



INSTITUTO DE FÍSICA  

---

Universidade Federal Fluminense

# Modulando o Gap de Energia de Nanofitas Zigzag de Grafeno

Carlos Alberto León Chinchay

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física

Orientadora: **Dra. Andrea Latgé**

Niterói – Rio de Janeiro  
Julho 2013

## Agradecimientos

A mis padres por todo el apoyo incondicional, por su comprensión, y por su invaluable aliento a seguir adelante, gracias a Dios y a ustedes, les debo todo.

A mi familia, Michel, Carmen, Nelbino, Gustavo, Nelson, Carina y papá Julián.

A mi orientadora Andrea Latgé, por tener mucha paciencia, por su guía, y por las discusiones que tornaban el camino aún mas interesante, por su dedicación y ejemplo.

A mis amigos Carlos, Cynthia, Richard, Ricardo, Rhonald, Maikel, David, Leonardo y muchos otros, por su apoyo y por las situaciones amenas.

Al CNPq y la FAPERJ por el financiamiento.

## Resumo

Neste trabalho estudamos as propriedades eletrônicas e magnéticas de bicamadas de nanofitas de grafeno com bordas zigzag, usando o modelo de Hubbard e considerando hoppings de energia até os segundos vizinhos de átomos de carbono. A bicamada considerada está formada por duas nanofitas de grafeno dispostas na configuração Bernal. O sistema é colocado no meio das placas de um capacitor e calculamos a resposta ao campo elétrico transversal considerando a aproximação de campo médio. De forma similar ao caso da nanofita de grafeno de uma única camada, a bicamada apresenta estados localizados nas bordas na representação de elétrons não interagentes e exibe um pico intenso no nível de Fermi. Ao considerar interação coulombiana entre os elétrons, um gap não dependente de spin aparece na densidade de estados. O sistema se comporta ferromagneticamente nas bordas e antiferromagneticamente ao longo das nanofitas. Este cenário muda drasticamente com a aplicação de campo elétrico transversal que induz semi-metalicidade, de forma similar ao comportamento da nanofita simples. Não obstante, a dependência do gap com o campo elétrico transversal mostra um plateau bem definido para um intervalo de valores de campo elétrico. Também apresentamos um análise para campo elétrico em outras direções onde o potencial de porta é considerado como o caso limite de campo transversal nulo. O efeito combinado de campo magnético e campo elétrico sob o sistema da bicamada de nanofitas também é discutido.

# Abstract

In this work, we study electronic and magnetic properties of bilayer graphene nanoribbons with zigzag edges, using a Hubbard model and considering energy hopping up to second neighbor carbon atoms. The considered bilayer consists on a pair of graphene nanoribbons stacked in a Bernal configuration. The system is placed within two capacitor plates and we calculate the response on the transversal electric field following a mean field approximation. Similar to the case of a single graphene zigzag nanoribbon, the bilayer also presents localized edge-states in a non electron interacting picture and the density of states of the bilayer nanoribbons exhibit peaks at the Fermi energy. A spin-independent gap appears at the density of states when the Coulomb interaction is included in the theoretical picture. The system behaves ferromagnetically on the ribbon edges and antiferromagnetically over the width of the nanoribbons. The presence of a transversal electric field drastically changes this scenario, and as expected from the monolayer nanoribbon case, half metallicity is also observed for the bilayer nanoribbon systems. Differently from the single layer case, the gap dependence on the electric field intensity presents a well defined plateau for a particular range of electric values. We also present an analysis of tilted electric field in which biased graphene are considered as a limit case of zero transversal electric field. The mixed effect of electric and magnetic fields are also considered.

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 O Modelo Tight Binding</b>	<b>6</b>
2.1 Sistema de dois sítios . . . . .	6
2.2 Cadeia infinita de sítios . . . . .	9
2.3 Múltiplas cadeias infinitas . . . . .	13
2.4 Método da dizimação: “dressing up” os sítios . . . . .	16
<b>3 O Grafeno</b>	<b>18</b>
3.1 Propriedades eletrônicas . . . . .	18
3.1.1 Estrutura de bandas . . . . .	19
3.1.2 Densidade de estados . . . . .	22
3.2 Bicamada de grafeno . . . . .	25
3.3 Nanofitas de grafeno . . . . .	27
<b>4 Modelo de Hubbard</b>	<b>30</b>
4.1 Introdução . . . . .	30
4.2 Modelo de Hubbard como aproximação . . . . .	30
4.3 Processo autoconsistente . . . . .	33
4.4 Movimento correlacionado dos elétrons . . . . .	35
<b>5 Nanofitas Zigzag de Grafeno</b>	<b>37</b>
5.1 Estados de borda . . . . .	38
5.2 Efeitos da repulsão eletrônica intra-atômica . . . . .	41

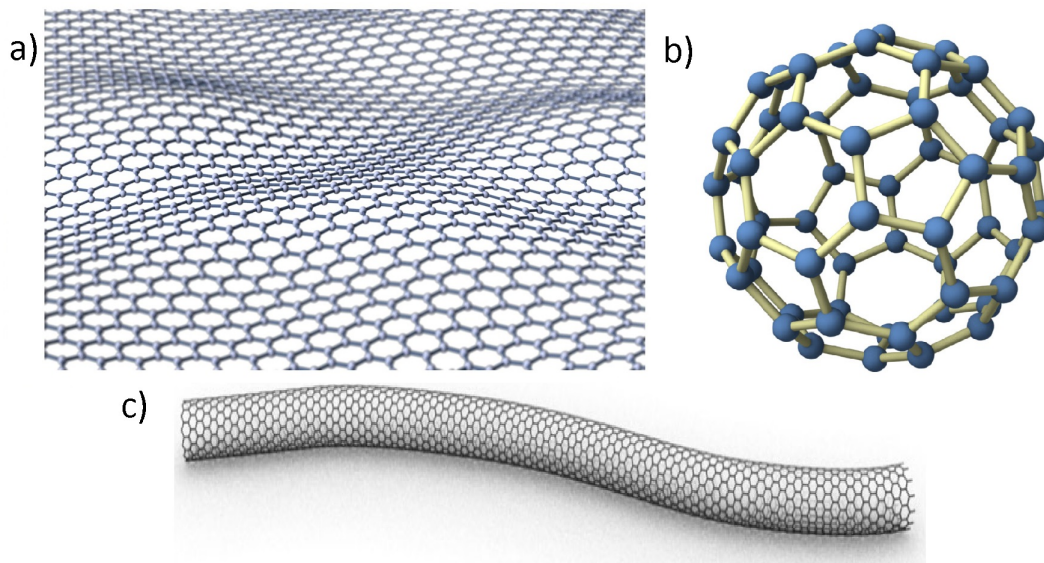
<b>6</b>	<b>Efeito de Campos Externos</b>	<b>48</b>
6.1	Interação com Campo Elétrico . . . . .	48
6.1.1	Campo elétrico transversal: $\theta = 0$ . . . . .	50
6.1.2	Campo elétrico perpendicular: $\theta = 90^\circ$ . . . . .	57
6.1.3	Campo elétrico em outras direções . . . . .	60
6.2	Campo magnético em nanofitas zigzag . . . . .	60
6.2.1	Substituição de Peierls . . . . .	60
6.2.2	Interação com campo magnético e elétrico . . . . .	63
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>65</b>
<b>A</b>	<b>Funções de Green</b>	<b>68</b>
<b>B</b>	<b>Equação de Dyson</b>	<b>71</b>

# 1

## Introdução

O grafeno é uma folha de átomos de carbono em uma rede hexagonal (Figura 1.1) unidas entre elas por ligações covalentes, que até 2004 se pensava que não poderia existir devido ao fato dos sistemas bidimensionais serem instáveis termodinamicamente, e portanto retornariam a sua forma tridimensional[1]. Mesmo assim, Geim e Novoselov mostraram que a folha é estável a condições ambiente e de alta qualidade[2]. A importância de sua produção reside no impacto do seu estudo desde o ponto de vista da física fundamental, e abre espaço ao estudo de outros sistemas bidimensionais que não são a base de carbono mas que possuem propriedades interessantes para aplicações em nanoeletrônica, tais como Si, Ge, ZnO e BN[3]. Entretanto, os esforços têm sido focados no grafeno devido ao comportamento peculiar dos elétrons na rede hexagonal que permite ao grafeno servir como um teste das teorias de eletrodinâmica quântica, que até aquele momento só eram possíveis de realizar com ajuda de grandes e custosos equipamentos. Adicionalmente, a síntese do grafeno abre as portas para a fabricação de um conjunto de novos dispositivos que fazem uso das propriedades da mecânica quântica. Entre as possíveis aplicações do grafeno incluem-se seu uso em transistores, circuitos integrados, armazenagem de hidrogênio. Mediante dopagem podem também ser usados em sensores de gás e fotodetetores.

A história do grafeno começa com o estudo de outros alótropos de carbono com rede hexagonal (Figura 1.1): o grafite em 3D, os nanotubos de carbono em quase 1D, e os fullerenos em quase 0D. O estudo do grafite começou ao redor da década de 50. Destaca-se aqui o trabalho teórico de Wallace[4], mostrando que a banda de condução e a banda de valência de uma folha de grafite é degenerada em energia nos vértices da primeira zona de Brillouin da rede hexagonal, e onde os elétrons se movem como partículas relativísticas descritas pela equação de Dirac, fato que levou a um estudo sistemático do grafite [5, 6]. Posteriormente, em 1985, H. Kroto encontrou estranhas linhas espectrais de carbono em estrelas vermelhas gigantes,



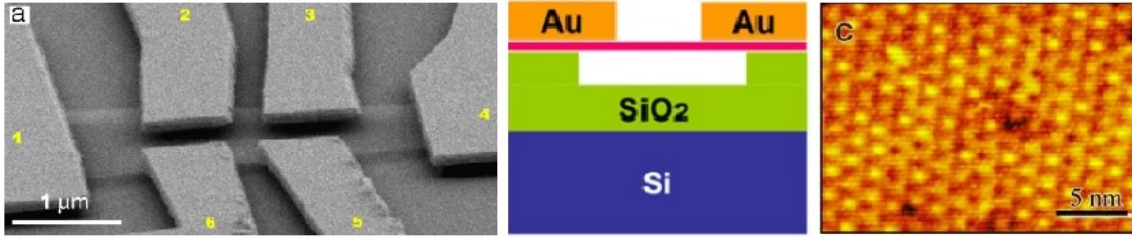
**Figura 1.1:** Representação da folha do grafeno, fullereno e nanotubo de carbono.

que na verdade correspondiam ao mesmo espectro gerado por clusters de carbono, ou “fulerenos”, sintetizados em laboratório[7]. Mais tarde, em 1991, os nanotubos de carbono (CNTs) foram reportados por S. Iijima [8] como estruturas tipo fibra de carbono, obtidas da evaporação de arco de descarga, o mesmo processo usado para a síntese de fulerenos, e cujas propriedades físicas singulares despertou muito interesse na comunidade científica. Finalmente, o método da exfoliação mecânica permitiu isolar uma folha de grafeno em 2004 [2], e permitiu o estudo das propriedades únicas de um material que até esse momento pertencia ao mundo teórico. Na verdade, a obtenção do grafeno não foi possível antes devido à dificuldade de reconhecer uma única camada. Para o seu reconhecimento é preciso fazer uso da interferência que ela produz junto a um filme fino de  $\text{SiO}_2$  de 300 nm sobre um substrato de Si. Se a largura do filme mudasse em 15 nm, o grafeno seria completamente invisível frente ao microscópio ótico. Contudo, a técnica usada de exfoliação não é muito apropriada para a produção em grande escala de grafeno.

Até agora, a dificuldade da fabricação de folhas de grafeno em escala industrial e com alta qualidade limita seu uso em aplicações práticas. Os principais esforços para obter grandes folhas de grafeno incluem método de feixe molecular, técnicas de CVD (chemical vapor deposition), entre outras. Na técnica de CVD, o carbono é depositado sobre um metal mediante processos químicos, e por este método já se conseguiu folhas de até  $\sim 60 \text{ cm} \times 60 \text{ cm}$ . Porém, a folha obtida é inhomogênea porque possui regiões com muitas camadas microscópicas sobrepostas umas sobre as outras, fato que afeta muito as propriedades do grafeno como condutor elétrico.

As propriedades eletrônicas de um material são definidas por sua estrutura de

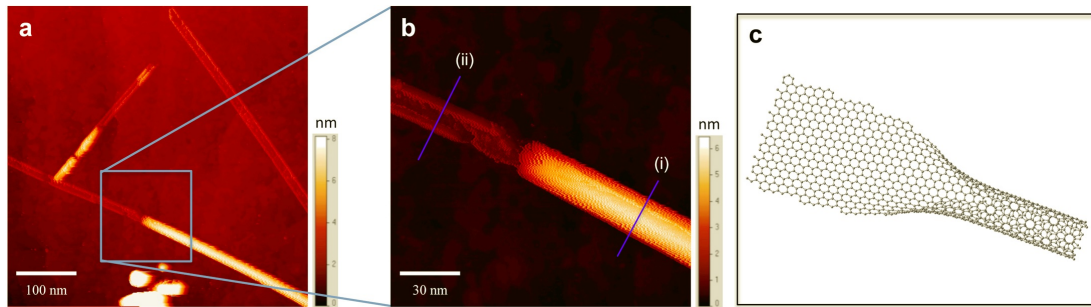




**Figura 1.2:** Direita: Imagem SEM do grafeno suspenso. Centro: Esquema do grafeno suspenso sobre o filme fino de  $\text{SiO}_2$  e o substrato de Si. Esquerda: Imagem STM do grafeno epitaxial. Tirado das referências [9, 10]

bandas. No caso de grafeno, a banda de valência e a banda de condução são simétricas com respeito ao nível de Fermi, fato conhecido como “simetria elétron-buraco”. As bandas de valência e de condução compartilham um ponto em comum localizado no nível de Fermi, e os elétrons com energia de excitação pequena ( $< 1 \text{ eV}$ ) pertencem a essa região de simetia elétron-buraco. A região é de interesse porque fornece informação sobre a resposta do grafeno à campos externos. Assim, por exemplo, um campo elétrico fraco gera uma forte resposta no movimento dos elétrons devido a que os elétrons no grafeno possuem alta mobilidade eletrônica a temperatura ambiente. Por exemplo, a mobilidade para grafeno suspenso como o mostrado na parte esquerda da Fig.1.2 pode alcançar  $2,0 \times 10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [9], cerca de 100 vezes a mobilidade dos elétrons no silício ( $1,35 \times 10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [11]). Se um potencial de porta é adicionado é possível mudar o tipo de portador de carga, fato conhecido como efeito ambipolar, e permite fazer a escolha de portadores entre elétrons ou buracos, cada um com a mesma mobilidade devido à simetria elétron-buraco. Esta simetria elétron-buraco também é responsável pelo efeito Hall quântico fracionário[12], diferente do que acontece com outros semicondutores. Além disso, não é preciso que o grafeno esteja a baixas temperaturas para apresentar o efeito Hall quântico, evidenciando a alta qualidade dos cristais do grafeno que se tem conseguido. A qualidade do cristal do grafeno assegura que os elétrons se movimentem no regimen de transporte balístico, ou seja, sem sofrer espalhamento[13], e com a máxima velocidade possível no material ( $v_{Fermi} \sim 1 \times 10^6 \text{ m/s}$ ) devido a que, segundo a relação de dispersão linear para elétrons de baixa energia, os elétrons se comportam como se fossem fermions de Dirac sem massa. A analogia entre as quase-partículas no grafeno com aquelas cuja dinâmica é governada pela equação de Dirac, transforma ao grafeno um pequeno laboratório para testar experimentos de eletrônica quântica.

Apesar das propriedades peculiares do grafeno, seu uso em aplicações práticas está limitado por ser um semicondutor de gap nulo. No entanto, se o grafeno fosse confinado em uma de suas dimensões poderia ser gerada uma estrutura de bandas



**Figura 1.3:** a) Imagem STM do processo do desenrolamento parcial de um nanotubo de carbono. b) Zoom do conjunto nanofita-nanotubo no processo de desenrolamento. c) Representação do processo. Tirado da Ref.[18]

discretas. Dependendo da geometria de confinamento existe a possibilidade de que nenhuma banda cruze o nível de Fermi, ou seja, o confinamento pode gerar um gap eletrônico. Materiais de baixa dimensionalidade baseados em grafeno estão sendo estudados, como por exemplo, as nanofitas de grafeno, nas quais o confinamento quântico e a geometria de suas bordas afetam sua estrutura eletrônica.

Os primeiros estudos relacionados às nanofitas, são de cálculos baseados no modelo Tight Binding para polyacenos (polímeros 1-dimensionais constituídos por um arranjo de anéis aromáticos), realizados por Tanaka em 1987[14]. Os estudos mostraram que as propriedades destes sistemas quase 1-dimensionais são afetadas pela forma da superfície externa. Em 1993, Kobayashi mostrou, mediante cálculos de primeiros princípios, que microestruturas de grafite com as suas bordas uma sobre outras, apresentavam características diferentes de outros alótropos de carbono e que estavam relacionados com os estados localizados nas bordas[15]. Em 1996, M. Fujita fez os primeiros estudos enfocados em nanofitas de grafeno[16], usando os modelos Tight Binding e de Hubbard e concluiu que o gap eletrônico depende da largura da nanofita. Além disso mostraram também que são as nanofitas com bordas zigzag que apresentam propriedades peculiares relacionadas à estados localizados nas bordas, levando ao surgimento de propriedades magnéticas do material. Uma contribuição interessante foi dada por Son *et al*[17] que previram um comportamento de semi-metalicidade em fitas zigzag na presença de um campo elétrico externo, ou seja, uma banda de spin se comporta como um metal enquanto os elétrons da banda de spin contrários como semicondutor. Este comportamento é de grande interesse para a spintrônica.

Apesar de todo este cenário estimulante, muitas das novas propriedades das nanofitas de grafeno continuam sem a comprovação experimental. Existe uma dificuldade intrínseca no tema que é a limitação na obtenção de bordas bem definidas. Nesse sentido, várias técnicas estão se desenvolvendo e incluem processos de lito-

---

grafia, químicos, sonicação química, entre outros. Recentemente, foram fabricadas nanofitas de alta qualidade, com bordas ultradefinidas, ao desenrolar nanotubos de carbono[18], como mostrado na Figura 1.3. A imagem, obtida por microscopia de tunelamento com varredura (STM), mostra o processo de desenrolamento de um nanotubo de parede única. Se espera que, com a técnica desenvolvida, seja possível verificar as propriedades não usuais das nanofitas zigzag de grafeno.

# 2

## O Modelo Tight Binding

O modelo Tight Binding (TB) ou de ligações fortes é uma aproximação de um sistema de muitos corpos ao problema de um corpo, onde somente se toma em conta o caráter localizado das funções de onda dos elétrons em torno dos ions. Com este modelo é possível encontrar a estrutura de bandas do material em questão e sua densidade de estados, ou seja, a estrutura eletrônica do sistema.

Neste trabalho usaremos o modelo TB para encontrar a estrutura eletrônica de folhas e fitas de grafeno. As ideias básicas do modelo TB serão apresentadas inicialmente para o caso de sistemas mais simples.

### 2.1 Sistema de dois sítios

---

As ideias básicas do modelo TB podem ser encontradas resolvendo o caso simples de um pequeno sistema. Para isso, consideramos um sistema suficientemente pequeno e com um único nível de energia. Esse tipo de amostra será denominado de “sítio”, no que segue. Temos então um sistema fechado onde pode-se usar a equação de Schrödinger independente do tempo:  $\hat{H}|\varphi\rangle = \epsilon|\varphi\rangle$ .

Podemos também considerar uma partícula em um sistema fechado com dois sítios; sítio1 e sítio2. Esses dois sítios poderiam ser, por exemplo, os núcleos da molécula  $H_2^+$ ; nesse caso, a influência do segundo núcleo incrementa a energia do elétron presente no primeiro núcleo além de permitir o salto desse elétron para o segundo núcleo. Em termos de operadores, essa interação pode ser descrita por  $\hat{V}_{1,2}$  que muda o estado do elétron, do estado de sítio1 para o estado do sítio2:  $\hat{V}_{1,2}|\psi_1\rangle = \gamma|\psi_2\rangle$ , onde  $\gamma$  é chamada de integral de hopping e acopla os estados do sítio1 com estados do sítio2. O operador  $\hat{V}$  pode também ser escrito como  $\hat{V}_{1,2} = \gamma|\psi_2\rangle\langle\psi_1|$ . Analogamente, o operador que descreve o salto do sítio2 para o sítio1 é  $\hat{V}_{2,1} = \gamma|\psi_1\rangle\langle\psi_2| = \hat{V}_{1,2}^\dagger$  (assume-se  $\gamma$  real). Em outras palavras, o hamiltoniano do

sistema é descrito em função dos estados de sítio

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^2 \epsilon_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| + \gamma (|\psi_2\rangle\langle\psi_1| + |\psi_1\rangle\langle\psi_2|), \quad (2.1)$$

e que permite expressá-lo em forma matricial

$$H = \begin{bmatrix} \epsilon_1 & \gamma \\ \gamma & \epsilon_2 \end{bmatrix}, \quad (2.2)$$

onde  $\epsilon_i = H_{i,i} = \langle\psi_i|\hat{H}|\psi_i\rangle$  e  $\gamma = \langle\psi_2|\hat{H}|\psi_1\rangle$ .

No presente modelo vamos considerar que a superposição (“overlap”) entre as funções de onda de cada sítio é quase nula:  $\langle\psi_1|\psi_2\rangle \approx 0$ , de modo que podemos considerá-los como sendo uma base ortonormal.

No caso em que  $\epsilon_i = \epsilon$  para  $i = \{1, 2\}$ , os autoestados do sistema são

$$|\Psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_1\rangle \pm |\psi_2\rangle), \quad (2.3)$$

com autovalores

$$E_{\pm} = \epsilon \pm \gamma. \quad (2.4)$$

Além disso, a antiga base pode ser escrita em termos da nova base de autoestados,

$$|\psi_{1,2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_+\rangle \pm |\Psi_-\rangle). \quad (2.5)$$

No modelo da molécula  $H_2^+$ , o estado  $|\Psi_+\rangle$  descreve um estado “ligante”, pois se considerarmos que  $\psi_2(\vec{r}) = \psi_1(\vec{r} - \vec{R}_2)$ , onde  $\vec{R}_1, \vec{R}_2$  são as posições dos núcleos, então  $\Psi_+(\vec{r}) = (\psi_1(\vec{r}) + \psi_2(\vec{r})) / \sqrt{2}$  apresenta interferência construtiva das funções de onda na região entre os núcleos, incrementando a probabilidade de encontrar o elétron nessa zona e formando a ligação covalente; enquanto que a outra solução,  $\Psi_-(x) = (\psi_1(x) - \psi_2(x)) / \sqrt{2}$ , descreve um sistema “antiligante” pois existe interferência destrutiva das funções de onda e não forma uma ligação. No primeiro caso, o sistema ligante é estável e deve corresponder ao estado de mais baixa energia. Então, devemos ter  $E_+ < E_-$ , o que é satisfeito se  $\gamma$  for negativo

$$\gamma < 0. \quad (2.6)$$

A “energia de sítio”,  $\epsilon_i$ , é a energia do elétron ligado ao núcleo  $i$  na presença dos outros núcleos, enquanto que a integral de hopping,  $\gamma$ , pode também ser interpretada como uma frequência de salto de um sítio para outro[19]. Esta interpretação pode

ser entendida da solução da equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$\hat{H} |\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle , \quad (2.7)$$

para o qual os autoestados do modelo de dois sítios descrito acima serão dados por

$$|\Psi_{\pm}(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_1\rangle \pm |\psi_2\rangle) e^{-iE_{\pm}t/\hbar} . \quad (2.8)$$

Agora, se o sistema de dois sítios têm como estado inicial,

$$|\Psi(t=0)\rangle = |\psi_1\rangle , \quad (2.9)$$

que pode ser reescrito segundo a expressão (2.5) como

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_+(t=0)\rangle + |\Psi_-(t=0)\rangle) , \quad (2.10)$$

e o estado evolui no tempo da seguinte forma

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |\Psi_+(0)\rangle e^{-i\frac{tE_+}{\hbar}} + |\Psi_-(0)\rangle e^{-i\frac{tE_-}{\hbar}} \right) . \quad (2.11)$$

Usando a expressão (2.3) e (2.4), o estado anterior pode ser escrito como

$$|\Psi(t)\rangle = \left( \cos\left(\frac{\gamma t}{\hbar}\right) |\psi_1\rangle + i \sin\left(\frac{\gamma t}{\hbar}\right) |\psi_2\rangle \right) e^{-i\epsilon t/\hbar} . \quad (2.12)$$

A probabilidade de encontrar o sistema com estado  $|\Psi(t)\rangle$  novamente no estado inicial  $|\psi_1\rangle$  será então,

$$P_1 = \|\langle \psi_1 | \Psi(t) \rangle\|^2 = \cos^2\left(\frac{\gamma}{\hbar}t\right) , \quad (2.13)$$

e a probabilidade de encontrar o sistema com estado  $|\Psi(t)\rangle$  no estado  $|\psi_2\rangle$  será,

$$P_2 = \|\langle \psi_2 | \Psi(t) \rangle\|^2 = \sin^2\left(\frac{\gamma}{\hbar}t\right) . \quad (2.14)$$

Assim, o estado inicial onde a partícula estava localizada no sítio1, evolui e eventualmente descreve a partícula localizada no sítio2, e depois de novo no sítio1. Esse salto de um sítio para outro têm frequência  $\gamma/\hbar$ [19]. A partir destes resultados, pode-se concluir que o segundo termo do hamiltoniano (2.1) indica dois processos diferentes e não é considerado como um processo de troca de elétrons; ou seja, esse termo descreve o passo do elétron de um sítio para outro, independente da existência

ou não de um elétron no outro sítio, em contraste ao que seria um processo único de troca de elétrons que seria possível se dois elétrons estivessem presentes em ambos sítios.

No que segue, como  $\gamma$  é negativo, vamos definir  $t$  positivo tal que

$$\gamma \equiv -t < 0 . \quad (2.15)$$

---

## 2.2 Cadeia infinita de sítios

---

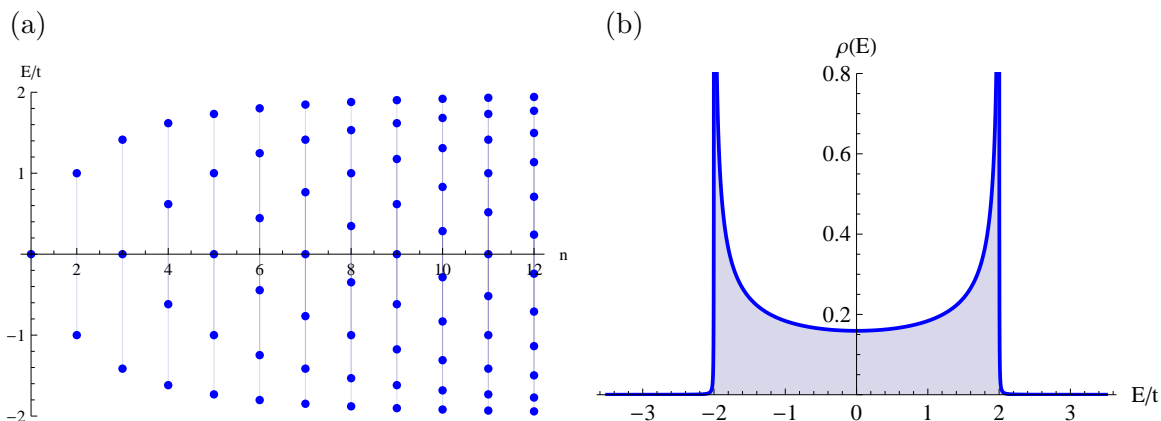
Considerando as ideias apresentadas em relação ao modelo Tight Binding, a superposição entre as funções de onda de sítios diferentes rotulados por  $i$  e  $j$  está dada por  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$ , e é muito pequena, podendo ser desprezada. Isso se traduz em elétrons muito localizados em torno dos íons. Entretanto, o caráter itinerante desses elétrons, ou em outras palavras o salto dos elétrons entre os sítios, ocorre devido ao fato dessa superposição não ser exatamente nula. Como consequência, o valor da integral de hopping não é zero. As integrais de hopping  $\gamma_{i,j} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle$  muito pequenas indicam apenas que a frequência do salto dos elétrons de um sítio ao outro serão baixas, mas o caráter itinerante estará presente.

