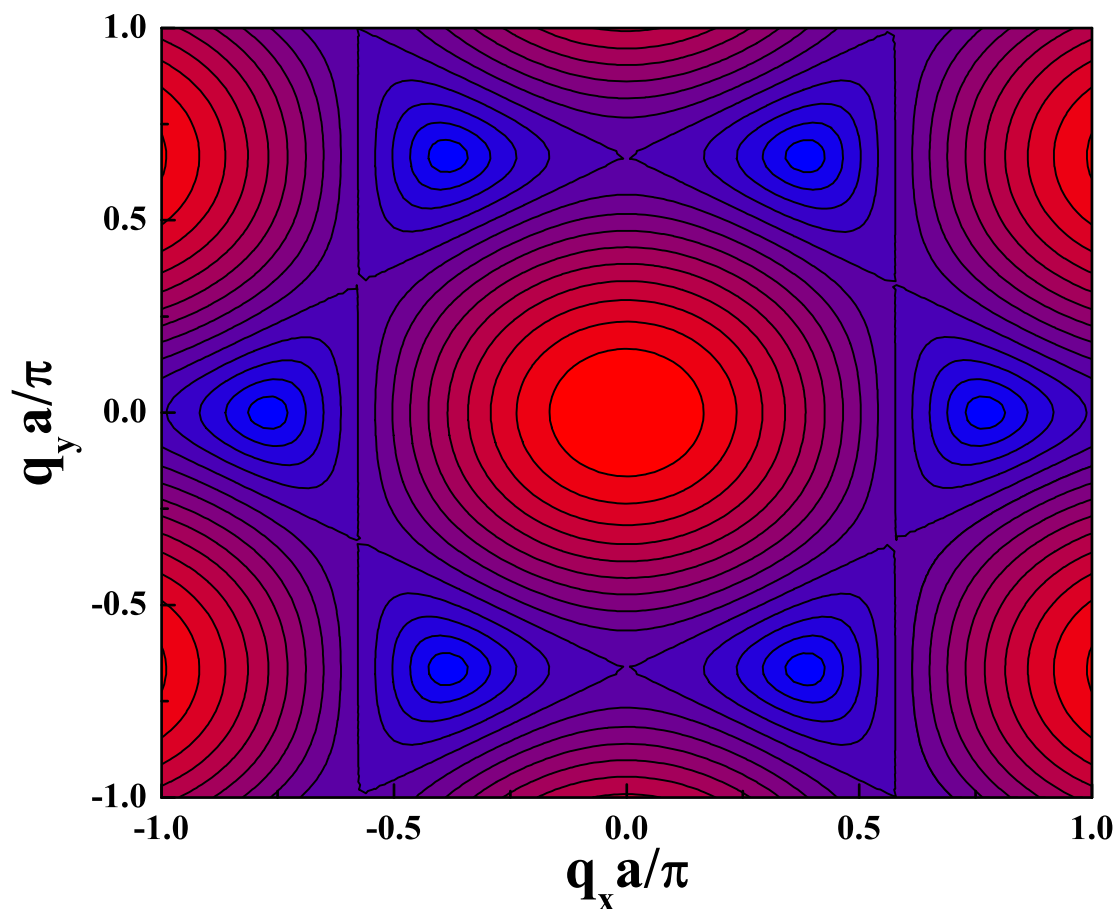


Figura 3.5: Gráfico de superfície com o espectro de energia do grafeno, onde a energia varia de 0 (azul) à 3 (vermelho)

causa grande alteração nas propriedades eletrônicas do grafeno [106]. Devido a flexibilidade eletrônica dos átomos de carbono que constituem o grafeno, é possível obter bons resultados de dopagem em vários diferentes caminhos, químicos ou estruturais, nos quais se altera a estrutura e a composição do grafeno [107–112], conseqüentemente, alterando suas propriedades. Isso abre-se novas possibilidades para avanço nas pesquisas relacionadas a ele.

4 ANALOGIA ENTRE FERROMAGNETO E GRAFENO

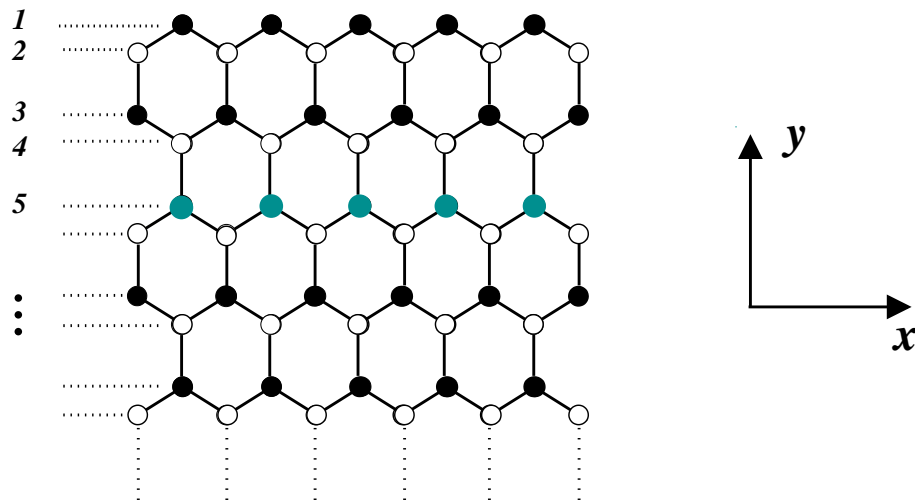


Figura 4.1: Geometria de uma fita de grafeno com bordas do tipo zigzag. As linhas são numeradas pelo índice n ($= 1, 2, 3, \dots$). Os pontos pretos (brancos) indicam os átomos da subrede A (B). Enquanto os pontos em verde mostram como uma linha de impurezas é adicionada ao sistema, neste caso, para $n = 5$.

Utilizando o formalismo da segunda quantização, os Hamiltonianos de Heisenberg, para um ferromagneto em uma rede favo de mel, e Tight-Binding, para o grafeno, possuem formas similares. Como vimos nos capítulos anteriores, o Hamiltoniano de Heisenberg é dado por

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} \left[J_1 S(a_i b_j^\dagger + a_i^\dagger b_j - a_i^\dagger a_j - b_j^\dagger b_i) \right] , \quad (4.1)$$

enquanto o Hamiltoniano Tight-Binding é dado por

$$H = - \sum_{i,j} t_{ij} (a_i^\dagger b_j + a_i b_j^\dagger) . \quad (4.2)$$

Esses Hamiltonianos são similares. Ambos tem termos com dependência em dois operadores, sendo um de criação e um de destruição. Na Eq.(4.1), indicam a destruição de um bóson em um sítio e a sua criação em outro, como consequência da propagação da onda de spin. Já

na Eq.(4.2), indicam a destruição de um férmion em um sítio e a sua criação em outro, em decorrência do salto, entre esses sítios, de um elétron.

Apesar dos diferentes significados físicos, essas equações são bastante similares. A única diferença visível entre esses Hamiltonianos é a presença de dois termos extras na Eq.(4.1). Entretanto, esses termos se referem à interação entre sítios de linhas diferentes que pertencem à mesma subrede, o que não acontece em uma rede do tipo favo de mel, quando consideramos apenas primeiros vizinhos. Essa interação entre sítios da mesma subrede seria representada pela interação entre segundos vizinhos, que não é considerada no nosso problema. Portanto, esses dois termos desaparecem no momento que fazemos o somatório sobre os primeiros vizinhos, e esta equação se torna idêntica a Eq.(4.2).

A seguir, mostramos resultados obtidos para o grafeno. Lembrando que os mesmos também podem ser atribuídos à um ferromagneto em uma rede favo de mel, com pequenos ajustes. Por exemplo, aqui encontramos valores positivos e negativos de energia, que são atribuídos as bandas de condução e de valência do grafeno, enquanto no ferromagneto, são válidos apenas os positivos para formar os modos de propagação das ondas de spin.

4.1 Modos localizados de uma fita de grafeno zigzag semi-infinita.

Os estados de bordas são modos localizados de energia que surgem no espectro de energia de sistemas de grafeno que possuem bordas, como sistemas finitos ou semi-infinitos. Eles são conhecidos por serem importantes devido aos seus efeitos sobre as propriedades eletrônicas de Nanofitas de Grafeno Zigzag (ZGNR), e como uma consequência, são também importantes em uma variedade de futuras aplicações do grafeno [92, 113]. Esses estados, em geral, são dependentes sobre o tamanho da fita e sobre a pureza da amostra. De um ponto de vista teórico, os estados de bordas dependem sobre a probabilidade de um elétron saltar de um sítio na borda para um sítio interno, conhecido como parâmetro de salto, ou para um sítio de impureza na vizinhança. Os átomos da borda têm um parâmetro de salto diferente dos outros átomos da fita. Em alguns trabalhos, usando diferentes métodos, os cálculos de propriedades eletrônicas não levam em conta esses diferentes parâmetros. [92, 114–116]. Além do mais, esses cálculos são inconsistentes com resultados experimentais para todos os GNRs fabricados que tem um comportamento semiconductor [113, 117].

Neste capítulo, vamos calcular as relações de dispersão para um ZGNR semi-infinito usando o modelo Tight-Binding, iniciando com os estados de borda, e partindo para várias situações

diferentes com a inclusão de impurezas. Para calcular os modos localizados, utilizamos um método que também é utilizado no caso de uma camada simples antiferromagnética [118, 119]. Posteriormente, tratamos casos onde uma ou mais linhas de impurezas são introduzidas substitucionalmente no ZGNR semi-infinito, e os modos localizados associados a elas são calculados.

Como já foi mencionado, a estrutura do grafeno é uma rede favo de mel de átomos de carbono com duas subredes denotadas por A e B . A geometria da nanofita de carbono com borda zigzag é mostrada na Fig. 4.1, onde o sistema é infinito na direção x e tem N linhas de átomos de carbono na direção y . Para ser considerada uma fita, N é um inteiro finito mas, estenderemos os estudos para o caso semiinfinito, onde $N \rightarrow \infty$. As linhas são nomeadas com índices n , onde $n = 1, 2, \dots, N$, aumentando de cima para baixo. As impurezas (que podem ser silício ou boro, por exemplo) são introduzidas substitucionalmente ao longo de duas diferentes linhas de átomos paralelas ao eixo x , como podemos ver também na Fig.(4.1), onde as bolinhas verdes representam esses sítios. As linhas de impureza, que preservam a simetria translacional na direção x , podem estar a qualquer distância da extremidade da fita e podem coincidir com a borda, ou seja, vão desde $n = 1$ até $n = N$, para o caso finito.

Para calcular o espectro de energia do grafeno semi-infinito nós temos que encontrar os valores de x que satisfazem $\det(\mathbf{B}') = 0$, da Eq.(3.8b), onde os modos localizados correspondem às soluções destas equações quando $|x| < 1$. E os modos estendidos são encontrados quando temos $|x| = 1$, onde $x = e^{\pm iq_y a}$, pode ser uma solução. Da definição de ζ e x , na Eq.(3.13), a relação de dispersão para a banda de energia do grafeno é dada por

$$\left[\frac{\omega_B(q)}{t} \right]^2 = 4 \cos(q_y a/2) \cos(\sqrt{3} q_x a/2) + 4 \cos^2(\sqrt{3} q_x a/2) + 1. \quad (4.3)$$

Quando consideramos os modos localizados, o primeiro caso que estudamos tem apenas os modos de borda do sistema. Isso é equivalente a ter átomos de impurezas na linha $n = 1$ do sistema. Nesse caso, a matriz de borda, que chamaremos de \mathbf{B}_e é dada por

$$\mathbf{B}_e = \begin{pmatrix} \zeta_e & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (4.4)$$

onde

$$\zeta_e = \frac{\{\beta^2 - \beta_e^2\}}{\beta\gamma}, \quad (4.5)$$

e o índice e indica o salto entre a borda, a primeira linha do sistema, e a segunda linha, t_e . Os modos de borda são a solução de Eq.(3.9).

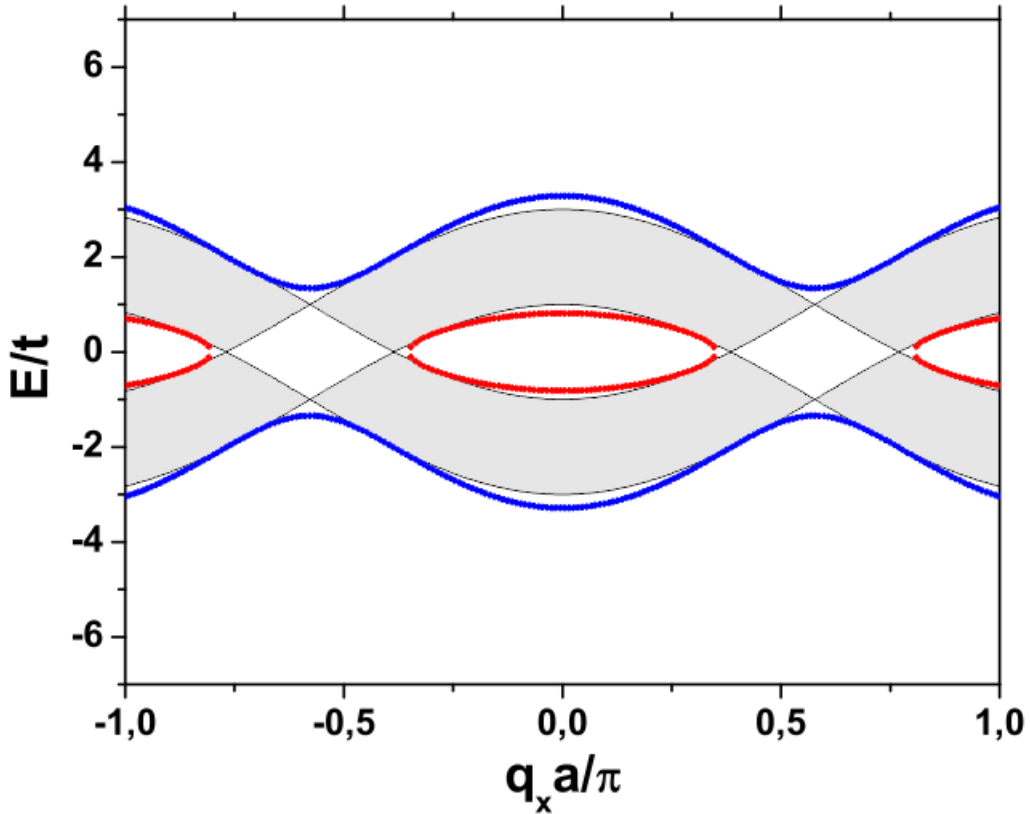


Figura 4.2: A banda eletrônica para uma folha de grafeno semi-infinita. A região sombreada dá as energias permitidas para o elétron, enquanto os modos de borda aparecem acima desta região, quando $t_e = 1.5t$ (curva sólida), e abaixo dessa região, para $t_e = 0.5t$ (curva tracejada).

