



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ -UFPI  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E DE TRANSPORTE DE  
NANOFITAS DE GRAFENO COM RECONSTRUÇÕES NAS  
BORDAS**

TERESINA/2016

**Fabício Morais de Vasconcelos**

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E DE TRANSPORTE DE  
NANOFITAS DE GRAFENO COM RECONSTRUÇÕES NAS  
BORDAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal do Piauí - UFPI, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física da Matéria Condensada.

Orientador: Eduardo Costa Girão (DF-UFPI)

**Teresina - PI**

**Julho de 2016**

FICHA CATALOGRÁFICA  
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Setorial de Ciências da Natureza - CCN

V575p Vasconcelos, Fabrício Morais de.  
Propriedades eletrônicas e de transportes em nanofitas de grafeno com reconstruções nas bordas / Fabrício Morais de Vasconcelos. – Teresina: 2016.  
57 f.: il. color

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-graduação em Física, 2016.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Costa Girão

1. Física. 2. Matéria Condensada. 3. Nanofitas de Grafeno.  
4. Transporte Eletrônico. I. Título.

CDD 530.41

# “Propriedades Eletrônicas e de Transporte de Nanofitas de Grafeno com Reconstruções nas Bordas”

Fabício Moraes de Vasconcelos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Natureza-CCN/UFPI.

Comissão Julgadora:



---

Prof. Dr. Eduardo Costa Girão(Orientador)



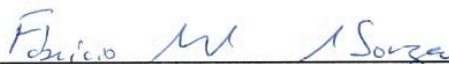
---

Dra. Aldilene Saraiva Sousa/UFPI



---

Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz/UFMA



---

Prof. Dr. Fabrício Macedo de Souza/UFU

Aprovada em 28/07/2016

*"Aos meus pais, Paulo Pereira de Vasconcelos e Maria José Morais de Vasconcelos,  
pelo amor, compreensão e todos os esforços que dedicaram  
no curso da minha vida."*

# Agradecimentos

A Deus, por ser o arquiteto da natureza, a qual nós cientistas buscamos compreender.

Aos meus irmãos Patrícia e Patrício pelas mensagens, ora de apoio, ora de críticas, mas que foram importantes para minha formação.

Aos meus sobrinhos e afilhados pelo apoio nos estudos, apesar de ter me ausentado.

A todos os meus parentes e amigos pela paciência e compreensão.

A família Cardoso, que me acolheu como um filho, me apoiando, entendendo e aturando. Em especial gostaria de agradecer a Dona Rémedios, Iasmin e Anne Karoline pela paciência, compreensão e carinho.

Ao professor Dr. Eduardo Costa Girão por todos os momentos de aprendizado e pela atenção que teve comigo, pela orientação do trabalho e discussões valiosas que foram fundamentais para o desenvolvimento do mesmo.

A professora Dr. Aldilene Saraiva Souza, pela ajuda ao longo deste trabalho, pela amizade e compreensão.

Aos meus amigos de sala, de estudos e de vida Dayvison, Paloma e Valber, vocês souberam me direcionar para um caminho de aprendizado, de dedicação e de esforço.

A todos os colegas de mestrado que contribuíram de forma direta e indireta para a realização deste trabalho.

A Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro, além da UFPI, pela estrutura física fornecida.

# *Resumo*

Os materiais nanoestruturados à base de carbono têm mostrado grande potencial para substituir o silício na constante corrida em busca da miniaturização dos dispositivos eletrônicos. Neste trabalho, foram feitas simulações computacionais para se determinar as propriedades eletrônicas e de transporte de nanofitas de grafeno com reconstruções 57, localizadas ou estendidas ao longo das bordas. As simulações se basearam no método *Tight Binding*, onde utilizamos um termo de Hubbard que acrescenta ao Hamiltoniano do sistema as interações eletrônicas envolvendo o *spin*. O transporte eletrônico foi obtido por meio do formalismo de Landauer via funções de Green. Primeiramente, foram feitas análise em DFT que serviram para demonstrar a eficiência da descrição TBU para estes sistemas grafíticos. Em seguida, observamos que as nanofitas analisadas apresentaram uma mudança no padrão das bandas de energia, provocada pela inserção das reconstruções quando comparadas aos sistemas sem reconstruções. Mostramos que diferentes configurações magnéticas, em nanofitas com distribuições locais de reconstruções, podem resultar em um comportamento tipo chave de corrente para estas estruturas. Mostramos ainda que o comportamento de chave do sistema é refente à configuração dos terminais e não devido às reconstruções. Entretanto, a inserção de reconstruções entre os terminais reduz drasticamente o custo energético para inverter a orientação ferromagnética de um terminal, com relação a outro (processo de ligar/desligar a chave). Também, observamos que este tipo de configuração atômica não se apresenta como um eficiente filtro de *spin*, pois não obtivemos uma relação direta entre o número de reconstruções e a eficiência do filtro. Além disso, estudamos 4 sistemas com reconstruções estendidas ao longo das bordas, sendo que um destes se comportou como um eficiente filtro de *spin*, com o valor de 94,07%, que não é susceptível a pequenas variações de energia no entorno do nível de Fermi. Por fim, analisamos a LDOS desse sistema e constatamos que a distribuição espacial dos níveis de diferentes orientações de *spin* é um fator importante para tal efeito.

**Palavras-chave:** Nanofitas de grafeno, *Tight Binding*, reconstrução 57, filtro de *spin*.

# *Abstract*

Carbon base nanostructured materials have been shown to have large potential to replace silicon in the constant race for the miniaturization of electronic devices. In this work, computational calculations were performed to determine the electronic and transport properties of graphene nanoribbons with 57 reconstructions in local or extended distributions along the edges. The simulations have been based on the Tight-Binding method, where we added a Hubbard term which includes in the Hamiltonian the interactions involving the spin. The electronic transport was studied by means of Green's functions and Landauer Formalism. First, we conducted a DFT analysis which demonstrated the TBU efficiency in the description of these graphitic systems. In the following, we noticed that these nanoribbons show a change in the pattern of the energy bands caused by the insertion of reconstructions when compared to systems without reconstructions. We show that different magnetic configurations, in nanoribbons with a local distribution of reconstructions, can result in a current switch behavior for these structures. We still show that this behavior is due to the terminals configuration and not to the reconstructions. However, the insertion of reconstruction between the terminals dramatically reduces the energy cost of reversing the orientation of a ferromagnetic terminal, with respect to the other one (turning on/off the switch). Also, we observed that this kind of atomic configuration does not present an effective spin filter, for we did not obtain a direct relationship between the number of reconstructions and filter efficiency. Moreover, we studied 4 systems with an extended distribution of reconstructions along the edges, so that one of them acted as an efficient spin filter, with efficiency value of 94, 07%, which is not susceptible to small variations of energy around of the Fermi level. Finally, we analyzed the LDOS for this system and found out that the spatial distribution of the levels is an important aspect related to this effect.

**Key-words:** Graphene nanoribbons, Tight Binding, 57 reconstruction, spin filter.



# Sumário

## Lista de Figuras

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	p. 1
1.1	Limitações físicas da tecnologia à base de silício . . . . .	p. 1
1.2	Propriedades eletrônicas do grafeno . . . . .	p. 2
1.3	Nanofitas de grafeno e suas propriedades eletrônicas . . . . .	p. 4
1.4	Reconstruções nas bordas das nanofitas . . . . .	p. 7
1.5	Transporte eletrônico em nanofitas . . . . .	p. 8
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	p. 12
2.1	A equação de Schrödinger para elétrons em um potencial periódico. . . . .	p. 12
2.1.1	Teorema de Bloch. . . . .	p. 14
2.1.2	Condições periódicas de contorno. . . . .	p. 16
2.1.3	Método LCAO . . . . .	p. 17
2.2	Aproximação <i>Tight-Binding</i> (TB) . . . . .	p. 18
2.2.1	Equação secular . . . . .	p. 18
2.2.2	Matriz Hamiltoniana . . . . .	p. 19
2.2.3	Matriz Overlap . . . . .	p. 20
2.3	Elementos de matriz e parâmetros . . . . .	p. 21
2.4	Modelo de Hubbard . . . . .	p. 22
2.5	<i>Tight-binding</i> + Hubbard (TBU) . . . . .	p. 24
2.5.1	Procedimento para obter a energia de dispersão . . . . .	p. 24
2.6	Transporte eletrônico no equilíbrio . . . . .	p. 26
2.6.1	Descrição do sistema . . . . .	p. 26

2.6.2	Descrevendo os terminais . . . . .	p. 27
2.6.3	Formalismo das funções de Green . . . . .	p. 28
2.6.4	Função de Green e transmissão eletrônica . . . . .	p. 30
<b>3</b>	<b>Resultados e discussões</b>	<b>p. 32</b>
3.1	Reconstruções 57 . . . . .	p. 32
3.2	Distribuição local de reconstruções 57 . . . . .	p. 35
3.3	Distribuição estendida de reconstruções 57 . . . . .	p. 41
<b>4</b>	<b>Conclusão</b>	<b>p. 44</b>
	<b>Apêndice A – Aproximação adiabática ou Born-Oppenheimer</b>	<b>p. 45</b>
	<b>Apêndice B – Rede Recíproca</b>	<b>p. 48</b>
B.1	Zona de Brillouin . . . . .	p. 49
	<b>Apêndice C – Método iterativo</b>	<b>p. 51</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>p. 55</b>

# *Lista de Figuras*

- 1.1 Imagem de AFM do grafeno. A parte principal encontra-se na cor vermelha. [Fonte: Novoselov (2004) [3]]. . . . . p. 2
- 1.2 Representação estrutural do grafeno, forma alotrópica do carbono com um arranjo hexagonal de átomos no plano, infinito em todas as direções. . . . . p. 2
- 1.3 Estrutura hexagonal do grafeno e sua zona Brillouin. A esquerda temos a estrutura do grafeno que é composta por duas redes triangulares (A e B) interpenetradas, ( $\mathbf{A}_1$  e  $\mathbf{A}_2$  são os vetores da rede direta, e  $\delta_i$ ,  $i = 1, 2, 3$  são os vetores dos vizinhos mais próximos). A direita temos a zona de Brillouin correspondente, com seus os pontos de alta simetria ( $\Gamma$ ,  $K$  e  $M$ ) e os vetores da rede recíproca ( $\mathbf{B}_1$  e  $\mathbf{B}_2$ ). [Fonte: Novoselov (2009) [7]]. . . . . p. 3
- 1.4 Estrutura eletrônica do grafeno. Esquerda: dispersão da energia dentro da primeira zona de Brillouin, com  $t = 2,7$  eV e  $t' = -0.2t$ . Direita: zoom próximo a um ponto  $K$  da zona de Brillouin, com a dispersão das bandas de energia aproximadamente linear. [Fonte: Novoselov (2009) [7]]. . . . . p. 4
- 1.5 Cortes em uma folha de grafeno que geram as nanofitas. Em (a) nanofita *armchair* e (b) Nanofita *zigzag*. . . . . p. 4
- 1.6 Nanofitas de grafeno com precisa configuração geométrica nas bordas. (a) Imagem de STM de uma nanofita de grafeno de 5nm de largura com configuração geométrica *armchair* nas bordas. (b) Imagem STM de uma nanofita de grafeno de 6,5 nm de largura com configuração geométrica *zigzag* nas bordas. [Fonte: GZ Magda et al. (2014) [13]]. . . . . p. 5
- 1.7 Nanofitas de grafeno *zigzag* com polarização nas bordas. (a) Estado de borda para um sistema sem magnetização, (b) estado de borda ferromagnético e (c) estado de borda anti-ferromagnético. As setas para cima (azuis) correspondem aos *spins-UP* e as setas para baixo (vermelha) correspondem aos *spins-DOWN*. . . . . p. 6
- 1.8 Estrutura de bandas de uma GNR *zigzag* com a largura de 10 linhas C-C. (a) Estado de borda para um sistema sem magnetização, (b) estado de borda ferromagnético e (c) estado de borda anti-ferromagnético. . . . . p. 6
- 1.9 Diagramas de energia mostrando a configuração mais estável para uma nanofita de borda *zigzag*. . . . . p. 6