O hamiltoniano de um sistema de átomos com funções de onda eletrônica muito localizados pode ser estudado mediante o modelo TB. Nessa aproximação, o hamiltoniano pode ser escrito como um caso geral de (2.1):

$$\hat{H} = \sum_i \epsilon_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| + \gamma_{i,j} \sum_{i,j} (|\psi_i\rangle\langle\psi_j| + |\psi_j\rangle\langle\psi_i|) . \quad (2.16)$$

Vamos ver agora algumas aplicações do presente modelo. Trabalhamos com uma cadeia composta por átomos do mesmo tipo químico de modo que a energia de sítio de cada um deles é  $\epsilon_i = \epsilon$ , e tomamos esse valor de energia como sendo o nível de referência. Além disso, vamos supor que esses átomos estão uniformemente separados e formando uma cadeia linear infinita. A função de onda eletrônica está localizada em torno ao núcleo e decresce rapidamente ao afastar-se dele. Consequentemente, a superposição entre funções de onda localizadas em sítios afastados serão muito menor que a superposição entre funções de onda entre sítios muito próximos, razão pela qual somente serão considerados os saltos de um sítio para seus primeiros vizinhos mais próximos, e que é denotado por  $\langle i, j \rangle$ . Substituindo a notação  $|\psi_i\rangle$  por uma mais curta,  $|i\rangle$ , o hamiltoniano fica

$$\hat{H} = \gamma \sum_{\langle i, j \rangle} (|i\rangle\langle j| + |j\rangle\langle i|) , \quad (2.17)$$



**Figura 2.1:** (a) Energias que um elétron pode assumir em função do número de sítios  $n$  numa cadeia linear. Conforme o número de sítios aumenta, a energia máxima converge para o valor  $2t$ . (b) Densidade de estados para uma cadeia linear infinita. Quando  $n \rightarrow \infty$  os estados se acumulam em torno de  $2t$  e  $-2t$

onde  $\gamma$  é a energia de hopping entre um sítio e seus vizinhos mais próximos e pode ser considerado igual para todos os sítios, já que a separação entre eles é a mesma.

O hamiltoniano em (2.17) pode ser escrito na forma matricial

$$H = \begin{pmatrix} \ddots & & & & & \\ & 0 & \gamma & 0 & 0 & \\ & \gamma & 0 & \gamma & 0 & \\ & 0 & \gamma & 0 & \gamma & \\ & 0 & 0 & \gamma & 0 & \\ & & & & \ddots & \ddots \end{pmatrix}_{n \times n}, \quad (2.18)$$

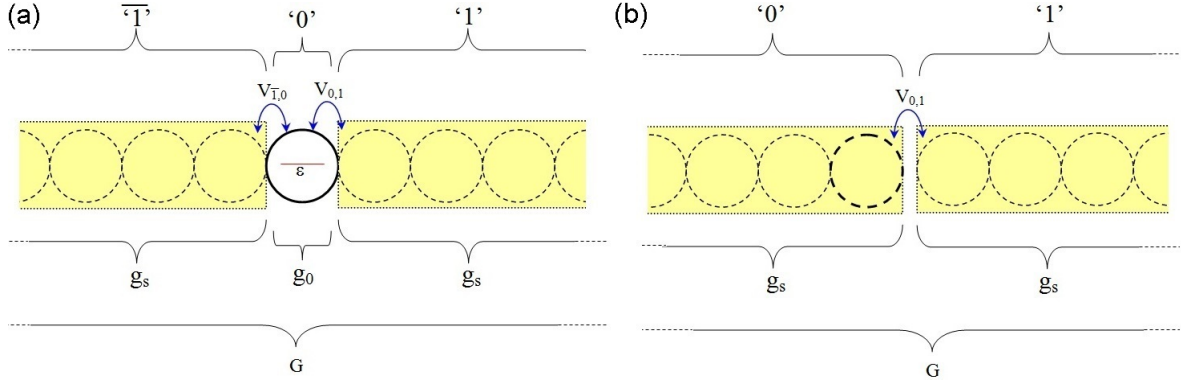
onde  $n \rightarrow \infty$  é o número de sítios na cadeia. O hopping  $\gamma$  conecta dois sítios contíguos, já que estamos considerando apenas hopping entre primeiros vizinhos.

Ao incrementar  $n$ , o número de sítios, a energia do sistema se desdobra em  $n$  níveis de energia em torno do 0 ( $\epsilon_i = \epsilon_0 = 0$  foi tomado como nível de referência). Desta forma, um elétron nessa cadeia pode ocupar qualquer um desses níveis de energia. O nível máximo de energia que um elétron pode ocupar (equivalente ao maior autovalor da matriz (2.18)) aumenta conforme se incrementa o número de sítios, mas satura no valor  $2t$  como é mostrado na Figura 2.1(a). O mínimo valor de energia que um elétron pode ter é  $-2t$ . Esses dois valores são os limites de energia para o elétron presente na cadeia linear ordenada quando  $n \rightarrow \infty$  e definem o suporte da densidade de estados  $\rho$ .

O sistema pode ser resolvido usando a equação de Schrödinger para encontrar os autoestados e a partir daí a densidade de estados, a qual será usada no resto do



## 2.2. CADEIA INFINITA DE SÍTIOS



**Figura 2.2:** Cadeia infinita de sítios, dividida em duas perspectivas. (a) Um sítio unido a duas semicadeias infinitas. (b) Duas semicadeias unidas diretamente.

presente trabalho. Entretanto, em vez de usar a equação de Schrödinger, usaremos as funções de Green pois elas permitem encontrar diretamente quantidades como corrente elétrica, transmissão e densidade de estados.

A função de Green  $G_{i,j}(E)$  pode ser calculada a partir da equação de Dyson[20] (veja detalhes no Apêndice B),

$$G_{i,j}(E) = \delta_{i,j}g_i(E) + g_i(E) \sum_{l \neq i} \gamma_{i,l} G_{l,j}(E). \quad (2.19)$$

Para resolver a cadeia linear infinita, se divide a cadeia em três partes como é indicado na Figura 2.2 onde um sítio é denotado por “0”, e o resto do seus vizinhos são considerados em duas semicadeias, denotados por “1” e “1̄”. Esse padrão se repete para cada sítio da cadeia infinita. O hopping entre um sítio e seus vizinhos é dado por  $\gamma_{0,1} = \gamma_{0,\bar{1}} = \gamma$ . A função de Green para um sítio isolado de seus vizinhos é  $g_0(E) = (E - \epsilon_0 + i\eta)^{-1}$ , onde  $\epsilon_0$  é a energia de sítio considerada como nível de referência, e  $\eta \rightarrow 0^+$ . Logo, a função de Green do sítio “0” em contato com seus vizinhos é a projeção do operador  $\hat{G}$  no sítio “0”:

$$G_{0,0} = g_0 + g_0\gamma_{0,1}G_{1,0} + g_0\gamma_{0,\bar{1}}G_{\bar{1},0}. \quad (2.20)$$

Para encontrar  $G_{1,0}$  e  $G_{\bar{1},0}$ , usamos de novo as equações de Dyson,

$$G_{1,0} = g_1\gamma_{1,0}G_{0,0}, \quad (2.21)$$

$$G_{\bar{1},0} = g_{\bar{1}}\gamma_{\bar{1},0}G_{0,0}. \quad (2.22)$$

Em função da simetria do problema temos que  $g_1 = g_{\bar{1}} \equiv g_s$ , onde  $g_s$  é uma função de superfície. Temos também que  $\gamma_{1,0} = \gamma_{\bar{1},0} = \gamma_{0,1} = \gamma_{0,\bar{1}} = \gamma$ . Desta forma,

obtemos

$$G_{0,0} = \frac{g_0}{1 - 2g_0g_s\gamma^2} . \quad (2.23)$$

Alternativamente, podemos considerar a cadeia linear sob outra perspectiva, sendo formada por duas semicadeias unidas diretamente entre si, denotadas por “0” e “1”. Como resultado, ganhamos que a equação de Dyson desse sistema é

$$G'_{0,0} = g_0 + g_0\gamma_{0,1}G_{1,0} , \quad (2.24)$$

e também

$$G_{1,0} = g_1\gamma_{1,0}G_{0,0} . \quad (2.25)$$

Como os sítios “0” e “1” denotam duas semicadeias, suas funções de Green isoladas serão  $g_0 = g_1 \equiv g_s$ . Portanto,

$$G'_{0,0} = \frac{g_s}{1 - g_s^2\gamma^2} . \quad (2.26)$$

Como as duas perspectivas correspondem ao mesmo sistema, devemos ter  $G_{0,0} = G'_{0,0}$ . Logo, igualando as duas equações obtemos que

$$g_s(E) = \frac{1}{2\gamma^2} \left( \frac{1}{g_0(E)} \pm \left[ \left( \frac{1}{g_0(E)} \right)^2 - 4\gamma^2 \right]^{1/2} \right) , \quad (2.27)$$

e

$$G_{0,0}(E) = \mp \left[ \left( \frac{1}{g_0(E)} \right)^2 - 4\gamma^2 \right]^{-1/2} . \quad (2.28)$$

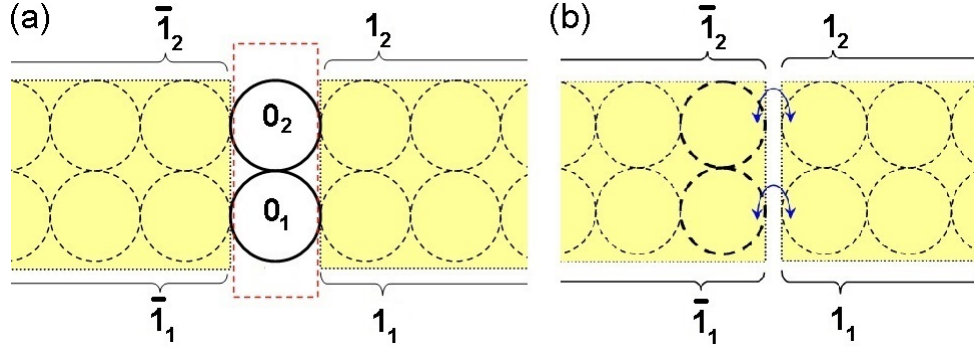
Mas como  $g_0(E) = (E - \epsilon_0 + i\eta)^{-1}$  e  $\eta \rightarrow 0^+$ , então a função de Green local  $G = G_{0,0}$  pode ser escrita como,

$$G(E) = \mp \left[ \sqrt{(E - \epsilon_0)^2 - 4\gamma^2} \right]^{-1} . \quad (2.29)$$

A densidade de estados eletrônicos pode ser escrita em termos da função de Green como[20]

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} (G(E)) . \quad (2.30)$$

Na figura 2.1(b) mostramos a densidade de estados da cadeia linear infinita. Pode-se observar que os limites superior e inferior são  $2|\gamma|$  e  $-2|\gamma|$ , respectivamente ( $\gamma = -t$ ), tal como foi encontrado ao calcularmos os autovalores da matriz (2.18) com o número de sítios tendendo para infinito.



**Figura 2.3:** Dupla cadeia sob duas perspectivas. (a) Células  $\bar{1}$ , 0, e 1. Cada célula é uma coluna de sítios. (b) Duas semicadeias infinitas unidas diretamente.

## 2.3 Múltiplas cadeias infinitas

Vamos considerar agora o sistema formado por várias cadeias infinitas, paralelas entre si, como por exemplo, o sistema de duas cadeias acopladas mostrado na Figura 2.3. O sistema pode ser dividido em células de sítios, onde a célula  $i$  se conecta com a célula  $j$  através de uma matriz de hoppings  $T_{i,j}$ , e cada elemento dessa matriz indica uma ligação entre os sítios de uma célula com a outra célula. No problema do sistema com múltiplas cadeias, a célula em questão corresponde a uma coluna de sítios. Em vez de escrever a equação de Dyson para sítios, ela pode ser expressa em referência a células ou coluna de sítios, ou seja

$$G_{i,j}(E) = \delta_{i,j}G_i(E) + G_i(E) \sum_l T_{i,l}G_{l,j}(E), \quad (2.31)$$

onde  $G_i$  corresponde à função de Green matricial cujos elementos da diagonal correspondem as funções de Green  $g_0$  dos sítios isolados, e  $T_{i,l}$  corresponde as matrizes de hopping. Por exemplo, no caso de duas cadeias infinitas paralelas, as matrizes são

$$\hat{G}_0 = \begin{pmatrix} g_0 & 0 \\ 0 & g_0 \end{pmatrix}; \quad \hat{T}_{0,0} = \begin{pmatrix} 0 & \gamma \\ \gamma & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{T}_{0,1} = \hat{T}_{1,0} = \begin{pmatrix} \gamma & 0 \\ 0 & \gamma \end{pmatrix}, \quad (2.32)$$

onde  $\hat{T}_{0,0}$  é a matriz de transferência para ligação entre átomos ao longo da célula.

Em geral, se as colunas tiver  $n$  sítios, então

$$\hat{G}_0 = g_0 \hat{1}_{n \times n}; \quad \hat{T}_{0,0} = \begin{pmatrix} \ddots & & & & \\ & 0 & \gamma & 0 & 0 \\ & \gamma & 0 & \gamma & 0 \\ & 0 & \gamma & 0 & \gamma \\ & 0 & 0 & \gamma & 0 \\ & & & & \ddots \end{pmatrix}_{n \times n}; \quad \hat{T}_{0,1} = \hat{T}_{\bar{1},0} = \gamma \hat{1}_{n \times n}. \quad (2.33)$$

O problema do sistema de múltiplas cadeias acopladas é resolvido de forma análoga ao da cadeia isolada. Na primeira perspectiva (Figura 2.3.a) a equação fica

$$G_{0,0} = G_0 + G_0 T_{0,0} G_{1,0} + G_0 T_{0,1} G_{1,0} + G_0 T_{0,\bar{1}} G_{\bar{1},0}, \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} \hat{G}_{10} &= \hat{G}_1 \hat{T}_{10} \hat{G}_{00}, \\ \hat{G}_{\bar{1}0} &= \hat{G}_{\bar{1}} \hat{T}_{\bar{1}0} \hat{G}_{00}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Substituindo a expressão (2.35) na equação (2.34) obtemos

$$\hat{G}_{00} = \hat{G}_0 \left\{ \hat{1} + [\hat{T}_{00} + \hat{T}_{01} \hat{G}_1 \hat{T}_{10} + \hat{T}_{0\bar{1}} \hat{G}_{\bar{1}} \hat{T}_{\bar{1}0}] \hat{G}_{00} \right\}.$$

Sabendo que  $\hat{T}_{0,1} = \hat{T}_{\bar{1},0} = t \hat{1}_{n \times n}$  e identificando  $\hat{G}_1 = \hat{G}_{\bar{1}} \equiv \hat{G}_s$ , temos

$$\hat{G}_{00} = \hat{G}_0 \left\{ \hat{1} + [\hat{T}_{00} + 2\gamma^2 \hat{G}_s] \hat{G}_{00} \right\}, \quad (2.36)$$

que nos leva a

$$\hat{G}_{0,0} = [\hat{1} - \hat{G}_0 (\hat{T}_{0,0} + 2\gamma^2 \hat{G}_s)]^{-1} \hat{G}_0. \quad (2.37)$$

Usando a segunda perspectiva (Figura 2.3.b), a equação de Dyson fica

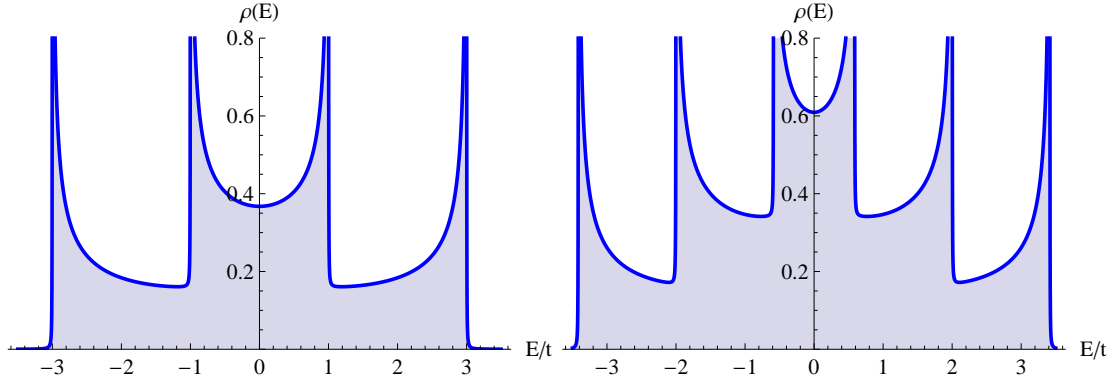
$$\hat{G}_{00} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{T}_{01} \hat{G}_{10}. \quad (2.38)$$

Como  $\hat{G}_{10} = \hat{G}_1 \hat{T}_{10} \hat{G}_{00}$ , e identificando  $\hat{G}_0 = \hat{G}_1 \equiv \hat{G}_s$ , obtemos

$$\hat{G}_{00} = [\hat{1} - \gamma^2 \hat{G}_s^2]^{-1} \hat{G}_s. \quad (2.39)$$

Como as expressões (2.37) e (2.39) se aplicam ao mesmo sistema,

$$[\hat{1} - \hat{G}_0 (\hat{T}_{0,0} + 2\gamma^2 \hat{G}_s)]^{-1} \hat{G}_0 = [\hat{1} - \gamma^2 \hat{G}_s^2]^{-1} \hat{G}_s. \quad (2.40)$$



**Figura 2.4:** Densidade de estados global para duas cadeias (esquerda) e três cadeias infinitas acopladas (direita).

Logo,

$$\gamma^2 \hat{G}_0 \hat{G}_s^2 + (\hat{G}_0 \hat{T}_{0,0} - \hat{1}) \hat{G}_s + \hat{G}_0 = 0, \quad (2.41)$$

que têm a forma:

$$\hat{A} \hat{X}^2 + \hat{B} \hat{X} + \hat{C} = 0, \quad (2.42)$$

onde

$$\hat{A} \equiv \gamma^2 \hat{G}_0; \quad \hat{B} \equiv \hat{G}_0 \hat{T}_{0,0} - \hat{1}; \quad \hat{C} \equiv \hat{G}_0; \quad \hat{X} \equiv \hat{G}_s. \quad (2.43)$$

Essa equação é resolvida usando as propriedades da matriz  $A$  que é proporcional à matriz identidade;  $\hat{A} = \gamma^2 \hat{G}_0 = \gamma^2 g_0 \hat{1}$ , e portanto toda matriz comuta com ela. Finalmente encontramos

$$\hat{G}_s = \frac{1}{2\gamma^2} \left\{ -(\hat{T}_{0,0} - \hat{G}_0^{-1}) \pm \left[ (\hat{T}_{0,0} - \hat{G}_0^{-1})^2 - 4\gamma^2 \hat{1} \right]^{1/2} \right\}, \quad (2.44)$$

$$\hat{G}_{0,0} = \mp \left[ (\hat{T}_{0,0} - \hat{G}_0^{-1})^2 - 4\gamma^2 \hat{1} \right]^{-1/2}, \quad (2.45)$$

onde podemos notar que a forma é similar aos resultados (2.27) e (2.28) do caso da cadeia simples. No caso de uma cadeia infinita:  $\hat{T}_{0,0} = 0$ . A Figura 2.4 mostra os resultados da densidade de estados para 2 e 3 cadeias infinitas acopladas obtidas com a equação (2.45).

Resumindo, foi possível encontrar a expressão analítica das funções de Green para o sistema de cadeias paralelas. Contudo, não foi possível encontrar uma relação simples para um sistema definido por uma rede hexagonal (caso do grafeno). Ainda assim, pode-se usar as propriedades de simetria de translação para resolver numericamente alguns problemas. O método numérico que será usado neste trabalho é o método da dizimação no espaço real.

## 2.4 Método da dizimação: “dressing up” os sítios

A ideia do método da dizimação ou renormalização consiste em um processo repetitivo em que se transforma o sistema de sítios em outro sistema equivalente com as seguintes propriedades: os “sítios” do sistema equivalente guardam a mesma estrutura que os sítios do sistema antecedente, mantêm a simetria de translação, e as ligações entre os “sítios” do sistema equivalente são mais fracas que os sítios do sistema anterior. Este processo também é chamado de renormalização, pois em cada passo se está renormalizando os hoppings, e re-vestindo o sistema de sítios com um equivalente. As ligações entre os sítios renormalizados se reduzem a cada interação até se tornar nulas no limite de iterações infinitas, o que corresponde a considerar a distância entre sítios renormalizados tendendo a infinito.

Para ilustrar as ideias do processo de renormalização estudaremos de novo o problema da cadeia infinita de sítios. O sistema pode ser dividido em células de sítios que possuem simetria de translação. Assim, a equação de Dyson para as células esquerda, centro e direita, denotadas por  $\bar{1}, 0, 1$  é

$$\hat{G}_{00} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{T}_{00} \hat{G}_{00} + \hat{G}_0 \hat{T}_{01} \hat{G}_{10} + \hat{G}_0 \hat{T}_{0\bar{1}} \hat{G}_{\bar{1}0} \longrightarrow \hat{G}_{00} = G_R^{(0)} [1 + \hat{T} \hat{G}_{10} + \hat{T}^\dagger \hat{G}_{\bar{1}0}] , \quad (2.46)$$

onde  $G_R^{(0)} = \{[1 - \hat{G}_0 \hat{T}_{00}]^{-1} \hat{G}_{00}\}$  e  $\hat{T}_{0,1} = \hat{T}$  contêm a informação das interações entre os átomos de carbono. Dada a simetria da rede que estamos estudando, se deve satisfazer a relação  $\hat{T}_{0,\bar{1}} = \hat{T}^\dagger$ . Em geral,  $\hat{T}_{j,j+1} = \hat{T}$  e  $\hat{T}_{j,j-1} = \hat{T}^\dagger$ . Usamos de novo a equação de Dyson para encontrar  $\hat{G}_{\bar{1}0}$  e  $\hat{G}_{10}$ ,

$$\hat{G}_{\bar{1}0} = \hat{G}_{\bar{1}} \hat{T}_{\bar{1}0} \hat{G}_{00} + \hat{G}_{\bar{1}} \hat{T}_{\bar{1}\bar{1}} \hat{G}_{\bar{1}0} + \hat{G}_{\bar{1}} \hat{T}_{\bar{1}2} \hat{G}_{20} \rightarrow \hat{G}_{\bar{1}0} = G_R^{(0)} [\hat{T} \hat{G}_{00} + \hat{T}^\dagger \hat{G}_{20}] , \quad (2.47)$$

$$\hat{G}_{10} = \hat{G}_1 \hat{T}_{10} \hat{G}_{00} + \hat{G}_1 \hat{T}_{11} \hat{G}_{10} + \hat{G}_1 \hat{T}_{12} \hat{G}_{20} \rightarrow \hat{G}_{10} = G_R^{(0)} [\hat{T}^\dagger \hat{G}_{00} + \hat{T} \hat{G}_{20}] , \quad (2.48)$$

que de novo são substituídos em (2.46) e  $\hat{G}_{00}$  é escrito como

$$\hat{G}_{00} = G_R^{(1)} [1 + \hat{T}^{(1)} \hat{G}_{20} + \hat{T}_D^{(1)} \hat{G}_{20}] , \quad (2.49)$$

onde

$$G_R^{(1)} = [1 - ZZ_D - Z_D Z]^{-1} G_R^{(0)} , \quad (2.50)$$

$$Z = G_R^{(0)} T , \quad Z_D = G_R^{(0)} T^\dagger , \quad \hat{T}^{(1)} = T G_R^{(0)} T , \quad \hat{T}_D^{(1)} = T^\dagger G_R^{(0)} T^\dagger . \quad (2.51)$$

O resultado (2.49) mostra que o sistema inicial pode ser substituído por outro sistema com seus respectivos  $\hat{T}^{(1)}$  e  $G_R^{(1)}$ , só que ao invés de fazer referência aos hoppings entre as células  $\bar{1}, 0, 1$ , se faz referência as células que estão mais afastadas  $\bar{2}, 0, 2$ .

## 2.4. MÉTODO DA DIZIMAÇÃO: “DRESSING UP” OS SÍTIOS

---

Repetindo o procedimento anterior se encontra uma relação de recorrência

$$G_R^{(N)} = \left[ 1 - Z^{(N-1)} Z_D^{(N-1)} - Z_D^{(N-1)} Z^{(N-1)} \right]^{-1} G_R^{(N-1)}, \quad (2.52)$$

onde

$$\begin{aligned} Z^{(N-1)} &= G_R^{(N-1)} T^{(N-1)}, \\ Z_D^{(N-1)} &= G_R^{(N-1)} T_D^{(N-1)}, \\ \hat{T}^{(N)} &= T^{(N-1)} G_R^{(N-1)} T^{(N-1)}, \\ \hat{T}_D^{(N)} &= T_D^{(N-1)} G_R^{(N-1)} T_D^{(N-1)}, \end{aligned} \quad (2.53)$$

com as condições iniciais:  $T^{(0)} = T$ ;  $T_D^{(0)} = T^\dagger$ ;  $G_R^{(0)} = \{ [1 - \hat{G}_0 \hat{T}_{00}]^{-1} \hat{G}_{00} \}$ .

No limite em que  $N \rightarrow \infty$  as células referidas estão muito afastadas e portanto se espera que os hoppings se anulem, ou seja,  $\lim_{N \rightarrow \infty} T^{(N)} = 0$ .

# 3

## O Grafeno

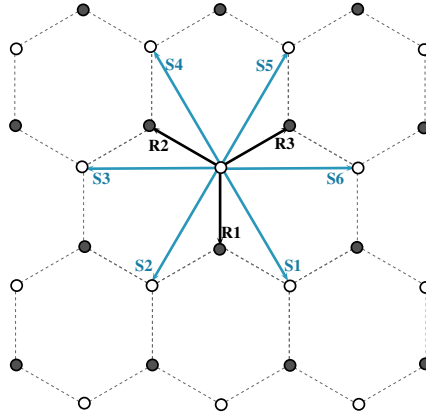
O grafeno consiste em uma folha de átomos de carbono formando uma rede hexagonal, unidas entre elas por ligações covalentes. É um material bidimensional com alta mobilidade de portadores a temperatura ambiente, e que o torna promissor para aplicações em transistores, circuitos integrados, etc. Para baixas energias, a relação de dispersão dos elétrons é linear, eles se movimentam com velocidade máxima no regime de transporte balístico. O grafeno é considerado como um semicondutor de gap nulo, mas essa propriedade pode ser modulada em outros materiais baseadas em grafeno. Por exemplo, no caso da bicamada de grafeno, o gap eletrônico aumenta quando um campo elétrico perpendicular ao seu plano é aplicado. Já outros materiais como, por exemplo, as nanofitas de grafeno apresentam propriedades interessantes do ponto de vista da spintrônica, que estudaremos mais adiante. Com esse objetivo vamos ressaltar algumas propriedades do grafeno.

### 3.1 Propriedades eletrônicas

---

A rede do grafeno pode ser considerada como descrita pela superposição de duas sub-redes triangulares (“rede bipartite”) (Figura 3.1). Nessa rede, os átomos de carbono estão unidos entre si por ligações covalentes. Segundo a teoria de hibridização, quando os átomos de carbono -com configuração eletrônica C:  $1s^2 2s^2 2p^2$ - se aproximam uns dos outros, os elétrons nos orbitais  $2s$  e  $2p$  de cada átomo interagem de tal maneira que minimizam a energia do novo sistema. Ao final, os elétrons ocupam níveis de energia mais baixos correspondentes a um novo conjunto de orbitais que resultam ser uma combinação linear dos orbitais atômicos, a antiga base. A nova base recebe o nome de “orbitais hibridizados”. Apenas os orbitais da última camada intervêm no processo de hibridização pois são os elétrons nesses orbitais que estão mais fracamente unidos ao núcleo e, portanto, mais sensíveis ao efeito dos átomos vizinhos. No caso de grafeno, os orbitais  $2s$ ,  $2p_x$  e  $2p_y$  se hibridizam e for-





**Figura 3.1:** Rede do grafeno onde se distinguem os átomos de carbono pertencentes às duas subredes de Bravais.  $\mathbf{R}_1$ ,  $\mathbf{R}_2$  e  $\mathbf{R}_3$  são as posições dos primeiros vizinhos com respeito ao átomo central. Os segundos vizinhos estão localizados em  $\mathbf{S}_i$  com  $i = \{1, 2, \dots, 6\}$

tem 3 orbitais  $sp^2$  contendo um elétron em cada um deles, e deixando o orbital  $p_z$  sem hibridizar. Os três orbitais hibridizados, denotados por  $\sigma$ , permitem ao carbono enlaçar-se com seus três vizinhos próximos, enquanto que o quarto orbital, denotado por  $\pi$ , fica perpendicular ao plano dos orbitais  $\sigma$ . Os orbitais  $\pi$  são os responsáveis pelas propriedades peculiares do grafeno, e são as que mantêm sua estrutura planar.<sup>1</sup>

Embora o modelo Tight Binding tenha sido concebido para ser aplicado a sistemas onde os elétrons estão fortemente ligados a seus núcleos, também é útil para alguns sistemas com elétrons deslocalizados e bandas de energia de larga dispersão, como por exemplo as bandas  $\pi$  do grafeno, e os resultados estão de acordo com aqueles obtidos por modelos mais sofisticados de primeiros princípios (DFT-Density functional theory).