Na Fig.4.2 temos os modos de borda e a banda eletrônica para o grafeno zigzag semi-infinito em função de $q_x a/\pi$. Lembrando que o vetor de onda não possui componente q_y , pois não existe simetria nessa direção. Quando o parâmetro de salto da borda utilizado foi $t_e = 1.5t$, os respectivos modos apareceram acima das bandas de energia, ou abaixo delas, marcados em azul na figura. Quando utilizamos $t_e = 0.5t$, os modos ficam entre as bandas de condução e de valência, em vermelho.

A dependência dos modos localizados sobre o parâmetro de salto t_e pode ser vista na Fig.(4.3). Para $q_x = 0$, as linhas sólidas da figura mostram dois ramos, com a região $1 < E/t < 3$, de energia proibida, as separando. O ramo de cima é relacionado ao modo que fica sobre a banda eletrônica, e o de baixo está entre as bandas de condução e valência (ver Fig.4.2). Para $q_x = 0.58\pi/a$, existe apenas um ramo para $t_e > t$, que decresce para o valor limite de

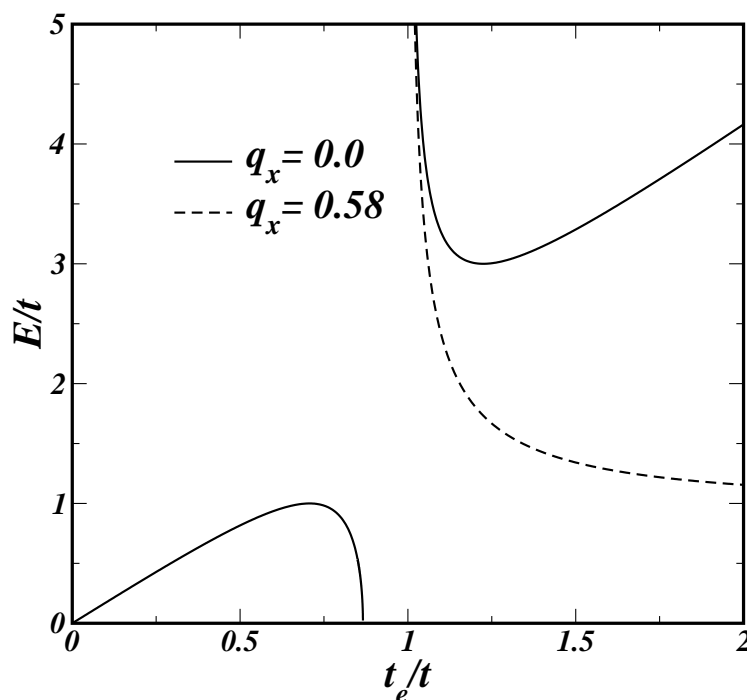


Figura 4.3: A dependência dos modos de borda sobre o parâmetro de salto t_e , em linha sólida para $q_x = 0.0$, e pontilhada para $q_x = 0.58\pi/a$.

$E/t = 1$, quando t_e cresce. É interessante notar que não existem modos de borda para a região $0.78 < t_e/t \leq 1$. Isso acontece, pois, para esses valores de t_e , as soluções da equação nos levam a valores não reais, imaginários, para a energia.

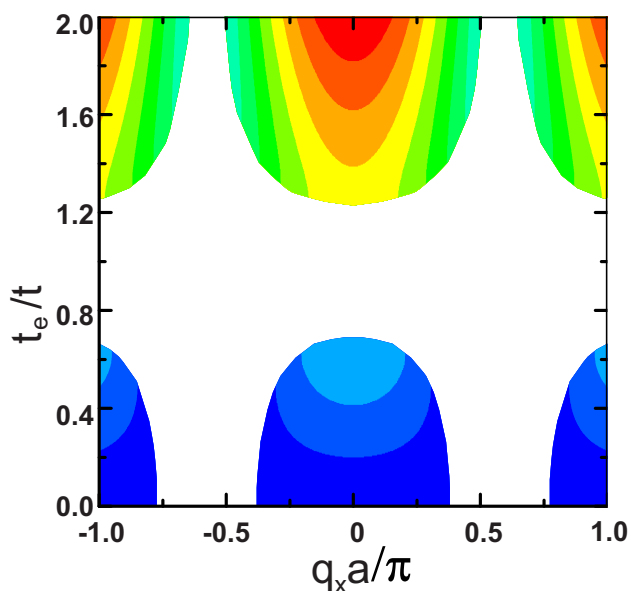


Figura 4.4: Gráfico de contorno mostrando as regiões onde os modos localizados da borda podem existir, em termos de t_e/t e $q_x a/\pi$. O nível de energia é indicado em cores, crescendo do azul ($E/t = 0$) ao vermelho ($E/t = 4$). Não existe modos de borda na região branca.

Os modos localizados têm uma dependência complicada sobre a razão t_e/t e o vetor de onda longitudinal q_x , como podemos ver na Fig.(4.4), que é um gráfico de contorno, onde vemos a ocorrência dos modos localizados nas regiões sombreadas, com valores de energia que estão acima e entre as bandas, que variam de 0 a 4 quando as cores vão do azul para o vermelho. Em relação aos valores do vetor de onda q_x , os modos de baixa energia podem existir para $t_e/t < \sqrt{0.5}$, enquanto os modos de energia superior ocorrem quando $t_e/t > \sqrt{1.5}$. Também percebemos que nenhum modo de borda é encontrado na região $\sqrt{0.5} < t_e/t < \sqrt{1.5}$ (a área branca do gráfico), o que acontece pois, não há uma solução fisicamente aceitável da equação para os valores compreendidos nessa região. Novamente, encontra-se valores imaginários para a energia. Lembrando também que, $t_e/t \approx 1$, significa que $t_e = t$, ou seja, não existe os efeitos de borda. Então, próximo a esses valores, os modos deixam de ser localizados e entram na banda eletrônica.

4.1.1 Introduzindo uma linha de impurezas

Agora, nós consideramos o caso no qual uma linha de átomos não-carbono substitui a primeira linha da subrede B. Isso significa que a impureza esta na linha $n = 2$, de modo similar ao mostrado pelas bolinhas verdes na Fig.(4.1), mas em $n = 2$. Para esse caso, a matriz de impurezas é dada por

$$\mathbf{B}_{12} = \begin{pmatrix} \zeta_{Ie} & \Delta_I & 0 & \cdots \\ \Delta_I & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (4.6)$$

uma matriz com três elementos não zero, onde os dois termos distintos são definidos como

$$\zeta_{Ie} = \frac{\{\beta^2 + \gamma^2 - \beta_{Ie}^2 - \gamma_I^2\}}{\beta\gamma} e \quad (4.7)$$

$$\Delta_I = 1 - \frac{t_I}{t}. \quad (4.8)$$

onde nós definimos $\beta_{Ie} = (t_{Ie}/t)\beta$, e t_{Ie} significa a probabilidade de salto entre a borda e a linha de impurezas. Como antes, nós temos que resolver $\det(\mathbf{I} + \mathbf{B}^{-1}\mathbf{B}_{12}) = 0$ para encontrar os modos localizados.

De acordo com o nosso modelo, a borda($n = 1$) e a segunda camada($n = 2$) podem ser caracterizadas, em geral, por diferentes probabilidades de salto. Para este caso, tomamos como fixo o valor $t_e = 1,5t$, e os respectivos modos localizados, juntamente com os não-localizados, são mostrados na Fig.(4.5), onde utilizamos dois valores diferentes para o salto de impurezas,

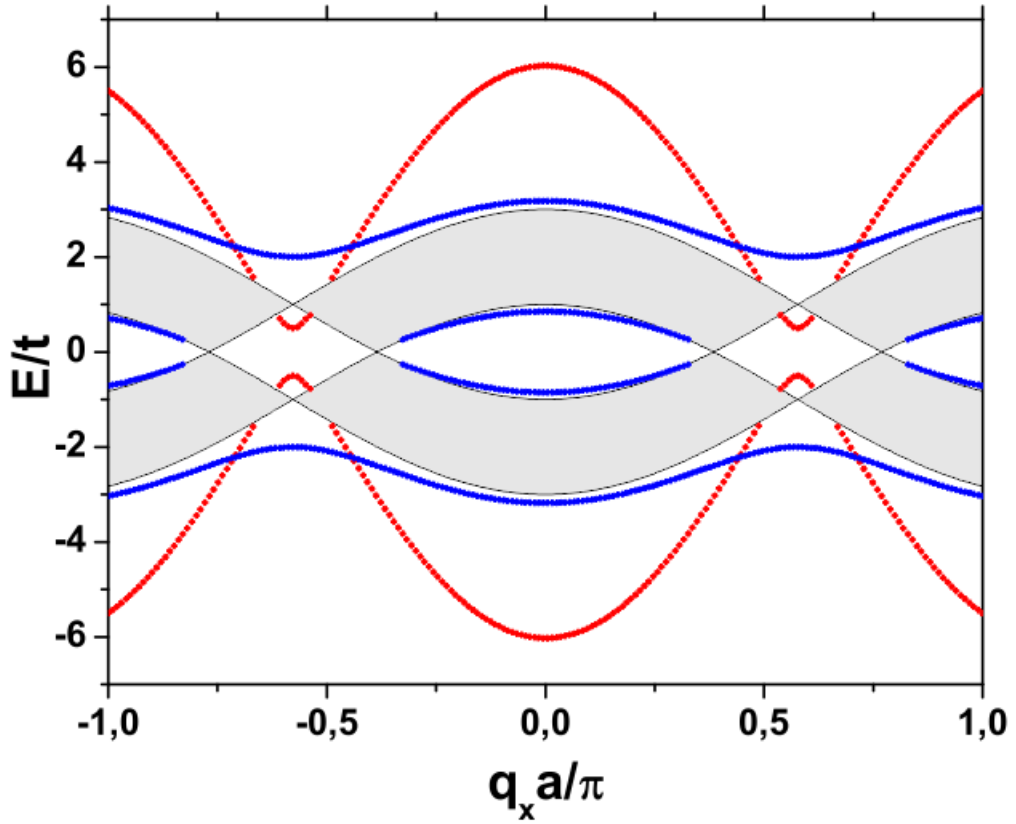


Figura 4.5: Os modos localizados para uma fita de grafeno semi-infinita com uma linha de impurezas em $n = 2$. A banda de bulk é a região sombreada. Os modos localizados para $t_I = 2.0t$ estão em azul, enquanto os modos em vermelho correspondem a $t_I = 0.5t$. Em ambos os casos utilizamos $t_e = 1.5t$.

sendo $t_I = 0.5t$, para os modos que são mostrados em vermelho, e $t_I = 2t$ para os modos em azul. Lembrando que, neste caso, precisamos considerar o salto entre a borda e a impureza, $t_{Ie} = t_e/t_I$. Como esperado, o espectro é mais complexo do que no caso anterior, onde considerávamos apenas a borda. A partir desta figura não é possível identificar qual dos modos corresponde à borda ou à impureza, pois eles agem como uma combinação, a borda tem um forte efeito sobre a linha número dois do sistema. Entretanto, como já discutimos anteriormente, é possível notar o comportamento diferente dos modos quando analisamos a dependência da energia como uma função do parâmetro de salto de impurezas t_i , e também em função do valor de t_e .

De fato, as curvas de contorno que aparecem na Fig.(4.6) podem ser utilizadas para explorar a natureza dos modos. Aqui, os modos localizados estão nas regiões coloridas. Por contraste, as regiões brancas são proibidas para os modos localizados. Nossa análise ficou restrita a região de energias entre as bandas com $0 < E/t < 1$, onde os modos de energia crescem quando a variação de cores vai do azul ao vermelho.

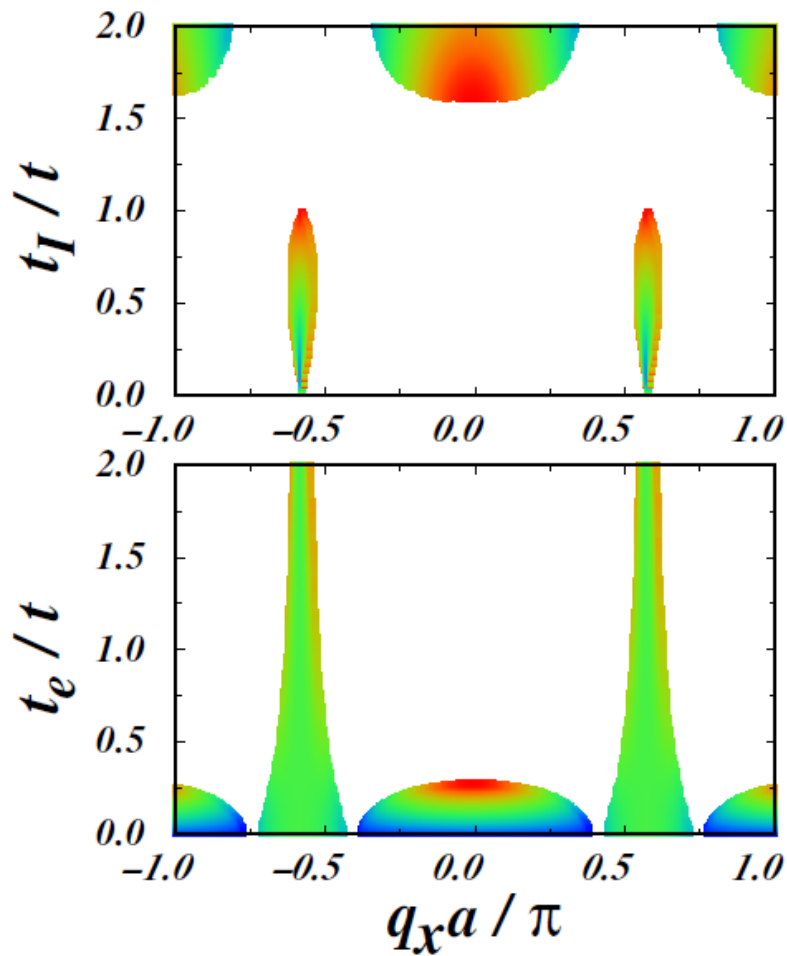


Figura 4.6: Gráfico mostrando a dependência da energia dos modos localizados para uma linha de impurezas em $n = 2$. No painel superior, mostramos o comportamento dos modos em função de $q_x a / \pi$ e de uma variação do salto de impurezas, considerando $t_e = 1.5t$. Já no painel inferior, temos um valor fixo do salto de impurezas, $t_l = 0.5t$, e uma variação do t_e . Em ambos, a energia relativa, E/t , varia de azul para vermelho correspondendo aos valores de 0 a 1.