1.10	Evidência experimental para reconstruções 57 nas bordas <i>zigzag</i> . (a) Borda <i>zigzag</i> normal (esquerda) e borda <i>zigzag</i> reconstruída (direita). (b) Reconstrução da borda <i>zigzag</i> (esquerda), com uma modelagem teórica da estrutura (direita). (c) Outra borda <i>zigzag</i> reconstruída (esquerda) e com uma modelagem teórica da estrutura (direita). [Fonte: Pekka Koskinen et al. (2009) [17]]. . . . .	p. 7
1.11	Evidência experimental para reconstruções 56 nas bordas <i>armchair</i> . (a) Reconstrução da borda <i>armchair</i> (esquerda), com uma modelagem teórica da estrutura (direita). (c) Outra borda <i>armchair</i> reconstruída (esquerda) e com uma modelagem teórica da estrutura (direita). [Fonte: Pekka Koskinen et al. (2009) [17]]. . . . .	p. 7
1.12	Estrutura eletrônica de nanofitas de bordas em <i>zigzag</i> e <i>zz57</i> . (a) e (b) Mostram a estrutura de banda para nanofitas <i>zigzag</i> e <i>zz57</i> com 34 Å de largura, respectivamente. (c) e (d) Mostram os perfis das imagens de STM no modo de corrente constante das respectivas bordas. [Fonte: Pekka Koskinen et al. (2008) [15]]. . . . .	p. 8
1.13	(a) Condutância de uma nanofita <i>armchair</i> ideal (azul), nanofita <i>ac677</i> (verde) e <i>ac56</i> (rosa). (c) Condutância com uma nanofita <i>zigzag</i> ideal (preto) e <i>zz57</i> (vermelho). Densidade de corrente para reconstruções (b) <i>ac56</i> e (d) <i>zz57</i> . [Fonte: Patrick Hawkins et al. (2012) [19]]. . . . .	p. 9
1.14	(a) Dispositivo com eletrodos compostos de GNRs <i>armchair</i> e a parte central um nanodisco de borda <i>zigzag</i> . O dispositivo mostra que os momentos magnéticos localizados se formam apenas nos átomos da borda da região central. As setas para cima (azuis) correspondem aos <i>spins</i> -UP, enquanto as setas para baixo (vermelho) correspondem aos <i>spins</i> -DOWN. (b) Em azul e em vermelho são as densidades de <i>spin</i> no canal. A linha pontilhada vertical indica a energia de Fermi. [Fonte: Saffarzadeh et al. (2011) [21]]. . . . .	p. 10
1.15	Condutância dependente do <i>spin</i> em função da energia. Em (a) $V_G = 0,36$ V e (b) $V_G = -1,82$ V. A linha preenchida é para elétrons com <i>spins</i> -UP e para a tracejada é para elétrons com <i>spins</i> -DOWN. A linha pontilhada vertical indica a energia de Fermi. [Fonte: Saffarzadeh et al. (2011) [21]]. . . . .	p. 10
1.16	Grau de polarização do <i>spin</i> em função da energia em duas tensões de <i>gate</i> diferentes. A linha preenchida é para $V_G = 0,36$ e a linha tracejada é para $V_G = -1,82$ V. [Fonte: Saffarzadeh et al. (2011) [21]]. . . . .	p. 11
2.1	Posições regulares dos íons e a periodicidade no potencial efetivo. . . . .	p. 14
2.2	Representação esquemática dos primeiro, segundo e terceiro vizinhos na estrutura gráfica de borda <i>armchair</i> , assim como as interações correspondentes. . . . .	p. 22
2.3	Esquema do ciclo auto-consistente para o modelo de Hubbard. . . . .	p. 23
2.4	Formação das bandas quando aproximamos os átomos na formação do cristal. . . . .	p. 25

2.5	Sistema considerado para o calculo do transporte. Uma região central $C$ e os terminais semi-infinitos $T_1, \dots, T_N$ . . . . .	p. 26
2.6	Transmissão de elétron através de uma região central. . . . .	p. 27
2.7	Terminal semi-infinito e os diferentes setores do Hamiltoniano descrevendo cada parte do mesmo. . . . .	p. 27
2.8	Sistema considerado para o calculo da função de Green do condutor. Uma região central $C$ e dois terminais semi-infinitos. . . . .	p. 29
3.1	Estrutura que demonstra a reconstrução na borda de uma nanofita de carbono. (a) Nanofita 10ZGNR, (b) Ampliação da borda das nanofitas e (c) Nanofita 10ZGNR-z57. . . . .	p. 33
3.2	Estrutura de bandas para uma nanofita 10ZGNR, 10ZGNR-z57 e 10ZGNR-zz57. (a)-(c) via teoria do funcional da densidade usando a metodologia de ondas planas, implementada no Quantum Espresso [39] e (d)-(f) via tight binding, respectivamente. . . . .	p. 34
3.3	Estrutura que determina o número de reconstruções $N$ entre os terminais e as duas configurações possíveis para os <i>spins</i> . (a) Estrutura com reconstruções, (b) Configuração $\alpha$ e (c) Configuração $\beta$ . . . . .	p. 35
3.4	Transmissões para as configurações $\alpha$ e $\beta$ para as reconstruções $N = 1,3,5,7,9,11$ . . . . .	p. 36
3.5	(a) Configuração $\alpha$ , (b) configuração $\beta$ , (c) estrutura eletrônica, (d) transmissão e (e) LDOS com os valores de energia destacados no gráfico para 10ZGNR. . . . .	p. 37
3.6	LDOS para o valor $E = -0,2 eV$ para 10ZGNR. . . . .	p. 38
3.7	LDOS para o valor $E = -0,4 eV$ para 10ZGNR. . . . .	p. 38
3.8	Polarização de <i>spin</i> para as configurações $\alpha$ e $\beta$ , com reconstruções - <i>RecZag</i> e sem reconstruções - <i>ZigZag</i> . . . . .	p. 39
3.9	Eficiência do filtro de <i>spin</i> em função do número de reconstruções. . . . .	p. 40
3.10	Resultados para estruturas com distribuições estendidas de reconstruções. (a)-(d) Transmissões e (e)-(h) as respectivas densidades de cargas nas bordas. . . . .	p. 42
3.11	Resultados para a estrutura 10ZGNRs/10ZGNRs-zz57 que obtivemos a maior filtragem em uma das componentes de <i>spin</i> . (a) Transmissão e (b) Densidade local de estado (LDOS) para as duas componentes de <i>spin</i> para o valor de $E = 0,0 eV$ . Em I temos para <i>spin</i> -UP e II para <i>spin</i> -DOWN. . . . .	p. 43
B.1	Cristal unidimensional e sua rede recíproca. O vetor de translação primitivo da rede recíproca é $\mathbf{b}$ , cujo módulo é $2\pi/a$ . . . . .	p. 49
B.2	(a) Célula de Wigner-Seitz do grafeno na rede direta e (b) Célula de Wigner-Seitz do grafeno na rede recíproca, conhecida como zona de Brillouin. . . . .	p. 50
C.1	Representação esquemática da equação para a obtenção de $G_{X0}^N$ . (a) Eq. C.3 e (b) Eq. C.5. . . . .	p. 52

# 1 *Introdução*

Neste capítulo, iniciaremos discutindo as limitações físicas da atual tecnologia de eletrônicos, que é baseada em *chips* compostos de transistores de silício. Logo após, apresentaremos um possível candidato que possa vir a substituir o silício como material base dos componentes eletrônicos. Em seguida, mostraremos as características peculiares do grafeno e das nanofitas de grafeno com bordas *armchair*, *zigzag* e com uma reconstrução 57. Por fim, apresentaremos resultados experimentais e teóricos como, por exemplo, estrutura eletrônica e transporte, que utilizam as nanofitas de grafeno como sistema base.

## 1.1 Limitações físicas da tecnologia à base de silício

A eletrônica à base de silício está indo de encontro aos seus limites [1]. Esta tecnologia irá alcançar um estado onde maiores avanços serão muitos difíceis. Toda a tecnologia atual de eletrônicos convencionais é baseada em *chips*, que são compostos por transistores, que tem como base o silício. A eletrônica convencional promoveu uma mudança no processamento de informações, criando novas funcionalidades e causando grandes mudanças no comércio, entretenimento e comunicação, além de todos os aspectos de desenvolvimento em engenharia e ciência. O rápido avanço desta tecnologia tem na miniaturização um dos seus principais aspectos. Onde busca-se reduzir o tamanho dos componentes. Além disso, procura-se agrupar um maior número de transistores em um menor espaço físico e melhorar a velocidade de processamento dos *chips*. No entanto, cientistas observaram que este avanço, na tecnologia convencional a base do silício, apresenta barreiras físicas como, por exemplo, velocidade e densidade, *design* complexo, poder de consumo e dissipação térmica [2].

Para superar as limitações previstas nestes aspectos técnicos, novos materiais que possam vir a substituir o silício como material base na construção de componentes eletrônicos são estudados. Neste amplo campo de pesquisa, destacam-se os estudos envolvendo materiais baseados no carbono. Entre os diversos materiais carbonosos, podemos dar destaque ao grafeno. O interesse no estudo do grafeno e de outras estruturas baseadas no mesmo tornou-se mais intenso a partir do isolamento desta única camada de carbono por Andre Geim e Konstantin Novoselov [3].

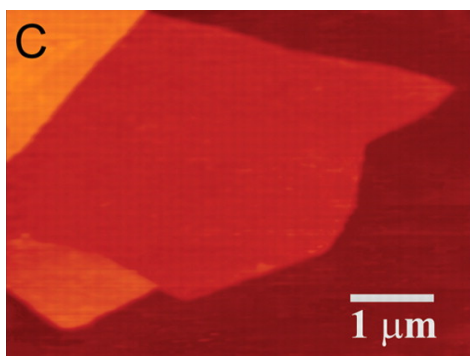


Figura 1.1: Imagem de AFM do grafeno. A parte principal encontra-se na cor vermelha. [Fonte: Novoselov (2004) [3]].

## 1.2 Propriedades eletrônicas do grafeno

Em seu estudo, Novoselov observou a existência da estrutura da Fig. 1.1(c), uma simples folha de grafeno, que foi obtida por um processo de esfoliação mecânica. A família de nanoestruturas de carbono é vasta, uma vez que o carbono pode assumir diferentes configurações eletrônicas. Entretanto, os sistemas estudados nesse trabalho são estruturas gráficas, que apresentam hibridização  $sp^2$ , isto é, o orbital  $2s$  combina-se com dois orbitais  $2p$ 's ( $2p_x$  e  $2p_y$  por exemplo), a fim de produzir orbitais propícios a realizar três ligações coplanares idênticas e igualmente espaçadas com ângulos de  $120^\circ$ , como no caso do grafeno (ver a representação na Fig. 1.2). O grafeno ocupa uma posição privilegiada entre os nanomateriais, graças a várias características, por exemplo: alta mobilidade eletrônica [4] e baixa resistência de contato [5, 6].