#### 3.1.1 Estrutura de bandas

A estrutura de bandas do grafeno é calculada a partir dos autovalores do hamiltoniano do modelo Tight Binding, o qual é construído a partir de funções de onda de Bloch para cada tipo de sub-rede presentes no grafeno e considerando também a interação entre essas sub-redes. A interação entre as sub-redes depende de parâmetros de interação entre os átomos de carbono que são as integrais de hopping. Denotaremos por  $\gamma_0$  os hoppings entre um átomo e seus vizinhos mais próximos, e  $\gamma_2$  aos hoppings entre um átomo e seus segundos vizinhos mais próximos.

De acordo com a Figura 3.1, os primeiros vizinhos mais próximos a um átomo de

<sup>1</sup> A fraca superposição dos orbitais  $p_z$  em redes hexagonais de Si ou Ge, não conseguem manter a estrutura planar[21].

carbono têm posições  $\mathbf{R}_1$ ,  $\mathbf{R}_2$  e  $\mathbf{R}_3$ , com

$$\begin{aligned}\mathbf{R}_1 &= \frac{a_{cc}}{2} (1, \sqrt{3}) , \\ \mathbf{R}_2 &= \frac{a_{cc}}{2} (1, -\sqrt{3}) , \\ \mathbf{R}_3 &= -a_{cc} (1, 0) ,\end{aligned}\tag{3.1}$$

onde  $a_{cc}$  denota o parâmetro de rede do grafeno, que é a distância entre um átomo de carbono e seus vizinhos mais próximo. As posições dos segundos vizinhos mais próximos são dados por

$$\begin{aligned}\mathbf{S}_1 &= \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2 ; & \mathbf{S}_4 &= -\mathbf{S}_1 \\ \mathbf{S}_2 &= \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_3 ; & \mathbf{S}_5 &= -\mathbf{S}_2 \\ \mathbf{S}_3 &= \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3 ; & \mathbf{S}_6 &= -\mathbf{S}_3 .\end{aligned}\tag{3.2}$$

Podemos notar que  $\mathbf{R}_i$  conecta átomos pertencentes a sub-redes triangulares distintas, enquanto que  $\mathbf{S}_i$  conecta átomos em uma mesma sub-rede. O hamiltoniano do modelo Tight Binding é então

$$\hat{H} = \gamma_0 \sum_{\langle i,j \rangle} (|i\rangle\langle j| + \text{h.c.}) + \gamma_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} (|i\rangle\langle j| + \text{h.c.}) ,\tag{3.3}$$

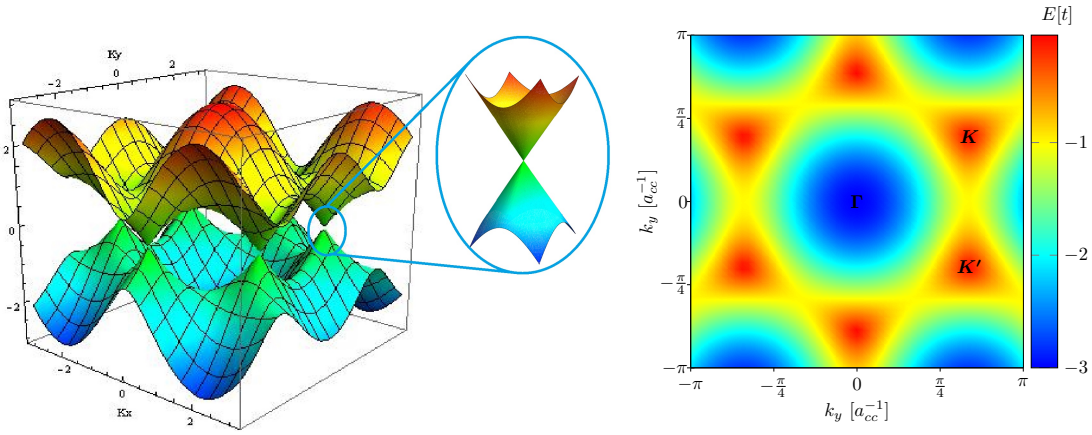
onde “h.c.” significa hermitiano complexo,  $\langle i, j \rangle$  denota os índices dos átomos primeiros vizinhos, e  $\langle\langle i, j \rangle\rangle$  os segundos vizinhos mais próximos. Denotando as sub-redes do grafeno como  $A$  e  $B$ , então as funções de Bloch para essas sub-redes são

$$\begin{aligned}|\chi_{\mathbf{k}}^A\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i^A} |\phi(\mathbf{R}_i^A)\rangle , \\ |\chi_{\mathbf{k}}^B\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i^B} |\phi(\mathbf{R}_i^B)\rangle ,\end{aligned}\tag{3.4}$$

sendo  $N$  o número de átomos na sub-rede. O hamiltoniano pode ser representado em forma matricial e o elemento de matriz correspondente à sub-rede  $A$  é

$$\langle \chi_{\mathbf{k}}^A | \hat{H} | \chi_{\mathbf{k}}^A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i^A - \mathbf{R}_j^A)} \langle \phi(\mathbf{R}_i^A) | H | \phi(\mathbf{R}_j^A) \rangle .\tag{3.5}$$

De acordo com o hamiltoniano em (3.3), o elemento de matriz  $H_{A,A}$ :



**Figura 3.2:** Esquerda: Bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  do grafeno, onde se observa a relação de dispersão linear nos vértices da primeira zona de Brillouin. Direita: Projeção da banda  $\pi$  do grafeno sobre o plano dos momentos.

$$H_{A,A} = \langle \phi(\mathbf{R}_i^A) | H | \phi(\mathbf{R}_j^A) \rangle \quad (3.6)$$

é

$$H_{A,A} = \begin{cases} \gamma_2 ; & \text{se } i, j \text{ são segundos vizinhos,} \\ 0 ; & \text{para outro caso.} \end{cases} \quad (3.7)$$

A somatória sobre um índice da expressão(3.5) elimina o  $N$ . Além disso, se  $i, j$  são segundos vizinhos, então se satisfaz a igualdade  $\mathbf{S}_{i'} = \mathbf{R}_i^A - \mathbf{R}_j^A$ , portanto

$$\langle \chi_{\mathbf{k}}^A | \hat{H} | \chi_{\mathbf{k}}^A \rangle = \gamma_2 \sum_{i'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{S}_{i'}}. \quad (3.8)$$

Os elementos de matriz  $\langle \chi_{\mathbf{k}}^B | \hat{H} | \chi_{\mathbf{k}}^B \rangle$ ,  $\langle \chi_{\mathbf{k}}^A | \hat{H} | \chi_{\mathbf{k}}^B \rangle$  são resolvidos de maneira análoga. Então a matriz é

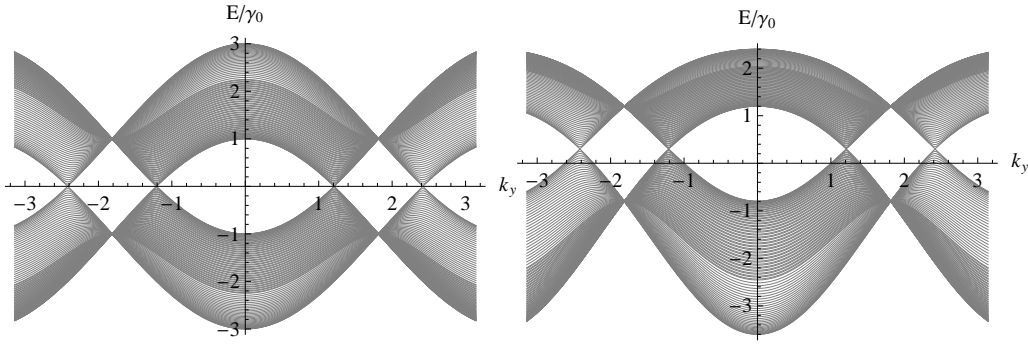
$$H_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} \gamma_2 \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{S}_i} & \gamma_0 \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \\ [\gamma_0 \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i}]^\dagger & \gamma_2 \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{S}_i} \end{pmatrix}, \quad (3.9)$$

que tem autovalores

$$E^\pm(\mathbf{k}) = \pm |\gamma_0| \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} + \gamma_2 f(\mathbf{k}), \quad (3.10)$$

com

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a_{cc}) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a_{cc}\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a_{cc}\right), \quad (3.11)$$



**Figura 3.3:** Efeito de considerar hoppings até os segundos vizinhos na estrutura de bandas do grafeno. Esquerda:  $\gamma_2 = 0$ . Direita:  $\gamma_2 = 0.1\gamma_0$ . Em ambos casos,  $\gamma_0 = -t$ .

onde a distância entre os átomos de carbono é  $a_{cc} \approx 1.42 \text{ \AA}$ . Cálculos de primeiros princípios indicam que  $\gamma_0 \equiv -t \approx -2.8 \text{ eV}$ ,  $\gamma_2 \approx 0.1\gamma_0$  [12].

A Figura 3.2 apresenta a estrutura de bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  encontradas em (3.10), enquanto que a Figura (3.3) mostra a mudança na energia das bandas ao considerar hoppings até segundos vizinhos.

A forma da estrutura de bandas em torno dos pontos de simetria  $\mathbf{K}$  ou  $\mathbf{K}'$  da primeira zona de Brillouin mediante a substituição  $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$ , e com  $\mathbf{q}$  pequeno, é dada por

$$E^\pm(\mathbf{q}) \approx \pm \hbar v_F |\mathbf{q}|, \quad (3.12)$$

onde os elétrons se movimentam com velocidade independente da energia e igual à velocidade de Fermi do material, dada por

$$v_F = \frac{3ta_{cc}}{2\hbar}. \quad (3.13)$$

Este resultado é obtido sem levar em conta o efeito dos hoppings de segundos vizinhos. A relação entre energia e o momentum é linear para baixas energias ( $< 1 \text{ eV}$ ), e faz com que os elétrons se movimentem no regime balístico. O resultado permite realizar uma analogia entre o movimento dos elétrons no grafeno e férmions sem massa, e fica claro ao expressar o hamiltoniano em torno dos pontos de simetria  $\mathbf{K}$ ,  $\mathbf{K}'$ , que permite identificar o hamiltoniano de Dirac.

### 3.1.2 Densidade de estados

A densidade de estados do grafeno pode ser encontrada a partir da função de Green, segundo a relação (2.30). A função de Green em termos das autofunções do

hamiltoniano é (veja detalhes no Apêndice A),

$$\hat{G}(z) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{|\psi_{\mathbf{k}}\rangle \langle \psi_{\mathbf{k}}|}{z - E(\mathbf{k})}. \quad (3.14)$$

A função de Green correspondente no caso de grafeno é

$$\hat{G}(z) = \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{|\psi_{\mathbf{k}}^+\rangle \langle \psi_{\mathbf{k}}^+|}{z - E^+(\mathbf{k})} + \frac{|\psi_{\mathbf{k}}^-\rangle \langle \psi_{\mathbf{k}}^-|}{z - E^-(\mathbf{k})} \right), \quad (3.15)$$

onde  $|\psi_{\mathbf{k}}^{\pm}\rangle$  são as autofunções do hamiltoniano (3.9). Se pode mostrar que essas autofunções são expressas em termos das funções de Bloch de cada sub-rede,

$$|\psi_{\mathbf{k}}^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\chi_{\mathbf{k}}^A\rangle + |\chi_{\mathbf{k}}^B\rangle), \quad (3.16)$$

$$|\psi_{\mathbf{k}}^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\chi_{\mathbf{k}}^A\rangle - |\chi_{\mathbf{k}}^B\rangle),$$

portanto,

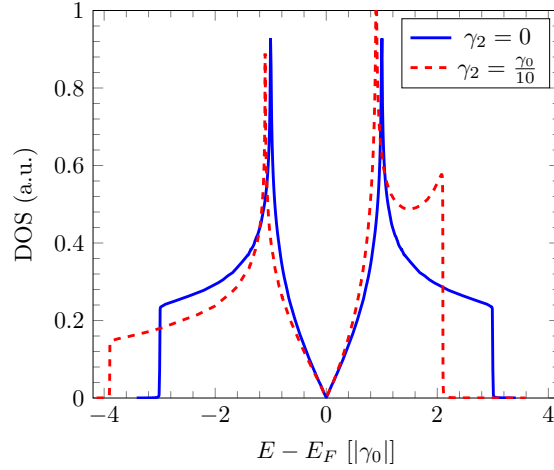
$$\hat{G}(z) = \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{\frac{1}{2} (|\chi_{\mathbf{k}}^A\rangle + |\chi_{\mathbf{k}}^B\rangle) (\langle \chi_{\mathbf{k}}^A| + \langle \chi_{\mathbf{k}}^B|)}{z - E^+(\mathbf{k})} + \frac{\frac{1}{2} (|\chi_{\mathbf{k}}^A\rangle - |\chi_{\mathbf{k}}^B\rangle) (\langle \chi_{\mathbf{k}}^A| - \langle \chi_{\mathbf{k}}^B|)}{z - E^-(\mathbf{k})} \right). \quad (3.17)$$

Usando as expressões em (3.4), a função de Green toma a forma

$$\hat{G}(z) = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i,j} \left\{ \frac{M_{i,j} + N_{i,j'} + P_{i,j} + Q_{i,j}}{z - E^+(\mathbf{k})} + \frac{M_{i,j} - N_{i,j} - P_{i,j} + Q_{i,j}}{z - E^-(\mathbf{k})} \right\}, \quad (3.18)$$

onde

$$\begin{aligned} M_{i,j} &= e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i^A - \mathbf{R}_j^A)} |\phi(\mathbf{R}_i^A)\rangle \langle \phi(\mathbf{R}_j^A)|, \\ N_{i,j} &= e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i^A - \mathbf{R}_j^B)} |\phi(\mathbf{R}_i^A)\rangle \langle \phi(\mathbf{R}_j^B)|, \\ P_{i,j} &= e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i^B - \mathbf{R}_j^A)} |\phi(\mathbf{R}_i^B)\rangle \langle \phi(\mathbf{R}_j^A)|, \\ Q_{i,j} &= e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i^B - \mathbf{R}_j^B)} |\phi(\mathbf{R}_i^B)\rangle \langle \phi(\mathbf{R}_j^B)|. \end{aligned} \quad (3.19)$$



**Figura 3.4:** Densidade de estados do grafeno considerando hoppings até primeiros vizinhos (linha contínua) e até segundos vizinhos (linha tracejada) com  $\gamma_2/\gamma_0 = 0.1$ .

Se os elementos da matriz  $G$  estão definidos por

$$G(l, m; z) \equiv \langle \phi(\mathbf{R}_l^A) | \hat{G} | \phi(\mathbf{R}_m^A) \rangle, \quad (3.20)$$

então, a função de Green local do sítio 0 é

$$G(z) \equiv G(0, 0; z) = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{1}{z - E^+(\mathbf{k})} + \frac{1}{z - E^-(\mathbf{k})} \right). \quad (3.21)$$

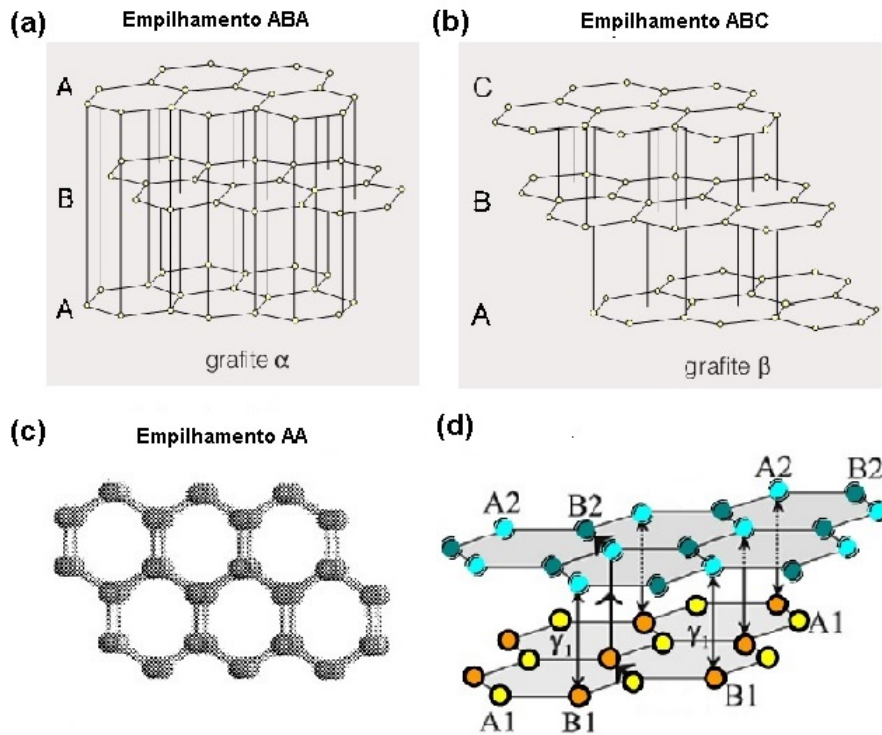
Como tratamos com infinitos sítios,  $N \rightarrow \infty$ , a somatória em  $\mathbf{k}$  se aproxima a uma integral, e podemos escrever

$$G(z) = \frac{1}{2} \int_{1ZB} \frac{d^2k}{V_{1ZB}} \left( \frac{1}{z - E^+(\mathbf{k})} + \frac{1}{z - E^-(\mathbf{k})} \right), \quad (3.22)$$

onde  $V_{1ZB}$  é o volume da primeira zona de Brillouin, e a integral se calcula neste volume. Finalmente, a densidade de estados se estima segundo a expressão (2.30),  $\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G(E))$  e é mostrada na Figura 3.4.

No caso em que os hoppings eletrônicos são considerados apenas entre os primeiros vizinhos, existe simetria entre as bandas. Essa simetria elétron-buraco é perdida quando se considera hopping dos elétrons até os segundos vizinhos mais próximos. Neste segundo caso, a densidade de estados é deformada e o nível de Fermi deve ser recalculado para manter o balanço de carga de um elétron por sítio.

Apesar das propriedades peculiares do grafeno, seu uso em aplicações práticas está limitado por ser um semiconductor de gap nulo. No entanto, outros sistemas



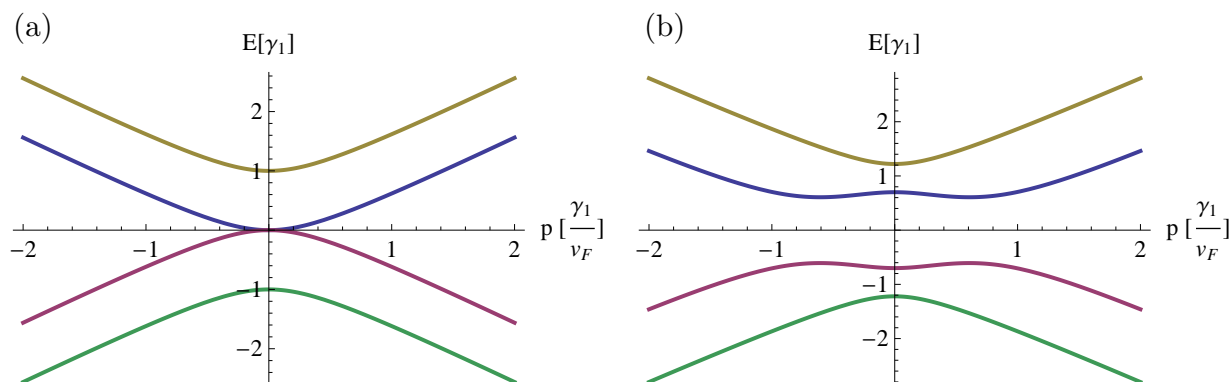
**Figura 3.5:** Tipos de empilhamentos encontrados no grafite. (a) ABA, (b)ABC, (c)AA. Os hoppings entre as camadas são mostrados em (d) e se faz distinção entre os átomos de carbono pertencentes a sub-redes distintas, A e B, superior e inferior.

baseados em grafeno podem gerar um gap na presença de um campo externo. Entre esses materiais encontramos a bicamada de grafeno e as nanofitas.

## 3.2 Bicamada de grafeno

A bicamada de grafeno consiste em duas folhas de grafeno paralelas unidas entre si por forças de Van der Waals e interações entre os orbitais  $\pi$  de cada camada[22]. As folhas podem estar empilhadas na configuração mais comum encontrada nas folhas de grafite, a configuração  $AB$  [23], que é energeticamente mais estável. Também existem outras configurações menos comuns como a configuração  $AAA$ ,  $ABC$ , ou em geral desalinhadas (“turbostratic stacking”). Na configuração  $AB$ , também conhecida como configuração de Bernal, a metade dos átomos de carbono da folha superior estão diretamente sobre os átomos da camada inferior, enquanto que a outra metade fica sobre o centro de cada célula hexagonal da camada inferior, e viceversa [ver Figura 3.5(a)].

Na configuração Bernal, o hamiltoniano da bicamada de grafeno no modelo Tight



**Figura 3.6:** Estrutura de bandas  $\pi$  da bicamada de grafeno, em torno do ponto de simetria  $\mathbf{K}$ . A relação de dispersão é parabólica (a) e apresenta um gap na presença de um campo elétrico externo (b).

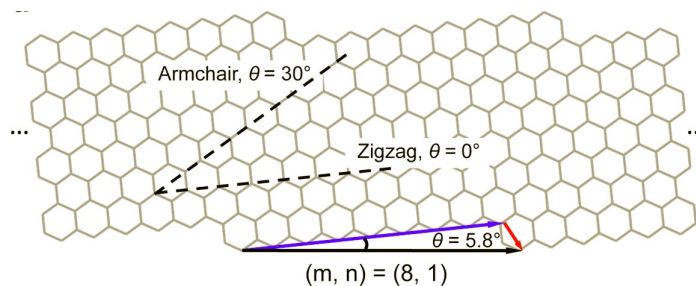
Binding pode ser escrito como [22, 24],

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & \sum_m [\gamma_0 \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} a_{i,\sigma}^\dagger b_{j,\sigma} + \gamma_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} (a_{i,\sigma}^\dagger a_{j,\sigma} + b_{i,\sigma}^\dagger b_{j,\sigma})] \\
 & + \sum_{i,\sigma} [\gamma_1 a_{1,i,\sigma}^\dagger b_{2,i,\sigma} + \gamma_3 b_{1,i,\sigma}^\dagger a_{2,i,\sigma}] \\
 & + \text{h.c.} , \tag{3.23}
 \end{aligned}$$

onde  $a_{m,j,\sigma}^\dagger$  ( $b_{m,j,\sigma}^\dagger$ ) cria um elétron com spin  $\sigma$  na sub-rede  $A$  ( $B$ ) no plano  $m = 1$  e  $2$  no sítio  $j$ . Os hopping interplanares entre os primeiros e segundos vizinhos estão dados por  $\gamma_0$  e  $\gamma_2 \approx 0.1\gamma_0$ , respectivamente, enquanto que os hoppings entre os dois planos são [12]  $\gamma_1 = 0.1\gamma_0$ , para os átomos  $B1$  e  $A2$ , e  $\gamma_3 \approx 0.3\gamma_1$ , para os átomos  $A1$  e  $B2$ . Este será o hamiltoniano que usaremos para estudar as bicamadas de nanofitas de grafeno.

Diferentemente da monocamada de grafeno que tem relação de dispersão de energia linear com o momentum, a estrutura de bandas da bicamada é parabólica para baixas energias ( $\ll \gamma_1$ ), e linear para altas energias ( $\gg \gamma_1$ ). A estrutura de bandas [25] é mostrada na Figura 3.6 e é válida para números de onda em torno do ponto de simetria  $K$ . A existência de 4 bandas  $\pi$  se deve à presença das duas camadas de grafeno. Na presença de um campo elétrico perpendicular as folhas de grafeno, a estrutura do sistema exhibe um gap de energia eletrônico, isto é, a bicamada de grafeno se transforma em um semiconductor de gap variável sob um campo elétrico externo.





**Figura 3.7:** Fita quiral (8,1). Uma borda zigzag seria obtida se um corte for realizado ao longo da linha pontilhada  $\theta = 0^\circ$ ; e um borda armchair em caso que o corte for feito ao longo da linha  $\theta = 30^\circ$ . Tirado da Ref.[18]

### 3.3 Nanofitas de grafeno

As nanofitas de grafeno abrem uma nova perspectiva de estudo pois introduzem no cenário o confinamento e os efeitos de borda dessas nanofitas. Enquanto que o confinamento se torna importante na escala nanométrica, onde o comprimento de onda do elétron se torna comparável ao tamanho da nanofita, as bordas definem o caráter eletrônico do material.

As fitas de grafeno podem ser classificadas de acordo com o tipo de borda. Em geral, se tem bordas chirais como se mostra na Figura 3.7, mas devido à simetria das bordas destacam-se as fitas com bordas armchair e zigzag.

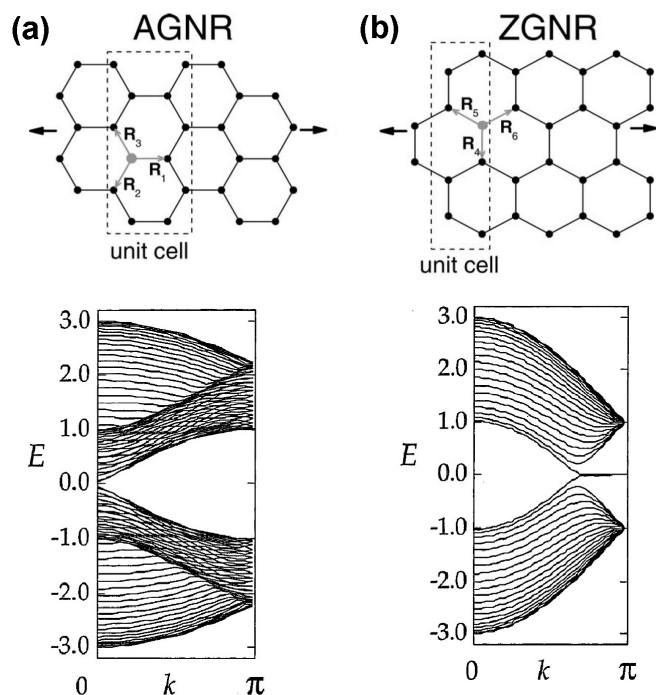
A Figura 3.8(a) representa uma nanofita de 6 cadeias infinitas e se denota por 6-AGNR (AGNR: Armchair Graphene Nanoribbon). De modo similar, a Figura 3.8(b) apresenta 4 cadeias infinitas na sua seção transversal, e se denota por 4-ZGNR (ZGNR: Zigzag Graphene Nanoribbon). As Figuras 3.8(c) e 3.8(d) apresentam a estrutura de bandas de uma fita armchair e zigzag de 20 cadeias, respectivamente.

No caso de nanofitas armchair, as bandas de condução e de valência são degeneradas no ponto simetria  $\Gamma$ , ponto para o qual é possível encontrar uma solução analítica[16]

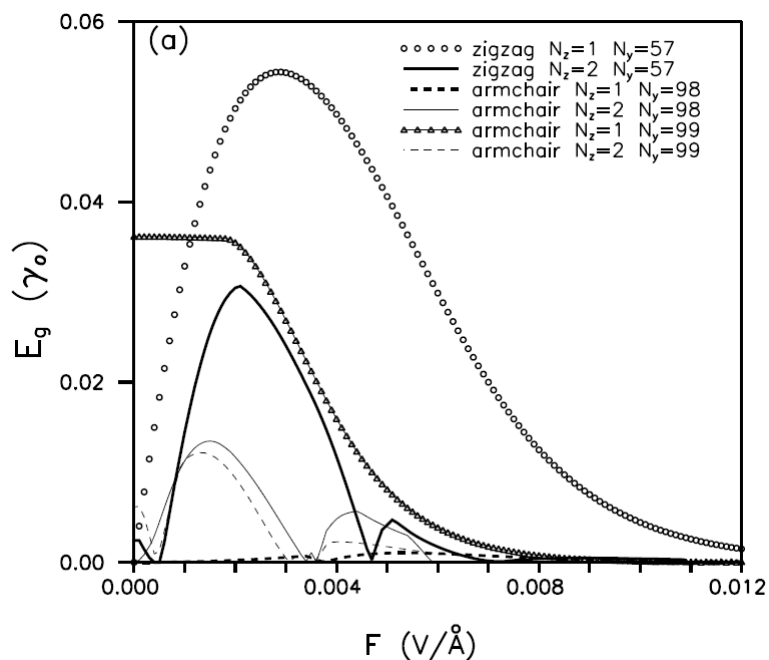
$$E_s^\pm = -2t \cos\left(\frac{s\pi}{N+1}\right) \pm t; s = \{1, 2, \dots, N\}; \mathbf{k} = \Gamma, \quad (3.24)$$

e onde se verifica que quando  $N = 3M - 1$ , a energia  $E_s^+ = 0$  para  $s = M$ , e  $E_s^- = 0$  para  $s = 2M$ . Em consequência, as nanofitas armchair podem ser metálicas no caso em que se satisfaz  $N = 3M - 1$ , caso contrário, o sistema será semicondutor.