No painel superior da Fig.(4.6), mostramos o efeito encontrado ao variar o salto de impureza, t_l , sobre os modos localizados (suas condições de existência e energia), tomando o valor fixo $t_e = 0.5t$. As cores aqui são próximas ao vermelho, indicando valores de energia próximos a 1, $E/t \approx 1$. Entretanto, existe uma suave mudança no tom de cores, indicando que a impureza tem uma significativa influência sobre os modos, quando $-0.65 < q_x a / \pi < 0.65$, mas tem menos influência fora desse intervalo. Já no painel inferior, temos um gráfico onde usamos o valor fixo $t_l = 0.5t$, e encontramos os modos em função dos valores do parâmetro de salto na borda, variando no intervalo $0 < t_e / t < 2$. Para essa escolha de parâmetros, podemos ver que nas duas regiões onde $0.4 < |q_x a / \pi| < 0.75$, a cor é praticamente uniforme, indicando que os modos de energia não são muito afetados pelo valor do parâmetro de salto na borda, t_e .

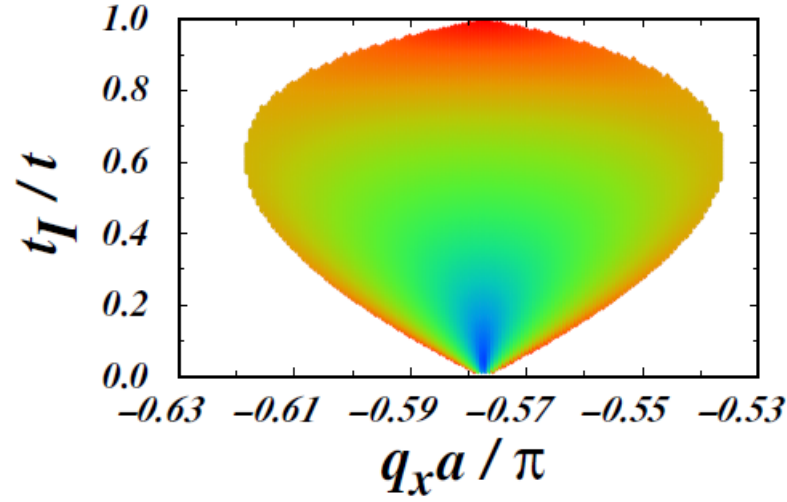


Figura 4.7: Gráfico mostrando a dependência da energia dos modos localizados sobre a razão t_I/t para uma impureza na linha $n = 2$ (detalhe do painel superior da Fig.(4.6)). A energia relativa E/t varia do azul ao vermelho correspondendo à variação de 0 a 1. O gráfico mostra um valor zero de energia para pequenos valores de t_I e $q_x a \approx -0.58\pi$.

Outro aspecto particularmente interessante de se mencionar para este caso, onde incluímos impurezas em $n = 2$, sendo possível fechar um gap de energia no sistema controlando os modos localizados do mesmo. Assim, na Fig.(4.7), que é a ampliação de uma região do painel superior da Fig.(4.6), o gráfico enfatiza os contornos para pequenos valores de t_I com $q_x a \approx -0.58$. Essa é uma região onde os modos de bulk são proibidos.

Para o caso geral, onde temos uma linha de impurezas distante da borda, especificamente em $n \geq 6$, as equações a serem resolvidas são

$$|\mathbf{B}'| = \begin{vmatrix} B_{11}^{-1} \zeta_e + 1 & B_{1k}^{-1} \Delta_I & (B_{1k-1}^{-1} + B_{1k+1}^{-1}) \Delta_I + B_{1k}^{-1} \zeta_I & B_{1k}^{-1} \Delta_I \\ B_{k-11}^{-1} \zeta_e & B_{k-1k}^{-1} \Delta_I + 1 & (B_{k-1k-1}^{-1} + B_{k-1k+1}^{-1}) \Delta_I + B_{k-1k}^{-1} \zeta_I & B_{k-1k}^{-1} \Delta_I \\ B_{k1}^{-1} \zeta_e & B_{kk}^{-1} \Delta_I & (B_{kk-1}^{-1} + B_{kk+1}^{-1}) \Delta_I + B_{kk}^{-1} \zeta_I + 1 & B_{kk}^{-1} \Delta_I \\ B_{k+11}^{-1} \zeta_e & B_{k+1k}^{-1} \Delta_I & (B_{k+1k-1}^{-1} + B_{k+1k+1}^{-1}) \Delta_I + B_{k+1k}^{-1} \zeta_I & B_{k+1k}^{-1} \Delta_I + 1 \end{vmatrix} = 0, \quad (4.9)$$

para a subrede B , ou

$$|\mathbf{A}'| = \begin{vmatrix} B_{1,1}^{-1} \zeta_e + 1 & B_{1,k}^{-1} \zeta_\gamma + B_{1,k+1}^{-1} \Delta'_I & B_{1,k}^{-1} \Delta'_I + B_{1,k+1}^{-1} \zeta_\beta \\ B_{k,1}^{-1} \zeta_e & B_{k,k}^{-1} \zeta_\gamma + B_{k,k+1}^{-1} \Delta'_I + 1 & B_{k,k}^{-1} \Delta'_I + B_{k,k+1}^{-1} \zeta_\beta \\ B_{k+1,1}^{-1} \zeta_e & B_{k+1,k}^{-1} \zeta_\gamma + B_{k+1,k+1}^{-1} \Delta'_I & B_{k+1,k}^{-1} \Delta'_I + B_{k+1,k+1}^{-1} \zeta_\beta + 1 \end{vmatrix} = 0, \quad (4.10)$$

para a subrede A , onde todos os $B_{k,k}^{-1}$ representam elementos da matriz inversa de B , o índice k é relacionado à linha de impureza, e temos $k = n/2$ para uma impureza na subrede B ou

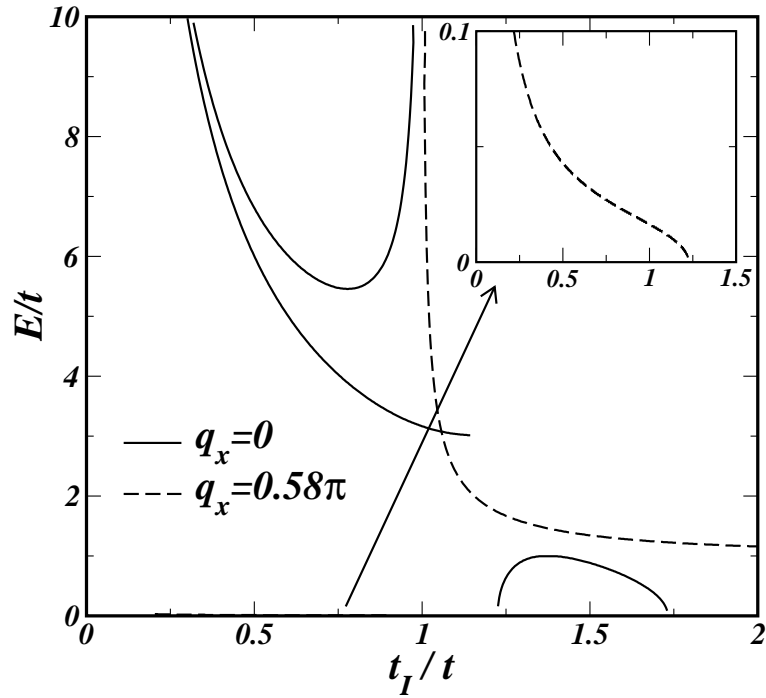


Figura 4.8: A dependência dos modos localizados sobre a variação do valor da razão t_I/t , para uma impureza em $n = 2$.

$k = (n + 1)/2$ na subrede A , e usamos $\zeta_I = \zeta_\beta + \zeta_\gamma$, com $\zeta_\beta = (\beta^2 - \beta_I^2)/\gamma\beta$, $\zeta_\gamma = (\gamma^2 - \gamma_I^2)/\gamma\beta$, e $\Delta_I' = 1 - (t_I/t)^2$.

Com impurezas em $n = 6$, como a impureza está distante da borda, os modos de borda e das impurezas são bem distintos, como podemos ver na Fig.(4.9). Vemos que, com o aumento do salto de impureza, os modos localizados de borda ficam inalterados, e os modos anti-crosses.

4.1.2 Introduzindo duas linhas de impurezas

Em casos onde são utilizadas duas linhas de impurezas, o procedimento é o mesmo que foi empregado anteriormente. Existem muitas combinações possíveis para adicionar essas impurezas, e a respectiva matriz \mathbf{B}' , cujo determinante precisaremos calcular, varia desde uma matriz de dimensões 3×3 , fácil de resolver, para casos com linhas de impurezas próximas uma da outra e próximas da borda, até uma matriz 7×7 , que já leva a cálculos mais complicados, para os casos nos quais as linhas de impurezas estão distantes uma da outra e da borda. Dividimos esses casos em grupos, o que facilitará o entendimento.

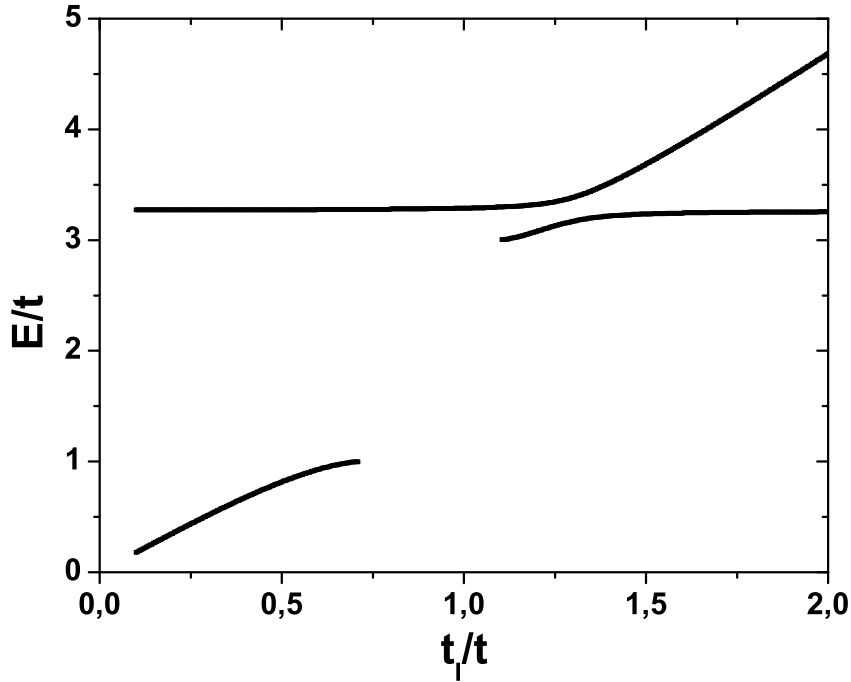


Figura 4.9: Os modos localizados de energia com impurezas distantes da borda, especificamente em $n = 6$, onde usamos $q_x = 0$.

Grupo 1: com impurezas próximas à borda

Nesta seção, estudamos casos onde incluímos duas linhas de impurezas no nosso sistema, sendo que uma delas está, obrigatoriamente, na linha $n = 2$, próxima da borda, e tem o efeito altamente acoplado com a mesma. Nos casos estudados aqui, a segunda linha de impurezas vai mudando de lugar, partindo da posição $n = 3$, onde está muito acoplada à borda e a outra linha de impurezas, e vai descendo para valores maiores de n , como $n = 4, 5, 6, \dots$

Em primeiro lugar, mostramos os resultados encontrados no caso onde os modos são mais acoplados, isto é, as impurezas são colocadas na segunda e na terceira camada da folha de grafeno. Para este caso, a matriz de impurezas é dada por

$$\mathbf{B}_{123} = \begin{pmatrix} \zeta_{I_1 e} & \Delta_{I_{1,2}} & 0 & 0 & \cdots \\ \Delta_{I_{1,2}} & \zeta_{I_2} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (4.11)$$

com

$$\zeta_{I_1 e} = \frac{\left\{ \beta^2 + \gamma^2 - \beta_{I_1 e}^2 - \gamma_{I_1,2}^2 \right\}}{\beta \gamma}, \quad (4.12)$$

$$\Delta_{I_1,2} = 1 - \frac{t_{I_1,2} t_{I_2}}{t^2}, \quad (4.13)$$

onde $\beta_{I_1 e} = (t_{I_1 e}/t)\beta$, e $t_{I_1 e}$ representa a probabilidade de salto da borda para a primeira linha de impureza, em $n = 2$, e $t_{I_1,2}$ é o parâmetro de salto entre as linhas 2 e 3 que possuem impurezas.