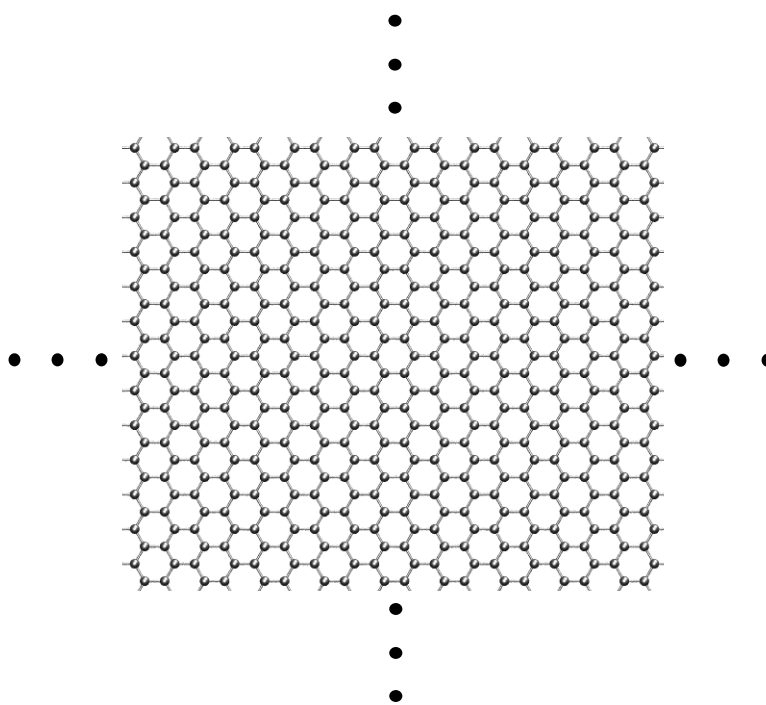


Figura 1.2: Representação estrutural do grafeno, forma alotrópica do carbono com um arranjo hexagonal de átomos no plano, infinito em todas as direções.

Pode-se descrever a organização atômica do grafeno como uma rede hexagonal, que pode ser vista como uma rede triangular, com uma base composta de dois átomos por célula unitária (ver Fig. 1.3). Os vetores da rede são  $\vec{A}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3})$  e  $\vec{A}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3})$ , onde a constante  $a$  é a distância carbono-carbono  $a \approx 1,42\text{Å}$ . Os vetores do espaço recíproco são dados por  $\vec{B}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3})$  e  $\vec{B}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3})$  [7]. Temos também pontos de alta simetria na zona de Brillouin do grafeno ( $\Gamma, K$  e  $M$ ). Estes pontos são de importância fundamental para o entendimento da sua estrutura eletrônica.

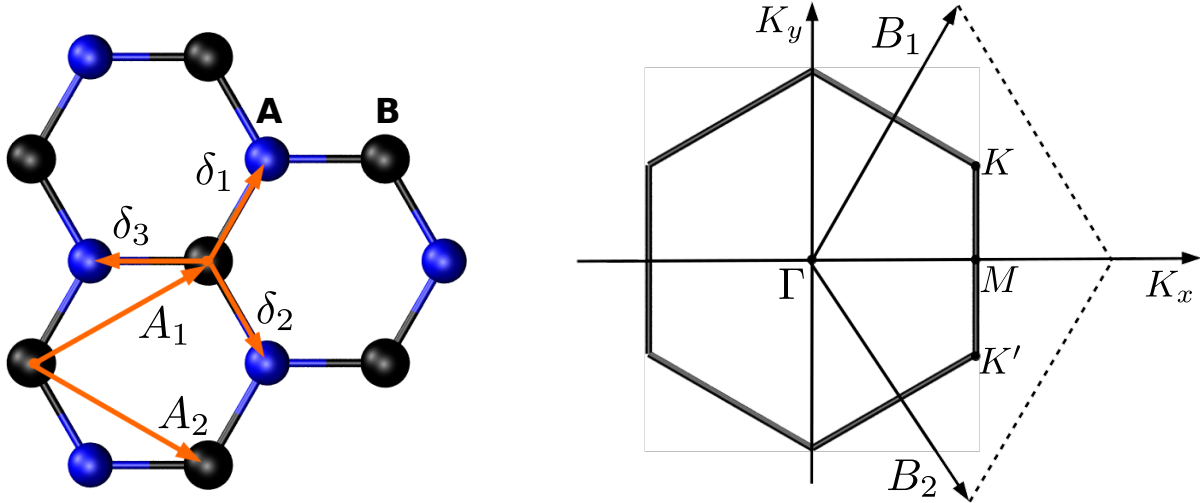


Figura 1.3: Estrutura hexagonal do grafeno e sua zona Brillouin. A esquerda temos a estrutura do grafeno que é composta por duas redes triangulares (A e B) interpenetradas, ( $\mathbf{A}_1$  e  $\mathbf{A}_2$  são os vetores da rede direta, e  $\delta_i$ ,  $i = 1, 2, 3$  são os vetores dos vizinhos mais próximos). A direita temos a zona de Brillouin correspondente, com seus os pontos de alta simetria ( $\Gamma, K$  e  $M$ ) e os vetores da rede recíproca ( $\mathbf{B}_1$  e  $\mathbf{B}_2$ ). [Fonte: Novoselov (2009) [7]].

Os cálculos de estrutura eletrônica estão entre os principais cálculos em materiais nanoestruturados. Pode-se estudar esta propriedade no grafeno, via método Tight-binding para a primeira zona de Brillouin (ver Fig. 1.3) [7]. Com a aproximação de primeiros e segundos vizinhos, pode-se obter o Hamiltoniano e derivar a energia de banda na forma:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}), \quad (1.1)$$

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

onde  $t$  e  $t'$  são parâmetros de *hopping* dos primeiros e segundos vizinhos, respectivamente.

Na Fig. 1.4 observa-se que as bandas são assimétricas e que se tocam nos pontos  $K$  e  $K'$ , no nível de Fermi (energia que separa os níveis eletrônicos ocupados dos desocupados). Assim, o grafeno não é um semicondutor na temperatura ambiente, enquanto uma série de aplicações em nanoeletrônica exige que o material possua um comportamento semicondutor, ou seja, que o material possua um *gap* de energia (região que separa a banda de valência da banda de condução) [8].



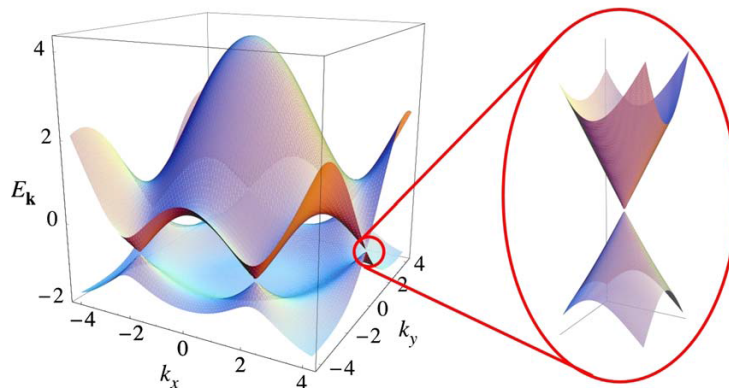


Figura 1.4: Estrutura eletrônica do grafeno. Esquerda: dispersão da energia dentro da primeira zona de Brillouin, com  $t = 2,7$  eV e  $t' = -0.2t$ . Direita: zoom próximo a um ponto  $K$  da zona de Brillouin, com a dispersão das bandas de energia aproximadamente linear. [Fonte: Novoselov (2009) [7]].

### 1.3 Nanofitas de grafeno e suas propriedades eletrônicas

Entre as várias estratégias para se modificar esse comportamento do grafeno visando a abertura de tal lacuna de energia, tem-se a possibilidade da produção de sistemas gráficos finitos em uma dimensão (ver Fig. 1.5), conhecidos como nanofitas de carbono (GNRs, do inglês graphene nanoribbons), e esta opção, tem sido amplamente estudada teórico e experimentalmente [9, 10, 11, 12]. As principais configurações estudadas para as bordas das GNRs, são aquelas em que os átomos estão organizados de modo a formarem linhas com geometrias chamadas de *zigzag* ou *armchair*. A vantagem de se estudar as GNRs é que elas podem apresentar um gap de energia não nulo, dependendo da largura e da estrutura atômica de borda da fita, enquanto que o grafeno bidimensional não apresenta tal lacuna de energia (ver Fig. 1.4).

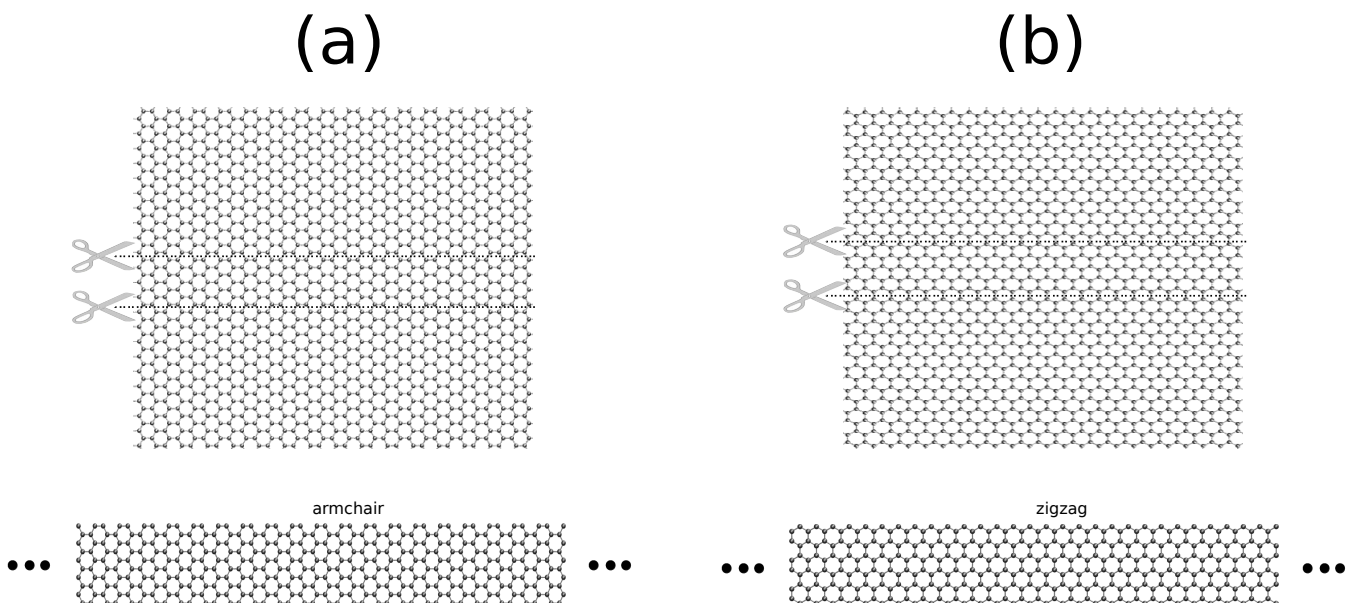


Figura 1.5: Cortes em uma folha de grafeno que geram as nanofitas. Em (a) nanofita *armchair* e (b) Nanofita *zigzag*.

Magda descreveu um método experimental para se obter nanofitas de carbono com preciso controle da configuração geométrica das bordas (ver Fig. 1.6) [13], usando a técnica de nanofabricação baseada no STM (do inglês, *scanning tunnelling microscopy*). Este método usa feixes de elétrons para localmente quebrar as ligações carbono-carbono e a direção de corte é feita por indução química.

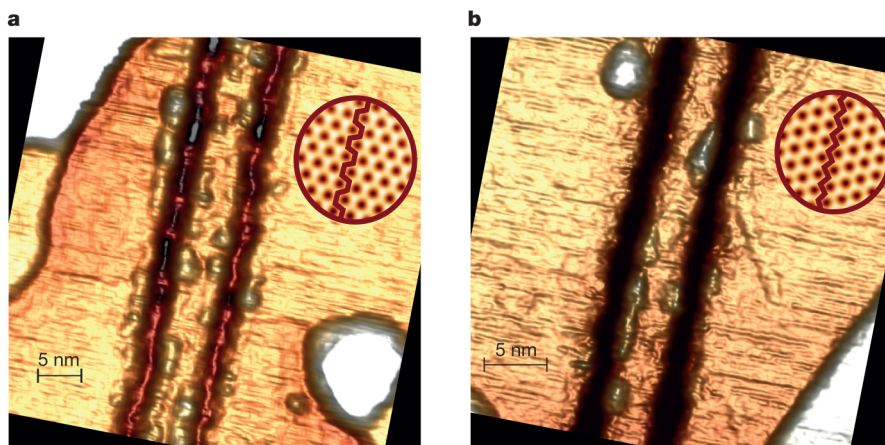


Figura 1.6: Nanofitas de grafeno com precisa configuração geométrica nas bordas. (a) Imagem de STM de uma nanofita de grafeno de 5 nm de largura com configuração geométrica *armchair* nas bordas. (b) Imagem STM de uma nanofita de grafeno de 6,5 nm de largura com configuração geométrica *zigzag* nas bordas. [Fonte: GZ Magda et al. (2014) [13]].