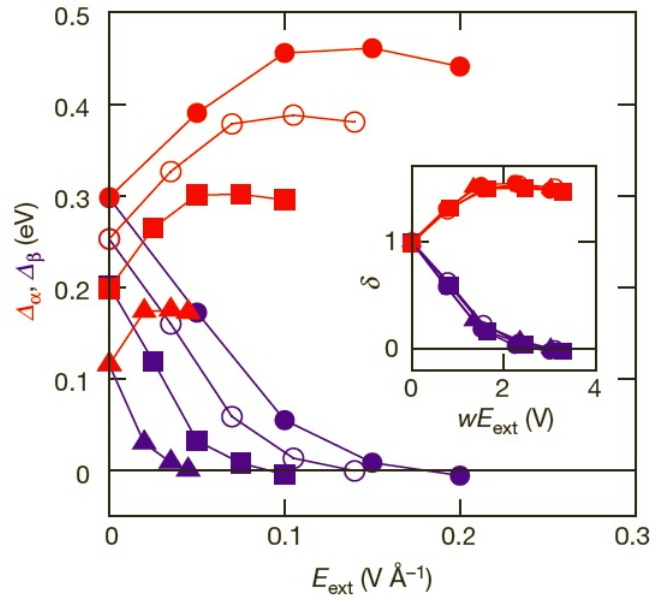
Por outro lado, as nanofitas zigzag são metálicas porque o gap eletrônico é nulo. No entanto, um gap é gerado na presença de um campo perpendicular ao plano da nanofita, como está mostrado na Figura 3.9, onde também se mostra o comportamento de fitas armchair frente ao campo elétrico[26].



**Figura 3.8:** (a) Fita armchair e sua respectiva estrutura de bandas. (b) Fita zigzag e sua respectiva estrutura de bandas. Ambas fitas tem  $N=20$  cadeias na célula unitária. Tirado da Ref.[16]



**Figura 3.9:** Dependência do gap eletrônico com o campo elétrico transversal para fitas zigzag com  $N_y=57$  cadeias e também para nanofitas armchair de  $N_y=98$  e  $99$  cadeias, usando o modelo Tight Binding. As oscilações do gap frente ao campo elétrico correspondem a bicamadas de fitas de grafeno [26].



**Figura 3.10:** Dependência do gap eletrônico das bandas up ( $\Delta_{\alpha}$ ) e down ( $\Delta_{\beta}$ ) com respeito a um campo elétrico transversal, usando cálculos DFT [17], para 8-ZGNR (círculos cheios), 11-ZGNR (círculos abertos), 16-ZGNR (quadrados) e 32-ZGNR (triângulos).

Até agora nos limitamos a apresentar estudos usando o modelo Tight Binding, que não leva em conta a interação entre os elétrons. No entanto, cálculos DFT (density functional theory) realizados por Son *et al*[17], prevêem um comportamento de semi-metalicidade em fitas zigzag na presença de um campo elétrico transversal, ou seja, uma banda de spin se comporta como um metal enquanto os elétrons da banda de spin contrários como semiconductor (Figura 3.10). No presente trabalho estudaremos este comportamento que é de grande interesse para a spintrônica, e usaremos o modelo de Hubbard para descrever as interações entre os elétrons.

# 4

## Modelo de Hubbard

### 4.1 Introdução

---

No modelo Tight Binding, cada elétron é livre para movimentar-se por todo o material, sem interagir com outros elétrons, ignorando os efeitos da repulsão coulombiana muito forte entre os elétrons em um mesmo átomo. Embora esta teoria pode explicar as principais propriedades do grafeno, precisamos de uma aproximação um pouco menos restritiva que permita levar em conta a interação coulombiana intra-atômica dos elétrons ou ao menos o efeito médio dos outros elétrons sobre um elétron nesse átomo. Em termos de operadores de criação e aniquilação de partículas, o hamiltoniano que leva em conta esta repulsão eletrônica num mesmo sítio é[27]

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma} (\hat{c}_{i,\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{j,\sigma} + \hat{c}_{j,\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{i,\sigma}) + U \sum_i \hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow}. \quad (4.1)$$

Aqui o primeiro termo corresponde ao hamiltoniano Tight Binding que considera elétrons itinerantes. O segundo termo, incrementa a energia em cada sítio  $i$  como consequência da repulsão coulombiana entre elétrons ocupando esse sítio. Esse novo termo satisfaz o princípio de exclusão de Pauli porque somente permite elétrons com spin diferentes em um mesmo sítio. É suficiente que não exista um elétron de determinado spin para que o produto seja 0 e não contribuir à energia total do sistema. Estas idéias correspondem ao modelo de Hubbard.

### 4.2 Modelo de Hubbard como aproximação

---

Historicamente, o modelo de Hubbard foi proposto como uma aproximação para entender o comportamento de metais de transição e de terras raras. Nestes materiais, ocorre uma competição entre o caráter atômico, ou localizado, e o caráter itinerante

## 4.2. MODELO DE HUBBARD COMO APROXIMAÇÃO

dos elétrons. Essa competição decorre do fato de que os elétrons que participam das ligações pertencem às bandas  $d$ , cuja largura é suficientemente grande para dar ao material características de metal, mas suficientemente estreita para permitir propriedades correspondentes a elétrons localizados.

Para entender o comportamento de materiais com bandas de energia estreitas, se estuda o hamiltoniano de um sistema de elétrons localizados ao redor dos íons e interagindo através do potencial de Coulomb[27],

$$\hat{H} = \sum_{i,j,\sigma} T_{i,j} \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \sum_{\sigma,\sigma'=\uparrow,\downarrow} \left\langle i, j \left| \frac{1}{r} \right| k, l \right\rangle \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma'}^\dagger \hat{c}_{l,\sigma'} \hat{c}_{k,\sigma}, \quad (4.2)$$

onde  $\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger$  ( $\hat{c}_{j,\sigma}$ ) é operador de criação (destruição) de uma partícula de spin  $\sigma$  em um orbital de Wannier localizado no sítio  $i$ .  $\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma}$  é o operador que representa o salto de uma partícula do sítio  $j$  para o sítio  $i$ .

Em um modelo em que as bandas de energia são suficientemente estreitas, os elétrons são considerados quase localizados, e a função de onda desses elétrons em cada sítio decresce muito rápido com a distância, razão pela qual consideraremos hopping de elétrons entre primeiros vizinhos somente. Assim, o primeiro termo do hamiltoniano pode ser desdobrado em duas somas, uma delas quando  $i = j$  e a outra quando  $i \neq j$ ,

$$\sum_{i,j,\sigma} T_{i,j} \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma} = \epsilon_i \sum_{i=j} \sum_{\sigma} \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma} + (-t) \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma} (\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma} + \hat{c}_{j,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma}), \quad (4.3)$$

onde  $\epsilon_i$  é a energia própria do sítio  $i$ , e o hopping entre os sítios vizinhos  $i$  e  $j$  é  $\gamma_0 = -t$ . A expressão (4.3) corresponde ao modelo Tight Binding. O segundo termo de (4.2) corresponde à interação entre elétrons. Se considera o termo em que  $i = j = k = l$ ,

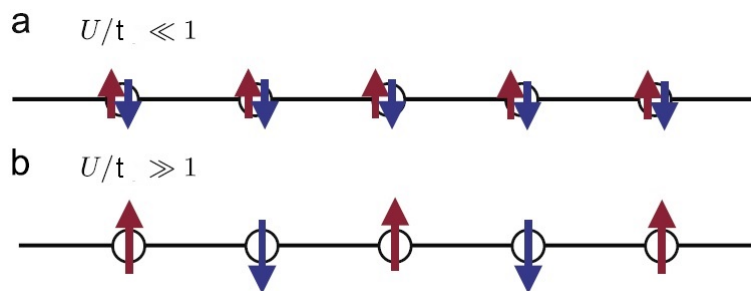
$$\hat{U} \equiv \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\sigma,\sigma'=\uparrow,\downarrow} \left\langle i, i \left| \frac{1}{r} \right| i, i \right\rangle \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma'}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma'} \hat{c}_{i,\sigma}, \quad (4.4)$$

as outras contribuições (índices que não satisfazem  $i = j = k = l$ ) não são levadas em conta por serem pequenas. A expressão (4.4) é uma interação intra-atômica. Considerando que  $\hat{n}_{i,\sigma} = \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma}$ , se reescreve (4.4) como

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\sigma} \left\langle i, i \left| \frac{1}{r} \right| i, i \right\rangle \hat{n}_{i,\sigma} \hat{n}_{i,\bar{\sigma}}. \quad (4.5)$$

Se define  $U_i \equiv \left\langle i, i \left| \frac{1}{r} \right| i, i \right\rangle / 2$  e consideramos que os átomos são do mesmo tipo, que é o caso do grafeno, portanto  $U = U_i$  para todos os sítios  $i$ , e (4.5) pode ser escrito

## 4.2. MODELO DE HUBBARD COMO APROXIMAÇÃO



**Figura 4.1:** Sistema de uma cadeia linear de sítios. a) Para  $U/t \ll 1$  se recupera o modelo Tight Binding. b)  $U/t \gg 1$ , a repulsão coulombiana intra-atômica favorece a formação de spins localizados nos sítios. Tirado da Ref.[28]

como

$$\hat{U} = U \sum_i \sum_{\sigma} \hat{n}_{i,\sigma} \hat{n}_{i,\bar{\sigma}} .$$

Portanto, o hamiltoniano em (4.2) é aproximadamente o seguinte

$$\hat{H} \approx -t \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma} (\hat{c}_{i,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j,\sigma} + \hat{c}_{j,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i,\sigma}) + U \sum_i \hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow} . \quad (4.6)$$

onde se considera as energias próprias  $\epsilon = \epsilon_i = 0$ . Os termos não considerados correspondem à interação entre elétrons de sítios distintos, que pode ser considerada pequena devido ao efeito da blindagem.

O modelo de Hubbard inclui o modelo Tight Binding no caso em que  $U/t \ll 1$  [Figura 4.1(a)]. Nesse caso os elétrons são livres de se movimentar por todo o material. Para  $U/t \gg 1$  [Figura 4.1(b)], a energia coulombiana de repulsão entre os elétrons é muito maior que sua energia cinética, e para minimizar a energia do sistema seria necessário diminuir a interação entre os elétrons em cada sítio, o que se logra se somente existisse um tipo de spin por sítio. Desta maneira o sistema adquire propriedades magnéticas devido aos spins localizados.

O primeiro termo do hamiltoniano (4.6) indica os processos de hopping entre os sítios  $i$  e  $j$ . O segundo termo do (4.6) envolve um produto de 4 operadores de criação e aniquilação, e para encontrar os autoestados seria preciso diagonalizar o hamiltoniano de um espaço de Hilbert que cresce de maneira exponencial (similar a como se resolve o Hamiltoniano de Heisemberg que inclui o produto de dois operadores  $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  onde o espaço de Hilbert de  $N$  spins cresce segundo  $2^N$ ) e portanto os cálculos estariam limitados a uns poucos sítios (ao redor de uns 20 sítios considerando a capacidade dos computadores atuais [29, 30]). Estamos interessados em sistemas com um grande número de sítios e a necessidade de uma aproximação se torna evidente. Usaremos a aproximação de campo médio para simplificar o

problema. Na aproximação de campo médio, se assume que o número de elétrons  $n_{i,\sigma}$  num sítio  $i$  está ao redor de um valor médio com desvio pequeno  $\delta n$ , ou seja  $n_{i,\sigma} \approx \langle n_{i,\sigma} \rangle + \delta n$ , quantidades que podem associar-se a operadores que permitam supor que  $\hat{n}_{i,\sigma} |\varphi_0\rangle \approx (\langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle_0 \hat{1} + \delta \hat{n}_{i,\sigma}) |\varphi_0\rangle$ , onde  $|\varphi_0\rangle$  é autoestado do hamiltoniano (4.6), e  $\langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle_0$  é o valor esperado de  $\hat{n}_{i,\sigma}$  correspondente a  $|\varphi_0\rangle$ . Assim, se aproxima  $\hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow} \approx (\langle \hat{n}_{i,\uparrow} \rangle \hat{1} + \delta \hat{n}_{i,\uparrow}) (\langle \hat{n}_{i,\downarrow} \rangle \hat{1} + \delta \hat{n}_{i,\downarrow})$ , e desprezando os termos quadráticos dos desvios, encontramos

$$\hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow} \approx \langle \hat{n}_{i,\downarrow} \rangle \hat{n}_{i,\uparrow} + \langle \hat{n}_{i,\uparrow} \rangle \hat{n}_{i,\downarrow} - \langle \hat{n}_{i,\downarrow} \rangle \langle \hat{n}_{i,\uparrow} \rangle \hat{1}, \quad (4.7)$$

e portanto

$$\hat{H} \approx -t \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma} (\hat{c}_{i,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j,\sigma} + \hat{c}_{j,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i,\sigma}) + U \sum_i (\langle \hat{n}_{i,\downarrow} \rangle \hat{n}_{i,\uparrow} + \langle \hat{n}_{i,\uparrow} \rangle \hat{n}_{i,\downarrow}) - \left( U \sum_i \langle \hat{n}_{i,\downarrow} \rangle \langle \hat{n}_{i,\uparrow} \rangle \right) \hat{1}. \quad (4.8)$$

O último termo de (4.8) não é levado em conta por ser apenas uma constante. Finalmente, o hamiltoniano (4.8) pode ser escrito como duas equações desacopladas, uma para cada tipo de spin

$$\hat{H} = \sum_{\sigma} \hat{H}_{\sigma}, \quad (4.9)$$

$$\hat{H}_{\sigma} = -t \sum_{\langle i,j \rangle} (\hat{c}_{i,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j,\sigma} + \hat{c}_{j,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i,\sigma}) + U \sum_i (\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle - \frac{1}{2}) \hat{n}_{i,\sigma},$$

onde se diminuiu  $\frac{U}{2} \hat{n}_{i,\sigma}$  apenas com o objetivo de centrar o nível de Fermi em zero [28]. Lembrando que  $\hat{n}_{i,\sigma} = \hat{c}_{i,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i,\sigma}$ , se identifica as somas do segundo termo como as energias de sítio por spin,

$$\epsilon_{i,\sigma} = \left( \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle - \frac{1}{2} \right). \quad (4.10)$$

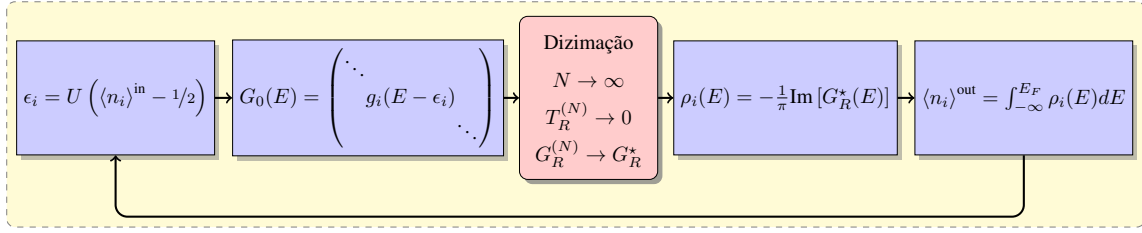
O que os hamiltonianos desacoplados indicam é que os elétrons percebem o campo médio gerado pelos elétrons de spin contrário, implicando um processo autoconsistente.

---

## 4.3 Processo autoconsistente

O processo autoconsistente definido pela expressão (4.9), no formalismo das funções de Green, é descrito graficamente na Figura 4.2. Aqui, se fornecem valores iniciais de ocupação eletrônica para começar o processo. Os valores esperados calculados

### 4.3. PROCESSO AUTOCONSISTENTE



**Figura 4.2:** Esquema do processo de autoconsistência implícito no modelo de Hubbard. O processo da dizimação introduz informação da topologia da rede do sistema.

lados,  $\langle n_i \rangle_\sigma^{out}$ , são reingressados no processo através do cálculo da função de Green para a célula isolada, a qual requer os valores das energias de sítio,  $\epsilon_{i,\sigma}$ , dadas pela expressão (4.10). A função de Green para a célula isolada foi definida em (2.32) e (2.33) para duas e múltiplas cadeias, respectivamente, onde as energias de sítio eram as mesmas para todos os sítios da célula. No caso geral, temos

$$G_0(E) = \begin{pmatrix} \ddots & & & \\ & g_{i,\sigma}(E - \epsilon_{i,\sigma}) & & \\ & & \ddots & \\ & & & \ddots \end{pmatrix}, \quad (4.11)$$

onde  $g_{i,\sigma}(E) = (E - \epsilon_{i,\sigma} + i\eta)^{-1}$ , com  $\eta \rightarrow 0^+$ . Logo se calcula a função de Green do sistema através do processo de dizimação, a que insere a informação da forma da rede do sistema. Finalmente, os valores a ocupação eletrônica são calculados a partir da função de Green renormalizada, e o resultado é comparado com os valores de ocupação ingressado ao processo. O processo se repete até alcançar convergência e se propõe como entrada da iteração seguinte:

$$\langle n_i \rangle_\sigma^{in*} = \frac{1}{2} \left( \langle n_i \rangle_\sigma^{in} + \langle n_i \rangle_\sigma^{out} \right), \quad (4.12)$$

A consideração de hoppings até segundos vizinhos introduz uma quebra de simetria elétron-buraco e uma redefinição do nível de Fermi. Esse efeito é levado em conta e o nível de Fermi é calculado considerando constante o número de elétrons presentes numa célula sem dopagem:  $n = \sum_i (\langle n_i \rangle_\uparrow + \langle n_i \rangle_\downarrow)$ . Neste caso também é conveniente adotarmos um critério similar para a energia de Fermi, ou seja

$$E_F^{in*} = \frac{1}{2} \left( E_F^{in} + E_F^{out} \right). \quad (4.13)$$



### 4.4 Movimento correlacionado dos elétrons

---

Andersson *et al* [31] realizaram medidas de ressonância de spin eletrônico (ESR) e de susceptibilidade magnética em nanopartículas de grafite. Das medições realizadas concluíram que devia existir uma banda eletrônica entre as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  que explicasse o aumento significativo do número de elétrons no nível de Fermi, em comparação ao bulk do grafite.

As nanopartículas (de aproximadamente 7-8nm) mostraram que existem duas espécies que contribuem ao paramagnetismo total, uma delas associada ao paramagnetismo de Curie, e a outra ao paramagnetismo de Pauli<sup>1</sup>. No grafeno, os elétrons  $\pi$  no nível de Fermi seriam os responsáveis pelo paramagnetismo de Pauli. A sinal ESR da segunda espécie é independente dos elétrons  $\pi$  e da temperatura, sugerindo que as espécies responsáveis não interagem com elétrons  $\pi$  e estão isoladas do seus arredores. A susceptibilidade paramagnética de Pauli medida é até 100 vezes maior que o valor do bulk de grafite, implicando um aumento significativo do número de elétrons no nível de Fermi, o que indica a presença de uma banda adicional entre as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  (atribuída a estados de borda que trataremos no capítulo seguinte).

Estes resultados experimentais não somente evidenciam a presença de estados de borda, mas também indicam um movimento correlacionado dos elétrons. Por um lado, os spins dos elétrons itinerantes contribuem para o paramagnetismo de Pauli, mas o movimento correlacionado dos elétrons abre a possibilidade da existência de átomos com momento magnético constante que contribuam para o paramagnetismo de Curie. Os elétrons se movem de tal maneira que quando um elétron salta a um átomo vizinho, obriga a saída de um elétron que ocupava esse átomo vizinho, com seu spin igual ao spin do elétron entrante, e em consequência mantendo a magnetização total do átomo de carbono em um valor constante. Nesse sentido, os momentos magnéticos dos átomos adquirem uma identidade própria. Um movimento não correlacionado faria com que o momento magnético de um átomo mudasse aproximadamente a cada intervalo de tempo  $T_{hop} = 1,5 \times 10^{-15}$  s (para  $\gamma_0 = 2.8eV$  e considerando frequência angular  $\omega = \gamma_0/\hbar$ ), onde  $T_{hop}$  é o tempo médio que tarda um elétron para saltar de um átomo a outro, tempo muito pequeno para medidas no laboratório e que levaria a magnetização média nula. O movimento correlacionado é atribuído à repulsão intra-atômica entre os elétrons que força a saída de um elétron do átomo quando chega um elétron do átomo vizinho. Estas características pertencem ao modelo de Hubbard quando considera a repulsão coulombiana

---

<sup>1</sup> Segundo medidas de susceptibilidade magnética, não se encontrou impurezas ferromagnéticas: magnetização residual ausente a  $H=0$ ,  $T=5$  Kelvin.

#### 4.4. MOVIMENTO CORRELACIONADO DOS ELÉTRONS

---

intra-atômica.

Por último, o estudo associa os resultados em nanopartículas de grafite com a forma das suas bordas. As nanopartículas possuem tanto bordas armchair como bordas zigzag, mas a robustez das propriedades das bordas zigzag se torna evidente. No capítulo seguinte trataremos das bordas tipo zigzag e cálculos realizados com o modelo de Hubbard.

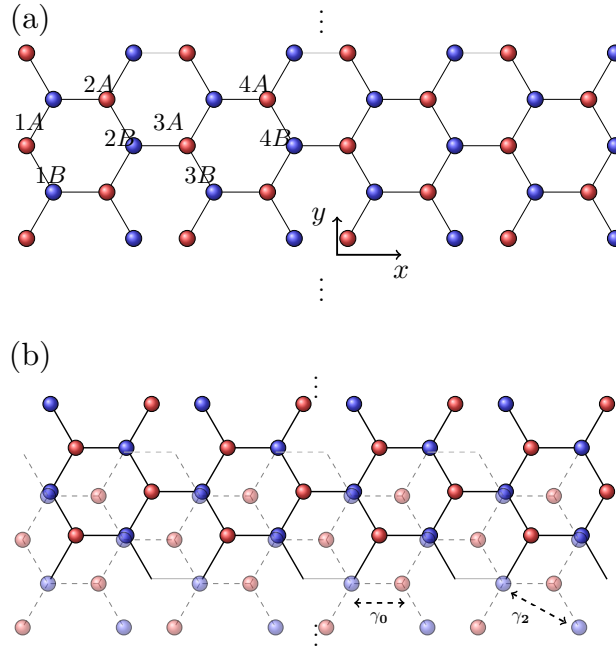
# 5

## Nanofitas Zigzag de Grafeno

Ao confinar o grafeno em uma de suas dimensões aparecem alguns fenômenos de transporte próprios da mecânica quântica para larguras do ordem dos nanômetros, justificando o nome de nanofita. A possibilidade de controlar o gap eletrônico ao confinar o grafeno está presente nas nanofitas zigzag, onde o gap aumenta conforme se diminui o tamanho da fita, tornando-a atrativa para aplicações práticas. Assim, por exemplo, se pode gerar um gap comparável ao gap de semicondutores como Ge (0,67 eV) a partir de uma nanofita de  $\sim 1$  nm de largura. Além disso, a forma das bordas das fitas zigzag determina um comportamento magnético. Medições experimentais em cristais de grafite mostram um apreciável incremento na susceptibilidade magnética com respeito ao bulk de grafite, que está associado à presença de estados de borda[31].

As fitas zigzag se caracterizam por apresentar estados localizados nas bordas, cuja existência se deve à ação combinada do confinamento e a forma das bordas[16]. Os estados de borda são muito importantes para a fita zigzag porque contribuem com uma densidade de estados muito alta no nível de Fermi e não somente definem suas propriedades eletrônicas, mas também possibilitam a magnetização do material[32] quando se leva em conta o grau de liberdade associado ao spin dos elétrons.

Nesse sentido, é conveniente utilizar o modelo de Hubbard para estudar as propriedades eletrônicas e magnéticas das nanofitas zigzag, considerando somente a repulsão intra-atômica e desprezando a interação coulombiana entre elétrons pertencentes a átomos diferentes. Isto é plausível se consideramos que as fitas zigzag apresentam uma densidade de estados muito alta no nível de Fermi, e a blindagem coulombiana é mais efetiva quanto maior é a densidade de estados no nível de Fermi



**Figura 5.1:** (a) Fita zigzag de 8 cadeias de átomos de carbono, 8-ZGNR. As bordas são paralelas ao eixo  $y$ . Se ressaltam os átomos pertencentes aos sítios A ou B. (b) Bicamada de nanofitas zigzag empilhadas na configuração Bernal, onde cada camada possui 8 cadeias e se denota por 8-BZGNR.

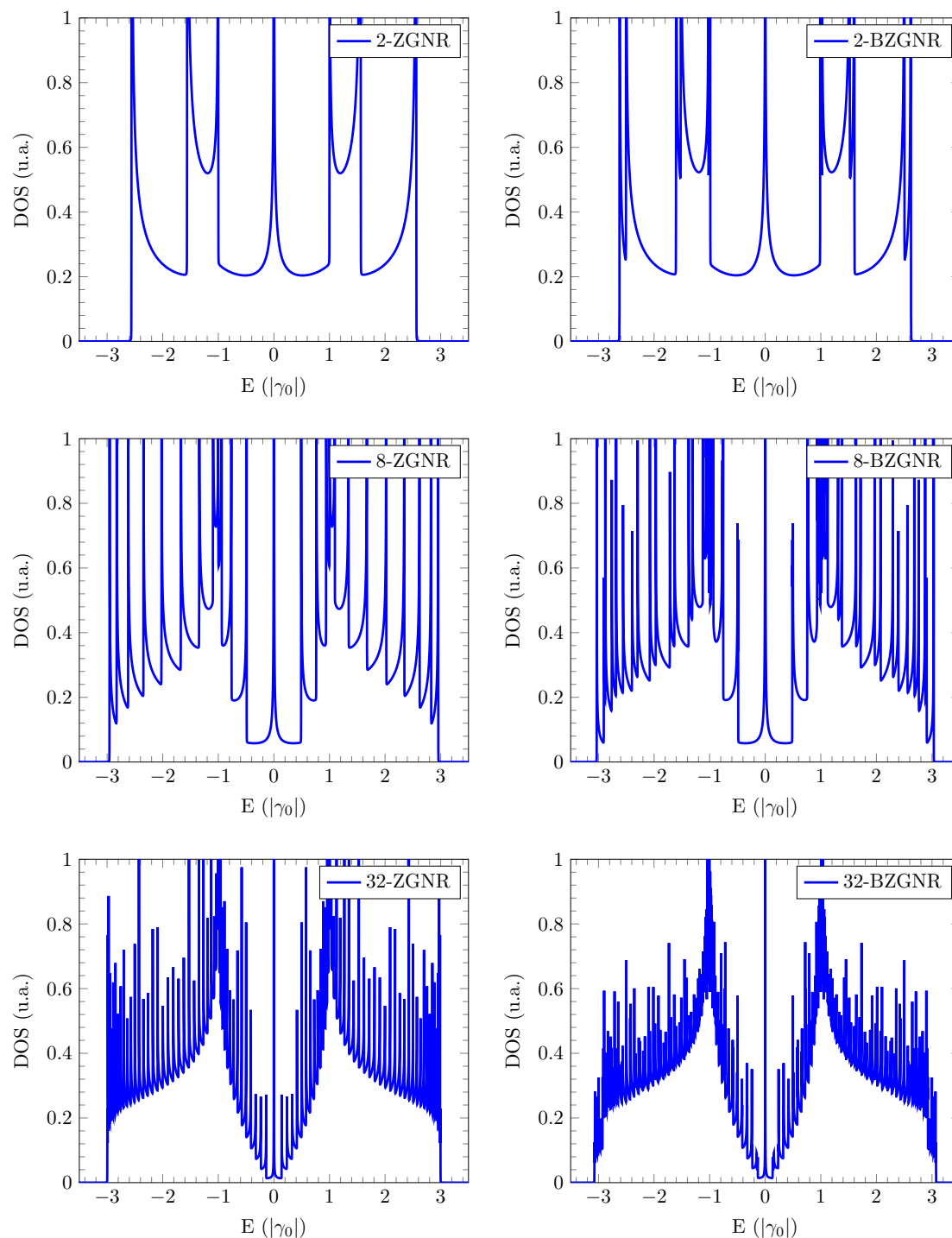
[33, 34]. O hamiltoniano correspondente pode ser escrito como

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & \sum_m [\gamma_0 \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} a_{i,\sigma}^\dagger b_{j,\sigma} + \gamma_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} (a_{i,\sigma}^\dagger a_{j,\sigma} + b_{i,\sigma}^\dagger b_{j,\sigma})] \\
 & + \sum_{i,\sigma} [\gamma_1 a_{1,i,\sigma}^\dagger b_{2,i,\sigma} + \gamma_3 b_{1,i,\sigma}^\dagger a_{2,i,\sigma}] \\
 & + U \sum_m \sum_{i,\sigma} n_{m,i,\sigma} n_{m,i,\bar{\sigma}} + \text{h.c.} , \tag{5.1}
 \end{aligned}$$

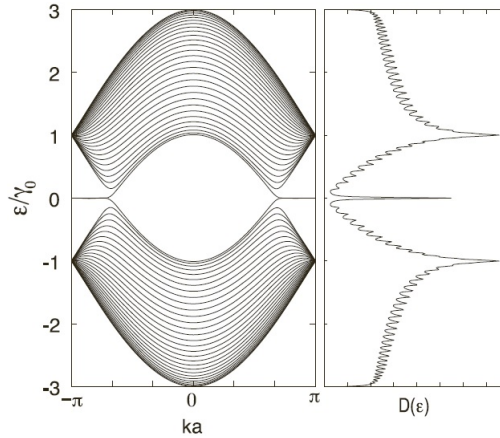
onde  $a_{m,j,\sigma}^\dagger$  ( $b_{m,j,\sigma}^\dagger$ ) cria um elétron com spin  $\sigma$  na sub-rede  $A$  ( $B$ ) na camada  $m = 1$  e 2 no sítio  $j$ . As integrais de hopping entre primeiros e segundos vizinhos de um átomo de carbono estão dadas por  $\gamma_0$  e  $\gamma_2 \approx 0.1\gamma_0$  respectivamente, e com  $\gamma_0 = -t = -2.8eV$ . Os hoppings entre as camadas são  $\gamma_1 = 0.1\gamma_0$  e  $\gamma_3 \approx 0.3\gamma_1$  [12]. Na Figura 5.1 mostramos uma fita zigzag e o empilhamento Bernal correspondente da bicamada de nanofitas que estudamos.