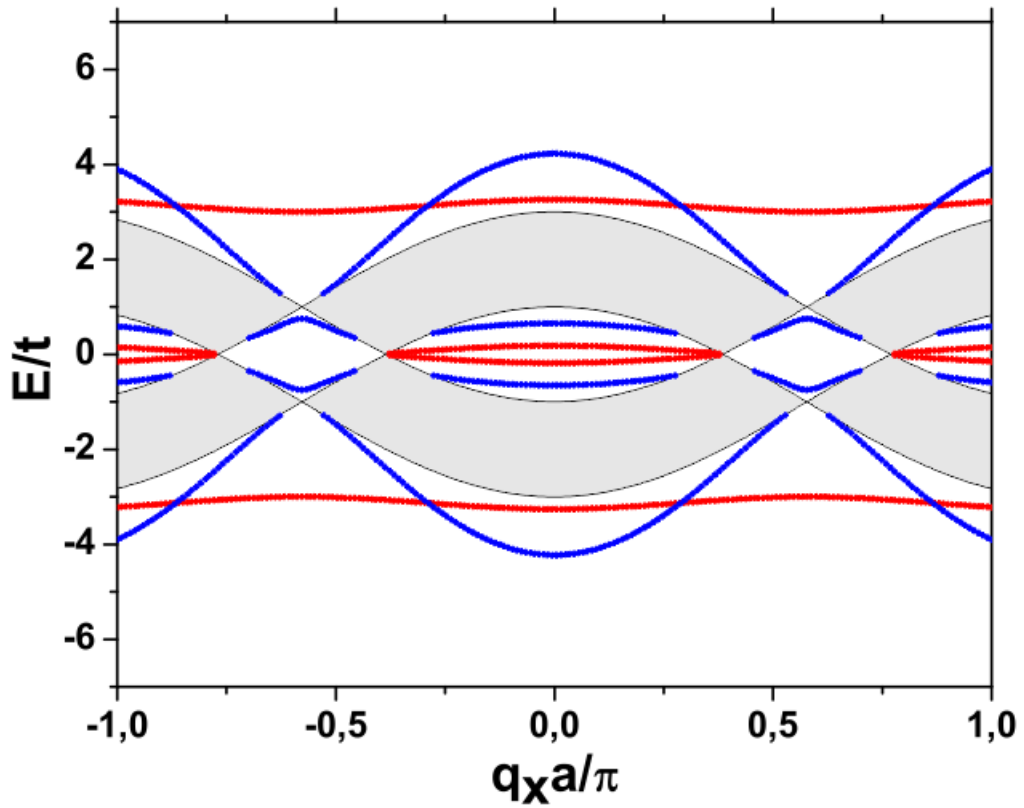


Figura 4.10: A banda eletrônica (sombreada) e os modos localizados para impurezas em $n = 2$ e 3. Em vermelho, os modos localizados com $t_{I_2} = 0.5$ e, em azul, quando $t_{I_2} = 2$. Em ambos os casos utilizamos os parâmetros $t_e = 0.5$ e $t_{I_1} = 1.5$.

Para ilustrar esse exemplo, a Fig.(4.10) mostra os modos localizados, que são relativos à borda e às linhas de impurezas. Para encontrar estes modos, nós utilizamos $t_e = 0.5$, $t_{I_1} = 1.5$, com dois valores diferentes para t_{I_2} como parâmetros. Os modos mostrados em linhas vermelhas são referentes à $t_{I_2} = 0.5$, enquanto os azuis equivalem à $t_{I_2} = 2$. Novamente, não é possível afirmar qual dos modos corresponde aos efeitos de borda ou às impurezas, pois os modos estão fortemente acoplados. Existe uma forte interação entre linhas vizinhas.

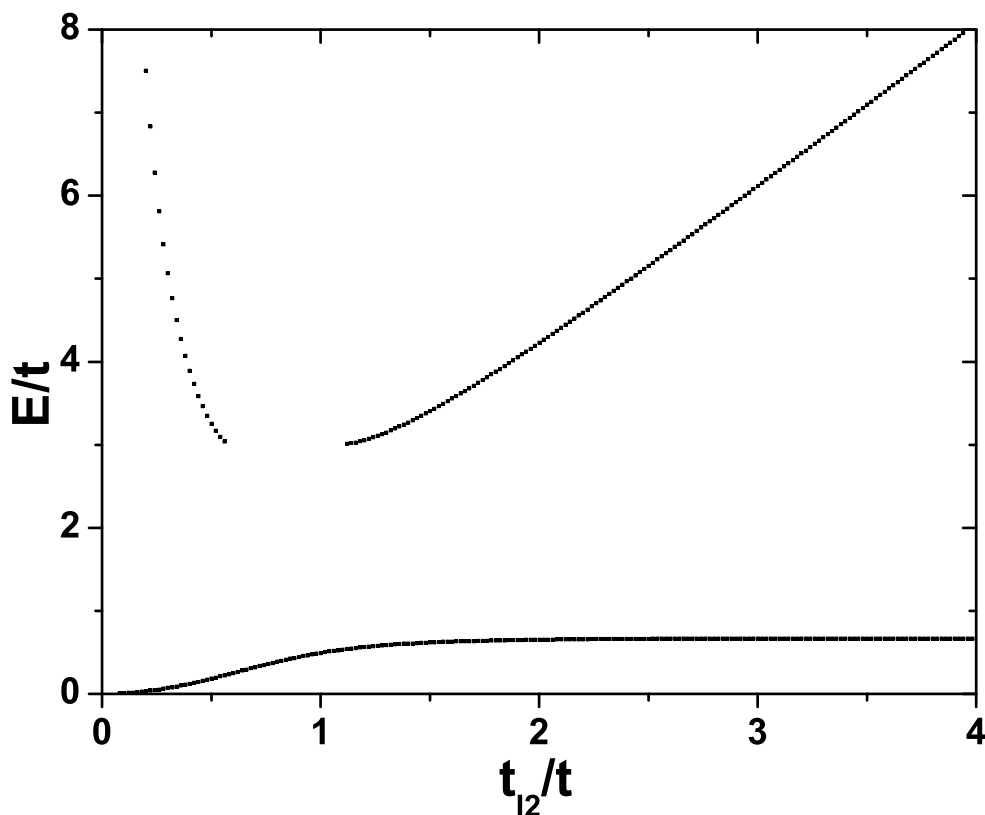


Figura 4.11: Gráfico mostrando a variação da energia em função do valor de t_e , no caso onde temos impurezas em $n = 2, 3$. Utilizamos os parâmetros $t_e = 0.5$ e $t_{I1} = 1.5$.

Na Fig.(4.11), temos um gráfico onde se mostra a dependência de E/t (para os modos localizados com $E > 0$) sobre a razão t_{I2}/t , tomando como valor fixo para o vetor de onda, $q_x = 0$. Podemos ver que, para a maioria dos valores de t_{I2}/t , existem dois modos localizados, um de baixa energia e o outro de alta energia, acima da banda. A exceção se dá na região $0.6 < t_{I2}/t < 1.2$, onde o modo superior não existe. Isso acontece porque, para esses valores, o modo entra na banda e deixa de ser um modo localizado. Por conta disso, podemos deduzir que esse modo localizado superior, com energia que parece tender ao infinito quando t_{I2}/t aumenta, é devido a linhas de impurezas da terceira camada. O que não podia ser observado no outro gráfico. Vale ressaltar que esse modo de energia não tende ao infinito, mas apenas a um valor de energia maior que não aparece nesse gráfico.

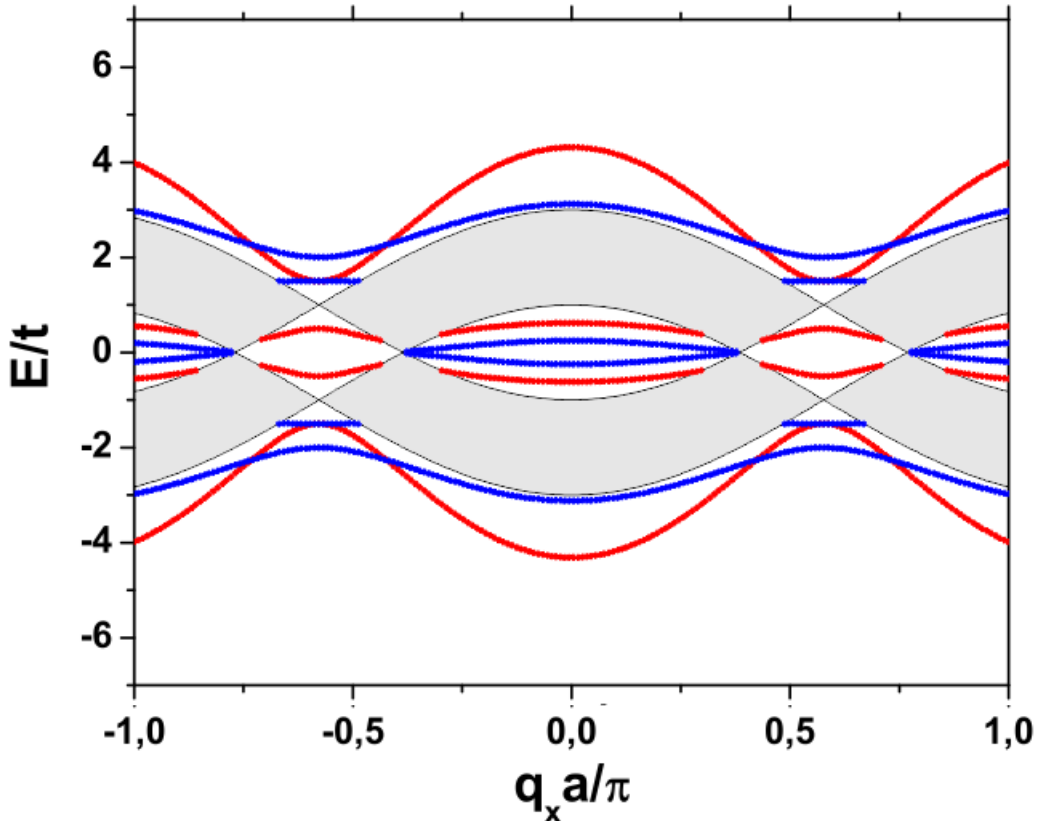


Figura 4.12: A banda eletrônica (sombreada) e os modos localizados para impurezas em $n = 2e4$. Parâmetros: $t_e = 0.5$ e $t_{I1} = 1.5$, com $t_{I2} = 0.5$ para as linhas vermelhas e $t_{I2} = 2$ para as azuis.

O segundo caso estudado é aquele onde colocamos impurezas em $n = 2$ e 4 . A matriz relativa aos efeitos dos modos localizados nessa situação é

$$\mathbf{B}_{I24} \begin{pmatrix} \zeta_{eI} & \Delta'_I & 0 & 0 & \cdots \\ \Delta'_I & \zeta'_I & \Delta''_I & 0 & \cdots \\ 0 & \Delta''_I & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (4.14)$$

onde

$$\zeta_{eI} = \frac{(\beta^2 + \gamma^2 - \beta_{eI}^2 - \gamma_I^2)}{\beta\gamma}, \quad (4.15)$$

$$\Delta'_I = 1 - \frac{\gamma\beta_I}{\beta\gamma}, \quad (4.16)$$

$$\Delta_I'' = 1 - \frac{\gamma_I'}{\gamma}, \quad (4.17)$$

$$\zeta_I' = \frac{\beta^2 + \gamma^2 - \beta_I'^2 - \gamma_I'^2}{\beta\gamma}. \quad (4.18)$$

Dessa maneira, encontramos os modos localizados, mostrados na Fig.(4.12), onde também utilizamos os parâmetros $t_e = 0.5$, $t_{I1} = 1.5$, com dois valores diferentes para t_{I2} , sendo $t_{I2} = 0.5$ para os modos em linhas vermelhas, e $t_{I2} = 2$ para as linhas azuis. Até poderíamos esperar que houvessem poucas diferenças para os modos se comparados ao caso anterior, Fig.(4.10), visto que houve apenas um pequeno deslocamento da posição de uma das linhas de impurezas. Entretanto, percebe-se uma grande diferença, que é explicada pelo fato de, apesar de pequeno em relação à distância, o deslocamento da linha de impurezas a levou da linha $n = 3$ para a linha $n = 4$, portanto, saindo de sítios da subrede A para sítios da subrede B . Comparando os dois resultados, vemos que alguns dos modos são idênticos, porém, equivalentes a diferentes valores de t_{I2} .

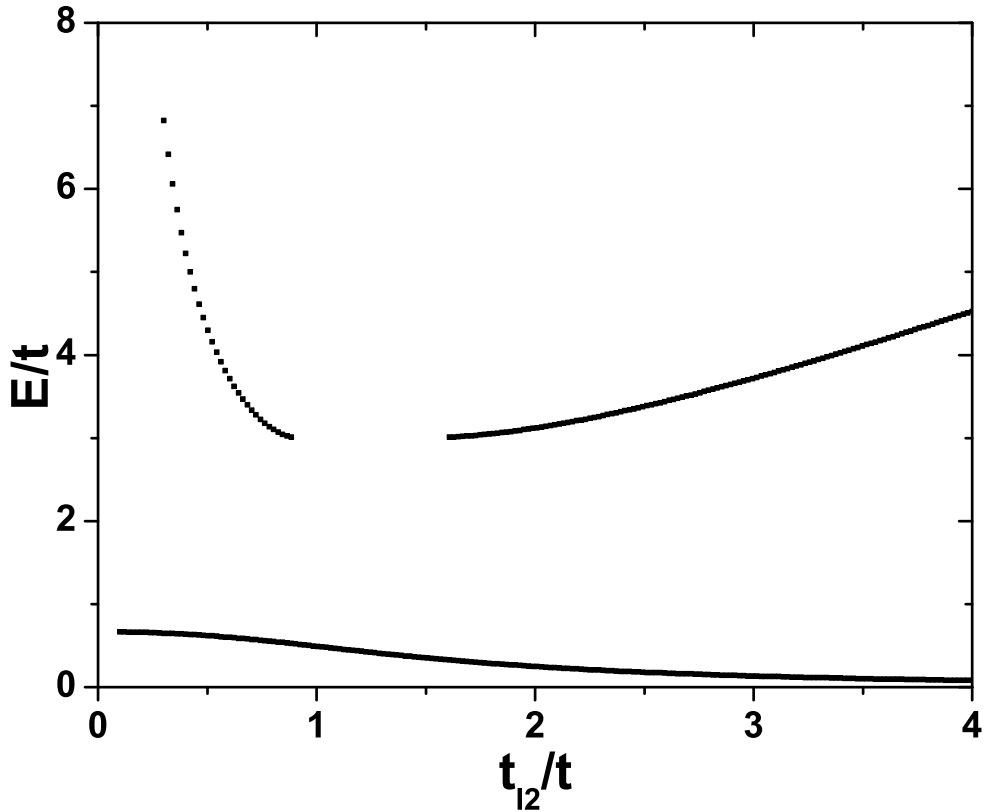


Figura 4.13: Modos de energia em função do valor de t_{I2} , no caso onde temos impurezas em $n = 2$ e 4 . Utilizamos os parâmetros $t_e = 0.5$ e $t_{I1} = 1.5$

Na Fig.(4.13), podemos entender melhor o comportamento desses modos localizados ao olharmos para as suas curvas em função do valor de t_{I2}/t . Novamente, tomamos $q_x = 0$ como valor fixo para o vetor de onda. Percebemos um comportamento parecido com aquele visto na Fig.(4.11). Temos um modo inferior onde o valor da energia diminui suavemente com o aumento de t_{I2} , chegando próximo a zero para $t_{I2}/t > 3$. Já no modo superior, vemos também uma região proibida, porém um pouco deslocada a direita, demonstrando que está relacionada à segunda linhas de impurezas. A principal diferença é que esse modo de energia superior tem uma menor variação de energia para $t_{I2}/t > 1.5$.