Cálculos computacionais demonstram que nanofitas com bordas *armchair* são semicondutoras, devido a um confinamento quântico, enquanto nanofitas com bordas *zigzag* admitem um peculiar estado de borda *flat* [12]. Na Fig. 1.7(a) temos uma nanofita com borda *zigzag* paramagnética (sem magnetização). Ela apresenta estados localizados no nível de Fermi, denominados estados de borda (ver Fig. 1.8(a)). A grande densidade eletrônica advinda destes níveis resulta numa instabilidade energética, a qual é removida via polarização do spin nas bordas das nanofitas [11]. Enquanto o alinhamento dos *spins* é ferromagnético ao longo de cada borda, existem dois estados estáveis possíveis para a orientação relativa da polarização de uma borda para a outra, o que resulta nos estados ferromagnético (ver Fig. 1.7(b)) e anti-ferromagnético (ver Fig. 1.7(c)) [11]. A distribuição dos *spins* é compatível com a bipartição da rede na estrutura do grafeno no caso do estado anti-ferromagnético, sendo esta configuração a de mais baixa energia.

A Fig. 1.8 apresenta a estrutura de bandas de uma nanofita *zigzag* na primeira zona de Brillouin. Na Fig. 1.8(a) temos a estrutura de bandas para uma nanofita paramagnética. Esta possui uma alta densidade de estados degenerados no nível de Fermi. Na Fig. 1.8(b) temos a estrutura de bandas para uma nanofita ferromagnética. As bandas cruzam o nível de Fermi, resultando num sistema metálico. Na Fig. 1.8(c) temos uma nanofita anti-ferromagnética semicondutora.

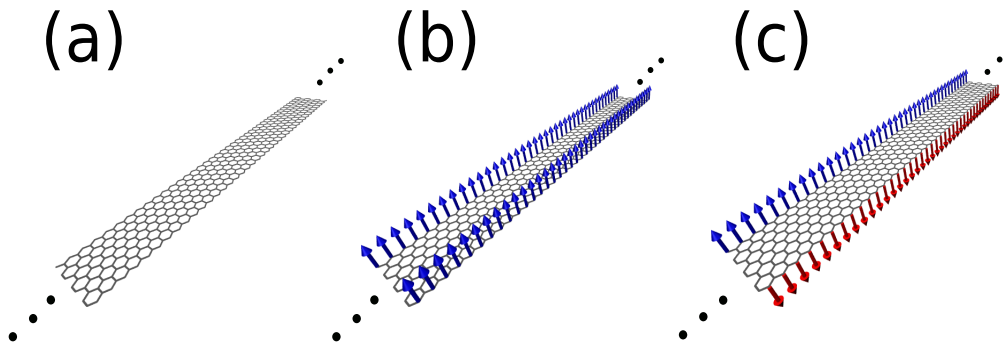


Figura 1.7: Nanofitas de grafeno *zigzag* com polarização nas bordas. (a) Estado de borda para um sistema sem magnetização, (b) estado de borda ferromagnético e (c) estado de borda anti-ferromagnético. As setas para cima (azuis) correspondem aos *spins-UP* e as setas para baixo (vermelha) correspondem aos *spins-DOWN*.

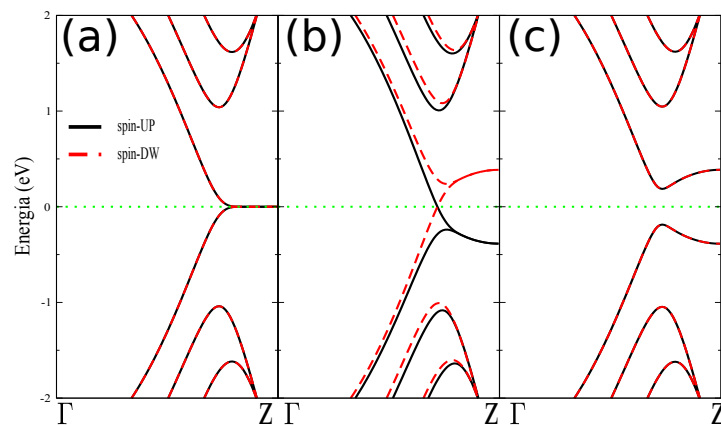


Figura 1.8: Estrutura de bandas de uma GNR *zigzag* com a largura de 10 linhas C-C. (a) Estado de borda para um sistema sem magnetização, (b) estado de borda ferromagnético e (c) estado de borda anti-ferromagnético.

A estrutura de bandas para uma nanofita paramagnética possui uma alta densidade de estados no nível de Fermi, como citado anteriormente, causando uma alta instabilidade [11]. Assim, essa configuração é mais instável e as configurações AFM e FM estabilizam o sistema (ver Fig. 1.9).

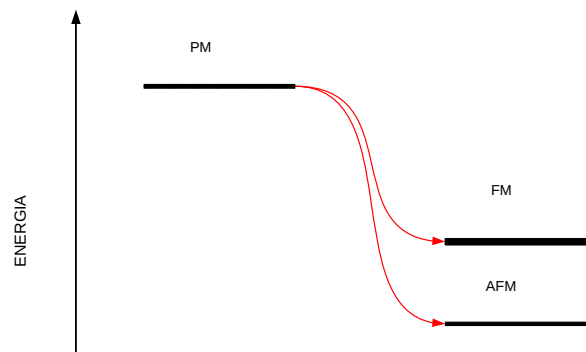


Figura 1.9: Diagramas de energia mostrando a configuração mais estável para uma nanofita de borda *zigzag*.

## 1.4 Reconstruções nas bordas das nanofitas

As propriedades das nanofitas dependem crucialmente de uma geometria atômica precisa. Entretanto, experimentos recentes têm revelado a ocorrência de uma nova reconstrução na borda, diferente das comumente observadas *armchair* e *zigzag* no grafeno [14, 15, 16, 17]. Girit realizou experimentos onde as imagens revelaram algumas novas reconstruções nas bordas das nanofitas (ver Fig. 1.10-1.11) [16]. Assim, Koskinen deu um ponto de vista para este experimento. Ele realizou simulações computacionais que confirmam a existência de uma reconstrução na borda de uma nanofita *zigzag* (ver Fig. 1.10(b)-(c)) e reconstrução na borda de uma nanofita *armchair* (ver Fig. 1.11(a)-(b)) [17]. Ao relaxar as estruturas, ele deixou bastante evidente que essas reconstruções nas bordas são bem definidas e estáveis.

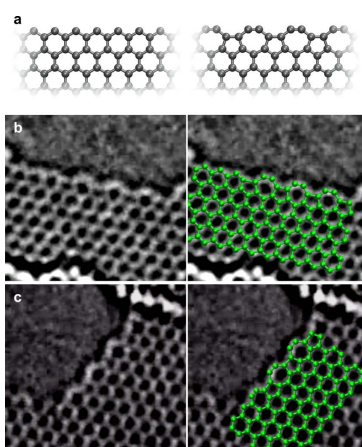


Figura 1.10: Evidência experimental para reconstruções 57 nas bordas *zigzag*. (a) Borda *zigzag* normal (esquerda) e borda *zigzag* reconstruída (direita). (b) Reconstrução da borda *zigzag* (esquerda), com uma modelagem teórica da estrutura (direita). (c) Outra borda *zigzag* reconstruída (esquerda) e com uma modelagem teórica da estrutura (direita). [Fonte: Pekka Koskinen et al. (2009) [17]].

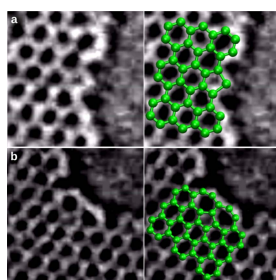


Figura 1.11: Evidência experimental para reconstruções 56 nas bordas *armchair*. (a) Reconstrução da borda *armchair* (esquerda), com uma modelagem teórica da estrutura (direita). (b) Outra borda *armchair* reconstruída (esquerda) e com uma modelagem teórica da estrutura (direita). [Fonte: Pekka Koskinen et al. (2009) [17]].

As reconstruções 57 nas bordas são formadas por pentágonos e heptágonos, onde essa configuração mantém os átomos de carbono no plano. Para as nanofitas com bordas *zigzag*, temos que as reconstruções que chamaremos de *z57* se referem apenas a uma borda reconstruída e a *zz57* se refere à reconstruções nas duas bordas, com ambas reconstruções periódicas ao longo da nanofita.

Koskinen explorou diferentes geometrias das bordas de grafeno e suas propriedades eletrônicas [15]. Ele descreveu a importância da reconstrução *zz57*, onde a borda *zigzag* se transforma em pentágono e heptágono. Na Fig 1.12(b) ele calculou a estrutura eletrônica de uma nanofita com reconstrução *zz57* usando o método DFT (do inglês, density functional theory). Ele observou que as bandas aproximadamente *flat* foram removidas para longe do nível de Fermi. Na Fig. 1.12(d) é mostrada a imagem simulada de STM da formação das ligações que são evidenciadas por *dimeros* próximos isolados.

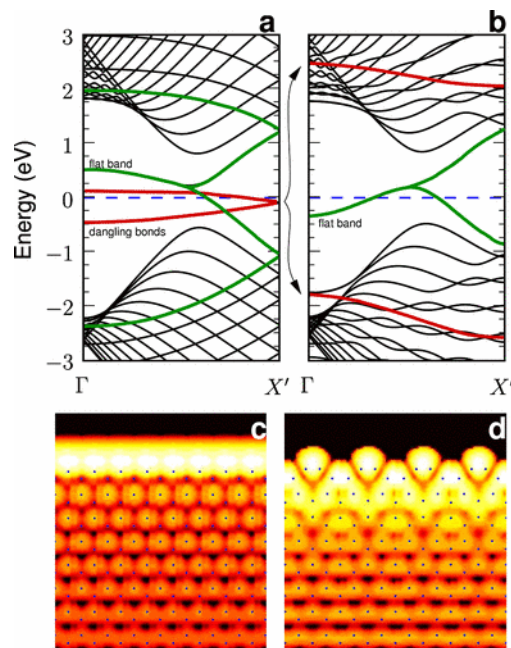


Figura 1.12: Estrutura eletrônica de nanofitas de bordas em *zigzag* e *zz57*. (a) e (b) Mostram a estrutura de banda para nanofitas *zigzag* e *zz57* com 34 Å de largura, respectivamente. (c) e (d) Mostram os perfis das imagens de STM no modo de corrente constante das respectivas bordas. [Fonte: Pekka Koskinen et al. (2008) [15]].

Koskinen propôs como uma sequência, o estudo da condutância de várias bordas do grafeno [15], pois observou que a presença de estado de borda próximo do nível de Fermi fazem a *zz57* interessante para estudos de transporte. Este é em parte, o objeto de estudo desse trabalho.

## 1.5 Transporte eletrônico em nanofitas

Uma outra propriedade estudada em materiais nanoestruturados são as de transporte eletrônico. Neste caso, os cálculos envolvem conceitos de condutância e transmissão, que mantém uma relação direta descrita pela formula de Landauer [18]. Nos últimos anos tem-se intensificado pesquisas re-

ferentes ao transporte. Entre os diferentes materiais nanoestruturados, as GNRs tem atraído bastante atenção devido às particularidades das suas propriedades eletrônicas. Assim como a estrutura eletrônica, as características do transporte dos dispositivos baseados em GNRs são afetados diretamente pela geometria das bordas.