## 5.1 Estados de borda

No caso em que a repulsão eletrônica não é considerada, o hamiltoniano (5.1) se reduz ao hamiltoniano do modelo Tight Binding. Na Figura 5.2 se mostra a



**Figura 5.2:** Densidade de estados em função da energia, para nanofitas zigzag com 2, 8 e 32 cadeias, denotadas por 2-ZGNR, 8-ZGNR e 32-ZGNR, considerando hopping até os primeiros vizinhos mais próximos. A densidade de estados das respectivas bicamadas de nanofitas são denotadas por 2-BZGNR, 8-BZGNR e 32-BZGNR.



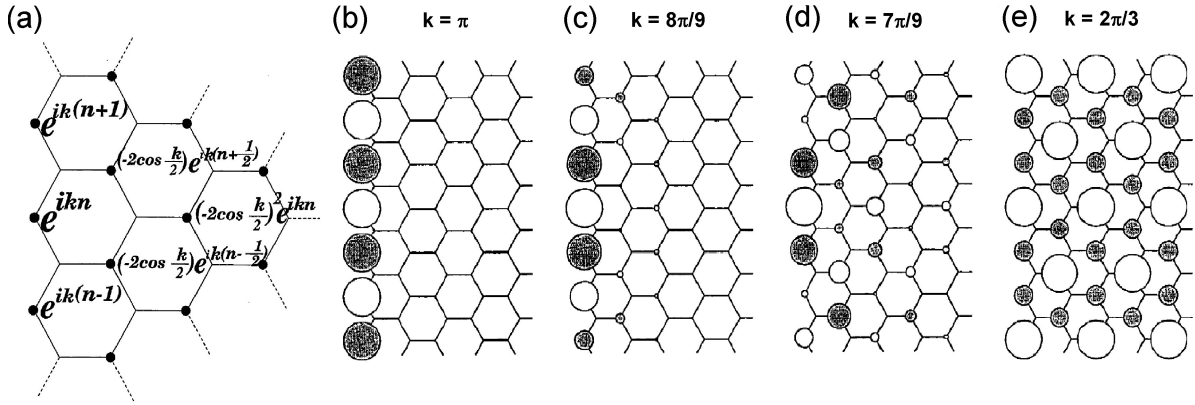
**Figura 5.3:** Estrutura de bandas de uma fita zigzag 30-ZGNR (esquerda) e sua respectiva densidade de estados (direita). Tirado da Ref.[28].

densidade de estados (DOS) de nanofitas zigzag de 2, 8 e 32 cadeias, denotadas por 2-ZGNR, 8-ZGNR e 32-ZGNR (com larguras de 2.8 Å, 15.6 Å, e 66.7 Å respectivamente), e também de bicamadas de nanofitas obtidas pela sobreposição de duas fitas zigzag com empilhamento AB (Figura 5.1) e que são denotadas por 2-BZGNR, 8-BZGNR e 32-BZGNR. Alguns dos picos da DOS correspondentes às fitas zigzag e das respectivas bicamadas de nanofitas são os mesmos, mas a maioria deles está desdobrado no caso das bicamadas, evidenciando a interação entre as camadas de nanofitas zigzag. Também se observa que a densidade de estados evolui conforme se aumenta a largura das nanofitas e eventualmente alcança a densidade de estados correspondente à folha do grafeno (Figura 3.4). A presença de um pico no nível de Fermi é característico das fitas com bordas zigzag, e contribui com elétrons numa faixa de energia que define as propriedades eletrônicas do material.

Na Figura 5.3 mostramos a estrutura de bandas de uma fita 30-ZGNR [28]. Podemos observar que duas bandas se degeneram em energia para o intervalo  $ka_{cc} \in [2\pi/3; \pi]$ , intervalo em que as bandas são planas e com energia no nível de Fermi. São essas bandas as responsáveis pelo pico na densidade de estados, que matematicamente estão relacionados por  $\rho(E) \propto \int_{\epsilon=cte} \frac{dS_{\epsilon}}{|\partial\epsilon(k)/\partial k|}$ .

Tentando entender a origem dos estados de borda, Fujita *et al* [16] propuseram um sistema ideal com somente uma borda, ou seja, uma folha semi-infinita. Resolveram a equação de Schrödinger para elétrons considerando a energia no nível de Fermi em zero:  $H\Psi(k) = 0$ . A solução analítica encontrada é mostrada graficamente na Figura 5.4, onde se apresenta as amplitudes das funções de onda em cada sítio. As amplitudes de onda dependem do valor de  $ka_{cc}$  e a solução somente existe para  $ka_{cc} \in [2\pi/3; \pi]$  pois para outros valores a solução diverge. Elétrons com  $ka_{cc} = \pi$  somente existem no sítios que correspondem as bordas. Quando  $ka_{cc}$  diminui, a

## 5.2. EFEITOS DA REPULSÃO ELETRÔNICA INTRA-ATÔMICA



**Figura 5.4:** (a) Amplitude de onda da solução analítica encontrada por Fujita *et al* [16] para os estados de borda numa folha semi-infinita. (b), (c), (d) e (e) mostram a parte real da amplitude de onda para  $k = \pi$ ,  $8\pi/9$ ,  $7\pi/9$  e  $2\pi/3$  respectivamente. Tirado da Ref.[16].

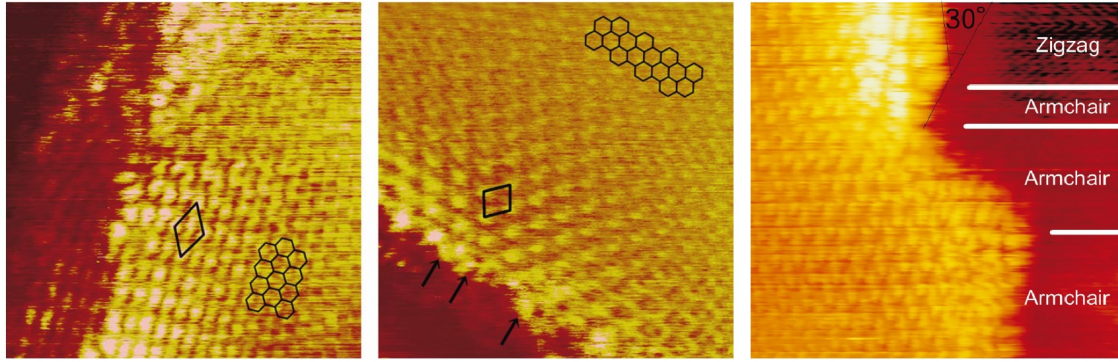
probabilidade de encontrar elétrons com energia no nível de Fermi cresce para sítios no interior da folha semi-infinita. Finalmente, quando  $ka_{cc} = 2\pi/3$ , os elétrons estão totalmente deslocalizados no interior do sistema. Em resumo, a probabilidade de se encontrar um elétron com energia no nível de Fermi é muito alta nas bordas, e decresce exponencialmente ao entrar no bulk do material, justificando o nome de “estados de borda”, e a razão de decaimento depende do valor de  $ka_{cc}$ . Cabe ressaltar que se os sítios que estão nas bordas são de tipo *A*, então os estados de borda somente existem nos sítios do tipo *A*.

A presença de estados de borda é notável ainda para fitas com bordas não definidas. A robustez dos estados de borda é reportada em estudos teóricos e experimentais que incluem nanopartículas de grafite [31], nanofitas com bordas não definidas [35, 36](ver Figura 5.5), e multicamadas de grafite [37].

## 5.2 Efeitos da repulsão eletrônica intra-atômica

Ao considerar a repulsão entre os elétrons, devemos levar em conta o critério de Stoner [38], o qual afirma que se uma solução não magnética de um sistema satisfaz  $U\rho(E_F) > 1$ , onde  $U$  é a correlação eletrônica e  $\rho(E_F)$  é a densidade de estados no nível de Fermi, então esse sistema possui uma solução magnética no nível fundamental. A nanofita zigzag satisfaz essa condição porque possui uma densidade muito alta no nível de Fermi devido à contribuição dos estados de borda, e em consequência um valor muito pequeno de repulsão eletrônica em cada sítio é suficiente para magnetizar a fita. Em cada sítio existirá um momento magnético líquido, isto é, existirá maior probabilidade de encontrar um tipo de spin com respeito a outro.

## 5.2. EFEITOS DA REPULSÃO ELETRÔNICA INTRA-ATÔMICA



**Figura 5.5:** Imagem da microscopia de tunelamento com varredura em ultra Alto Vácuo (UHV STM) de uma nanofita zigzag (esquerda), armchair (centro), e nanofita com bordas zigzag e armchair (direita). Tirado da Ref.[35]

A magnetização será definida por (considerando  $\hbar = 1$ ) [28]

$$M_i = \frac{1}{2} (\langle \hat{n}_{i,\uparrow} \rangle - \langle \hat{n}_{i,\downarrow} \rangle) , \quad (5.2)$$

Devido à simetria de translação ao longo do eixo paralelo às bordas, podemos supor que existe uma solução da equação de Schrödinger em que se um átomo da borda tem uma magnetização positiva então todos os átomos de borda têm a mesma magnetização positiva, o que resulta em um ordenamento ferromagnético ao longo das bordas.

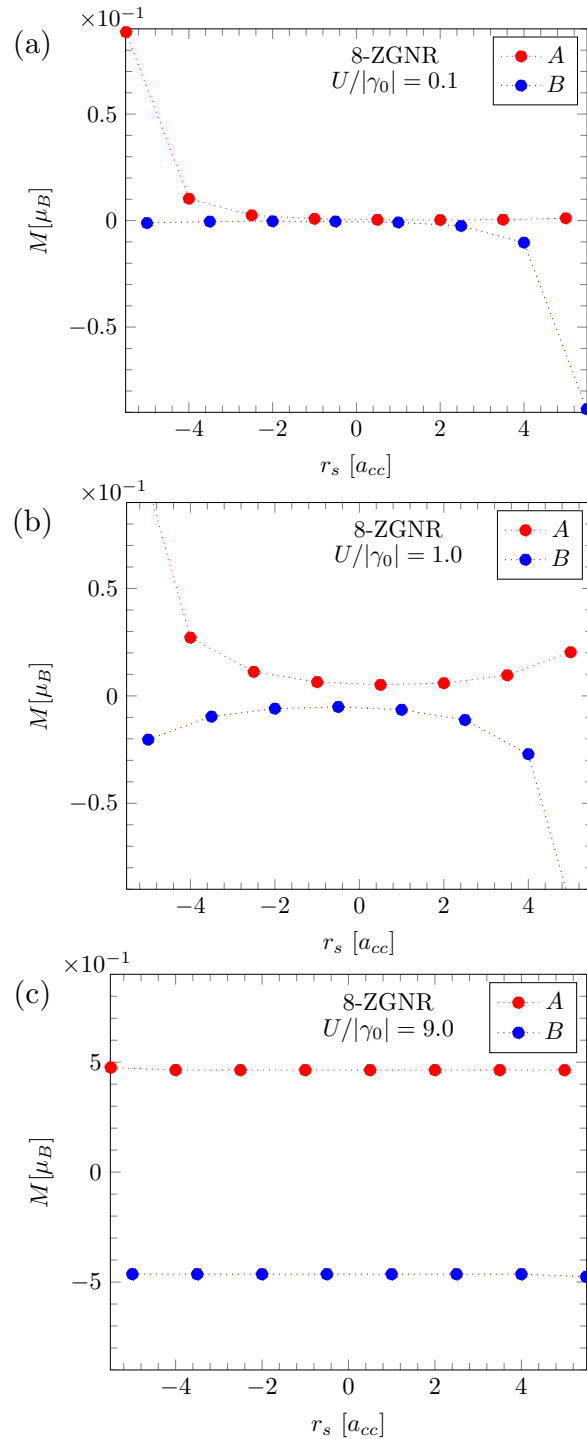
De forma similar ao que acontece na folha semi-infinita, os estados de borda se propagam desde cada uma das bordas até o interior do sistema, eventualmente alcançando a borda contrária.

Supondo que os átomos da borda esquerda são do tipo  $A$ , então os átomos da borda direita serão do tipo  $B$  em uma fita zigzag. Logo, os estados de borda, que são os responsáveis pela magnetização do sistema, se propagam ao interior da fita, de forma similar ao que acontece na folha semi-infinita, contribuindo somente em um tipo de sítio: a borda esquerda somente contribuiria com elétrons no nível de Fermi nos sítios do tipo  $A$ ; e a borda direita, nos sítios do tipo  $B$ . Por outro lado, o teorema de Lieb[39] afirma que num material de rede bipartite (duas redes superpostas) de meia banda cheia (média de um elétron por sítio), a magnetização total do sistema é nula. Em consequência, a magnetização de bordas opostas tem que ter sinais contrários para compensar a magnetização total. Como um sítio  $A(B)$  está rodeado por sítios  $B(A)$  se ganharia um ordenamento antiferromagnético ao longo da direção transversal da fita zigzag.

Este ordenamento ferromagnético ao longo das bordas, e antiferromagnético entre as bordas é obtido com o processo autoconsistente do modelo de Hubbard descrito

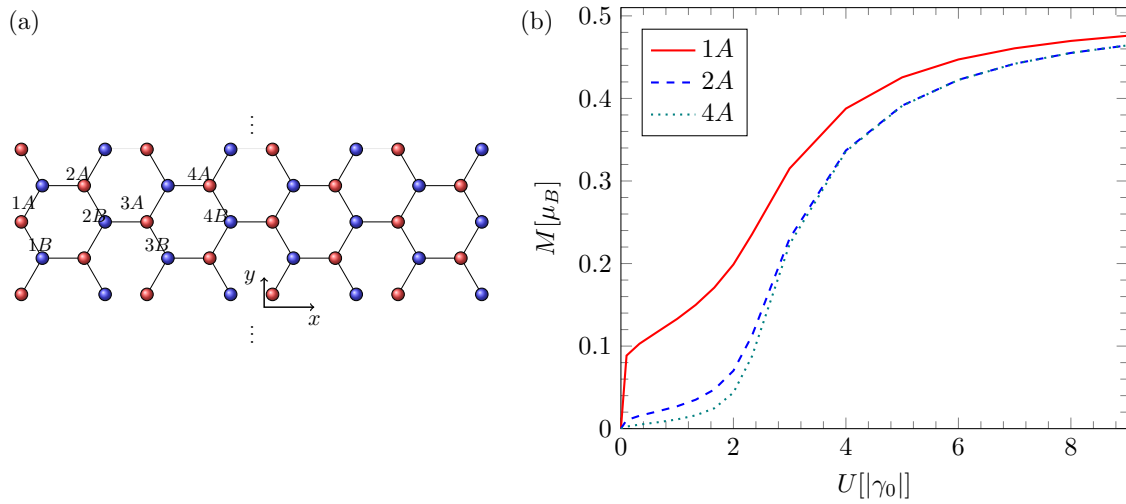


## 5.2. EFEITOS DA REPULSÃO ELETRÔNICA INTRA-ATÔMICA



**Figura 5.6:** Magnetização ao longo da seção transversal do sistema 8-ZGNR para (a)  $U/|\gamma_0| = 0.1$ , (b)  $1.0$ , e (c)  $9.0$ .  $r_s$  indica a posição dos sítios na seção transversal. Os sítios  $A$  e  $B$  estão ressaltados em vermelho e azul, respectivamente. Os cálculos foram realizados considerando hopping até primeiros vizinhos.

## 5.2. EFEITOS DA REPULSÃO ELETRÔNICA INTRA-ATÔMICA



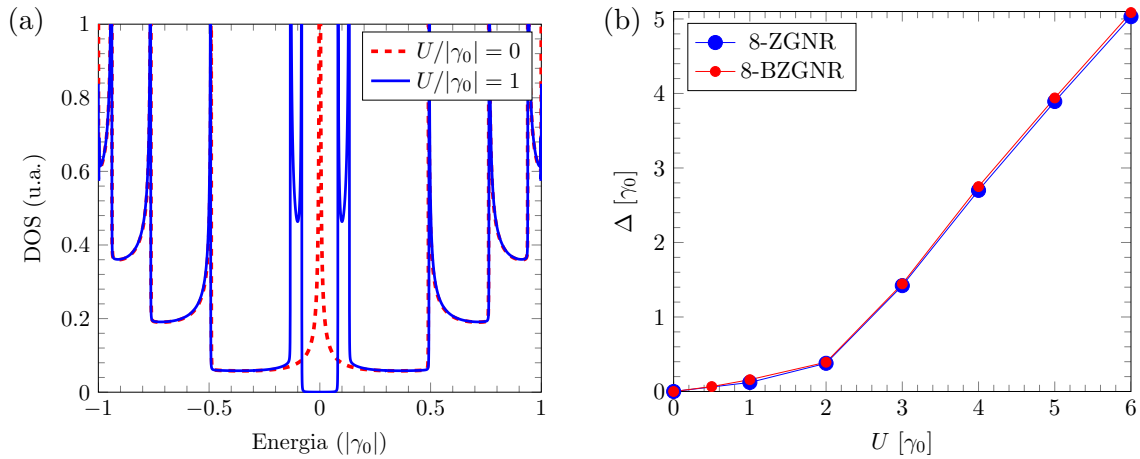
**Figura 5.7:** (a) Sistema 8-ZGNR, para a qual se ressaltam os átomos de carbono pertencentes a subredes  $A$  (vermelho) e  $B$  (azul). A numeração começa por os átomos nas bordas  $1A$ . (b) Evolução da magnetização com respeito a  $U$ , para sítios nas bordas,  $1A$ , e também para outros sítios no interior do sistema 8-ZGNR.

no capítulo 4. Na Figura 5.6 mostramos a magnetização para vários valores de  $U$ . Para valores pequenos de  $U/|\gamma_0|$ , somente as bordas ficam magnetizadas e com sinal contrário. Para valores intermediários, se observa o ordenamento antiferromagnético ao longo da direção transversal da fita, entre os sítios  $A$  e  $B$ . Finalmente, todos os sítios ficam com a mesma magnetização no caso em que  $U/|\gamma_0| \gg 1$ . Em todos os casos, a magnetização total do sistema é nula. Os resultados estão de acordo com resultados anteriores [28].

O comportamento da magnetização com respeito à variação do valor de  $U$  pode ser apreciada também da Figura 5.7, onde são graficadas as magnetizações na borda  $1A$  e para outros sítios no interior da fita zigzag. A borda  $1A$  se magnetiza rapidamente para valores pequenos de  $U/|\gamma_0|$ , e logo diminui a taxa de crescimento. No entanto, a taxa de crescimento diminui para átomos no interior da fita e logo cresce rapidamente para valores vizinhos de  $U/|\gamma_0| \sim 2.2$ . Eventualmente, essa taxa de crescimento tende a zero para larguras de fita muito grandes, o que corresponde ao caso da folha de grafeno. Sabendo-se que o grafeno não é magnético se pode supor que  $U/|\gamma_0| \lesssim 2.2$ . O gap de energia, a magnetização nas bordas, e a resposta da estrutura de bandas das nanofitas de grafeno frente a campos externos (Capítulo 6) dependem da repulsão eletrônica escolhida. No presente trabalho tomaremos  $U/|\gamma_0| = 1$  porque é o valor que melhor se ajusta a resultados encontrados por modelos de primeiros princípios.

Também, a magnetização não decai monotonicamente para sítios de uma su-

## 5.2. EFEITOS DA REPULSÃO ELETRÔNICA INTRA-ATÔMICA



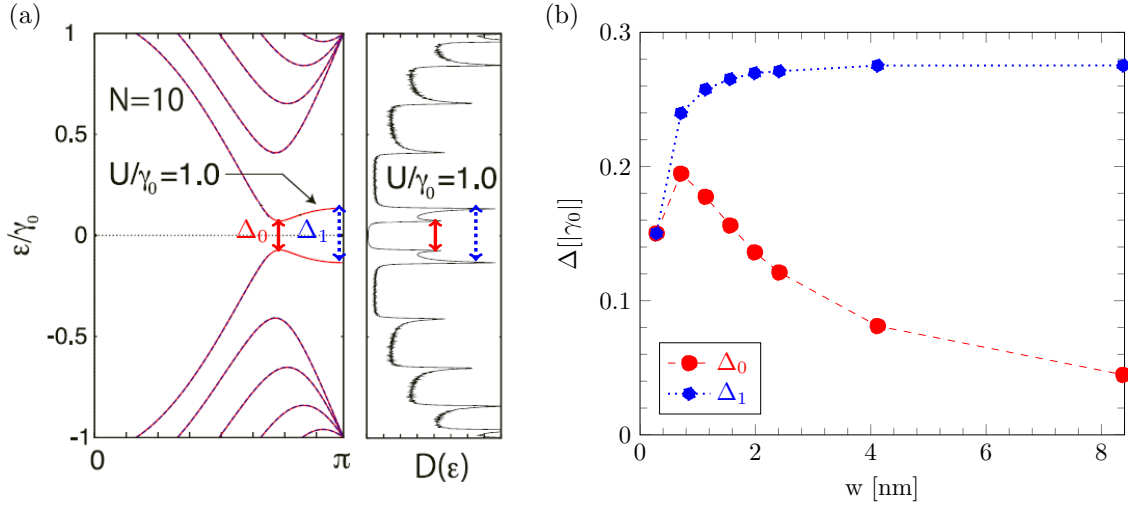
**Figura 5.8:** Efeito de considerar repulsão eletrônica  $U$ . (a) A densidade de estados da fita 8-ZGNR. A repulsão coulombiana gera um gap na densidade de estados. (b) O gap eletrônico se incrementa para valores maiores de  $U$ , e têm o mesmo comportamento tanto para fitas zigzag como para as respectivas bicamadas. Cálculos realizados considerando hopping até primeiros vizinhos.

brede ao longo da seção transversal de uma nanofita [ver Figura 5.6(b)]. Se poderia esperar que a magnetização de uma nanofita tivesse um comportamento similar ao decaimento exponencial da função de onda em uma folha semi-infinita [ver Figura 5.4(a)]. No entanto, em uma folha semi-infinita não se tem a interação entre as bordas. Em uma nanofita, os estados localizados das bordas opostas interagem entre si. Os estados localizados da borda esquerda ocupam sítios da subrede  $A$ , e se magnetizam majoritariamente com  $\sigma = \uparrow$ , deixando os sítios  $B$  vizinhos com um déficit de elétrons de spin  $\uparrow$ , ou seja, o sítio vizinho fica com spin majoritário  $\bar{\sigma} = \downarrow$ . Nesse sentido, se pode afirmar que os estados de borda de uma subrede contribui com estados de spin contrário na outra subrede. Essa interação entre os estados de bordas contrárias é mais explícito para sítios que estão na vizinhança das bordas, como se observa na Figura 5.6(b), onde a magnetização dos sítios  $A$  decresce, e logo aumenta na vizinhança da borda contrária. Um comportamento similar ocorre para a magnetização na subrede  $B$ .

Quando a repulsão eletrônica é considerada, um gap de energia é gerado na estrutura eletrônica, como está mostrado na Figura 5.8(a). A dependência do gap com respeito a  $U$  é mostrada na Figura 5.8(b), onde se observa uma relação linear para valores de  $U \gtrsim 2$ .

A interação entre os estados de borda diminui conforme consideramos fitas zigzag de larguras maiores, o que se traduz na redução do gap eletrônico. A Figura 5.9(a) apresenta o gap eletrônico do material,  $\Delta_0$ , na estrutura de bandas de uma fita zigzag. O gap se localiza em  $k = 2\pi/3$ , que corresponde à projeção do ponto de

## 5.2. EFEITOS DA REPULSÃO ELETRÔNICA INTRA-ATÔMICA



**Figura 5.9:** (a) Estrutura de bandas e DOS do sistema 10-ZGNR. Tirado da Ref.[28]. O gap do sistema é  $\Delta_0$ , que corresponde à separação entre os estados de borda fundamental e excitado em  $k = 2\pi/3$ . Se define  $\Delta_1$  como a separação entre essas bandas em  $k = \pi$ . (b) Evolução do gap do sistema  $\Delta_0$  e  $\Delta_1$  para vários valores de largura de nanofita zigzag. Os cálculos foram realizados usando o modelo de Hubbard com  $U/|\gamma_0| = 1$ .

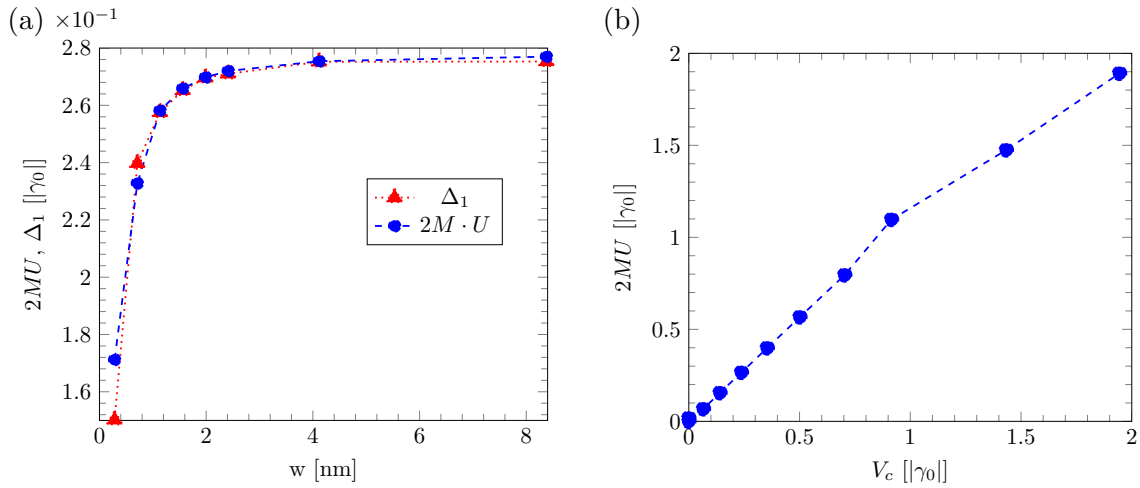
simetria  $K$  do grafeno. A Figura 5.9(b) mostra que o gap alcança um máximo para o sistema 4-ZGNR de  $\sim 0,7$  nm e logo decresce aproximadamente com o inverso da largura da fita. Fato que se pode entender se levamos em conta que para larguras de fita muito grandes, o decaimento dos estados de borda ao ingressar no bulk do grafeno causará que a interação entre as bordas diminua. Assim, a interação entre os estados de borda numa fita zigzag, com ordenamento antiferromagnético entre as bordas, está associado não somente com o aumento da magnetização em sítios não pertencentes as bordas [Figura 5.6(b)], mas também com a formação de um gap eletrônico: a medida que a interação entre as bordas diminui, o gap  $\Delta_0$  também diminui.