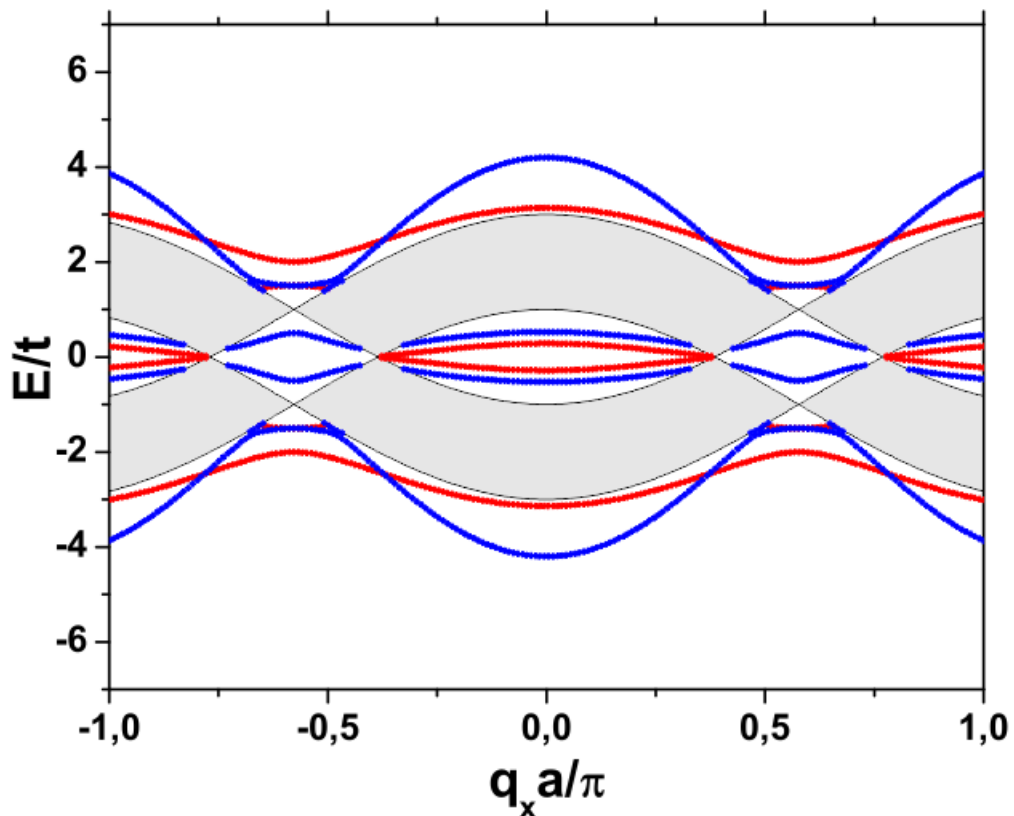


Figura 4.14: A banda eletrônica (sombreada) e os modos localizados para impurezas em $n = 2$ e 5. Parâmetros: $t_e = 0.5$ e $t_{I1} = 1.5$, com $t_{I2} = 0.5$ para as linhas vermelhas e $t_{I2} = 2$ para as azuis.

Seguindo a mesma linha de raciocínio, partimos para o próximo caso, com impurezas em $n = 2$ e 5. A relação de dispersão é mostrada na Fig.(4.14). Se olharmos bem, esses modos são muito similares aos encontrados com impurezas em $n = 2$ e 3, o que podemos ver bem na Fig.(4.15), que é uma mera união de dois gráficos já mostrados anteriormente. Quando fazemos os cálculos e obtemos os resultados para o caso onde temos impurezas em $n = 2$ e 6, também vemos muitas semelhanças com os modos obtidos em outro caso, agora com impurezas em

$n = 2$ e 4 , o que pode ser visto na Fig.(4.16). Esses exemplos mostram que existe uma grande influência sobre a subrede que é escolhida para por as impurezas, levando a grande variação nos modos de energia quando retiramos impurezas de uma subrede e a levamos para a outra subrede.

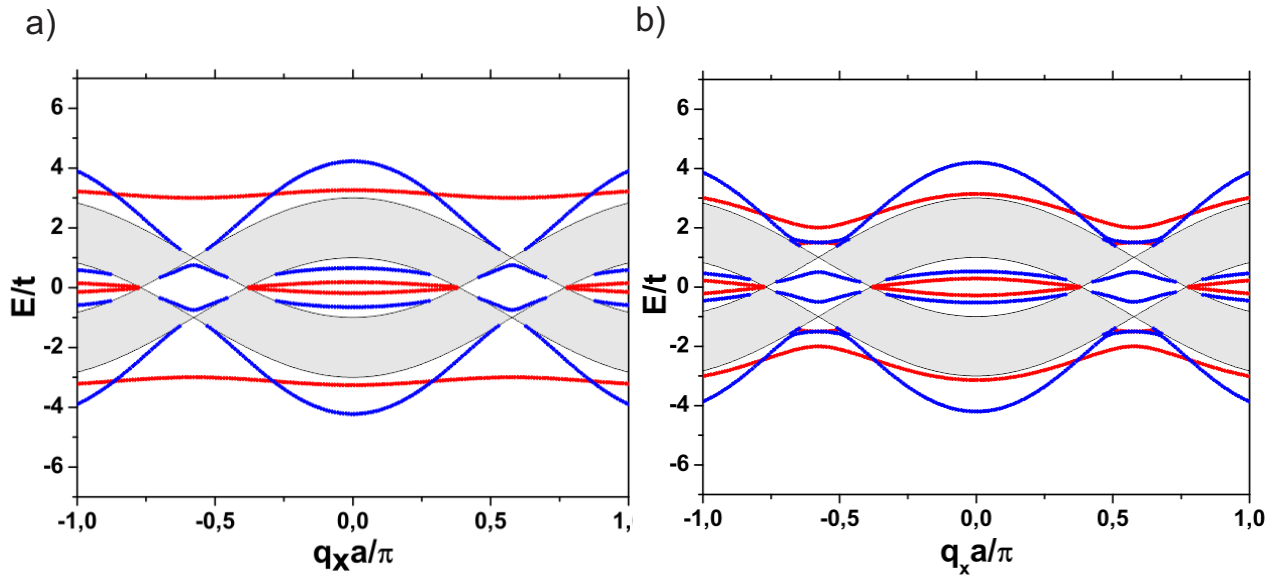


Figura 4.15: a) modos de energia com impurezas em $n = 2$ e 3 . b) modos de energia com impurezas em $n = 2$ e 5 .

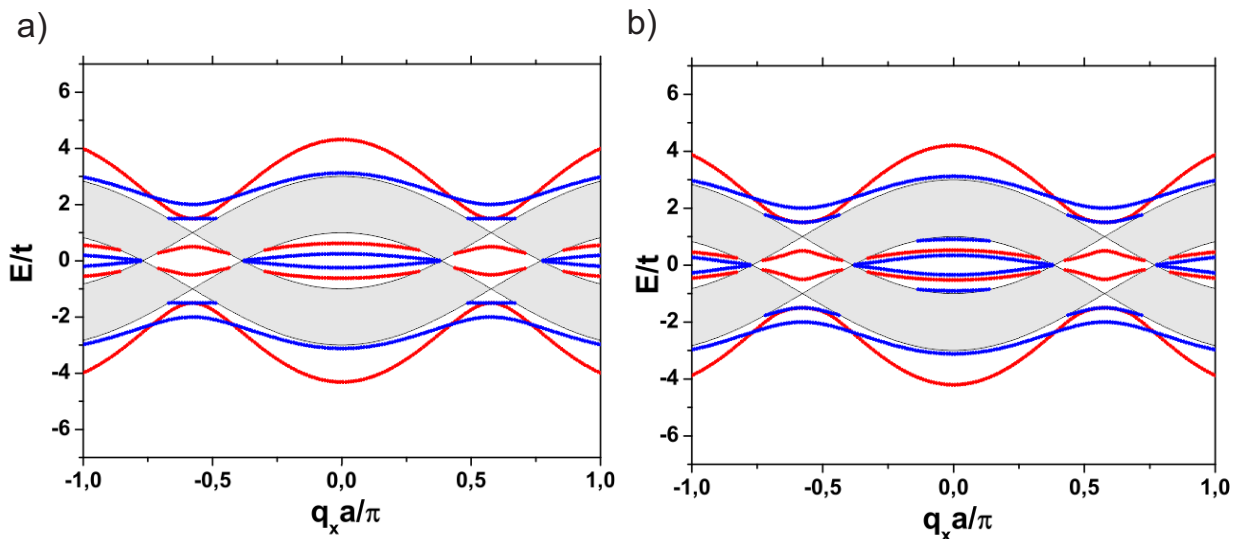


Figura 4.16: a) modos de energia com impurezas em $n = 2$ e 4 . b) modos de energia com impurezas em $n = 2$ e 6 .

Já na Fig.(4.17), vemos como os modos de energia dos quatro casos já citados nesta seção reagem em função do valor de t_{12}/t . Assim, podemos ver bem o comportamento desses modos com o deslocamento de uma das linhas de impurezas, neste caso, indo desde a linha $n = 3$, no

quadro a, até a linha $n = 6$, no quadro d. Vemos as similaridades entre os gráficos e, principalmente, percebemos que no último caso já existe um desacoplamento dos modos, ou seja, surge um novo modo que não apareceu nos outros quadros. Portanto, aquele terceiro modo, que surge apenas em (4.17d), é relacionado a segunda linha de impurezas, que está em $n = 6$, cujos efeitos são independentes daqueles relacionados à borda e a outra linha de impurezas. Obviamente, com $n > 6$ para a segunda linha de impurezas, todos os casos apresentarão um comportamento similar a este, com três modos de energia.

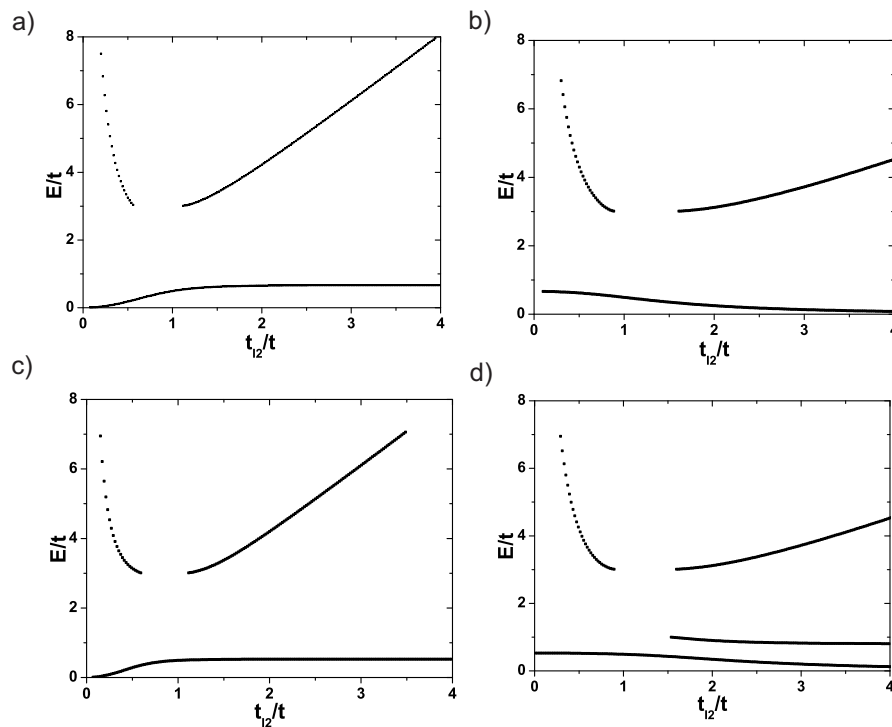


Figura 4.17: Gráficos dos modos de energia em função da razão t_{12}/t , com $t_e = 0.5$ e $t_{11} = 1.5$, para: a) impurezas em $n = 2$ e 3. b) impurezas em $n = 2$ e 4. c) impurezas em $n = 2$ e 5. d) impurezas em $n = 2$ e 6.

Grupo 2: com impurezas em linhas vizinhas

Nesta seção, estudaremos o comportamento do grafeno com duas linhas de impurezas nas camadas n e m , com $m = n + 1$, ou seja, em camadas vizinhas. Então, o primeiro caso pertencente a esse grupo é aquele onde introduzimos impurezas em $n = 2$ e $m = 3$, que já foi estudado. No segundo caso, elas estão em $n = 3$ e $m = 4$. A sua relação de dispersão é mostrada na Fig.(4.18b), calculada com os mesmos parâmetros utilizados para $n = 2$ e 3. Observamos que houve um aumento do pico de energia, que agora é $E \approx 6$, se comparado ao pico obtido no caso anterior, que podemos ver na Fig.(4.18a), como sendo de $E \approx 4$. Se olharmos para a Fig.(4.18c), obtida para impurezas em $n = 4$ e 5, e para a Fig.(4.18d), obtida para impurezas em

$n = 5$ e 6 , confirmamos a forte influência das subredes. Pois, a relação de dispersão encontrada nos casos onde a primeira linha de impurezas foi colocada na mesma subrede, casos *a* e *c*, por exemplo, apresentam mais semelhanças do que aquelas onde a diferença entre as posições das impurezas é menor, casos *a* e *b*.

Se tivéssemos uma rede de Bravais, isso não aconteceria dessa forma. Com impurezas em n e $n + 1$ para cada caso, veríamos uma mudança progressiva na cara dos modos de energia a medida que aumentássemos o valor de n . Enquanto na rede favo de mel, poderíamos dividir em dois grupos de casos que tem mais similaridades entre si.