Hawkins mostrou, através de simulações computacionais, as condutâncias das GNRs com bordas perfeitas e com vários graus de reconstruções (ver Fig. 1.13) [19]. Ele separou as reconstruções em grupos, um que se assemelham com a borda *armchair* (ac677 e ac56) e outro com a borda *zigzag* (zz57). Na Fig. 1.13(a) e (c) ele observou que o transporte é altamente sensível ao tipo de terminações nas bordas. Já na Fig. 1.13(b) e (d) ele mostrou a densidade de corrente dos dispositivos com bordas ac56 e zz57. Nesses resultados observou-se uma densidade de carga localizada nas bordas.

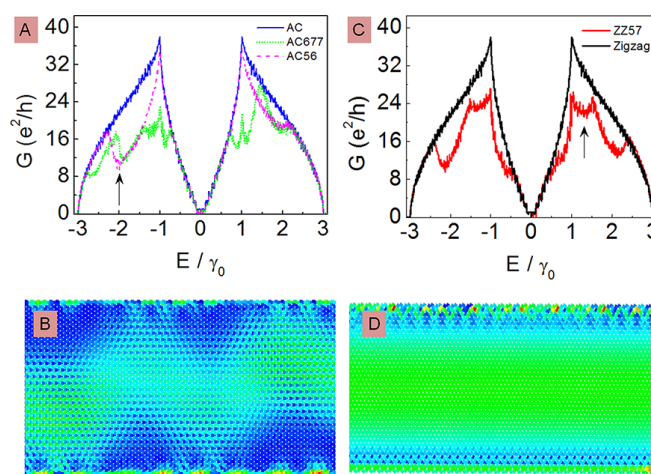


Figura 1.13: (a) Condutância de uma nanofita *armchair* ideal (azul), nanofita ac677 (verde) e ac56 (rosa). (c) Condutância com uma nanofita *zigzag* ideal (preto) e zz57 (vermelho). Densidade de corrente para reconstruções (b) ac56 e (d) zz57. [Fonte: Patrick Hawkins et al. (2012) [19]].

As características peculiares da estrutura eletrônica das nanofitas de grafeno de bordas *zigzag* tem atraído bastante atenção, tornando-as um possível material candidato para dispositivos na área da spintrônica. Nestas GNRs de borda *zigzag*, o transporte eletrônico para a energia de Fermi apresenta forte influência do *spin* eletrônico. Assim, a junção dessa nanofita com nanofitas *armchair*, por exemplo, pode resultar em novos comportamentos, tal como retificação de corrente [20] e filtro de *spin* [21].

Saffarzadeh mostrou um sistema composto de GNRs *armchair* como eletrodos e a parte central um nanodisco de borda *zigzag* com um formato trapezoidal, como demonstrado na Fig. 1.14(a). Ele mostrou que a condução de elétron com *spin-UP* e *spin-DOWN* são diferentes em certas tensões de *gate* (ver Fig. 1.15) e a produção e manipulação da corrente *spin*-polarizada poderia ser controlada. O controle da tensão de *gate* é uma característica importante no surgimento da corrente, e que pode ser demonstrado claramente nesse sistema com efeito de filtro de *spin*.

Saffarzadeh calculou também o grau de polarização de *spin* para elétrons atravessando o sistema

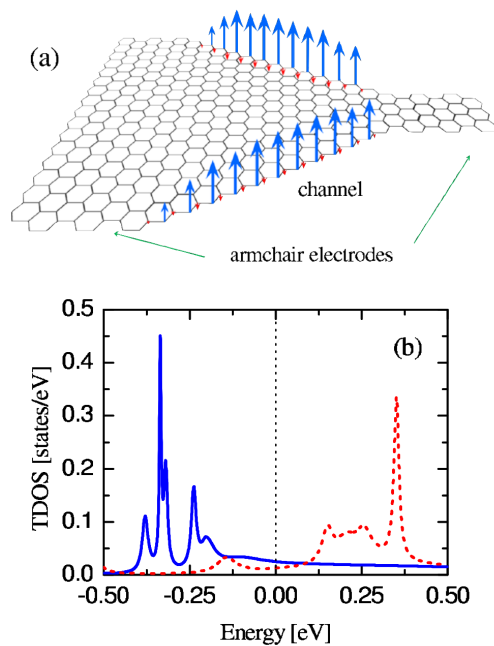


Figura 1.14: (a) Dispositivo com eletrodos compostos de GNRs *armchair* e a parte central um nanodisco de borda *zigzag*. O dispositivo mostra que os momentos magnéticos localizados se formam apenas nos átomos da borda da região central. As setas para cima (azuis) correspondem aos *spins*-UP, enquanto as setas para baixo (vermelho) correspondem aos *spins*-DOWN. (b) Em azul e em vermelho são as densidades de *spin* no canal. A linha pontilhada vertical indica a energia de Fermi. [Fonte: Saffarzadeh et al. (2011) [21]].

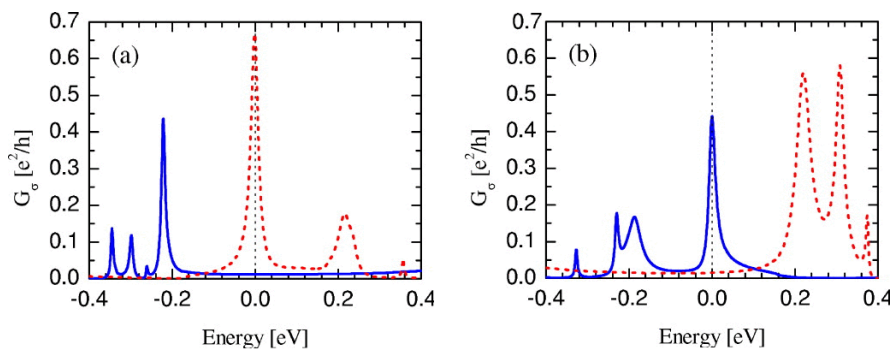


Figura 1.15: Condutância dependente do *spin* em função da energia. Em (a)  $V_G = 0,36$  V e (b)  $V_G = -1,82$  V. A linha preenchida é para elétrons com *spins*-UP e para a tracejada é para elétrons com *spins*-DOWN. A linha pontilhada vertical indica a energia de Fermi. [Fonte: Saffarzadeh et al. (2011) [21]].

(ver Fig. 1.16) [21]. Ele observou que essa eficiência pode ser controlada pela voltagem de *gate*, de modo que a polarização de *spin* pode ser maior que 90%, demonstrando que o sistema atua como um filtro de *spin*.

Outros sistemas podem apresentar características peculiares, como junções de nanofita *zigzag* com uma nanofita reconstruída, e o estudo dos mesmos se torna de grande importância para a construção de dispositivos na área da spintrônica. Esta é uma outra parte de estudo desse trabalho.

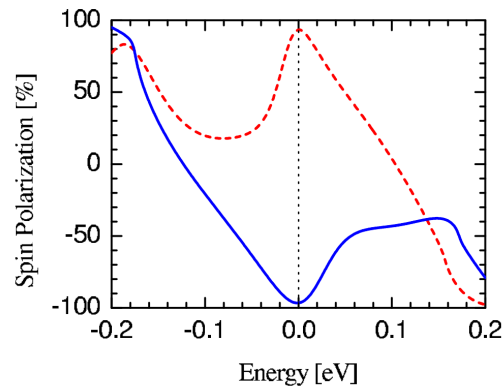


Figura 1.16: Grau de polarização do *spin* em função da energia em duas tensões de *gate* diferentes. A linha preenchida é para  $V_G = 0,36$  e a linha tracejada é para  $V_G = -1,82$  V. [Fonte: Saffarzadeh et al. (2011) [21]].

Com o advento de computadores com alto poder de processamento e economicamente acessíveis, cálculos baseados em métodos teóricos computacionais passaram a ser uma ferramenta extremamente útil para se entender a estrutura eletrônica e o transporte eletrônico em sistemas nanoestruturados. Dentre os métodos existentes, o método Tight Binding tem apresentado excelentes resultados na predição dessas propriedades eletrônicas, energéticas e estruturais de vários sistemas, especialmente nos nanotubos de carbono, nas GNRs, entre outros [22]. Inserida neste contexto, a presente dissertação objetiva compreender as propriedades eletrônicas e de transportes em GNRs contendo reconstruções (57) localizadas ou estendidas nas bordas. Estudos como este são fundamentais para possibilitar o uso destas estruturas no desenvolvimento de dispositivos nanoeletrônicos, por exemplo. Foram realizados cálculos computacionais baseados no método Tight Binding, utilizando o código computacional TBFOR [23], para a obtenção das estruturas eletrônicas e o código computacional TRANSFOR, que utiliza o método de Landauer via funções de Green no equilíbrio, para obtermos o transporte eletrônico desses sistemas [24, 25]. No próximo capítulo será apresentada uma discussão geral sobre a metodologia utilizada nos cálculos computacionais, conceitos referentes às estruturas eletrônicas e de transporte. No capítulo seguinte são expostos e discutidos os resultados obtidos neste trabalho, seguido das conclusões obtidas.



## 2 Metodologia

### 2.1 A equação de Schrödinger para elétrons em um potencial periódico.

O problema de um sistema molecular é por natureza um problema de muitos corpos, pois o Hamiltoniano completo dos mesmos contém não só o termo de energia cinética, mas também contém os termos de interação elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo. Assim, o nosso ponto de partida é o Hamiltoniano para o sistema na forma,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_I \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (2.1)$$

Aqui os elétrons são rotulados com os índices em minúsculo e os núcleos, com massa  $M_I$  e carga  $Z_I$ , são rotulados com índices maiúsculos. A equação fundamental que governa um sistema quântico não-relativístico é a equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I; t)}{\partial t} = H \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I; t), \quad (2.2)$$

com a função de onda sendo  $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I; t) \equiv \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N; t)$  e o *spin* eletrônico assumimos ser incluso na coordenada  $\mathbf{r}_i$ . Como o Hamiltoniano não possui uma dependência explícita no tempo, a auto-função deste operador pode ser desacoplada em uma parte temporal e uma parte espacial  $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I; t) = \psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) e^{-i(E/\hbar)t}$ . Com essa separação vamos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo.

A combinação da interação Coulombiana e da estrutura dos núcleos resulta numa grande complexidade na resolução da Eq. (2.2). Assim, para tornar o problema numericamente tratável, algumas aproximações devem ser feitas. A primeira aproximação que pode ser feita no Hamiltoniano é considerar o inverso da massa do núcleo  $1/M_I$  muito pequeno de modo que o termo da energia cinética do núcleo pode ser desprezado. Essa seria uma situação extrema no contexto da aproximação adiabática, ou de Born-Oppenheimer [26], definida no apêndice A.

Ignorando a energia cinética dos núcleos, o Hamiltoniano eletrônico pode ser reescrito na forma

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int}. \quad (2.3)$$

Aqui também ignoramos a interação núcleo-núcleo pelo fato de a mesma adicionar apenas uma constante ao Hamiltoniano eletrônico. Adotamos as unidades atômicas de Hartree  $\hbar = m_e = e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$  e simplificamos a notação. O operador energia cinética para os elétrons  $\hat{T}$  pode ser escrito na forma

$$\hat{T} = \sum_i -\frac{1}{2}\nabla_i^2, \quad (2.4)$$

$\hat{V}_{ext}$  é o potencial atuando nos elétrons devido aos núcleos,

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i,I} V_I(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|), \quad (2.5)$$

$\hat{V}_{int}$  é a interação elétron-elétron,

$$\hat{V}_{int} = \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.6)$$

Outra aproximação que pode ser feita para tornar o Hamiltoniano computacionalmente tratável é conhecida como aproximação de elétrons independentes. Nesta aproximação existe uma equação monoelétrica de Schrödinger independente do tempo com potencial efetivo para cada elétron [27]. Logo a equação de Schrödinger independente do tempo para um elétron fica na forma

$$\hat{H}_{eff}\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}^\sigma \right] \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

onde  $V_{eff}^\sigma$  é um potencial efetivo que atua no elétron de *spin*  $\sigma$  na posição  $\mathbf{r}$ . A escolha desse potencial efetivo depende das propriedades que se pretende analisar, onde os termos de "troca" e "correlação" eletrônica devem ser embutidos.