Por outro lado, se definimos  $\Delta_1$  como a separação entre as bandas fundamental e excitada em  $k = \pi$ , como mostrado na Figura 5.9(a), veremos que  $\Delta_1$  satura para um determinado valor. A magnetização de um sítio na borda é dada por  $M = \frac{1}{2} (\langle \hat{n}_{1A,\uparrow} \rangle + \langle \hat{n}_{1A,\downarrow} \rangle)$ , a qual muda para fitas zigzag de largura maior. A evolução entre  $2M \cdot U$  e  $\Delta_1$  é mostrado na Figura 5.10(a), da qual se deduz a relação

$$\Delta_1 \approx 2M \cdot U, \quad (5.3)$$

onde a diferença entre elas é menor que 1% [Figura 5.10(a)] com exceções em 2-ZGNR e 4-ZGNR, as quais são as fitas zigzag com largura menores. O resultado

## 5.2. EFEITOS DA REPULSÃO ELETRÔNICA INTRA-ATÔMICA



**Figura 5.10:** (a) Relação entre  $2M \cdot U$  e  $\Delta_1$  para várias larguras de fitas zigzag, onde  $M$  refere-se à magnetização nas bordas [ $2M = \langle \hat{n}_{1A,\uparrow} \rangle - \langle \hat{n}_{1A,\downarrow} \rangle$ ]. Se considerou  $U/|\gamma_0| = 1$ . (b) Comportamento do  $2M \cdot U$  em função da voltagem  $V_c$  necessária para desmagnetizar as bordas, e em geral, todo o sistema. Os valores indicados se referem ao sistema 8-ZGNR (largura = 1,56 nm), para vários valores de  $U$ .

está de acordo com resultados anteriores [28]. Os cálculos foram realizados com  $U/|\gamma_0| = 1$  para observar que a magnetização  $M$  nas bordas satura conforme a largura da fita aumenta. A magnetização  $M$  alcança  $0.14 \mu_B$ , valor que está de acordo com resultados anteriores [28, 33].

A magnetização na fita zigzag tem origem coulombiana e o sistema alcança esse estado devido a que é mais estável (critério de Stoner). No entanto, a aplicação de uma voltagem externa deveria ser capaz de entregar ao sistema a energia necessária para que, a um valor crítico  $V_c$ , possa desmagnetizar-se. Nesse sentido, se calculou a resposta do sistema 8-ZGNR, com vários valores de  $U$ , e se determinou a voltagem  $V_c$  para a qual o sistema todo fica desmagnetizado. Os valores  $V_c$  e  $2M \cdot U$  são comparados, e o resultado é mostrado na Figura 5.10(b). Fica claro que existe uma relação entre elas,

$$2M \cdot U \sim V_c . \quad (5.4)$$

E da relação encontrada em (5.3), se deduz que

$$V_c \sim \Delta_1 . \quad (5.5)$$

Assim, a voltagem necessária para desmagnetizar o material está diretamente relacionada à separação entre os estados de borda em  $k = \pi$  (Figura 5.9.a).

Se deve ressaltar que uma voltagem externa não somente abre a possibilidade de desmagnetizar a fita, mas também modifica sua estrutura eletrônica. Os efeitos de campos externos aplicados em nanofitas zigzag de dupla camada e camada única são tratados no capítulo seguinte.

# 6

## Efeito de Campos Externos

Devido a presença de estados localizados nas bordas de fitas zigzag, que são ocupados por elétrons com energia no nível de Fermi, o sistema será susceptível a campos externos, que podem produzir comportamentos peculiares. Son *et al* [17] mostraram que um campo elétrico aplicado na direção transversal das fitas zigzag induz uma semi-metalicidade, ou seja, uma banda de spin se comporta como um metal enquanto os elétrons da banda de spin contrários como semicondutor. Como a corrente elétrica pode exibir elétrons totalmente spin-polarizados, este efeito pode ter aplicações práticas em transistores de efeito de campo[40].

Desde finais da década dos 90's existe uma procura de materiais com propriedades de semi-metalicidade [41], e estas incluem as ligas metálicas de Heusler, perovskitas, entre outros. A vantagem das nanofitas de grafeno sobre estes sistemas é o fato de ser um material de carbono, cujo raio pequeno faz com que a interação spin-órbita seja desprezível (4 – 6 meV [17]), e portanto não tenha grande influência na escala de energias onde a semi-metalicidade está presente ( $\sim 100$  meV). Além disso a semi-metalicidade em fitas de grafeno se vê reforçada quando as bordas são oxidadas parcialmente [42]. Estas características das fitas zigzag despertam grande interesse para seu uso na spintrônica.

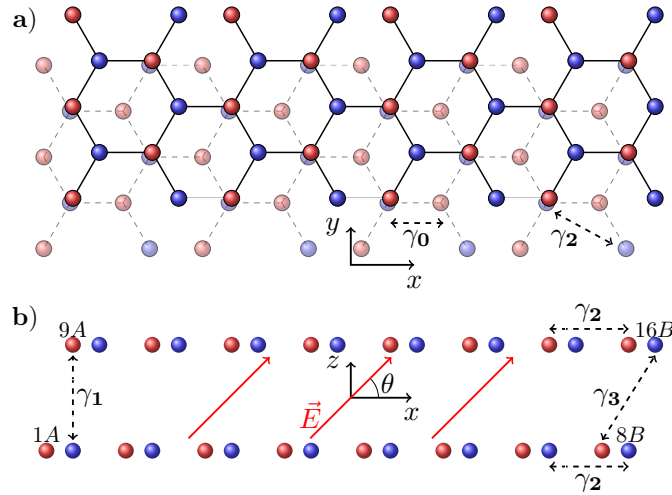
### 6.1 Interação com Campo Elétrico

---

Novamente, usaremos o hamiltoniano correspondente ao modelo de Hubbard

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_m [\gamma_0 \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} a_{i,\sigma}^\dagger b_{j,\sigma} + \gamma_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} (a_{i,\sigma}^\dagger a_{j,\sigma} + b_{i,\sigma}^\dagger b_{j,\sigma})] \\ & \sum_{i,\sigma} [\gamma_1 a_{1,i,\sigma}^\dagger b_{2,i,\sigma} + \gamma_3 b_{1,i,\sigma}^\dagger a_{2,i,\sigma}] \\ & + U \sum_m \sum_{i,\sigma} n_{m,i,\sigma} n_{m,i,\bar{\sigma}} + \text{H.c.} \end{aligned} \quad (6.1)$$

## 6.1. INTERAÇÃO COM CAMPO ELÉTRICO



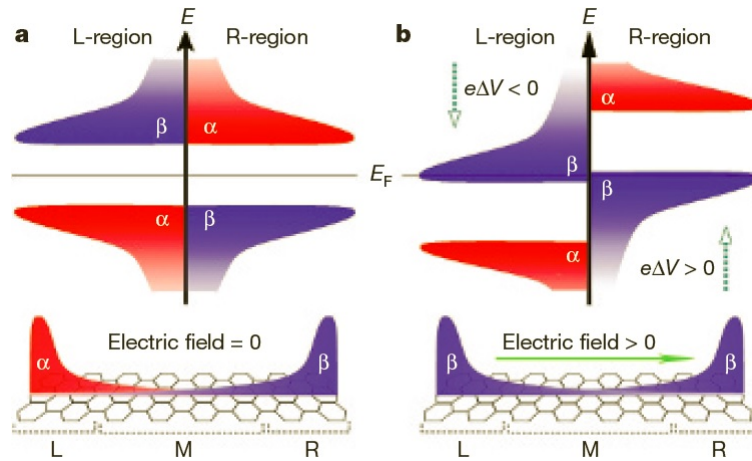
**Figura 6.1:** (a) Sistema 8-BZGNR na configuração Bernal. As bordas das fitas são paralelas ao eixo  $y$ . A seção transversal coincide com o eixo  $x$ . (b) Vista transversal da bicamada 8-BZGNR, e a direção do campo elétrico  $\vec{E}$ . Se mostra também os hoppings  $\gamma_1$  e  $\gamma_3$  entre os átomos de carbono, que pode pertencer à sub-rede  $A$  (vermelho) ou à sub-rede  $B$  (azul).

com valores de hopping indicados no capítulo 5.

Como mencionamos, um campo elétrico aplicado as fitas zigzag pode ser usado para promover mudanças nas propriedades eletrônicas do material. Uma carga  $q$  na posição  $\vec{r}$ , na presença de um campo elétrico  $\vec{\mathcal{E}}$ , possui um potencial eletrostático  $\mathcal{V} = -q\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r}$ . Logo, o operador potencial associado a um elétron com carga  $-|e|$  e spin  $\sigma$  será  $\hat{\mathcal{V}}_{m,i,\sigma} = |e|\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r}_{m,i}\hat{n}_{m,i,\sigma}$ , e que opera no sítio  $(m,i)$ , com  $m$  denotando o índice da camada ( $= 1$  ou  $2$ , para uma bicamada de fitas). Portanto, termos com energia própria  $\epsilon_{m,i} = |e|\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r}_{m,i}$  terão que ser adicionados ao hamiltoniano (6.1) para considerar o efeito do campo elétrico sobre o sistema de bicamadas.

Consideremos a arranjo mostrado na Figura 6.1(a), que consiste em duas fitas zigzag empilhadas na configuração Bernal, com as bordas zigzag paralelas ao eixo  $y$ . Em geral, o campo elétrico aplicado ao sistema faz um ângulo  $\theta$  com a direção transversal da fita. Os três casos que trataremos serão:  $\theta = 0^\circ$ , quando o campo é paralelo as fitas, na direção transversal;  $\theta = 90^\circ$ , quando o campo é perpendicular ao plano das fitas; e finalmente faremos  $\theta$  variar de  $0^\circ$ – $90^\circ$  para observar a evolução do sistema.

## 6.1. INTERAÇÃO COM CAMPO ELÉTRICO



**Figura 6.2:** Representação esquemática da resposta das fita zigzag ao campo elétrico transversal. (a) Os estados de borda contribuem com estados que são ocupados por elétrons com spin oposto para cada borda. (b) O potencial eletrostático gerado por um campo elétrico transversal é negativo numa das bordas, e positivo na outra. A semi-metalicidade acontece quando o gap indireto da banda  $\beta$  se fecha. Tirado da Ref.[17]

### 6.1.1 Campo elétrico transversal: $\theta = 0$

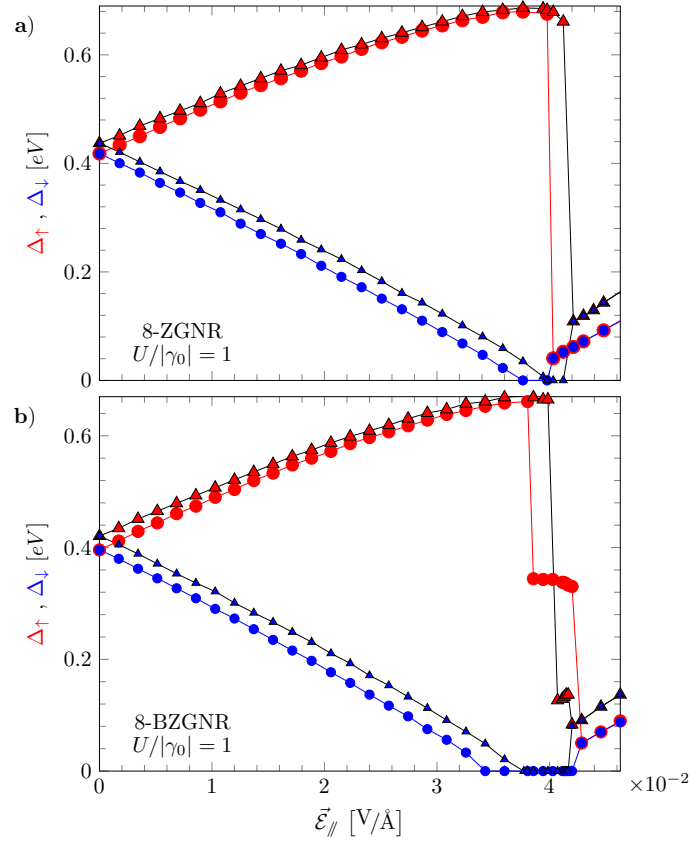
#### Semi-metalicidade

A aplicação de um campo elétrico transversal é representado na Figura 6.2, onde se mostra, de maneira esquemática, a densidade de estados correspondente aos estados de borda<sup>1</sup> de uma fita zigzag simples. Um campo elétrico transversal à fita zigzag gera um potencial eletrostático em cada um dos sítios do sistema. Numa das bordas, a energia de sítio diminui(aumenta) causando um deslocamento negativo(positivo) da densidade de estados, e gerando dois gaps indiretos. Um deles aumenta e o outro se fecha para um valor crítico de campo elétrico. Nesse estado, o material exibe semi-metalicidade, por comporta-se como um metal para um tipo de spin, e como semicondutor para elétrons com spin contrário. A partir do campo crítico, ocorre transferência de carga de uma das bordas em direção à outra, entre as bandas que logram alcançar o nível de Fermi. O sistema fica polarizado porque os elétrons responsáveis pelo transporte elétrico (com energia no nível de Fermi) tem o mesmo spin, e é indicado na Figura 6.2.b inferior.

O modelo de Hubbard descrito no capítulo 4 é capaz de prever a semi-metalicidade.

<sup>1</sup> A densidade de estados da Figura 6.2 não representa a densidade de estados local. Representa apenas a contribuição dos estados de borda. Cada estado de borda contribui com uma determinada polarização na borda para a qual pertence. A Figura leva em conta a simetria elétron-buraco, ou seja, se os estados abaixo do nível de Fermi são ocupados por elétrons com spin  $\alpha$  ( $\beta$ ), então os estados acima do nível de Fermi serão ocupados por buracos com spin  $\beta$  ( $\alpha$ ), onde  $\alpha$  e  $\beta$  são os spins majoritários de cada borda.





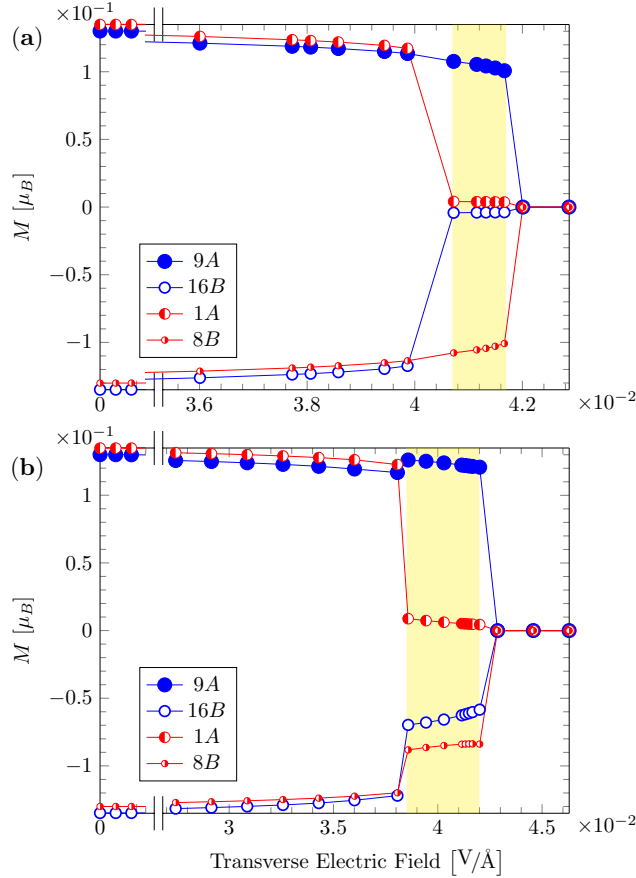
**Figura 6.3:** Dependência do gap eletrônico da banda up e da banda down,  $\Delta_{\uparrow}$  (símbolos em vermelho) e  $\Delta_{\downarrow}$  (símbolos em azul), respectivamente, em função do campo elétrico transversal para o sistema (a) 8-ZGNR e (b) bicamada 8-BZGNR. Símbolos triangulares e circulares indicam os resultados incluindo primeiros e segundos vizinhos, respectivamente.

A Figura 6.3 mostra o gap eletrônico como função do campo elétrico (em  $\text{V}/\text{\AA}$ ) para uma monocamada do tipo 8-ZGNR (a) e para o sistema 8-BZGNR (b) onde se observa que a degenerescência em spin é levantada para ambos sistemas de fitas zigzag. A semi-metalicidade é alcançada para um valor crítico de campo elétrico, quando uma banda de spin apresenta caráter metálico, enquanto a banda de spin contrária reforça seu caráter semiconductor.

### Queda da magnetização

A transferência de carga de uma borda em direção à outra, e que sucede a partir de um valor crítico de campo elétrico, diminui a magnetização de cada borda, e incrementa a carga local (em valor absoluto). Como os estados de borda apresentam densidade de estados muito alta no nível de Fermi, a carga transferida será muito grande ( $\delta Q \approx q_e \rho(E_F) \cdot \delta E$ , onde  $\delta Q$  é a carga no nível de Fermi,  $E_F$ , em um intervalo de energia muito pequeno  $\delta E$ ,  $q_e$  é a carga do elétron, e  $\rho$  é a DOS) e portanto, o

## 6.1. INTERAÇÃO COM CAMPO ELÉTRICO



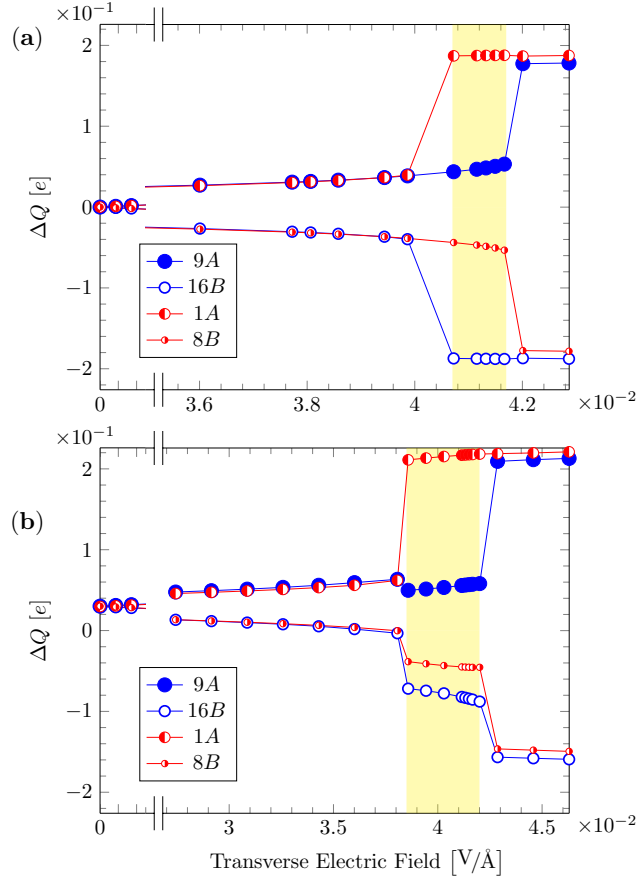
**Figura 6.4:** Magnetização nas 4 bordas do sistema 8-BZGNR [correspondentes aos sítios 1A, 8B, 9A e 16B da Figura 6.1(b)], considerando (a) apenas hoppings entre primeiros vizinhos, e (b) hoppings até segundos vizinhos. Círculos em azul e vermelho denotam os resultados para a camada inferior e superior, respectivamente. A região sombreada (em amarelo) marca o intervalo de valores de campo elétrico para o qual existe o plateau no diagrama Gap vs Campo elétrico da Figura 6.3.

processo de transferência de carga acontecerá para um intervalo muito pequeno de campo elétrico, causando a desmagnetização abrupta das bordas. Esta mudança abrupta na magnetização é mostrada na Figura 6.4(a) para o caso de bicamadas de nanofitas, onde a magnetização das bordas mais externas caem abruptamente, enquanto que a magnetização das outras duas bordas continua evoluindo.

### Plateau em bicamadas de nanofitas zigzag

Cabe mencionar que os resultados da densidade de estados de fitas zigzag, para diferentes larguras e valores de campo elétrico estão de acordo com resultados anteriores [28], incluindo hoppings até os segundos vizinhos. Na Figura 6.3 se observa a presença de um pequeno plateau na banda semicondutora do diagrama de gap eletrônico para o sistema de bicamadas de nanofitas. Este plateau aparece para

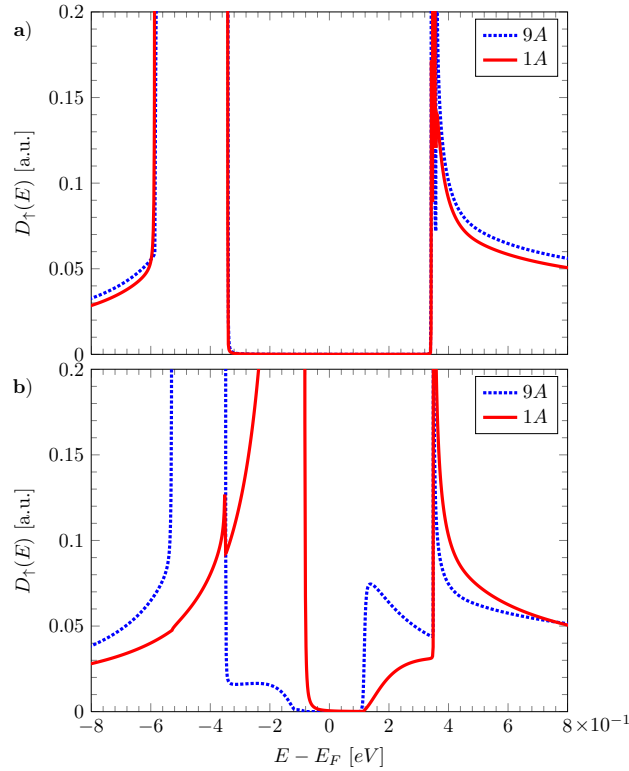
## 6.1. INTERAÇÃO COM CAMPO ELÉTRICO



**Figura 6.5:** Excesso de carga nas 4 bordas do sistema 8-BZGNR, considerando (a) apenas hoppings entre primeiros vizinhos e (b) hoppings até segundos vizinhos. Círculos em azul e vermelho denotam os resultados para a camada inferior e superior, respectivamente. A região sombreada (em amarelo) marca o intervalo de valores de campo elétrico para o qual existe o plateau no diagrama Gap vs Campo elétrico da Figura 6.3. A carga do elétron é  $e$ .

valores de campo elétrico próximos ao campo crítico, ponto para o qual se induz uma banda metálica. Além disso, os resultados obtidos quando se incluem hoppings até os segundos vizinhos, exibem um intervalo de campo elétrico maior para o qual o plateau se mantém.

Para entender a origem deste plateau, analisamos a magnetização local nas 4 bordas do sistema de nanofitas, tendo em vista que nelas se concentram os maiores valores de magnetização e de ocupação eletrônica (mostrado na Figura 6.7). Na Figura 6.4 (a) e (b) mostramos a magnetização nas quatro bordas do sistema 8-BZGNR considerando hoppings até primeiros e segundos vizinhos, respectivamente. Em ambos casos, a magnetização por átomo é quase constante até um valor crítico de campo elétrico. Quando se considera hoppings apenas entre primeiros vizinhos, a simetria elétron-buraco é preservada, e também a magnetização nas quatro bordas.



**Figura 6.6:** Densidade de estados local da banda up das duas bordas no lado esquerdo do sistema 8-BZGNR, para dois valores de campo elétrico. (a) Para  $4,0 \times 10^{-2} \text{ V}/\text{\AA}$ , os gaps das bandas up são os mesmos que para as duas bordas. (b) Esses gaps são reduzidos quando o campo elétrico é  $4,1 \times 10^{-2} \text{ V}/\text{\AA}$ , valor que pertence ao intervalo no qual se apresenta o plateau das Figuras 6.3(b) e 6.4(a). Os resultados incluem hoppings até primeiros vizinhos.

A Figura 6.4 (a) revela que o campo elétrico crítico desmagnetiza, aproximadamente, as duas bordas mais externas da bicamada de nanofitas, sítios 1A e 16B (ver Figura 6.1), um pertencente à camada inferior e o outro pertencente à camada superior. Por outro lado, os sítios das bordas internas, 8A e 9A, continuam magnetizados na região que corresponde exatamente ao intervalo de valores de campo elétrico onde o plateau é gerado, como mostrado na Figura 6.3(a). Quando os hoppings entre segundos vizinhos são levados em conta observamos uma quebra da simetria elétron-buraco. Uma magnetização assimétrica é mostrada na Figura 6.4(b). Nesse caso, o campo elétrico crítico desmagnetiza apenas uma das bordas (1A). A magnetização das outras bordas exibem um comportamento similar (não as mesmas) na região do plateau da banda semicondutora na Figura 6.3(b).

Na presença do campo elétrico transversal, os elétrons se distribuem, acumulando carga numa das bordas, e deixando déficit de elétrons na outra borda. Em consequência, uma borda se carrega negativamente; enquanto que a outra borda, positivamente. O excesso de carga em cada uma das bordas mencionadas (1A, 16B,

8B e 9A) foram calculados, e os resultados são exibidos na Figura 6.5 (a) e (b). Uma discussão similar feita para a magnetização nas quatro bordas pode ser feita para os resultados encontrados de excesso de carga.

A Figura 6.6 mostra a LDOS da banda de spin up, para as duas bordas do sistema 8-BZGNR, na região onde a banda de spin down é metálica, e para dois valores de campo elétrico: para  $4,0 \times 10^{-2} \text{ V/\AA}$ , onde o gap da banda up alcança seu valor máximo, e para  $4,1 \times 10^{-2} \text{ V/\AA}$ , que pertence à região do plateau da Figura 6.3(b) e 6.4(a). A LDOS da banda up para sítios da borda 1A e 9A, evoluem mantendo o mesmo valor de gap conforme se incrementa o campo elétrico, até alcançar um valor crítico onde o sítio 1A se desmagnetiza. Neste ponto, o reordenamento das cargas em 1A leva a um excesso de carga<sup>2</sup>, como se exibe na Figura 6.5(a), de um modo em que a magnetização cai a zero, incrementando os elétrons com spin up, e diminuindo os elétrons com spin down. Não entanto, devido às diferentes condições em que se encontram os sítios 1A e 9A (ver Figura 6.1), a transferência de carga para desmagnetizar ambas bordas não é concluída, e fica uma magnetização remanescente. O sítio 9A ainda permanece magnetizado e é preciso adicionar uma energia eletrostática extra ao sistema de nanofitas para desmagnetizar as bordas completamente. Por outro lado, a Figura 6.6(b) mostra que os gaps das bandas up de cada borda não são exatamente os mesmos; a borda 9A é mais isolante que 1A. Devido às características descritas aqui para bicamada de nanofitas, o intervalo de energias onde a semi-metalicidade existe é um pouco maior comparado com o caso da simples monocamada de nanofita, e é mais robusto quando se considera hoppings até segundos vizinhos.

O comportamento da magnetização e do excesso de carga (em valor absoluto) para outros sítios do sistema 8-BZGNR é mostrado na Figura 6.7, para valores de campo elétrico ao redor do intervalo e no intervalo para qual existe o plateau. A magnetização e o excesso de carga estão concentrados nas bordas. No entanto, na região do plateau, duas bordas se desmagnetizam e se carregam simultaneamente. Finalmente, ao sair da região do plateau, todo o sistema fica desmagnetizado e a transferência de carga de uma borda em direção à outra é completada.