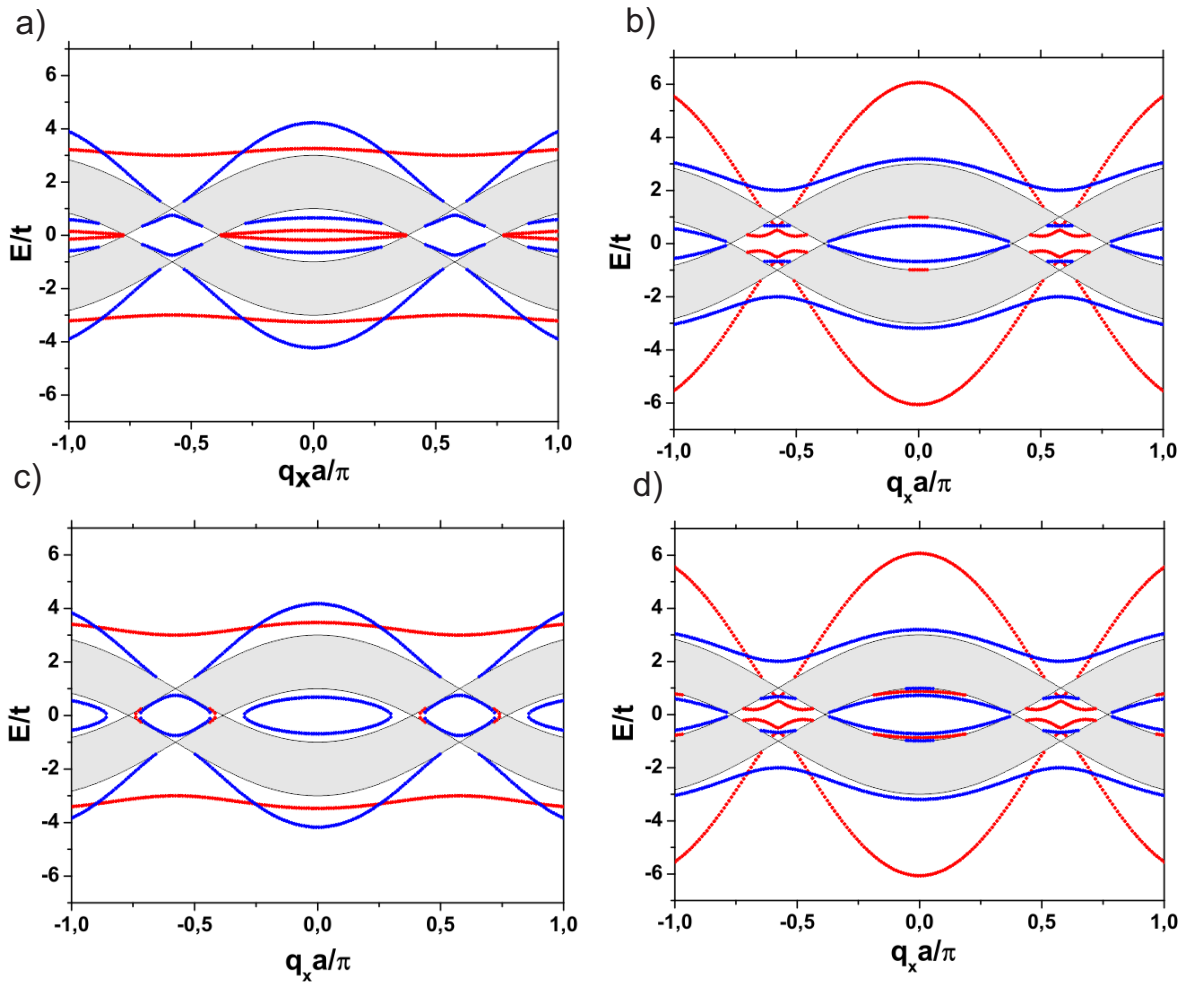


Figura 4.18: Gráficos dos modos de energia em função de $q_x a/\pi$ para: a) impurezas em $n = 2$ e 3 . b) impurezas em $n = 3$ e 4 . c) impurezas em $n = 4$ e 5 . d) impurezas em $n = 5$ e 6 .

Os gráficos dos modos de energia em função da razão t_{I2}/t , mostrados na Fig.(4.19), comprovam que o sistema com impurezas em $n = 2$ e 3 é mais parecido com aquele onde elas estão em $n = 4$ e 5 , do que o sistema onde usamos $n = 3$ e 4 para as impurezas, corroborando com a importância da divisão da rede favo de mel em subredes *A* e *B*. No quadro “d” desta figura, para $n = 5$ e 6 , percebemos o surgimento de um terceiro modo, que indica o desacoplamento entre

os efeitos das linhas de impurezas e o da borda.

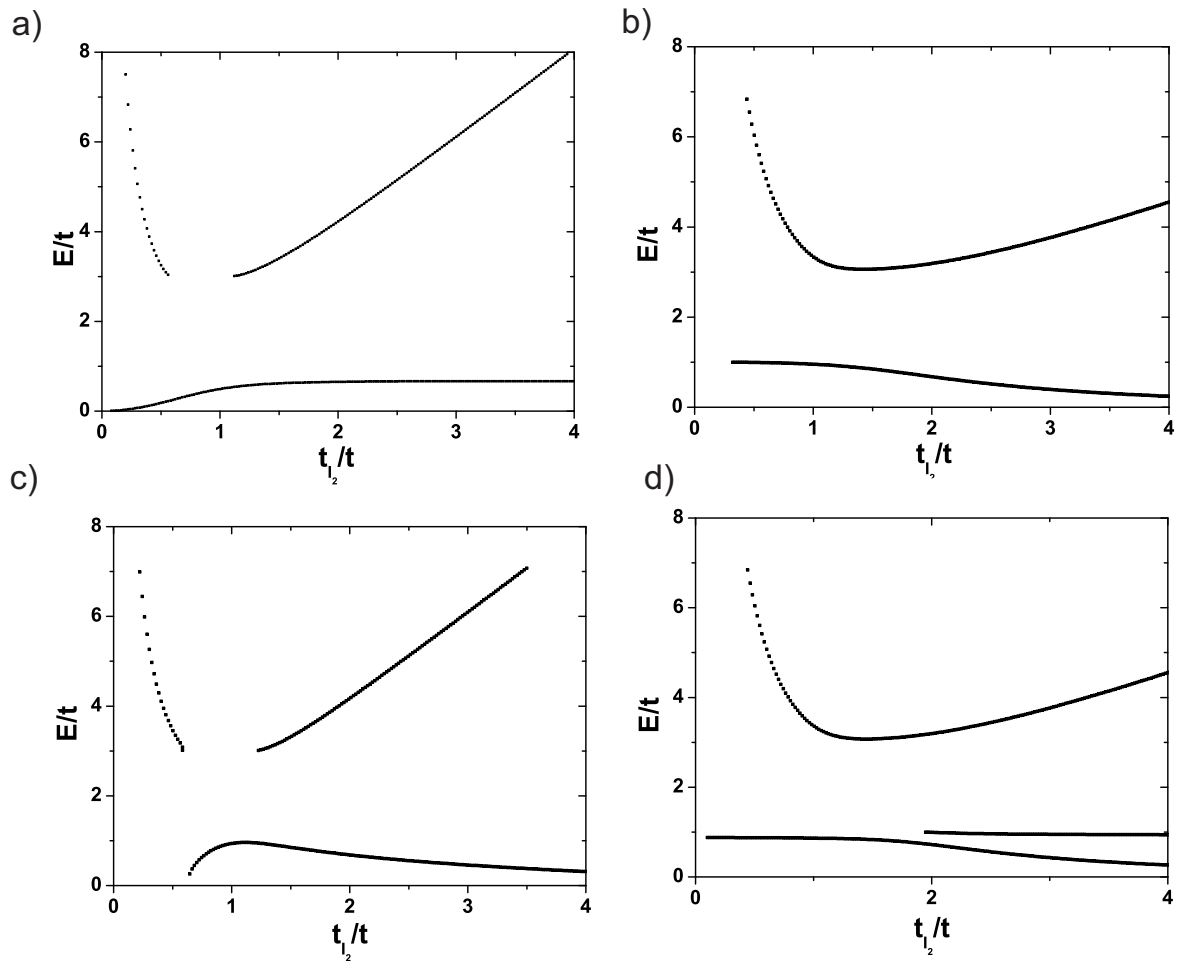


Figura 4.19: Gráficos dos modos de energia em função de t_{12}/t para: a) impurezas em $n = 2$ e 3 . b) impurezas em $n = 3$ e 4 . c) impurezas em $n = 4$ e 5 . d) impurezas em $n = 5$ e 6 .

Grupo 3: com impurezas distantes uma da outra

Como já foi mencionado, existe uma infinidade de possibilidades para se introduzir duas linhas de impurezas no nosso sistema. Por essa razão, optamos por trabalhar em cima dos casos vistos como mais relevantes. Em primeiro lugar tomamos impurezas acopladas à borda. Em segundo lugar, os exemplos onde as impurezas estão acopladas entre si.

Existem várias outras situações intermediárias que terão alguns comportamentos similares aos já vistos aqui. Então, partimos para analisar os exemplos desacoplados, onde os efeitos de borda e das impurezas são desacoplados entre si. Isso acontece quando as linhas de impurezas estão distantes uma da outra e da borda, distantes o suficiente para que os respectivos efeitos sejam independentes.

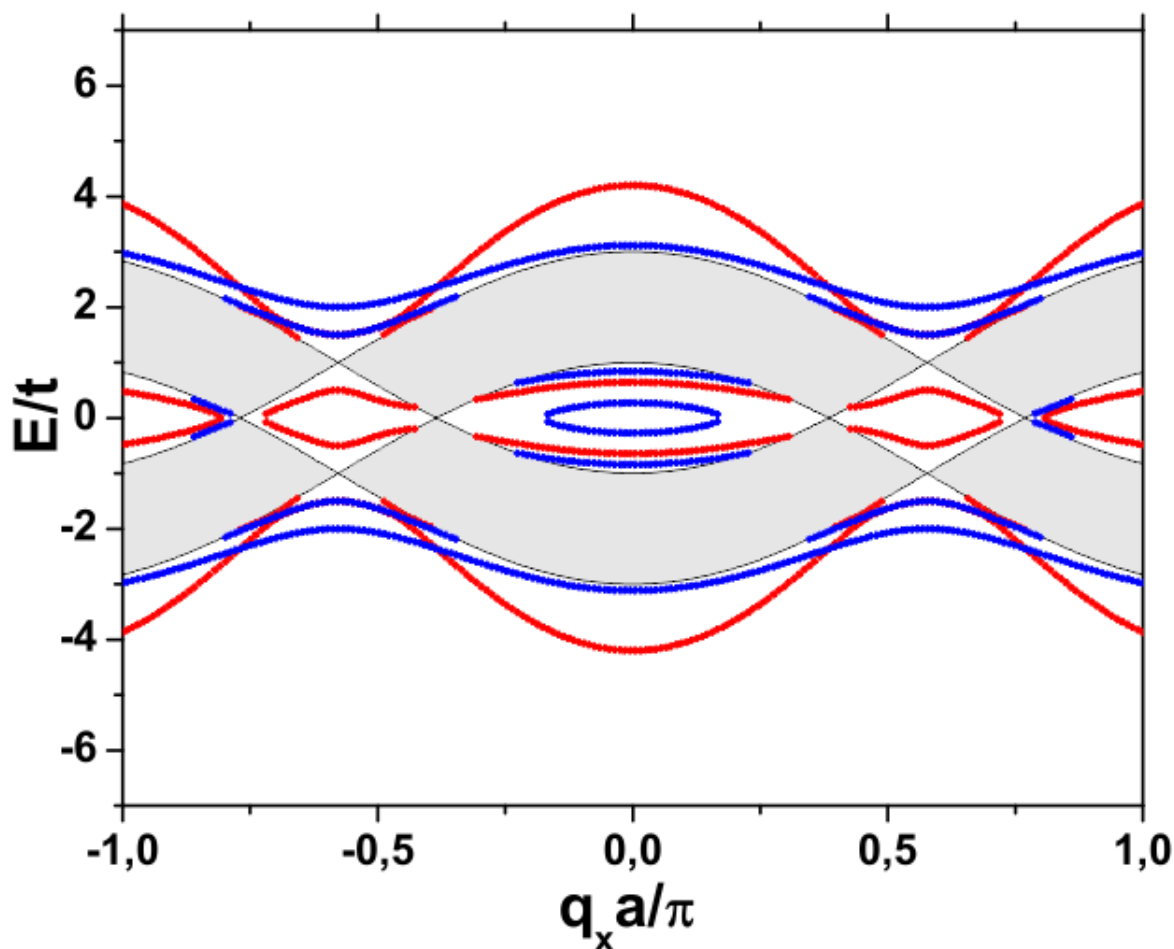


Figura 4.20: Gráficos dos modos de energia E/t em função de $q_x a/\pi$ para impurezas em $n = 4$ e 10.

Analisamos, em primeiro lugar, o exemplo no qual usamos $n = 4$ e 10, para por impurezas. Neste caso, ainda existe um pequeno acoplamento entre a primeira linha de impurezas e a borda. Na Fig.(4.20), podemos ver os valores de energia em função de $q_x a/\pi$. E, na Fig.(4.21), de energia contra t_{12}/t , entendemos melhor o comportamento dos modos e percebemos a presença de três modos bem definidos.

Quando nos referimos ao próximo caso, onde usamos $n = 5$ e 11 para por impurezas, finalmente encontramos um completo desacoplamento dos efeitos devido à borda e as impurezas. Isso já pode ser visto até mesmo na matriz de impurezas $B_{15,11}$, onde cada um dos três geradores de efeitos tem elementos de matriz independentes. Assim, precisamos calcular o determinante de uma matriz 7×7 e chegamos ao máximo que é possível para casos com impurezas em duas camadas.