Uma outra simplificação pode ser feita no Hamiltoniano da Eq. (2.7) no caso de sólidos cristalinos, onde os íons são ordenados em um arranjo periódico regular. Essa fato implica em um potencial efetivo  $V_{eff}^\sigma$  com a periodicidade,

$$V_{eff}^\sigma(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{eff}^\sigma(\mathbf{r}), \quad (2.8)$$

para todos os vetores  $\mathbf{R}$  da rede de Bravais.

Qualitativamente, espera-se que o potencial efetivo típico de um sólido cristalino tenha a forma mostrada na Fig. 2.1, onde o potencial assemelha-se a potenciais atômicos próximos aos íons. Essa periodicidade no potencial efetivo implica em uma variedade de propriedades importantes associadas aos estados estacionários desses elétrons, que sera discutida na próxima seção.

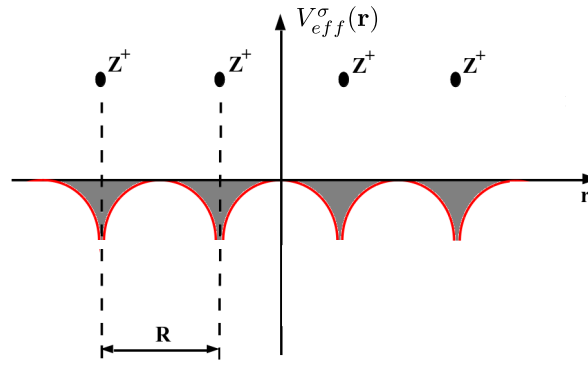


Figura 2.1: Posições regulares dos íons e a periodicidade no potencial efetivo.

### 2.1.1 Teorema de Bloch.

Com um arranjo periódico regular presente no sólido, podemos definir qualquer função para o mesmo, tal como a densidade eletrônica, que seja a mesma em cada célula unitária,

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{T}(\mathbf{n})) = f(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

onde  $\mathbf{T}(\mathbf{n})$  é uma translação intrínseca do cristal [28]. Assim, as translações possíveis formam uma rede no espaço real e qualquer translação pode ser escrita como múltiplos inteiros dos vetores primitivos,

$$\mathbf{T}(\mathbf{n}) = \mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3. \quad (2.10)$$

De forma geral, essa fórmula vale em qualquer dimensão possível.

Como o Hamiltoniano é invariante para toda translação  $\mathbf{T}(\mathbf{n})$ , pois  $V_{eff}(\mathbf{r})$  tem a periodicidade do sólido cristalino e o operador derivada é também invariante para qualquer translação, temos que o operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  comuta com o operador translação  $\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}}$ , ou seja

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}}] &= 0 \\ \hat{H} \hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}} &= \hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}} \hat{H}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Entretanto, o operador translação  $\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}}$  atua no autovetor  $\psi^1$  do Hamiltoniano monoteletrônico na Eq. (2.7) transladando o argumento de forma similar como na Eq. (2.9),

$$\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}} \psi(\mathbf{r}) = \psi[\mathbf{r} + \mathbf{T}(\mathbf{n})] = \psi(\mathbf{r} + n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3). \quad (2.12)$$

Pela relação de comutação da Eq. (2.11), podemos escolher autovetores simultâneos para os operadores  $\hat{H}$  e  $\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}}$ . Diferente do Hamiltoniano, os autovetores do operador translação podem ser obtidos diretamente.

Afim de se obter os autovetores do operador translação, algumas identidades devem ser observa-

<sup>1</sup>Alguns índices ficam subentendidos para simplificar a notação.

das. A operação de duas translações consecutivas não depende da ordem na qual elas são aplicadas, pois, para um dado  $\psi(\mathbf{R})$ ,

$$\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}}\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}'}\psi(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}'}\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}}\psi(\mathbf{r}) = \psi[\mathbf{r} + \mathbf{T}(\mathbf{n}) + \mathbf{T}(\mathbf{n}')]. \quad (2.13)$$

Logo,

$$\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}}\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}'} = \hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}'}\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}+\mathbf{n}'}. \quad (2.14)$$

Assim, para o operador translação, temos a equação de autovalor na forma

$$\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}}\psi(\mathbf{r}) = t_{\mathbf{n}}\psi(\mathbf{r}), \quad (2.15)$$

onde  $t_{\mathbf{n}}$  é o autovalor e  $\psi(\mathbf{r})$  o autovetor do operador translação. Os autovalores  $t_{\mathbf{n}}$  estão relacionados em virtude da condição (2.14), pois,

$$\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}'}\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}}\psi(\mathbf{r}) = t_{\mathbf{n}}t_{\mathbf{n}'}\psi(\mathbf{r}) = t_{(\mathbf{n}+\mathbf{n}')}\psi(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

Logo, os autovalores devem satisfazer

$$t_{(\mathbf{n}+\mathbf{n}')} = t_{\mathbf{n}}t_{\mathbf{n}'}. \quad (2.17)$$

Poderíamos então separar cada translação em produtos de translações primitivas, onde qualquer  $t_{\mathbf{n}}$  pode ser escrito em termos dos vetores primitivos na forma  $t(\mathbf{a}_i)$

$$t_{\mathbf{n}} = [t(\mathbf{a}_1)]^{n_1} [t(\mathbf{a}_2)]^{n_2} [t(\mathbf{a}_3)]^{n_3}. \quad (2.18)$$

Podemos escrever  $t(\mathbf{a}_i)$  na forma

$$t(\mathbf{a}_i) = e^{(i2\pi x_i)} \quad (2.19)$$

com uma escolha adequada de  $x_i$ . Assim podemos reescrever a Eq. (2.18), isto é

$$t_{\mathbf{n}} = \left[ e^{(i2\pi x_1)} \right]^{n_1} \left[ e^{(i2\pi x_2)} \right]^{n_2} \left[ e^{(i2\pi x_3)} \right]^{n_3}. \quad (2.20)$$

Ou de maneira mais específica

$$t_{\mathbf{n}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \quad (2.21)$$

onde

$$\mathbf{k} = x_1\mathbf{b}_1 + x_2\mathbf{b}_2 + x_3\mathbf{b}_3, \quad (2.22)$$

é um vetor de onda definido no espaço recíproco<sup>2</sup> e  $\mathbf{b}_i$  são os vetores da rede recíproca.

Assim podemos escolher os autovetores  $\psi$  do Hamiltoniano de modo que, para cada translação

---

<sup>2</sup>Ver apêndice B

$\mathbf{T}$ , ou seja, para cada vetor  $\mathbf{R}$  da rede Bravais, possa ser obedecida a relação

$$\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}}\psi(\mathbf{r}) = \psi[\mathbf{r} + \mathbf{T}(\mathbf{n})] = t_{\mathbf{n}}\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

Na Eq. 2.23 os autovetores simultâneos do Hamiltoniano e do operador translação devem ser rotulados por um inteiro  $n$  e por vetor de onda  $k$ , também conhecido como *momento cristalino*. Assim, os autovetores podem ser escritos na forma

$$\psi_{n\mathbf{k}}[\mathbf{r} + \mathbf{T}(\mathbf{n})] = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.24)$$

Este é o resultado do teorema de Bloch: autovetores que contemplam a periodicidade da rede. A translação de um vetor da rede recíproca, isto é,  $\mathbf{k} + \mathbf{K}$  representam o mesmo estado físico do autovetor  $\mathbf{k}$ . Logo, podemos restringir os valores de  $\mathbf{k}$  na primeira zona de Brillouin [27].

### 2.1.2 Condições periódicas de contorno.

Se limitarmos as autofunções do operador translação, estabelecendo uma condição periódica de contorno, por exemplo, observa-se que o vetor de onda  $\mathbf{k}$  deve ser real e com valores permitidos restringidos. Podemos assim nos limitar a uma região do espaço correspondendo a algumas células primitivas da rede de Bravais, onde as autofunções sejam periódicas. Essas são as condições de contorno de Born-von Karman. No caso de uma rede cúbica simples, por exemplo, temos:

$$\begin{aligned} \psi(x+L) &= \psi(x) \\ \psi(y+L) &= \psi(y) \\ \psi(z+L) &= \psi(z) \end{aligned} \quad (2.25)$$

onde  $L$  é uma valor múltiplo da constante da rede  $a$ . Este modelo é conhecido como *modelo circular* [27].

Podemos generalizar a condição de contorno periódica para a forma

$$\psi(\mathbf{r} + N_l \mathbf{a}_l) = \psi(\mathbf{r}), \quad l = 1, 2, 3, \quad (2.26)$$

onde  $\mathbf{a}_l$  são os vetores primitivos e  $N_l$  são números inteiros que determinam a periodicidade de nossas condições de contorno.

Utilizando as autofunções do operador translação (funções de Bloch) da Eq. (2.23) na condição de contorno (2.26), encontramos que

$$\psi(\mathbf{r} + N_l \mathbf{a}_l) = e^{iN_l \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_l} \psi(\mathbf{r}), \quad l = 1, 2, 3, \quad (2.27)$$

implicando em

$$e^{iN_l \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_l} = 1, \quad l = 1, 2, 3. \quad (2.28)$$

Como  $k$  tem a forma (2.22), a equação (2.28) se torna

$$e^{2\pi i N_l x_l} = 1, \quad (2.29)$$

temos então

$$x_l = \frac{m_l}{N_l} \quad m_l = 0, 1, 2, 3, \dots, N_l - 1, \quad (2.30)$$

onde  $m_l$  é inteiro. Portanto, os vetores de onda permitidos das autofunções do operador translação têm a forma

$$\mathbf{k} = \sum_{l=1}^3 \frac{m_l}{N_l} \mathbf{b}_l. \quad (2.31)$$

### 2.1.3 Método LCAO

Resolver a equação de Schrödinger é uma tarefa bem mais complexa para moléculas e sólidos do que para átomos. A dificuldade se observa pela ausência de uma simetria esférica, como é observada em átomos isolados. Logo, uma aproximação é necessária para tornar o problema numericamente tratável. O conceito de função de base traz um conveniente tratamento computacional e ao mesmo tempo é fundamental no ponto de vista da mecânica quântica [29]. A ideia é que a função de onda  $\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  pode ser escrita em termos de um conjunto de funções de base  $\Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . Esse conjunto de funções de base deverá ser completo, embora uma base apenas aproximadamente completa é sempre utilizada na prática. Uma aproximação, proposta por C.C.J. Roothaan [30], é a de se utilizar uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), ou seja

$$\Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (2.32)$$

onde  $\varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  são orbitais atômicos, análogos à solução do átomo de hidrogênio formando os orbitais (s,p,d,...),  $j$  enumera os orbitais numa célula unitária e  $\mathbf{R}$  é um vetor da rede de Bravais. Assim a função de onda será escrita como uma combinação linear das funções de base, isto é

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{j=1}^n C_j(\mathbf{k}) \Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.33)$$

Com essa aproximação, a equação de Schrödinger fica numericamente tratável. Na próxima seção vamos generalizar a função de onda de um sólido cristalino para que a mesma atenda à forma de Bloch para aproveitar a simetria translacional das estruturas estudadas. Também utilizaremos o método TB (do inglês, *Tight Binding*) para resolver a equação de Schrödinger.

## 2.2 Aproximação Tight-Binding (TB)

O modelo que utilizaremos nesta dissertação para resolver o Hamiltoniano eletrônico de uma estrutura cristalina, com o potencial periódico visto na Eq. (2.7) e com funções de onda que atendam o teorema de Bloch, semelhante a Eq. (2.23), é o modelo *Tight-Binding*. Este é um método simples quando comparado com outras técnicas, como métodos *ab initio*, mas vantajoso com relação ao baixo custo computacional. O mesmo permite simular sistemas grandes com muitos átomos na célula unitária. Mesmo com a sua simplicidade, demonstra-se preciso para materiais à base de carbono [10, 23].