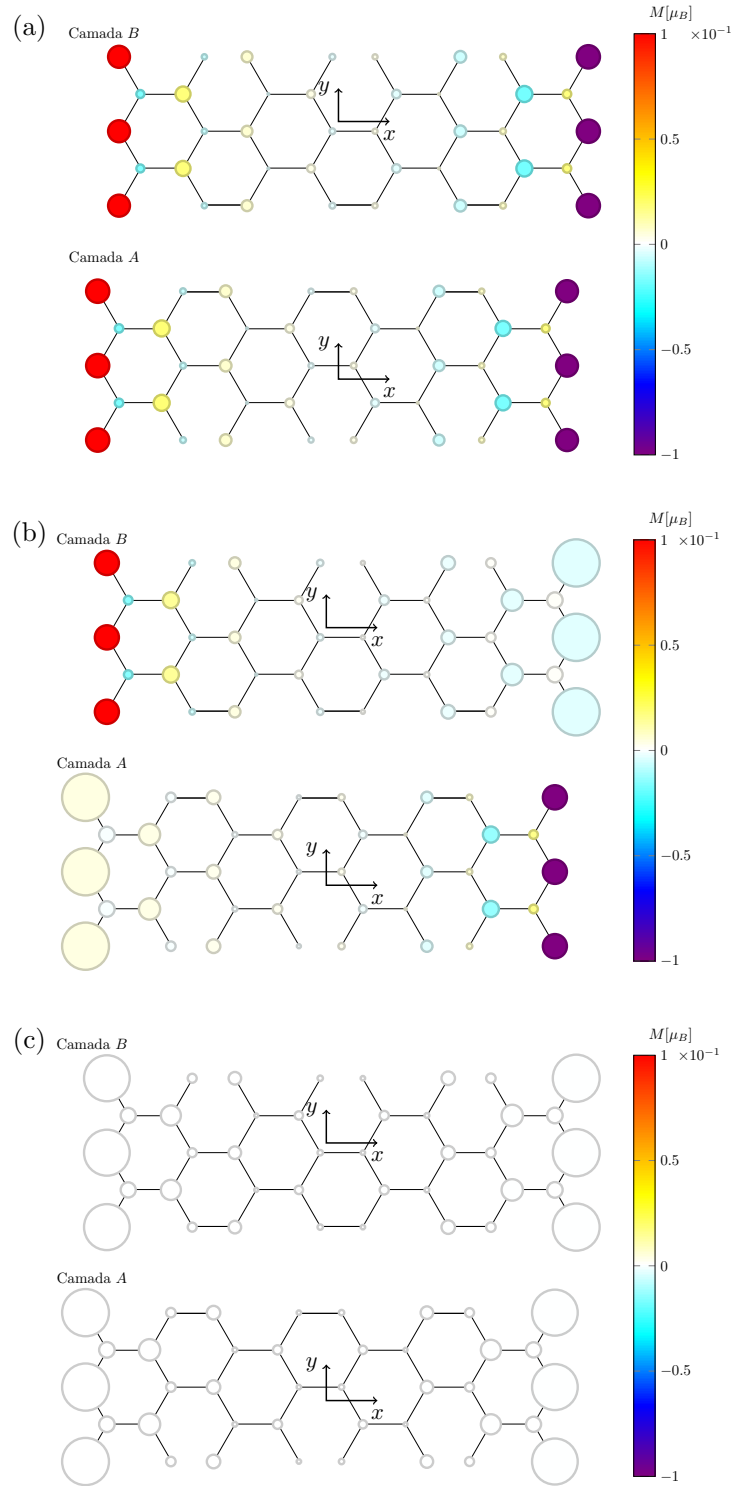
Devemos ressaltar que na Figura 6.7 novamente observamos o efeito da interação entre as bordas, como já se tinha discutido na página 44. A magnetização na subrede A (borda esquerda) diminui para sítios no interior da nanofita, mas cresce de novo

<sup>2</sup> O excesso de carga num sítio da borda 1A está definido segundo

$$\Delta Q_{1A}(\vec{\mathcal{E}}) \equiv e \left( \langle \hat{n}_{1A} \rangle_{\vec{\mathcal{E}}} - \langle \hat{n}_{1A} \rangle_{\vec{\mathcal{E}}=\vec{0}} \right)$$

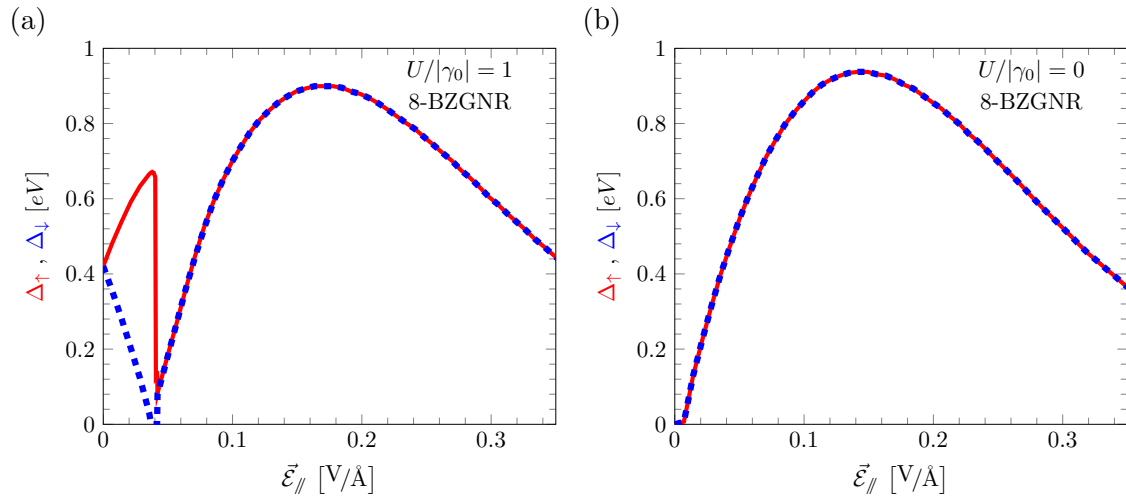
onde  $e$  é a carga do elétron, e  $\langle \hat{n}_{1A} \rangle = \langle \hat{n}_{1A,\uparrow} \rangle + \langle \hat{n}_{1A,\downarrow} \rangle$ . E se satisfaz  $\langle \hat{n}_{1A} \rangle_{\vec{\mathcal{E}}=\vec{0}} = 1$ .

## 6.1. INTERAÇÃO COM CAMPO ELÉTRICO



**Figura 6.7:** Magnetização (em níveis de cor) e excesso de carga (a área dos círculos é proporcional ao valor absoluto do excesso de carga) no sistema 8-BZGNR para três valores de campo elétrico: (a)  $4,0 \times 10^{-2} \text{ V/\AA}$ , (b)  $4,1 \times 10^{-2} \text{ V/\AA}$ , e (c)  $4,2 \times 10^{-2} \text{ V/\AA}$ . O primeiro caso corresponde ao ponto imediatamente anterior ao plateau da banda up. O segundo caso pertence ao intervalo para o qual o plateau existe. E o terceiro caso corresponde ao ponto imediatamente depois do plateau. Os resultados incluem hoppings apenas entre primeiros vizinhos, e correspondem às Figuras 6.4(a) e 6.5(a).

## 6.1. INTERAÇÃO COM CAMPO ELÉTRICO



**Figura 6.8:** Sistema 8-BZGNR na presença de um campo elétrico transversal,  $\vec{\mathcal{E}}_{\parallel}$ , com (a)  $U/|\gamma_0| = 1$  e (b)  $U/|\gamma_0| = 0$ . A linha contínua (em vermelho) representa o gap da banda up, e a linha tracejada (em azul) corresponde ao gap da banda down. Os resultados incluem hoppings somente entre primeiros vizinhos.

ao alcançar sítios na vizinhança da borda oposta. De forma similar ocorre para sítios da subrede  $B$  (borda direita). O excesso de carga também apresenta o mesmo comportamento.

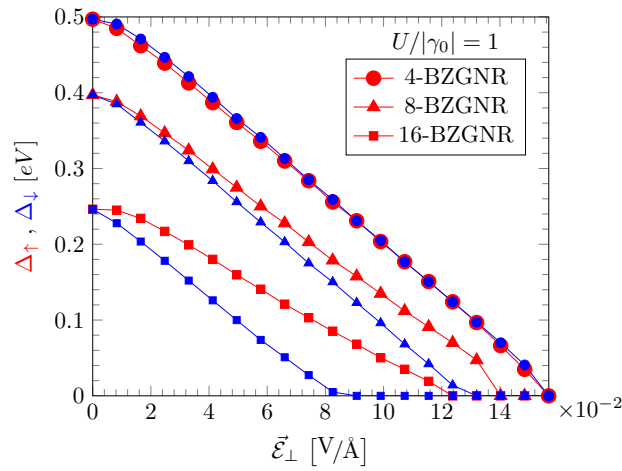
É importante mencionar que, o intervalo de valores de campo elétrico para o qual existe o plateau da banda up é maior no caso em que se considera hoppings entre segundos vizinhos (símbolos circulares da Figura 6.3.b). Em consequência, a semi-metalicidade existe para um intervalo maior de campo elétrico.

Adicionalmente, o sistema exhibe o comportamento mostrado na Figura 6.8(a) para valores de campo elétrico transversal maiores que o campo crítico. Depois do intervalo onde o sistema apresenta semi-metalicidade, as bandas up e down são degeneradas, e os gaps correspondentes são iguais. O gap do sistema cresce até alcançar um máximo e logo decai para valores maiores de campo elétrico. Depois do campo crítico, o comportamento dos gaps up e down é qualitativamente similar ao caso em que não se leva em conta a repulsão eletrônica [Figura 6.8(b)].

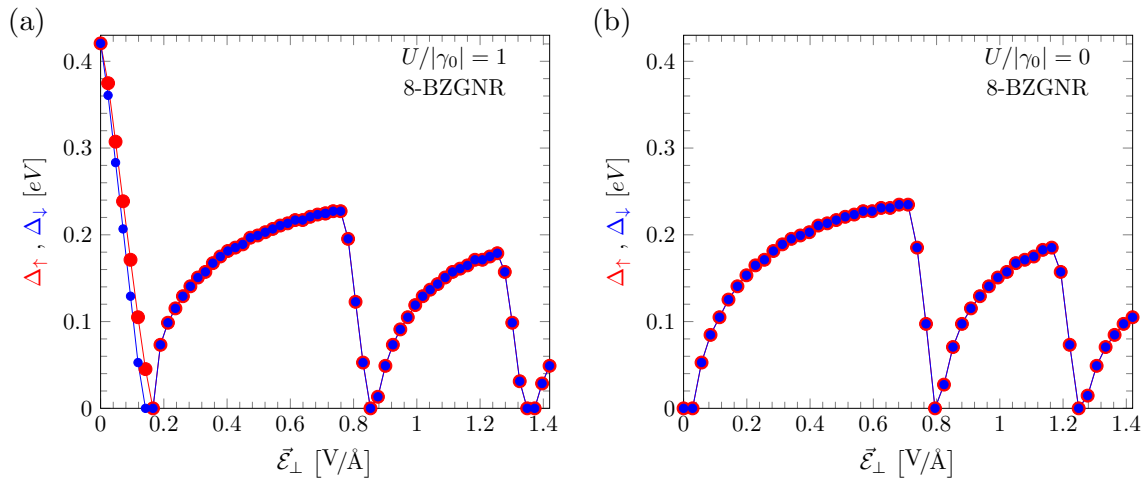
### 6.1.2 Campo elétrico perpendicular: $\theta = 90^\circ$

A fim de explorar outras possibilidades de modelagem de gap na presença de um campo elétrico, consideraremos o campo elétrico perpendicular ao plano das fitas. A Figura 6.9 apresenta o gap energético como função do campo elétrico perpendicular para diferentes bicamadas de grafeno: 4-BZGNR, 8-BZGNR, e 16-BZGNR. O tamanho do gap é reduzido conforme o campo aumenta. Para fitas com largura

## 6.1. INTERAÇÃO COM CAMPO ELÉTRICO

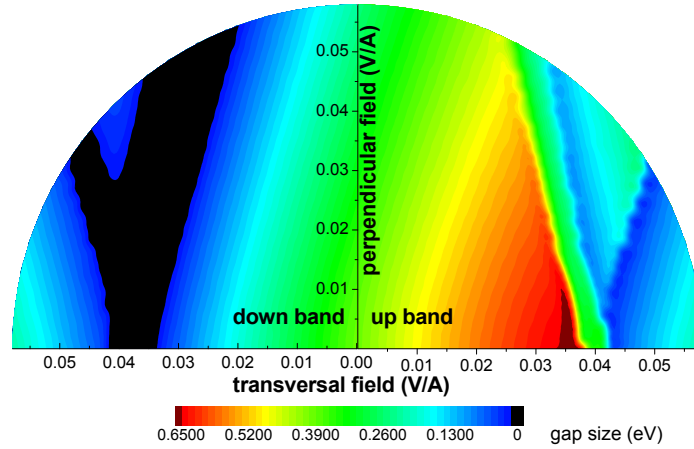


**Figura 6.9:** Dependência do gap eletrônico sob o campo elétrico perpendicular as fitas zigzag: 4-BZGNR (círculos), 8-BZGNR (triângulos) e 16-BZGNR (quadrados). Simbolos pequenos (em azul) e grandes (em vermelho) correspondem a gap das bandas up e down, respectivamente. Os resultados incluem hoppings até segundos vizinhos.



**Figura 6.10:** Sistema 8-BZGNR na presença de um campo elétrico perpendicular,  $\mathcal{E}_{\perp}$ , com (a)  $U/|\gamma_0| = 1$  e (b)  $U/|\gamma_0| = 0$ . Os símbolos em vermelho representam o gap da banda up; e os símbolos em azul, o gap da banda down. Os resultados incluem hoppings somente entre primeiros vizinhos.





**Figura 6.11:** Dependência do gap eletrônico da banda up e down,  $\Delta_{\uparrow}$ ,  $\Delta_{\downarrow}$ , na presença de um campo elétrico com ângulo  $\theta$  respeito da direção transversal da fita 8-BZGNR (coordenadas polares). A direção horizontal indica a componente campo transversal, enquanto que a direção vertical indica a componente campo perpendicular. A região em preto indica valor nulo do gap da banda down. Os resultados incluem hoppings até os segundos vizinhos.

maiores, a semi-metalicidade também é induzida, embora para valores relativamente grandes de campo elétrico, comparados com o caso de campo transversal. O sistema 16-BZGNR mostra um intervalo grande de valores de campo elétrico permitindo efeitos em relação à spintrônica.

A Figura 6.10(a) mostra o comportamento do sistema 8-BZGNR para valores de campo elétrico perpendicular maiores que o campo crítico. Os gaps da banda up e down são iguais, e o sistema se comporta qualitativamente semelhante ao caso onde a repulsão eletrônica não é considerada 6.10(b). O sistema apresenta oscilações cujos picos decrescem para campos maiores.

Embora o sistema 8-BZGNR tenha largura finita, o resultado da 6.10(b) está em acordo com as características da bicamada de grafeno (ver seção 3.2), a qual tem gap nulo, mas é modulado mediante um campo elétrico perpendicular. No entanto, a repulsão eletrônica gera um gap e uma região onde se levanta a degenerescência das bandas up e down, e ambas se reduzem para nanofitas de larguras maior, como é mostrado na Figura 6.9. Assim, o comportamento da bicamada de grafeno é recuperado para larguras de nanofita que tende a infinito.

### 6.1.3 Campo elétrico em outras direções

A Figura 6.11 exibe o comportamento do gap eletrônico das bandas up e down para diferentes valores e direção de campo elétrico. Os casos limite, transversal e perpendicular, são recuperados. Se observa que o plateau da banda up se mantém para outras direções de campo elétrico e eventualmente deixa de existir para o caso em que o campo elétrico seja perpendicular às fitas. Se resalta em negro a região onde o gap da banda down é nulo, ou seja, a região onde o sistema apresenta semi-metalicidade. Verifica-se portanto, um grande conjunto de intensidades de campos para os quais é possível obter comportamento metálico para uma das bandas de spin, evidenciando a possibilidade de gerar correntes dependentes de spins em dispositivos criados a base de bicamadas de nanofitas zigzag.

## 6.2 Campo magnético em nanofitas zigzag

---

### 6.2.1 Substituição de Peierls

Estudamos o caso em que o sistema de nanofitas interage com um campo magnético externo,  $\mathbf{B}$ , uniforme e perpendicular aos planos do sistema de bicamada. Por conveniência, o eixo  $Z$  é definido como sendo o eixo paralelo ao campo magnético. Descrevemos o efeito desse campo através do potencial vetorial magnético,  $\mathbf{A}$ , que está relacionado com  $\mathbf{B}$  segundo  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = B\hat{e}_z$ .

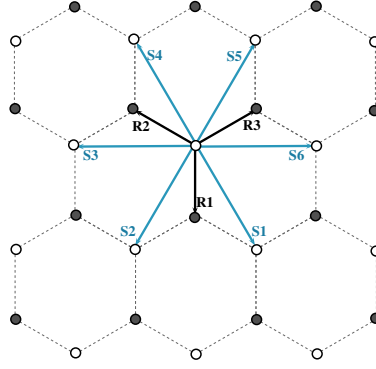
A direção transversal das fitas é considerada paralela ao eixo  $Y$ . Como o potencial vetorial adota diferentes formas matemáticas dependendo do calibre escolhido, sem alterar a física do problema, utilizaremos o calibre de Landau pois permite continuar trabalhando com o método da dizimação. Esse calibre é usado de uma maneira tal que somente as variações das coordenadas no eixo transversal à nanofita, (eixo  $Y$ ), entram nas contas, e com isso a simetria de translação das células da nanofita ao longo do eixo longitudinal (eixo  $X$ ) é mantida, que é a base da dizimação. Nesse calibre, o potencial vetorial é dado por

$$\mathbf{A} = -By\hat{e}_x . \quad (6.2)$$

As componentes ortogonais paralelas aos eixos  $X$  e  $Y$  são portanto  $A_x = -By$  e  $A_y = 0$ .

O campo magnético é incorporado ao sistema de nanofitas através da fase de Peierls, que pode ser interpretada como uma alteração nos hoppings segundo a

## 6.2. CAMPO MAGNÉTICO EM NANOFITAS ZIGZAG



**Figura 6.12:** Primeiros e segundos vizinhos mais próximos a um sítio da rede da nanofita.

seguinte relação:

$$\gamma_{n,m} \rightarrow \gamma'_{n,m} = \gamma_{n,m} e^{i2\pi\Delta\Phi_{n,m}} ,$$

$$\Delta\Phi_{n,m} = \frac{1}{\phi_0} \int_{R_n}^{R_m} dl \cdot \mathbf{A} ,$$

com

$$\phi_0 = \frac{h}{e} = 4,136 \times 10^{-15} \text{ T} \cdot \text{m}^2 .$$

Considerando-se o campo vetorial magnético dado por (6.2), o hopping que conecta dois sítios localizados no eixo  $Y$  permanece inalterado pois a integral de linha ao longo do eixo  $Y$  é sempre nulo,

$$\int_Y dl \cdot \mathbf{A} = \int dy A_y = 0 .$$

Entretanto, para dois sítios com coordenadas  $(x_0, y_0)$  e  $(x_f, y_f)$  que estejam conectados por uma linha reta descrita por  $\mathcal{L} : y(x) = y_0 + \frac{(y_f - y_0)}{(x_f - x_0)}(x - x_0)$ , a integral de linha respectiva será:

$$\int_{\mathcal{L}} dl \cdot \mathbf{A} = -B(x_f - x_0) \left[ y_0 + \frac{(y_f - y_0)}{2} \right] .$$

Aplicando os resultados gerais anteriores ao caso particular da nanofita zigzag, onde os sítios estão conectados aos seus primeiros vizinhos mais próximos através

## 6.2. CAMPO MAGNÉTICO EM NANOFITAS ZIGZAG

de  $\mathbf{R}_1$ ,  $\mathbf{R}_2$  e  $\mathbf{R}_3$  (ver Figura 6.12):

$$\mathbf{R}_1 = -a_{cc}\hat{\mathbf{e}}_y ,$$

$$\mathbf{R}_2 = \frac{a_{cc}}{2} \left( -\sqrt{3}\hat{\mathbf{e}}_x + \hat{\mathbf{e}}_y \right) ,$$

$$\mathbf{R}_3 = \frac{a_{cc}}{2} \left( \sqrt{3}\hat{\mathbf{e}}_x + \hat{\mathbf{e}}_y \right) ,$$

teremos que o defasagem, em função do campo magnético externo, vêm dada por

$$\Delta\Phi_{n,m} = \begin{cases} 0 & ; \mathbf{R}_{n,m} = \pm\mathbf{R}_1 \\ \frac{\phi(B)}{3\phi_0} \left[ \pm \frac{y_n}{a_{cc}} + \frac{1}{4} \right] ; \mathbf{R}_{n,m} = \pm\mathbf{R}_2 \\ \frac{\phi(B)}{3\phi_0} \left[ \pm \frac{y_n}{a_{cc}} - \frac{1}{4} \right] ; \mathbf{R}_{n,m} = \pm\mathbf{R}_3 \end{cases}$$

onde  $\phi(B)$  é o fluxo magnético através de um hexágono da rede do grafeno:  $\phi(B) = \iint_{hex} d\mathbf{a} \cdot \mathbf{B} = A_{hex}B$ , e  $A_{hex}$  representa a área do hexágono, dada por

$$A_{hex} = \frac{3\sqrt{3}}{2}a_{cc}^2 = 5,239 \times 10^{-20} \text{ m}^2 .$$

Assim, para  $B = 1 \text{ T}$  a variação da fase é  $\Delta\Phi = \frac{\phi(B = 1 \text{ T})}{\phi_0} = 1,267 \times 10^{-5}$ .

Considerando ainda os hoppings que conectam um sítio aos seus segundos vizinhos mais próximos mediante  $\mathbf{S}_1$ ,  $\mathbf{S}_2$  e  $\mathbf{S}_3$ , obtemos,

$$\Delta\Phi_{n,m} = \begin{cases} \frac{\phi(B)}{3\phi_0} \left[ \mp \frac{y_n}{a_{cc}} + \frac{3}{4} \right] ; \mathbf{S}_{n,m} = \pm\mathbf{S}_1 \\ \frac{\phi(B)}{3\phi_0} \left[ \pm \frac{y_n}{a_{cc}} - \frac{3}{4} \right] ; \mathbf{S}_{n,m} = \pm\mathbf{S}_2 \\ \frac{\phi(B)}{3\phi_0} \left[ \pm 2 \frac{y_n}{a_{cc}} \right] ; \mathbf{S}_{n,m} = \pm\mathbf{S}_3 \end{cases}$$

Em função desses desfases, os hoppings entre os sítios  $m$  e  $n$  são recalculados segundo

$$\gamma_0 \rightarrow \gamma_{0;n,m} = \gamma_0 e^{i2\pi\Delta\Phi_{n,m}} ,$$

e

$$\gamma_2 \rightarrow \gamma_{2;n,m} = \gamma_2 e^{i2\pi\Delta\Phi_{n,m}} .$$

Desta forma, o problema de aplicar um campo magnético se reduz a recalculer os hoppings numa mesma camada  $\gamma_0$ ,  $\gamma_2$ , e manter inalterado os hoppings entre camadas  $\gamma_1$ ,  $\gamma_3$ , já que não existe fluxo magnético num plano perpendicular as nanofitas.

### 6.2.2 Interação com campo magnético e elétrico

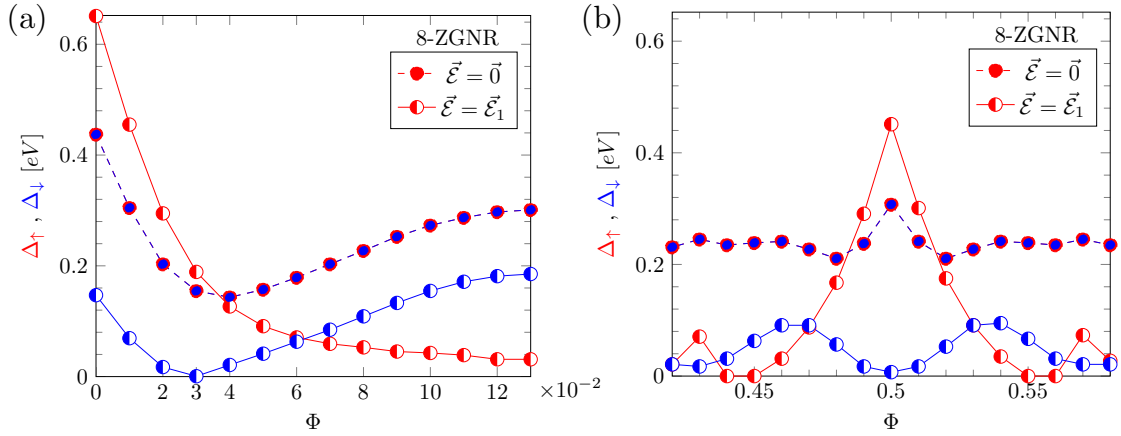
A resposta de uma nanofita zigzag à ação de um campo magnético perpendicular é mostrada na Figura 6.13(a) (campo elétrico fixo e nulo  $|\vec{\mathcal{E}}_1| = 0$ ). No intervalo de  $\Phi$  pequenos apresentado, o gap do sistema diminui a medida que se aumenta o valor do campo magnético, até alcançar um valor mínimo, a partir do qual o gap novamente aumenta com  $\Phi$ . Por outro lado, ao aplicar um campo elétrico transversal, a degenerescência em spin é quebrada, e o gap da banda up(down) aumenta(diminui) (no intervalo  $\Phi = 0 - 0,03$ ). Variando a intensidade do campo elétrico aplicado, observamos que a partir de um valor igual a  $|\vec{\mathcal{E}}_1| = 2,8 \times 10^{-2} \text{ V/\AA}$ , o gap da banda down se anula para um valor particular de  $\Phi \approx 0,03$ , o que equivale a  $B \approx 2,3 \times 10^3 \text{ T}$ . Nota-se que o valor do campo transversal  $|\vec{\mathcal{E}}_1|$  para a qual se alcança semi-metalicidade é menor que  $4,0 \times 10^{-2} \text{ V/\AA}$ , encontrado na seção 6.1.1 quando apenas se considerava campo elétrico aplicado na monocamada de grafeno. Assim, a aplicação combinada de campo elétrico e magnético é capaz de reduzir os valores necessários de campo elétrico para que o sistema apresente semi-metalicidade.

Outros valores de  $\Phi$  também são analisados. Na Figura 6.13(b), o sistema apresenta semi-metalicidade em  $\Phi = 0,5$  para um valor fixo de  $|\vec{\mathcal{E}}_1| = 2,8 \times 10^{-2} \text{ V/\AA}$ , entretanto a faixa de valores de campo magnético correspondente está fora do alcance da realização experimental.

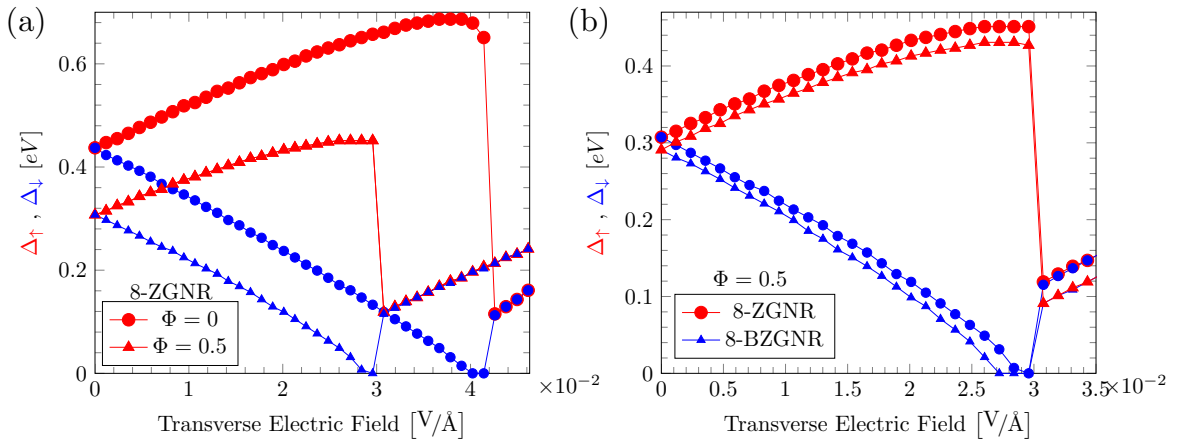
Finalmente, a Figura 6.14(a) mostra o efeito da aplicação de um campo magnético no diagrama Gap vs. campo elétrico transversal, para valores fixo de  $\Phi = 0$  e  $\Phi = 0,5$ , e se observa a redução no valor crítico de campo elétrico. O comportamento da monocamada e da bicamada de nanofitas zigzag é similar para esta configuração de campos externos, e é mostrado na Figura 6.14(b).

Assim, a aplicação de campo elétrico, magnético, e o efeito combinado desses campos, permite modular o gap de energia das nanofitas zigzag de grafeno. Pretendemos explorar esses efeitos de forma mais sistemática tentando encontrar faixas de intensidades de campos que possam ser observadas em futuros experimentos.