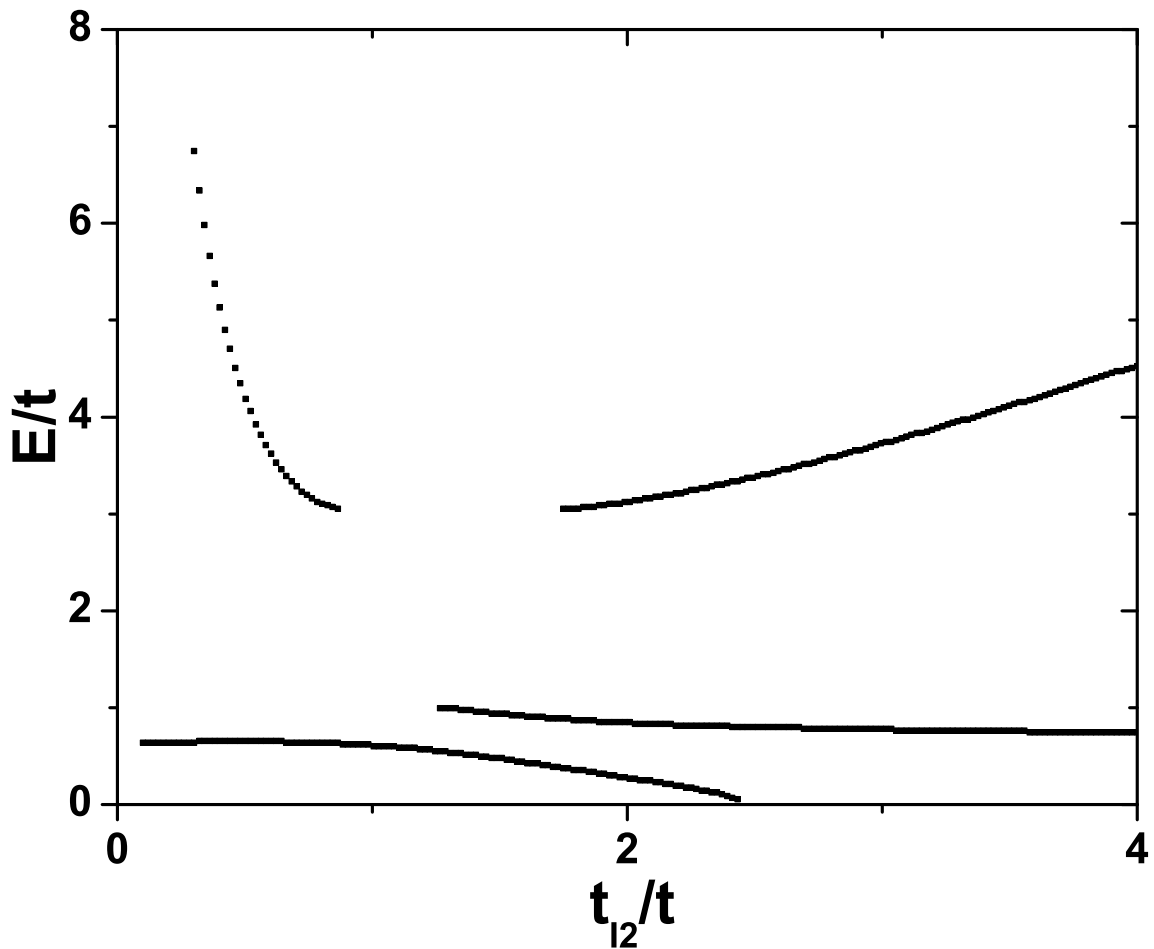


Figura 4.21: Gráficos dos modos de energia em função de t_{12}/t para: a) impurezas em $n = 4$ e 10.

Os modos de energia obtidos nesse caso são mostrados na Fig.(4.22). Já na Fig.(4.23), vemos melhor esse efeitos. É possível notar um número maior de modos do que encontrados em todos os casos anteriores. Observando de longe, surge a dúvida de que os modos possam se cruzar, entretanto, ampliando a imagem, como vemos nos quadros A, B e C, da mesma figura, percebemos que não existem cruzamentos, e sim, que nestas regiões existem anti-crossing entre os modos.

Em resumo, utilizamos um método sistemático para estudar impurezas em folha de grafeno. Dessa maneira, possibilita a capacidade de introduzir qualquer número de impurezas em qualquer posição da folha. Dependendo dos parâmetros usados para a probabilidade de salto entre sítios puros e dopados, os modos localizados podem aparecer acima ou entre as bandas.

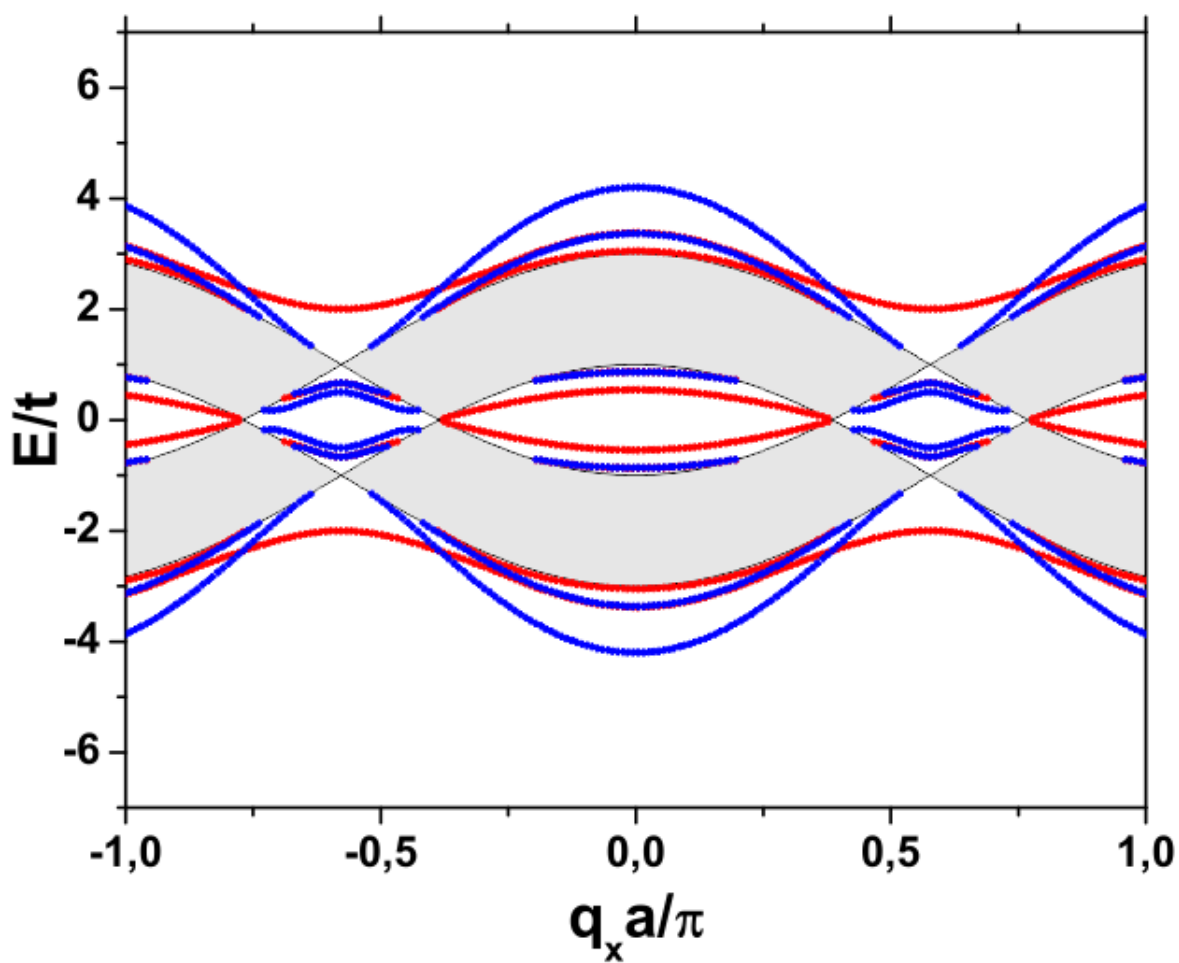


Figura 4.22: Gráficos dos modos de energia E/t em função de $q_x a/\pi$ para impurezas em $n = 5e11$.

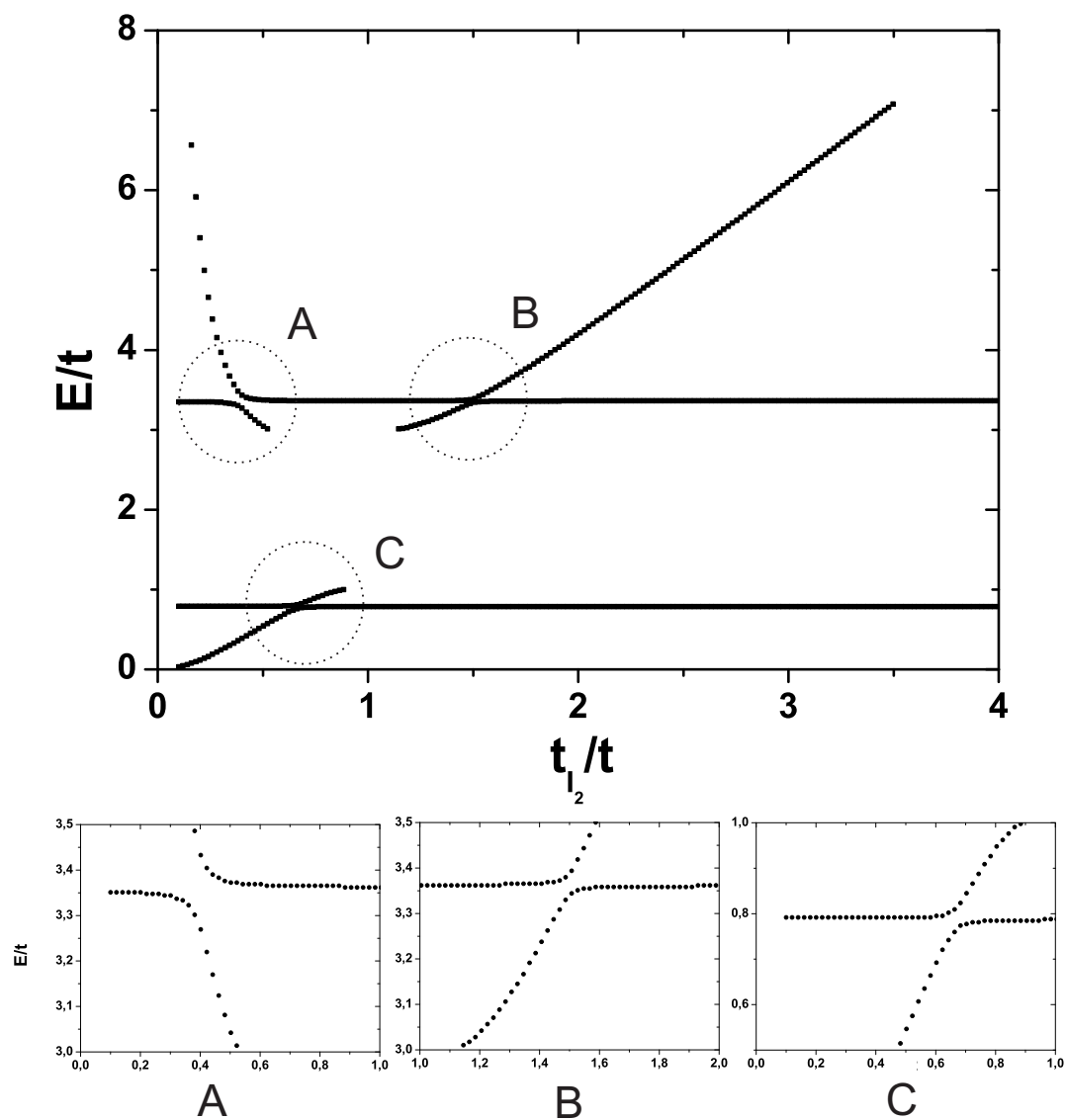


Figura 4.23: Gráfico de E/t contra t_{12}/t quando existem impurezas em $n = 5e11$, com destaque para as três regiões onde existem cruzamento de modos do tipo anti-crossing, nos quadros A, B e C.

5 *CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS*

Analisando os resultados obtidos, vemos, em primeiro lugar, o quão importante é estudar os efeitos de borda sobre o grafeno, por existirem modos localizados que interferem no espectro de energia do mesmo. Logo em seguida, com a substituição dos átomos de carbono da linha de impurezas de número dois por impurezas, percebemos que os efeitos de impurezas próximas à borda amplificam os modos localizados de energia relacionados a borda. Da mesma maneira, surge um efeito ainda mais amplificado quando temos duas linhas de impurezas próximas uma da outra e da borda, ou seja, nas linhas dois e três.

Percebemos também, que existe grande importância em se tratar redes favo de mel como duas subredes distintas. Apresentando uma grande diferença no resultado obtido quando retiramos uma impureza de sítios da subrede A e levamos para sítios que pertencem a subrede B , por mais próximos que eles sejam. Por exemplo, o caso onde as impurezas estão nas linhas $n = 2$ e 3 tem espectro de energia mais parecido com o caso onde elas estão em $n = 2$ e 5 , casos que diferem apenas por um deslocamento da segunda linha de impurezas da terceira para a quinta linha, ambas na subrede B , do que com o caso no qual elas estão em $n = 2$ e 4 , onde o deslocamento das impurezas foi menor.

As nossas perspectivas são de continuar com o trabalho, partindo agora para estudar os efeitos de outras interações magnéticas, além da interação de troca, procurando sempre encontrar uma analogia com o grafeno e suas interações. Portanto, indo além dos Modelos Tight-Binding e Heisenberg.

E com esse estudo, esperamos que esse trabalho estimule outros nesta área de pesquisa e, principalmente, que os resultados mostrados no capítulo anterior sejam comprovados experimentalmente, e que isso se torne uma boa contribuição para esta área de pesquisa, incentivando para o surgimento de equipamentos mais eficientes.