### 2.2.1 Equação secular

Devido à simetria translacional na direção dos vetores de rede  $\mathbf{a}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ), qualquer função de onda da rede  $\psi$  deve satisfazer o teorema de Bloch [31]. Uma função de Bloch tight binding  $\Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ <sup>3</sup> é dada por:

$$\Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (j = 1, \dots, n) \quad (2.36)$$

As autofunções no sólido  $\Psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  ( $j = 1, \dots, n$ ), onde  $n$  é o número das funções de onda de Bloch, são expressas por uma combinação linear de funções de Bloch  $\Phi_{j'\mathbf{k}}(\vec{r})$  como segue:

$$\Psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{jj'}(\mathbf{k}) \Phi_{j'\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.37)$$

onde  $C_{jj'}(\mathbf{k})$  são os coeficientes a serem determinados.

O  $j$ -ésimo valor  $E_j(\vec{k})$  ( $j = 1, \dots, n$ ) como uma função de  $\vec{k}$  é dado por

$$E_j(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi_j | H | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle} = \frac{\int \Psi_j^* H \Psi_j d\mathbf{r}}{\int \Psi_j^* \Psi_j d\mathbf{r}}, \quad (2.38)$$

<sup>3</sup>Para mostrar que essa forma é compatível com o teorema de Bloch, vamos utilizar uma translação  $\mathbf{R}'$  sendo um vetor de translação no espaço real e  $\Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  então,

$$\Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}') = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varphi_j(\mathbf{r} - (\mathbf{R} - \mathbf{R}')). \quad (2.34)$$

Contudo,  $\mathbf{R} - \mathbf{R}' = \mathbf{R}''$  é um outro vetor de translação do cristal e como a soma de  $R$  é sobre todos os pontos da rede podemos fazer uma mudança com  $\mathbf{R} = \mathbf{R}' + \mathbf{R}''$  assim temos,

$$\begin{aligned} \Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}') &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}' + \mathbf{R}'')} \varphi_j(\mathbf{r} - (\mathbf{R}'')), \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}''} \varphi_j(\mathbf{r} - (\mathbf{R}'')), \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} \Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.35)$$

logo a função  $\Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  na Eq. (2.36) satisfaz o teorema de Bloch Eq. (2.23).

onde  $H$  é o Hamiltoniano do sólido. Substituindo a eq.(2.37) na eq.(2.38), obtemos

$$E_i(\mathbf{k}) = \frac{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle}{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle} = \frac{\sum_{j,j'=1}^n H_{jj'}(\mathbf{k}) C_{ij}^* C_{ij'}}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(\mathbf{k}) C_{ij}^* C_{ij'}}. \quad (2.39)$$

Minimizando esta função com relação aos coeficientes  $C_{ij}$ , obtemos a equação

$$\sum_{j'=1}^N H_{jj'}(\mathbf{k}) C_{ij'} = E_i(\mathbf{k}) \sum_{j'=1}^N S_{jj'}(\mathbf{k}) C_{ij'}. \quad (2.40)$$

Definindo o vetor coluna

$$C_i = \begin{pmatrix} C_{i1} \\ \vdots \\ C_{in} \end{pmatrix}, \quad (2.41)$$

podemos escrever

$$HC_i = E_i(\mathbf{k})SC_i \quad (2.42)$$

$$[HC_i - E_i(\mathbf{k})SC_i] = 0 \Rightarrow [H - E_i(\mathbf{k})S]C_i = 0, \quad (2.43)$$

onde  $H$  e  $S$  são as matrizes Hamiltoniano e de *overlap*, respectivamente. Como  $C_i \neq 0$ , a condição é atendida com

$$\det[\mathbf{H} - E\mathbf{S}] = 0, \quad (2.44)$$

onde a eq.(2.44) é chamada equação secular e é uma equação de grau  $n$ , que dá como solução todos os  $n$  autovalores de  $E_i(\mathbf{k})$  ( $i = 1, \dots, N$ ) para um dado  $\mathbf{k}$ .

## 2.2.2 Matriz Hamiltoniana

Provamos que a função na forma

$$\Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (j = 1, \dots, n), \quad (2.45)$$

atende o teorema de Bloch, pois

$$\Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.46)$$

Entretanto, para se obter as matrizes vamos simplificar os termos e colocar na notação de Dirac, isto é

$$\Phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = |\Phi_j^{\mathbf{k}}\rangle. \quad (2.47)$$

A matriz  $H$  é chamada de matriz de transferência e tem a forma  $H = H_{jj'}(\mathbf{k})$ , sendo função do vetor  $\mathbf{k}$  da rede recíproca. Como dito anteriormente, valores distinguíveis de  $\mathbf{k}$  se fazem presentes apenas



na primeira zona de Brillouin. A matriz de transferência  $H_{jj'}(\mathbf{k})$  é definida por

$$H_{jj'}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_j^{\mathbf{k}} | H | \Phi_{j'}^{\mathbf{k}'} \rangle. \quad (j, j' = 1, 2, \dots, N) \quad (2.48)$$

Substituindo as autofunções temos,

$$\begin{aligned} H_{jj'}(\mathbf{k}) &= \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \varphi_j^{\mathbf{R}} | \right) H \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}'} | \varphi_{j'}^{\mathbf{R}'} \rangle \right) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}'} \langle \varphi_j^{\mathbf{R}} | H | \varphi_{j'}^{\mathbf{R}'} \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}'} \langle \varphi_j^0 | H | \varphi_{j'}^{\mathbf{R}'-\mathbf{R}} \rangle. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Fazendo  $\mathbf{R}' - \mathbf{R} = \mathbf{R}''$

$$\begin{aligned} H_{jj'}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}''} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{R}''+\mathbf{R})} \langle \varphi_j^0 | H | \varphi_{j'}^{\mathbf{R}''} \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}''} \langle \varphi_j^0 | H | \varphi_{j'}^{\mathbf{R}''} \rangle. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Resolvendo o primeiro somatório temos

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} = N \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad (2.51)$$

assim a matriz integral de transferência fica na forma

$$\begin{aligned} H_{jj'}(\mathbf{k}) &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}''} \langle \varphi_j^0 | H | \varphi_{j'}^{\mathbf{R}''} \rangle \\ &= \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}''} \langle \varphi_j^0 | H | \varphi_{j'}^{\mathbf{R}''} \rangle. \end{aligned} \quad (2.52)$$

### 2.2.3 Matriz Overlap

A matriz  $S$  é chamada de matriz de *Overlap* e tem a forma  $S = S_{jj'}(\mathbf{k})$  e também é função do vetor  $\mathbf{k}$  da rede recíproca na primeira zona de Brillouin. Definimos a matriz de *Overlap*  $S_{jj'}(\mathbf{k})$  na forma

$$S_{jj'}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_j^{\mathbf{k}} | \Phi_{j'}^{\mathbf{k}'} \rangle \quad (j, j' = 1, 2, \dots, N). \quad (2.53)$$

Substituindo as autofunções temos,

$$\begin{aligned}
 S_{jj'}(\mathbf{k}) &= \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \varphi_j^{\mathbf{R}} | \right) \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}'} | \varphi_{j'}^{\mathbf{R}'} \rangle \right) \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}'} \langle \varphi_j^{\mathbf{R}} | \varphi_{j'}^{\mathbf{R}'} \rangle \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}'} \langle \varphi_j^0 | \varphi_{j'}^{\mathbf{R}'-\mathbf{R}} \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.54}$$

Se fizermos  $\mathbf{R}' - \mathbf{R} = \mathbf{R}''$

$$\begin{aligned}
 S_{jj'}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}''} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{R}''+\mathbf{R})} \langle \varphi_j^0 | \varphi_{j'}^{\mathbf{R}''} \rangle \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}''} \langle \varphi_j^0 | \varphi_{j'}^{\mathbf{R}''} \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.55}$$

Resolvendo o primeiro somatório temos

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} = N \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \tag{2.56}$$

assim a matriz de *Overlap* fica na forma

$$S_{jj'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}''} \langle \varphi_j^0 | \varphi_{j'}^{\mathbf{R}''} \rangle. \tag{2.57}$$

Agora temos uma maneira de calcular os elementos do Hamiltoniano de forma sistemática para cada valor de  $k$  e obter a energia de dispersão como uma função de  $k$ .

## 2.3 Elementos de matriz e parâmetros

Os elementos  $H_{jj'}$  e  $S_{jj'}$  são escritos em termos de  $\langle \varphi_j^0 | H | \varphi_{j'}^{\mathbf{R}''} \rangle$  e  $\langle \varphi_j^0 | \varphi_{j'}^{\mathbf{R}''} \rangle$ , respectivamente. Em nossos cálculos eles são ajustados em termos de parâmetros, característica central do método TB. Esses parâmetros são obtidos através de experimentos ou por cálculos *ab initio*. Aqui, as integrais de *hopping* ( $\langle \varphi_j^0 | H | \varphi_{j'}^{\mathbf{R}''} \rangle$ ) foram consideradas até os terceiros vizinhos, numa parametrização proposta na referência [32]. Estas interações são ilustradas na Fig. 2.2, que usa a distância interatômica para determinar o tipo de vizinho. Consideramos também as funções de base ortogonais, assim a matriz de *Overlap* ( $\langle \varphi_j^0 | \varphi_{j'}^{\mathbf{R}''} \rangle$ ) é a matriz identidade.

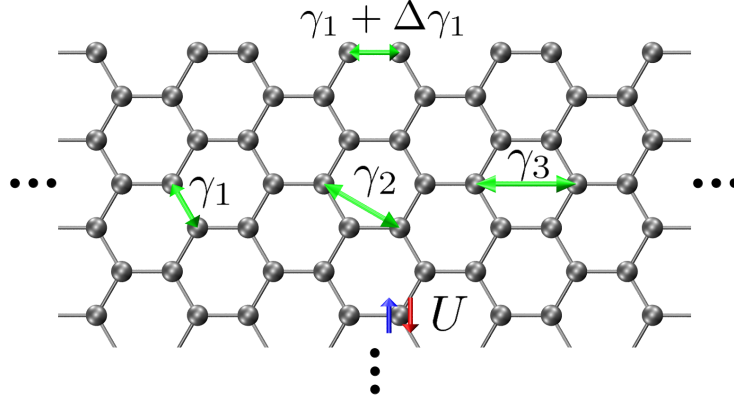


Figura 2.2: Representação esquemática dos primeiro, segundo e terceiro vizinhos na estrutura gráfica de borda armchair, assim como as interações correspondentes.

## 2.4 Modelo de Hubbard

Para levarmos em consideração interações eletrônicas envolvendo o *spin*, devemos adicionar termos ao Hamiltoniano. Uma maneira simples de ir de encontro a isso é através do modelo de Hubbard [33]. Com ele, levamos em conta a repulsão eletrônica *on-site*. Isto permite o estudo das propriedades magnéticas básicas dos sistemas estudados nesta dissertação. O Hamiltoniano de Hubbard pode ser escrito como

$$\hat{H}_U = U \sum_{i,\sigma} \hat{n}_{i,\sigma} \hat{n}_{i,-\sigma}, \quad (2.58)$$

onde  $U$  é o parâmetro que descreve a repulsão eletrônica *on-site*, representado na Fig. 2.2, com o valor utilizado da referência [10],  $\hat{n}_{i,\sigma}$  e  $\hat{n}_{i,-\sigma}$  são os operadores números para as ocupações no sítio  $i$  com *spin*  $\sigma$  e  $-\sigma$  opostos.