## 6.2. CAMPO MAGNÉTICO EM NANOFITAS ZIGZAG



**Figura 6.13:** Sistema 8-ZGNR na presença de um campo magnético perpendicular para dois valores de campo elétrico transversal  $|\vec{\mathcal{E}}| = 0$  e  $|\vec{\mathcal{E}}_1| = 2,8 \times 10^{-2} \text{ V/\AA}$ . Símbolos em vermelho denotam o gap da banda up, enquanto que símbolos em azul representam o gap da banda down. (a) Resposta do sistema para valores de  $\Phi$  pequenos, na presença de campo elétrico nulo  $|\vec{\mathcal{E}}| = 0$  (círculos cheios) e campo  $\vec{\mathcal{E}}_1$  (círculos semi-cheios). (b) Resposta do sistema para  $\Phi$  em torno de 0,5. Cálculos realizados considerando hopping até primeiros vizinhos



**Figura 6.14:** O sistema 8-BZGNR interage com um campo elétrico transversal e um campo magnético perpendicular. (a) O valor crítico de campo elétrico alcança o mínimo valor em um valor fixo de  $\Phi = 0,5$ . (b) Comportamento do fita simples 8-ZGNR e a bicamada 8-BZGNR sob a ação dos campos externo. Cálculos realizados considerando hopping somente entre primeiros vizinhos

# 7

## Conclusões

Motivados pelas propriedades não usuais das nanofitas zigzag de grafeno, estudamos os aspectos relacionados à modelagem do seu gap de energia. As propriedades eletrônicas e magnéticas do grafeno e das nanofitas de grafeno foram estudadas usando a aproximação Tight Binding e o modelo de Hubbard. Os cálculos foram realizados seguindo a aproximação de campo médio e adotando um processo auto-consistente.

Segundo o modelo Tight Binding, as nanofitas zigzag são metálicas com uma alta densidade de estados no nível de Fermi, atribuídas aos estados de borda. As fitas zigzag possui bandas que são ocupadas por elétrons cuja função de onda está deslocalizada no material. No entanto, existem um par de bandas para as quais os elétrons estão muito localizadas nas bordas, denominados 'estados de borda'. Estes estados são responsáveis pelas propriedades eletrônicas da nanofita zigzag devido a que são ocupados por elétrons com energia no nível de Fermi.

O modelo Tight Binding prevê gap eletrônico quando um campo elétrico transversal as nanofitas é aplicado. O gap cresce a medida que se aumenta o campo elétrico, alcança um máximo, e logo se anula. No entanto, a consideração da repulsão coulombiana entre os elétrons do material muda drasticamente este cenário.

Num sistema com alta densidade de estados, que é caso das nanofitas zigzag, uma pequena repulsão eletrônica induz a magnetização do sistema. Assim, o modelo de Hubbard prevê uma alta magnetização nas bordas, que decai rapidamente para átomos de carbono no interior das nanofitas. Essas propriedades magnéticas já tem sido observadas detectadas experimentalmente através de medidas susceptibilidade magnética[31]. Encontramos que existe um estado para a qual a magnetização total do sistema é nula, e para a qual as bordas apresentam ordenamento ferromagnético, e antiferromagnético entre as bordas. Na direção transversal, a magnetização dos átomos de carbono apresentam ordenamento antiferromagnético. Além disso, a magnetização local satura conforme se incrementa a largura da nanofita. Encontra-

---

mos que para  $U/|\gamma_0| = 1$ , o valor limite da magnetização por átomo de carbono das bordas é  $0,14 \mu_B$ .

Ao considerar repulsão eletrônica, as nanofitas de grafeno de borda zigzag apresentam um gap na densidade de estados. O gap e a energia de repulsão intra-atômica  $U$  tem uma dependência linear para valores de  $U$  maiores que  $\sim 2.0\gamma_0$ . Por outro lado, há uma dependência do gap com a largura da nanofita zigzag. O gap alcança um máximo de 0,6 eV para uma fita de largura 0,7 nm, e o gap obtido é comparável ao do semicondutor Ge.

A saturação da magnetização e a indução de um gap de energia estão associados à interação entre as bordas. Se espera que essa interação diminua para bordas muito afastadas como em um sistema de grafeno semi-infinito. Para bordas muito afastadas, a magnetização satura a um valor máximo, enquanto que o gap de energia tende a zero.

Nossos resultados mostraram uma relação  $V_c \approx 2UM$ , onde  $V_c$  é a voltagem necessária para desmagnetizar o material,  $M$  é a magnetização por átomo nas bordas da fita zigzag, e  $U$  é a energia de repulsão entre os elétrons no átomo de carbono. A voltagem externa não somente logra desmagnetizar o material, mas também muda sua estrutura eletrônica. Um campo elétrico transversal as fitas levanta a degenerescência entre as bandas de spin up e down. O gap de energia para as bandas up e down evoluem de maneira diferente ao incrementar o campo elétrico, uma delas aumenta enquanto que a outra decresce, até que eventualmente, chega a anular-se. Nesse ponto a banda é metálica, enquanto que a outra mantém o carácter semicondutor, e o sistema exhibe semi-metalicidade. Logo, a banda semicondutora decai abruptamente e a magnetização local se anula. Um efeito extra foi observado no caso das bicamadas de nanofitas: a presença de um plateau na banda semicondutora para um intervalo de valores ao redor do campo elétrico crítico. O plateau está associado a um estado em que as bordas da bicamada de nanofitas ficam desmagnetizadas parcialmente. O plateau estende o intervalo de valores de campo elétrico para o qual o sistema exhibe semi-metalicidade. Este intervalo é maior quando hopping entre segundos vizinhos são considerados no modelo teórico. Para valores de campo elétrico maiores ao campo crítico, o sistema fica totalmente desmagnetizado, e o sistema continua evoluindo com gap da banda up igual ao gap da banda down.

Na presença de um campo perpendicular, o gap das bicamadas de nanofitas diminui, até se anular para campos suficientemente intensos. A semi-metalicidade é também observada neste caso, e se torna mais evidente conforme aumenta a largura do sistema de bicamadas. Os valores de campo crítico nessa direção são superiores aos valores de campo da direção transversal.



---

O campo elétrico em outras direções, similarmente ao caso transversal ou perpendicular, induz também semi-metalicidade nas nanofitas zigzag. Encontramos que a direção onde a semi-metalicidade é mais robusta ocorre para o caso em que o campo é transversal as nanofitas.

Embora os resultados apresentados estejam de acordo com trabalhos já reportados usando também o modelo de Hubbard, existe discrepâncias quantitativas quando os resultados são comparados com os obtidos por modelos de primeiros princípios no que diz respeito aos valores de campos críticos. Devemos apontar as limitações do modelo de Hubbard que não leva em conta o efeito da blindagem. É sabido que a blindagem eletrônica aumenta a escala de valores de campo elétrico necessário para desmagnetizar as nanofitas zigzag. Além disso, a aproximação de campo médio também limita as previsões quantitativas do modelo. Entretanto, o modelo de Hubbard é uma aproximação que tem sido usada largamente na descrição de sistemas de grafeno com relativo sucesso.

Como extensão da análise dos efeitos do campo elétrico pretendemos estudar a possibilidade de se modular o gap eletrônico com outras perturbações externas, como por exemplo, a ação de um campo magnético. Esses estudos foram iniciados e já observamos que o valor de campo crítico para o qual a nanofita zigzag apresenta semi-metalicidade, diminui mediante a aplicação de um campo magnético perpendicular. É nosso interesse analisar as propriedades induzidas mediante a aplicação conjunta de campo elétrico e magnético de forma mais sistemática para que possamos propor novas alternativas de modelagem da estrutura eletrônica do sistema de bicamadas de nanofitas de grafeno zigzag.

# A

## Funções de Green

A função de Green é aquela que coincide com a função de onda solução da equação de Schrödinger, para instantes  $t > t_i$ , em que  $t_i$  tinha a forma  $\psi = -i\delta(x - x_i)$ , isto é,

$$H(x, t)\tilde{g}(x, x_i; t, t_i) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\tilde{g}(x, x_i; t, t_i) \rightarrow \left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - H(x, t)\right)\tilde{g}(x, x_i; t, t_i) = 0, \quad (\text{A.1})$$

$$\lim_{t \rightarrow t_i} \tilde{g}(x, x_i; t, t_i) = -i\delta(x - x_i). \quad (\text{A.2})$$

Se pode verificar que essa função de Green pode ser escrita em termos das auto-funções do hamiltoniano da seguinte maneira<sup>1</sup>

$$\tilde{g}(x, x_i; t, t_i) = -i \sum_n e^{-iE_n(t-t_i)/\hbar} \psi_n(x) \psi_n^*(x), \quad (\text{A.3})$$

quando  $t \rightarrow t_i$

$$\lim_{t \rightarrow t_i} \tilde{g}(x, x_i; t, t_i) = -i \sum_n \psi_n(x) \psi_n^*(x) = -i\delta(x - x_i). \quad (\text{A.4})$$

Além disso, consideramos que para instantes anteriores a  $t_i$  não existe perturbação  $t < t_i$ ,  $\tilde{g}(t) = 0$ .

No que segue, vamos considerar a função de Green para a energia, a qual é a transformada de Fourier de  $\tilde{g}(t)$ , com  $t \equiv t - t_i$ ,

$$G(x, x_i; E) = \mathcal{F} \{ \tilde{g}(x, x_i; t) \} \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{g}(x, x_i; t) e^{iEt/\hbar} dt, \quad (\text{A.5})$$

---

<sup>1</sup> se verifica

$$\begin{aligned} H\tilde{g}(x, x_i; t, t_i) &= -i \sum_n e^{-iE_n(t-t_i)/\hbar} (H\psi_n(x)) \psi_n^*(x) \\ &= -i \sum_n (E_n e^{-iE_n(t-t_i)/\hbar}) \psi_n(x) \psi_n^*(x) \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{g}(x, x_i; t, t_i) \end{aligned}$$

considerando que  $\tilde{g}(t) = 0$  para  $t < 0$ , a função de Green pode ser escrita em termos da função degrau  $\theta(t)$ ,

$$G(x, x_i; E) = \mathcal{F} \{ \tilde{g}(x, x_i; t) \theta(t) \} . \quad (\text{A.6})$$

Ao calcular a transformada de Fourier temos

$$G(x, x_i; E) = \sum_n \frac{\psi_n(x) \psi_n^*(x_i)}{E - E_n} - i \sum_n \delta(E - E_n) \psi_n(x) \psi_n^*(x_i) . \quad (\text{A.7})$$

Assim, quando  $E \neq E_n$ , o segundo termo se anula. Para  $E = E_n$ , a função de Green não está bem definida porque possui singularidades nesses pontos, portanto, outras variáveis que dependam da função de Green também não estarão bem definidas devido a existência de termos divergentes como o seguinte (substituir (A.3) em (A.5))

$$G(x, x_i; E_n) = -i \sum_n \psi_n(x) \psi_n^*(x_i) \int_0^{+\infty} dt . \quad (\text{A.8})$$

Para evitar esses casos, multiplicamos o integrando por  $e^{-\epsilon t}$ , com  $\epsilon$  muito pequeno e que assegura a convergência da integral. Logo, se redefine a função de Green para a energia,

$$G(x, x_i; E) = \sum_n \frac{\psi_n(x) \psi_n^*(x_i)}{E + i0^+ - E_n} \equiv \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\psi_n(x) \psi_n^*(x_i)}{E + i\epsilon - E_n} . \quad (\text{A.9})$$

Se pode verificar que (A.9) satisfaz a seguinte equação

$$(E - H(x, t)) G(x, x_i; E) = \delta(x - x_i) , \quad (\text{A.10})$$

e se levamos em conta as seguintes relações entre a representação de coordenadas e a notação de Dirac,

$$\begin{aligned} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') H(\mathbf{r}) &= \langle \mathbf{r} | \hat{H} | \mathbf{r}' \rangle , \\ G(x, x_i; E) &= \langle \mathbf{r} | \hat{G}(E) | \mathbf{r}' \rangle , \\ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle , \\ \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}'| &= \hat{1} , \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

então é possível mostrar que (A.10) pode ser expressa em termos de operadores:

$$(E - \hat{H}) \hat{G}(E) = \hat{1} , \quad (\text{A.12})$$

---

onde o operador de Green resolve

$$\hat{G}(E) = (E - \hat{H})^{-1}, \quad (\text{A.13})$$

e a correspondente expressão de (A.9) em termos das autofunções do hamiltoniano é[20]

$$\hat{G}(z) = \sum_n \frac{|\psi_n\rangle \langle \psi_n|}{z - E_n}, \quad (\text{A.14})$$

com  $z \equiv E + i\epsilon$ , e  $\epsilon \rightarrow 0$ .

# B

## Equação de Dyson

Vamos considerar três sítios, denotados por  $L$ ,  $C$ ,  $R$  -esquerdo, centro e direito, respectivamente-. O sítio  $L$  está acoplado ao sítio  $C$ , e o sítio  $C$  está acoplado ao sítio  $R$ . Os sítios poderiam representar átomos. Ou poderiam também representar eletrodos  $L$  e  $R$  conectados a um dispositivo  $C$ . Em geral, consideramos que o sítio  $C$  possui um espectro discreto de energia, e de tamanho suficientemente grande para que seja possível desprezar o acoplamento entre os sítio  $L$  e  $R$ . Podemos desdobrar o hamiltoniano do sistema como

$$\hat{H} = \hat{H}_L + \hat{H}_C + \hat{H}_R + \hat{V}_{LC} + \hat{V}_{LC}^\dagger + \hat{V}_{RC} + \hat{V}_{RC}^\dagger, \quad (\text{B.1})$$

e a equação de Schrödinger para o sistema completo é dada por

$$\begin{pmatrix} \hat{H}_L & \hat{V}_{LC} & 0 \\ \hat{V}_{LC}^\dagger & \hat{H}_C & \hat{V}_{RC}^\dagger \\ 0 & \hat{V}_{RC} & \hat{H}_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\phi_L\rangle \\ |\phi_C\rangle \\ |\phi_R\rangle \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} |\phi_L\rangle \\ |\phi_C\rangle \\ |\phi_R\rangle \end{pmatrix}, \quad (\text{B.2})$$

onde os potenciais de interação entre  $L$  e  $C$  ( $R$  e  $C$ ) está indicado por  $\hat{V}_{LC}$  ( $\hat{V}_{RC}$ ). Ao resolver (B.2) obtemos

$$\hat{H}_L |\phi_L\rangle + \hat{V}_{LC} |\phi_C\rangle = E |\phi_L\rangle \rightarrow (E - \hat{H}_L) |\phi_L\rangle = \hat{V}_{LC} |\phi_C\rangle \rightarrow |\phi_L\rangle = \hat{g}_L \hat{V}_{LC} |\phi_C\rangle \quad (\text{B.3})$$

$$\hat{V}_{RC} |\phi_C\rangle + \hat{H}_R |\phi_R\rangle = E |\phi_R\rangle \rightarrow (E - \hat{H}_R) |\phi_R\rangle = \hat{V}_{RC} |\phi_C\rangle \rightarrow |\phi_R\rangle = \hat{g}_R \hat{V}_{RC} |\phi_C\rangle \quad (\text{B.4})$$

$$\hat{V}_{LC}^\dagger |\phi_L\rangle + \hat{H}_C |\phi_C\rangle + \hat{V}_{RC}^\dagger |\phi_R\rangle = E |\phi_C\rangle, \quad (\text{B.5})$$

onde  $\hat{g}_L = (E - \hat{H}_L)^{-1}$  e  $\hat{g}_R = (E - \hat{H}_R)^{-1}$  representam as funções de Green dos sítios  $L$  e  $R$  antes de ser acoplados ao sítio  $C$  (funções de Green dos sítios isolados)[43].

Logo, se substituem os (B.3) e (B.4) em (B.5) e se ordena,

$$(E - \hat{H}_C - \hat{\Sigma}_L - \hat{\Sigma}_R) |\phi_C\rangle = 0, \quad (\text{B.6})$$

onde as “autoenergias”  $\hat{\Sigma}_L, \hat{\Sigma}_R$  estão definidas segundo

$$\hat{\Sigma}_L \equiv \hat{V}_{LC}^\dagger \hat{g}_L \hat{V}_{LC}, \quad (\text{B.7})$$

$$\hat{\Sigma}_R \equiv \hat{V}_{RC}^\dagger \hat{g}_R \hat{V}_{RC}. \quad (\text{B.8})$$

A expressão (B.6) representa a equação para um sistema aberto efetivo, correspondente ao sítio  $C$ , aberto efetivo no sentido em que se consideram os efeitos do acople com  $L$  e  $R$ . O hamiltoniano efetivo do sítio  $C$  na presença dos sítios  $L$  e  $R$  seria

$$\hat{H}_C^{aberto} \equiv \hat{H}_C + \hat{\Sigma}_{LC} + \hat{\Sigma}_{CR}, \quad (\text{B.9})$$

e se entende  $\hat{H}_C$  como o hamiltoniano do sítio  $C$  isolado, ou seja antes de ser acoplado aos sítios  $L$  e  $R$ . A função de Green associada ao sítio  $C$  isolado é

$$\hat{g}_C = (E - \hat{H}_C)^{-1}, \quad (\text{B.10})$$

e uma função de Green pode ser associada ao hamiltoniano (B.9), isto é, a função de Green do sítio  $C$  na presença dos sítios  $L$  e  $R$ ,

$$\hat{G}_C(E) = (E - \hat{H}_C^{aberto})^{-1}, \quad (\text{B.11})$$

o em termos de (B.9),

$$\hat{G}_C(E) = (E - \hat{H}_C - \hat{\Sigma}_L - \hat{\Sigma}_R)^{-1}, \quad (\text{B.12})$$

e usando (B.10) temos

$$\hat{G}_C = (\hat{g}_C^{-1} - \hat{\Sigma}_L - \hat{\Sigma}_R)^{-1}, \quad (\text{B.13})$$

cuja inversa é

$$\hat{G}_C^{-1} = \hat{g}_C^{-1} - \hat{\Sigma}_L - \hat{\Sigma}_R = \hat{g}_C^{-1} (\hat{1} - \hat{g}_C \hat{\Sigma}_L - \hat{g}_C \hat{\Sigma}_R), \quad (\text{B.14})$$

e que ao multiplicar  $\hat{G}$  por a direita, y  $\hat{g}_C$  por a esquerda, encontramos

$$\begin{aligned} \hat{g}_C &= (\hat{1} - \hat{g}_C \hat{\Sigma}_L - \hat{g}_C \hat{\Sigma}_R) \hat{G}_C, \\ &= \hat{G}_C - \hat{g}_C \hat{\Sigma}_L \hat{G}_C - \hat{g}_C \hat{\Sigma}_R \hat{G}_C, \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

e ao ordenar se encontra a equação de Dyson[44],

$$\hat{G}_C = \hat{g}_C + \hat{g}_C \hat{\Sigma}_L \hat{G}_C + \hat{g}_C \hat{\Sigma}_R \hat{G}_C, \quad (\text{B.16})$$

onde se substitui (B.7) e (B.8),

$$\hat{G}_C = \hat{g}_C + \hat{g}_C \hat{V}_{LC}^\dagger \hat{g}_L \hat{V}_{LC} \hat{G}_C + \hat{g}_C \hat{V}_{RC}^\dagger \hat{g}_R \hat{V}_{RC} \hat{G}_C, \quad (\text{B.17})$$

De maneira similar, se pode encontrar a função de Green dos sítios  $L$  e  $R$  na presença de  $C$ :  $\hat{G}_L$  e  $\hat{G}_R$  respectivamente. O sistema inteiro e fechado,  $L - C - R$ , possui a respectiva função de Green  $\hat{G}$ , a qual tem entre suas componentes a  $\hat{G}_L$ ,  $\hat{G}_C$ ,  $\hat{G}_R$ , e além disso  $\hat{G}$  resolve a equação

$$\begin{pmatrix} E - \hat{H}_L & \hat{V}_{LC} & 0 \\ \hat{V}_{LC}^\dagger & E - \hat{H}_C & \hat{V}_{RC}^\dagger \\ 0 & \hat{V}_{RC} & E - \hat{H}_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{G}_L & \hat{G}_{LC} & \hat{G}_{LR} \\ \hat{G}_{CL} & \hat{G}_C & \hat{G}_{RC} \\ \hat{G}_{CL} & \hat{G}_{RC} & \hat{G}_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{1} & 0 & 0 \\ 0 & \hat{1} & 0 \\ 0 & 0 & \hat{1} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.18})$$

Ao resolver (B.18) se encontra que

$$\hat{G}_{LC} = \hat{g}_L \hat{V}_{LC} \hat{G}_C, \quad (\text{B.19})$$

$$\hat{G}_{RC} = \hat{g}_R \hat{V}_{RC} \hat{G}_C, \quad (\text{B.20})$$

e que permitem reescrever (B.17),

$$\hat{G}_C = \hat{g}_C + \hat{g}_C \hat{V}_{LC}^\dagger \hat{G}_{LC} + \hat{g}_C \hat{V}_{RC}^\dagger \hat{G}_{RC}, \quad (\text{B.21})$$

e supondo que o hamiltoniano (B.1) é hermitico, se deve satisfazer  $\hat{V}_{LC}^\dagger = \hat{V}_{CL}$  e  $\hat{V}_{RC}^\dagger = \hat{V}_{CR}$ . Portanto,

$$\hat{G}_C = \hat{g}_C + \hat{g}_C \hat{V}_{CL} \hat{G}_{LC} + \hat{g}_C \hat{V}_{CR} \hat{G}_{RC}. \quad (\text{B.22})$$

Assim, em geral, para sítios  $i, j$  acopladas entre elas, se resume os resultados (B.19), (B.20) e (B.22) na seguinte forma,

$$\hat{G}_{i,j} = \hat{g}_i \delta_{i,j} + \hat{g}_i \sum_j \hat{V}_{i,j} \hat{G}_{j,i}. \quad (\text{B.23})$$

A equação de Dyson na forma (B.23) é usada no processo da dizimação.

# Referências Bibliográficas

- [1] N. D. Mermin. Crystalline order in two dimensions. *Phys. Rev.*, 176:250–254, Dec 1968. [1](#)
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004. [1](#), [2](#)
- [3] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, and S. Ciraci. Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Phys. Rev. Lett.*, 102:236804, Jun 2009. [1](#)
- [4] P.R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71:622–634, May 1947. [1](#)
- [5] J.W. McClure. Band structure of graphite and de haas-van alphen effect. *Phys. Rev.*, 108:612–618, Nov 1957. [1](#)
- [6] J.C. Slonczewski and P.R. Weiss. Band structure of graphite. *Phys. Rev.*, 109:272–279, Jan 1958. [1](#)
- [7] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O’Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, November 1985. [2](#)
- [8] I. Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, November 1991. [2](#)
- [9] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H.L. Stormer. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9–10):351 – 355, 2008. [3](#)
- [10] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, and W.A. de Heer. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312(5777):1191–1196, 2006. [3](#)
- [11] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics, 8th edition*. Wiley, New York, 2004. [3](#)
- [12] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, and A.K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81:109–162, Jan 2009. [3](#), [22](#), [26](#), [38](#)



- [13] K. Novoselov M. Katsnelson and A. Geim. Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nature Physics*, 2:620–625, August 2006. [3](#)
- [14] K. Tanaka, S. Yamashita, H. Yamabe, and T. Yamabe. Electronic properties of one-dimensional graphite family. *Synthetic Metals*, 17(1-3):143 – 148, 1987. [4](#)
- [15] K. Kobayashi. Electronic structure of a stepped graphite surface. *Phys. Rev. B*, 48:1757–1760, Jul 1993. [4](#)
- [16] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, and K. Kusakabe. Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *Journal of the Physical Society of Japan*, 65(7):1920–1923, 1996. [4](#), [27](#), [28](#), [37](#), [40](#), [41](#)
- [17] Y. Son, M.L. Cohen, and S.G. Louie. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, 444:347–349, November 2006. [4](#), [29](#), [48](#), [50](#)
- [18] C. Tao, L. Jiao, O. Yazyev, Y. Chen, J. Feng, X. Zhang, R. Capaz, J. Tour, A. Zettl, H. Dai S. Louie, and M. Crommie. Spatially resolving edge states of chiral graphene nanoribbons. *Nature Physics*, 7:616–620, August 2011. [4](#), [5](#), [27](#)
- [19] S. Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems, 1st edition, pp 152*. Cambridge University Press, 1995. [7](#), [8](#)
- [20] E. Economou. *Green's Functions in Quantum Physics*. Springer, 2006. [11](#), [12](#), [70](#)
- [21] S. Cahangirov, M. Topsakal, and S. Ciraci. Armchair nanoribbons of silicon and germanium honeycomb structures. *Phys. Rev. B*, 81:195120, May 2010. [19](#)
- [22] K. Yoshizawa, T. Kato, and T. Yamabe. Interlayer interactions in two-dimensional systems: Second-order effects causing ABAB stacking of layers in graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 105(5):2099–2105, 1996. [25](#), [26](#)
- [23] H. Lipson and A. R. Stokes. The structure of graphite. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 181(984):101–105, 1942. [25](#)
- [24] R. Saito, R. Matsuo, T. Kimura, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. Anomalous potential barrier of double-wall carbon nanotube. *Chemical Physics Letters*, 348(3–4):187 – 193, 2001. [26](#)

- [25] E. McCann and V. I. Fal'ko. Landau-level degeneracy and quantum hall effect in a graphite bilayer. *Phys. Rev. Lett.*, 96:086805, Mar 2006. [26](#)
- [26] T.S. Li, Y.C. Huang, S.C. Chang, Y.C. Chuang, and M.F. Lin. Transport properties of ab-stacked bilayer graphene nanoribbons in an electric field. *The European Physical Journal B*, 64(1):73–80, 2008. [27](#), [28](#)
- [27] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 276(1365):238–257, 1963. [30](#), [31](#)
- [28] K. Wakabayashi and S. Dutta. Nanoscale and edge effect on electronic properties of graphene. *Solid State Communications*, 152(15):1420–1430, 2012. [32](#), [33](#), [40](#), [42](#), [44](#), [46](#), [47](#), [52](#)
- [29] H. Feldner, Z.Y. Meng, A. Honecker, D. Cabra, S. Wessel, and F.F. Assaad. Magnetism of finite graphene samples: Mean-field theory compared with exact diagonalization and quantum monte carlo simulations. *Phys. Rev. B*, 81:115416, Mar 2010. [32](#)
- [30] S. Akbar Jafari. Introduction to hubbard model and exact diagonalization. *Iranian Journal of Physics Research*, 8(2), 2008. [32](#)
- [31] O.E. Andersson, B.L.V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, M. Yoshikawa, and S. Bandow. Structure and electronic properties of graphite nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 58:16387–16395, Dec 1998. [35](#), [37](#), [41](#), [65](#)
- [32] Y. Son, M.L. Cohen, and S.G. Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 97:216803, Nov 2006. [37](#)
- [33] E. Castro, N. Peres, and J.Lopes dos Santos. Magnetic structure at zigzag edges of graphene bilayer ribbons. *J. Optoelectron. Adv. Materials*, 10(7):1716–1721, 2008. [38](#), [47](#)
- [34] X. Wang and T. Chakraborty. Coulomb screening and collective excitations in a graphene bilayer. *Phys. Rev. B*, 75:041404, Jan 2007. [38](#)
- [35] Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe, and Y. Kaburagi. Observation of zigzag and armchair edges of graphite using scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 71:193406, May 2005. [41](#), [42](#)

- [36] Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, and K. Kusakabe. Edge state on hydrogen-terminated graphite edges investigated by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 73:125415, Mar 2006. [41](#)
- [37] E.V. Castro, N.M.R. Peres, and J.M.B. Lopes dos Santos. Localized states at zigzag edges of multilayer graphene and graphite steps. *EPL (Europhysics Letters)*, 84(1):17001, 2008. [41](#)
- [38] J.M. Ziman. *Principles of the Theory of Solids, 2th edition*. Cambridge University Press, 1972. [41](#)
- [39] E. H. Lieb. Two theorems on the hubbard model. *Phys. Rev. Lett.*, 62:1201–1204, Mar 1989. [42](#)
- [40] G. Fiori and G. Iannaccone. Simulation of graphene nanoribbon field-effect transistors. *Electron Device Letters, IEEE*, 28(8):760–762, 2007. [48](#)
- [41] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, and D.M. Treger. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. *Science*, 294(5546):1488–1495, 2001. [48](#)
- [42] O. Hod, V. Barone, J.E. Peralta, and G.E. Scuseria. Enhanced half-metallicity in edge-oxidized zigzag graphene nanoribbons. *Nano Letters*, 7(8):2295–2299, 2007. [48](#)
- [43] M. Paulsson. Non equilibrium Green’s functions for dummies: Introduction to the one particle NEGF equations. *arXiv:cond-mat/0210519v2 [cond-mat.mes-hall]*, 2006. [71](#)
- [44] M. Di Ventra. *Electrical Transport in Nanoscale Systems, 1st edition, pp 150*. Cambridge University Press, 2008. [73](#)