Referências Bibliográficas

- [1] B. Dibner. **Oersted and the discovery of electromagnetism**. Literary Licensing, LLC, 2012.
- [2] GRIFFITHS, D. J. **Introduction to Electrodynamics**, 3rd. ed., Prentice Hall, 1998.
- [3] BELOT, G. **Brith. Jour. Philos Sci.** 49 (4), p. 531-555, 1998.
- [4] AWSCHALOM, D.D.; LOSS, D.; SAMARTH, N. **Semiconductor Spintronics and Quantum Computation**, Springer, 2002.
- [5] D. D. Awschalom e M. E. Flatté, **Nature Physics**, 3, p. 153 - 159, 2007.
- [6] WOLF, S. A., et. al. **Science**, vol. 294, no. 5546, p. 1488-1495, 2001.
- [7] THOMSON, W. **Proc. Royal Soc. London**, vol. 8, pp.546-550 (1856-1857).
- [8] BLOCH, F. **Z. Phys.**, 61, p. 206, 1930.
- [9] SALINAS, S.R.A. **Introdução á Física Estatística**, EDUSP, São Paulo, 1999.
- [10] HUANG, K. **Statistical Mechanics**, 2nd. Edition, Wiley, 1987.
- [11] ROCHA, A. R., et al. **Nature Materials**, 4, p. 335 - 339, 2005.
- [12] HUANG, B.; APPELBAUM, I. **Phys. Rev. B**, 77. 165331, 2008.
- [13] WANGA, F.; VARDENY, Z. V. **J. Mater. Chem.**, 19, p. 1685-1690, 2009.
- [14] PALLECCHI, I., et al. **Phys. Rev. B**, 74, 014434, 2006.
- [15] PETROSKI, H. **The Pencil: A History of Design and Circunstance**, Knopf, New York, 1989.
- [16] KROTO, H. W., et al. **Nature**, 318, p. 162-164, 1985.
- [17] ANDREONI, W. **The Physics of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials**, Springer, Berlin, 2000.
- [18] IIJIMA, S. **Nature**, 354, p. 56-58, 1991.
- [19] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. London: Imperial College Press, 1998.
- [20] CHARLIER, J.C., et al. **Phys. Rev. B**, 44, 13237, 1991.
- [21] IIJIMA, S.; LCHIHASHI, T. **Nature**, 363, p. 603-605, 1993.

- [22] NOVOSELOV, K. S., et. al. **Science**, 306, p. 666-669, 2004.
- [23] GERLACH, W.; STERN, O. **Z. Phys.**, 8, p. 110, 1921.
- [24] GERLACH, W.; STERN, O. **Z. Phys.**, 9, p. 349, 1922.
- [25] GERLACH, W.; STERN, O. **Z. Phys.**, 9, p. 353, 1922.
- [26] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Quantum Mechanics: non-relativistic Theory** - Course of theoretical Physics, vol 3, 3rd. edition. Institute of physical problems, USSR academy of sciences.
- [27] COSTA FILHO, R. N., *Propagação de Poláritons e Magnons em Gratings, Filmes e Super-redes.*, Tese de doutorado, UFC, 1996.
- [28] DYSON, F. J. **Phys. Rev.**, 102, p. 1217, 1956.
- [29] EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**, Editora Campus Ltda., Rio de Janeiro, 1979.
- [30] BOHN, F. *Magnetostricção e ruídos Barkhausen em aços elétricos de grão não-orientado*. Felipe Bohn. Dissertação de mestrado, 2005. Universidade Federal de Santa Maria.
- [31] CHIKAZUMI, S. **Physics of magnetism.**, New York: Robert E. Krieger, 1978.
- [32] CULLITY, B. D. **Introduction to magnetic materials.**, Ed. Addison-Wesley, 1972.
- [33] NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica**, vol 3, Eletromagnetismo, Editora Edgard Blcher Ltda, 1a. edição, 1997.
- [34] BOVENSIEPEN, U.; CHOI, H. J.; QIU, J. Q. **Phys. Rev. B**, vol. 61, n. 5, p. 3235-3238, 2000.
- [35] DAHLBERG, E.D.; MILLER, B. H. **Appl. Phys. Lett.**, Woodbury, vol. 69, n. 25, p. 3932-3934, 1996.
- [36] FRITZSCHE, H.; ELMERS, H. J.; GRADMANN, U. **Jour. of Magn. and Mag. Mat.**, Amsterdam, vol. 135, no. 3, p. 343-354, 1994.
- [37] CHEIKH-ROUHO, W., et al. **Appl. Phys. B**, Berlin, vol. 74, no.7/8, p. 665-670, 2002.
- [38] GUIMARÃES, A.P. **Rev. Bras. de Ens. de Fís.**, vol. 22, no. 3, 2000.
- [39] ARELARO, A. D., *Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferritas*, Dissertação de mestrado, USP, 2008.
- [40] SILVA, O. *Síntese e Caracterização de Fluídos Magnéticos de Ferrita de Cádmio*, Tese de Doutorado, UnB, 2006.
- [41] Vleck, J. H. V. **Phys. Rev.**, vol. 52, p. 1178 - 1198, 1937.
- [42] BROOKS, H. **Phys. Rev.**, vol. 58, p. 909 - 918, 1940.
- [43] CHEN, C.W. **Magnetism and Metallurgy of soft magnetic materials**, North Holland, 1977.

- [44] SANTOS, M. C., *Nanoestruturas de ferro crescidas em superfícies vicinais de silício: morfologia, estrutura e magnetismo*, Tese de Doutorado, UFRS, 2004.
- [45] OSBORN, J. A. **Physical Review**, New York, vol. 67, no. 11/12, p. 351-357, 1945.
- [46] STONER, E. C. **Philosophical Magazine**, London, vol. 36, no. 236, p. 803-821, 1945.
- [47] SKOMSKI, R. **Simple Models of Magnetism** Oxford Graduate Texts, 2008.
- [48] BENNET, A.; COOPER, B. **Phys. Rev.**, vol. 3, p. 1642, 1972.
- [49] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics.**, Willey, 2004.
- [50] ASHCROFT, N.W.; MERMIN, N.D. **Solid State Physics**, Holt Rinehart and Wiston, 1976.
- [51] WHITE, R.M. **Science**, Vol. 229, 4708, 1985.
- [52] CRAIK, D. **Magnetism - Principles and applications**, Wiley, 1995.
- [53] der BOSCH, J. C. V. **Handbuch der Physik**, vol. 28, pg. 296-332.
- [54] ZEEMAN P. **Versl. Kon. Ak. Wet.**, 5, 181, 1896.
- [55] SEMAT, H; ALBRIGHT, J. R. **Introduction to atomic and nuclear physics**, Holt, Rinehart and Winston, 1972.
- [56] CHAIKIN, P. M.; LUBENSKI, T. C. **Principles of Condensed Matter Physics**, Cambridge Univ. Press; 1st ed., 1995.
- [57] YOSIDA, K. **Theory of Magnetism**, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [58] SAKURAI, J. J. **Modern Quantum Mechanics** - Edição revisada - Addison-Wesley, 1994.
- [59] HAMER, C.J.; WEIHONG, Z.; ARNDT, P. **Phys. Rev. B**, Vol. 46, 10, pp.6276-6292, 1992.
- [60] ARAKI, H. **Euro. Math. Soc.**, Vol. 4, Issue 2, pp. 387-412, 1968.
- [61] HOLSTEIN, T.; PRIMAKOFF, H. **Phys. Rev.**, 58, p. 1098, 1940.
- [62] ARFKEN, G. B.; WEBER, H. J. **Física Matemática**, 6 edição - traduzido pela editora Campus Elsevier, 2007.
- [63] AROYO, M. I.; MULLER, U.; WONDRATSCHEK, H. **Int. Tables for Crystallography**, Vol. A1, ch. 1.1, pp. 2-5, 2006.
- [64] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Statistical Physics: Part I**, Seções 137 e 138, Pergamon, Oxford, 1980.
- [65] MERNIM, N. D.; WAGNER, H. **Phys. Rev. Lett.**, 17, 1133-1136, 1966.
- [66] MERMIN, N. D. **Phys. Rev.**, 176, p. 250-254, 1968.

- [67] BOEHM, H.P.; SETTON, R.; STUMPP, E. **Pure and applied Chemistry**, 66, 1893, 1994.
- [68] WALLACE, P.R. **Phys. Rev.**, 71, p. 622, 1947.
- [69] BOEHM, H. P.; CLAUSS, A.; FISHER, G. O.; HOFMANN, U. **Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie**, 316, (3-4), p. 119-127, 1962.
- [70] CASTRO NETO, A.H., et al. **Rev. Mod. Phys.**, 81, p. 109-162, 2009.
- [71] SORELLA, S.; TOSATTI, E. **Europhys. Lett.**, 19, p. 699, 1992.
- [72] HUSIMI, K.; SYÔZI, I. **Prog. Theor. Phys.**, 5 (2), p. 177-186, 1950.
- [73] RITTER, K. A.; LYDING, J. W. **Nature Materials** , 8, 235-242, 2009.
- [74] Kobayashi, Y., et al. **Phys. Rev. B**, 71, p. 193406, 2005.
- [75] HOD, O.; BARONE, V.; PERALTA, J. E.; SCUSERIA, G. E. **Nano Lett.**, 7 (8), pp. 2295 - 2299, 2007.
- [76] ZHANG, X., et. al. **ACS Nano**, 7 (1), pp 198 - 202, 2013.
- [77] ZHENG, H.; WANG, Z. F.; LUO, T.; SHI, Q. W.; CHEN, J. **Phys. Rev. B**, 75, 165414, 2007.
- [78] KOSKINEN, P.; MALOLA, S.; HAKKINEN, H. **Phys. Rev. B**, 80, p. 073401, 2009.
- [79] YOSHIOKA, H.; ODINTSOV, A. A. **Phys. Rev. Lett.**, 82, 374, 1999.
- [80] GUNLYCKE, D.; WHITE, C. T. **Phys. Rev. B**, 77, 115116, 2008.
- [81] FOUET, J.B.; SINDZINGRE, P.; LHUILLIER, C. **The Euro. Phys. Jour. B**, Vol. 20, Issue 2, pp 241-254.
- [82] GEIM, A.K.; MACDONALD, A.H. **Physics Today**, 60, p. 35-41, 2007.
- [83] SUTTER, P. **Nature Materials**, 8, p. 171, 2009.
- [84] LI, X., et al, **Science**, 324, 1312, 2009.
- [85] TUNG, V. C.; ALLEN, M.J.; YANG, Y.; KANER, R. B. **Nature Nanotechnology**, 4, 25, 2009.
- [86] El-Kady, M. F., et al. **Science**, Vol. 335, no. 6074, pp. 1326-1330, 2012.
- [87] SAITO R.; SAMSONIDZE, G. *Photophysics of Carbon Nanotubes*, Tese de Doutorado.
- [88] RANJBARTOREH, A. R.; WANG, B.; SHEN, X.; WANG, G. **Jour. Appl. Phys.**, 109, 014306, 2011.
- [89] <http://www.tomshardware.com/news/science-research-graphene-electrodes-battery,15042.html> , acessado em 28.04.12, às 00 : 12
- [90] <http://codigofonte.uol.com.br/noticias/grafeno-pode-tornar-conexoes-ate-100-vezes-mais-rapidas>, acessado em 17.04.14, às 23 : 57
modelo tight-binding

- [91] REICH, S. M.; THOMSEN, J. **Phys. Rev. B**, 66, 035412, 2002.
- [92] CASTRO NETO, A. H.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. **Rev. Mod. Phys.**, 81, 109, 2009.
- [93] LEE, C., et al. **Science**, 321, p. 385, 2008.
- [94] NAIR, R. R., et al. **Science**, 320, p. 1308, 2008.
- [95] BALANDIN, A. A., et al. **Nano Letters**, 8, p. 902-907, 2008.
- [96] MOROZOV, S. V., et al. **Phys. Rev. Lett.**, 100, p. 016602-016605, 2008.
- [97] CHEIANOV, V. V.; FALKO, V. I. **Phys. Rev. B**, 74, p. 041403, 2006.
- [98] DU, X., et al. **Nature**, 462, p. 192-195, 2009.
- [99] WANG, X.-F.; CHAKRABORTY, T. **Phys. Rev. B**, 75, p. 033408, 2007.
- [100] LAISSASDIERE, G. T.; MAYOU, D.; MAGAUD, L. **Nano Lett.**, 10, p. 804-808, 2010.
- [101] NOVOSELOV, K.S., et al. **Nature**, 438, p. 197-200, 2005.
- [102] KATSNELSON, M.I.; NOVOSELOV, K.S. **Solid State Comm.**, 143, p. 3-13, 2007.
- [103] KATSNELSON M. I.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. **Nat. Phys.**, 2, p. 620-625, 2006.
- [104] NIKISHOV, A.I. **Nuc. Phys. B**, vol. 21, issue 2, p. 346-358, 1970.
- [105] GERRITSMA, R., et al. **Phys. Rev. Lett.**, 106, 060503, 2011.
- [106] TACHIKAWA, H.; KAWABATA, H. **Thin Solid Films**, 518, p. 873-876, 2009.
- [107] CALANDRA, M.; MAURI, F. **Phys. Rev. B**, 76, 199901, 2007.
- [108] UCHOA, B.; LIN, C-Y.; CASTRO NETO, A. H. **Phys. Rev. B**, 77, 035420, 2008.
- [109] SCHEDIN, F., et al. **Nature Matter.**, 6, 652, 2007.
- [110] MARTINS, T. B.; MIWA, R. H.; da SILVA, A. J. R.; FAZZIO, A. **Phys. Rev. Lett.**, 98, 196803, 2007.
- [111] CALIZO, I; BAO, W.; MIAO, F.; LAU, C. N.; BALANDIS, A. A. **Appl. Phys. Lett.**, 91, 201904, 2007.
- [112] DAS, A.; CHAKRABORTY, B.; SOOD, A. K. **Bull. Mater. Sci.**, 31, 579, 2008.
- [113] HUANG, B.; YAN, Q. M.; LI, Z.; DUAN, W. H. **Front. Phys. China**, 4, 269, 2009.
- [114] NAKADA, K.; FUJITA, M. DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Phys. Rev. B** 54, p. 17954, 1996.
- [115] WAKABAYASHI, K.; FUJITA, M.; AJIKI, H. SIGRIST, M. **Phys. Rev. B**, 59, p. 8271, 1999.

-
- [116] FUJITA, M.; WAKABAYASHI, K.; NAKADA, K.; KUSAKABE, K. **Jour. of the Phys. Soc. of Jap.**, 65, p. 1920, 1996.
- [117] WANG, X., et al **Phys. Rev. Lett.**, 100, p. 206803, 2008.
- [118] De WAMES, R. E.; WOLFRAM, T. **Phys. Rev.**, 185, 752, 1969.
- [119] COSTA FILHO, R. N.; COSTA, U. M. S.; COTTAM, M. G. **J. Magn. Magn. Mater.**, 213, 195, 2000.
- [120] COSTA FILHO, R. N.; FARIAS, G. A.; PEETERS, F. M. **Phys. Rev. B**, 76, 193409, 2007.