A Eq. 2.58 envolve um operador de muitos corpos. Com a intenção de contornar essa dificuldade, utilizaremos a aproximação de campo médio. Esta aproximação simplifica esse Hamiltoniano em termos de interações entre uma partícula com dado *spin* e uma média do campo causado pela partícula de *spin* oposto no mesmo sítio. Definimos o desvio do número de ocupação da media  $\langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle$  por,

$$\Delta \hat{n}_{i,\sigma} = \hat{n}_{i,\sigma} - \langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle, \quad (2.59)$$

logo podemos com isso reescrever o termo de Hubbard como sendo

$$\begin{aligned} \hat{H}_U &= U \sum_{i,\sigma} (\langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle + \Delta \hat{n}_{i,\sigma}) (\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle + \Delta \hat{n}_{i,-\sigma}) \\ &= U \sum_{i,\sigma} (\langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle + \langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle \Delta \hat{n}_{i,-\sigma} + \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle \Delta \hat{n}_{i,\sigma} + \Delta \hat{n}_{i,\sigma} \Delta \hat{n}_{i,-\sigma}). \end{aligned} \quad (2.60)$$

Se os desvios são pequenos, o ultimo termo é ignorado. Reinserindo a eq. 2.59, a forma final do

Hamiltoniano de Hubbard é

$$\hat{H}_U = U \sum_{i,\sigma} (\hat{n}_{i,\sigma} \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle + \hat{n}_{i,-\sigma} \langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle - \langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle). \quad (2.61)$$

Entretanto, para escrevermos o Hamiltoniano, são necessárias as distribuições de spin. Por outro lado, para escrever as distribuições de *spin*, precisamos dos autovalores de energia  $E_i(\vec{k})$  ( $i = 1, \dots, n$ ) e dos autovetores do Hamiltoniano. Logo, o problema só poderá ser resolvido de forma auto-consistente. Assim, fornecemos um valor médio para a distribuição de *spin*  $\langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle$ , então cálculos são efetuados atualizando as médias das densidades de *spin* iterativamente até que todos os valores de  $\langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle$  estejam convergidos. Uma vez convergida, a solução proporciona a polarização de *spin*

$$M_i = \frac{(\langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle - \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle)}{2}, \quad (2.62)$$

para o sítio  $i$  como proposto na referência [33]. Para ilustrar o ciclo auto-consistente, temos a figura 2.3 abaixo.

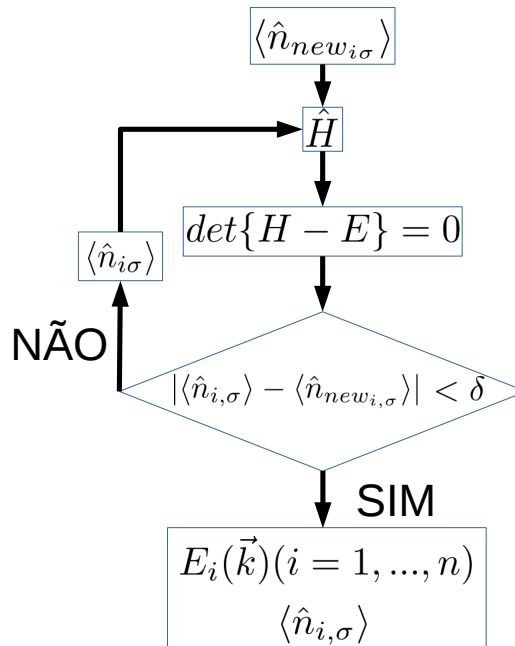


Figura 2.3: Esquema do ciclo auto-consistente para o modelo de Hubbard.

O ciclo auto-consistente inicia-se escolhendo um valor médio para a distribuição de *spin*  $\langle \hat{n}_{new\,i,\sigma} \rangle$  de cada sítio  $i$  da célula unitária. Após, escrevemos o Hamiltoniano eletrônico para obtermos os autovalores de energia  $E_i(\vec{k})$  ( $i = 1, \dots, n$ ) e uma nova distribuição média de *spin*  $\langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle$ . Em seguida, calculamos a diferença entre a distribuição média de *spin*  $\langle \hat{n}_{new\,i,\sigma} \rangle$  e  $\langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle$ , tomando como base um parâmetro de referência (tolerância). Se estiver dentro do limite pré-estabelecido, consideramos o cálculo convergido. Se não, sobrescrevemos a distribuição média de *spin*  $\langle \hat{n}_{new\,i,\sigma} \rangle$  pela  $\langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle$  e repetimos este processo até que a distribuição média de *spin*  $\langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle$  esteja convergida.

## 2.5 *Tight-binding + Hubbard (TBU)*

Na metodologia TB as matrizes de transferência e de *overlap* são parâmetros ajustados de acordo com outros cálculos teóricos. A escolha desses parâmetros leva em conta as funções de base específicas e a simetria translacional dos sistemas abordados. A introdução desses parâmetros como elementos do Hamiltoniano é feita para simplificar os cálculos. Como já citado, este foi o método utilizado neste trabalho para resolver a estrutura eletrônica dos sistemas estudados. Este método ainda inclui um Hamiltoniano de Hubbard, necessário para descrever os estados magnéticos das estruturas, como descrito anteriormente. O Hamiltoniano do sistema pode então ser escrito como a soma de duas contribuições:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_U, \quad (2.63)$$

com

$$\hat{H}_U = U \sum_{i,\sigma} (\hat{n}_{i,\sigma} \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle + \hat{n}_{i,-\sigma} \langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle - \langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle) \quad (2.64)$$

e

$$\hat{H}_0 = \sum_i \sum_{\sigma} |i, \sigma\rangle \varepsilon_i \langle i, \sigma| + \sum_i \sum_j \sum_{\sigma} |i, \sigma\rangle \gamma_{i,j} \langle j, \sigma|, \quad (2.65)$$

onde  $\hat{H}_0$  é o Hamiltoniano *Tight Binding*,  $\varepsilon_i$  é a energia de sítio  $i$  ( $\langle \varphi_i | H | \varphi_i \rangle$ ),  $\sigma$  representa o spin e  $|i, \sigma\rangle$  o spin-orbital. Os termos  $\gamma_{i,j}$  representam as integrais de *hopping* entre os diferentes sítios ( $\langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle$ ). O Hamiltoniano de Hubbard é representado por  $\hat{H}_U$  onde  $U$  é a repulsão elétron-elétron em cada sítio e  $\hat{n}_{i\sigma}$  representa o operador número de ocupação. Este método foi utilizado com sucesso em vários trabalhos na literatura, como em [10]. Os parâmetros adotados em nossos cálculos computacionais, através do código computacional TBFOR, foram:  $\gamma_1 = -3.2\text{eV}$ ,  $\gamma_2 = 0\text{eV}$ ,  $\gamma_3 = -0.3\text{eV}$  e  $U = 2.944\text{eV}$ , como proposto na referência [32].

### 2.5.1 Procedimento para obter a energia de dispersão

Quando juntamos os átomos para formar um cristal, os níveis atômicos se desdobram formando as bandas de energia (ver figura 2.4), assim faz-se necessário descrever as energias permitidas para o cristal não mais por níveis discretos, mas através de uma energia dispersa, isto é, uma energia que seja uma função no espaço recíproco.

No método *Tight Binding*, os autovalores  $E_i(\mathbf{k})$  da energia do elétron são obtidos resolvendo a equação secular eq.(2.44). Os autovalores  $E_i(\mathbf{k})$  são funções periódicas na rede recíproca, que podem ser descritas na primeira zona de Brillouin. No sólido de duas ou três dimensões é difícil mostrar as relações da energia de dispersão sobre todos os valores  $\mathbf{k}$  e assim é comum se plotar  $E_i(\mathbf{k})$  ao longo das direções de maior simetria na zona de Brillouin. Um procedimento prático deve ser seguido para cálculos computacionais com base no *Tight Binding*. Devemos de início, especificar as células unitárias e os vetores da rede  $\mathbf{k}$ . Especificar também as coordenadas dos átomos na célula unitária e

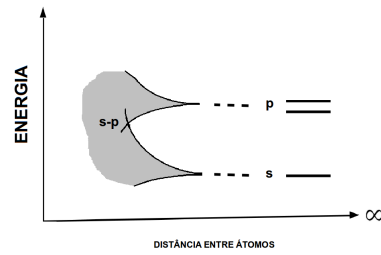


Figura 2.4: Formação das bandas quando aproximamos os átomos na formação do cristal.

selecionar os  $n$  orbitais atômicos que serão considerados no cálculo. Em seguida, define-se a zona de Brillouin e os vetores da rede recíproca  $\mathbf{b}_i$ . Determina-se as direções de alta simetria da zona de Brillouin e os pontos  $\mathbf{k}$  ao longo dos eixos de maior simetria. Após selecionar os pontos  $\mathbf{k}$ , calcula-se os elementos das matrizes  $H_{ij}$  e  $S_{ij}$ . Por fim, resolve-se a equação secular eq.(2.44) para os  $\mathbf{k}$  pontos selecionados, obtendo os autovalores  $E_i(\mathbf{k})$  ( $i = 1, \dots, n$ ) e os coeficientes  $C_{ij}(\mathbf{k})$ .

## 2.6 Transporte eletrônico no equilíbrio

### 2.6.1 Descrição do sistema

O sistema considerado em cálculos de transporte é composto por uma região central em contato com um número  $N$  de terminais semi-infinitos (ver Fig. 2.5). Cada terminal é composto por repetições de uma célula unitária e periódica ao longo de uma dada direção, como podemos ver de forma detalhada nas figuras 2.7 e 2.8.

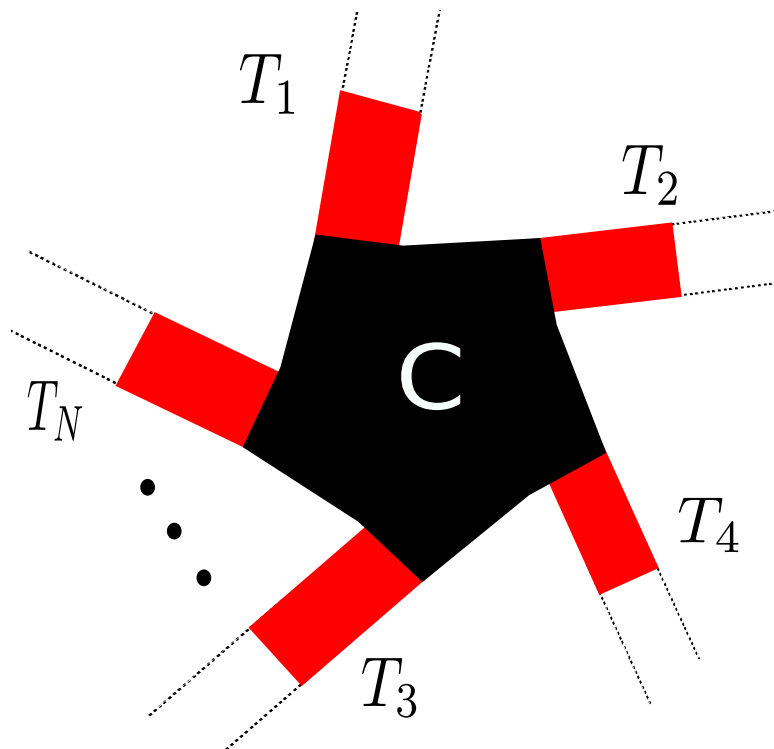


Figura 2.5: Sistema considerado para o cálculo do transporte. Uma região central  $C$  e os terminais semi-infinitos  $T_1, \dots, T_N$ .

Por simplificação, vamos supor que cada célula que compõem o terminal é indistinguível das células de um sistema infinito LBS (do ingles, *lead-bulk similarity*). Isso simplifica os cálculos para obtermos o Hamiltoniano das células dos terminais via método Tight-binding. Obtemos essa condição incluindo células do terminal na região central. Outro ponto a considerar é que cada célula é escolhida de modo a interagir apenas com as vizinhas imediatas. Este é o conceito de *principal layer* (PL).

No cálculo de transporte eletrônico, calculamos a probabilidade de transmissão de um elétron injetado por um terminal  $T_N$  com momento  $\hbar k_i$  ser transmitido para um terminal  $T_M$  com momento  $\hbar k_j$  com a energia conservada no processo, isto é, a probabilidade de um elétron ser injetado por um terminal em uma região central (espalhadora) ser transmitido e chegar em um outro terminal como demonstrado na Fig. 2.6.

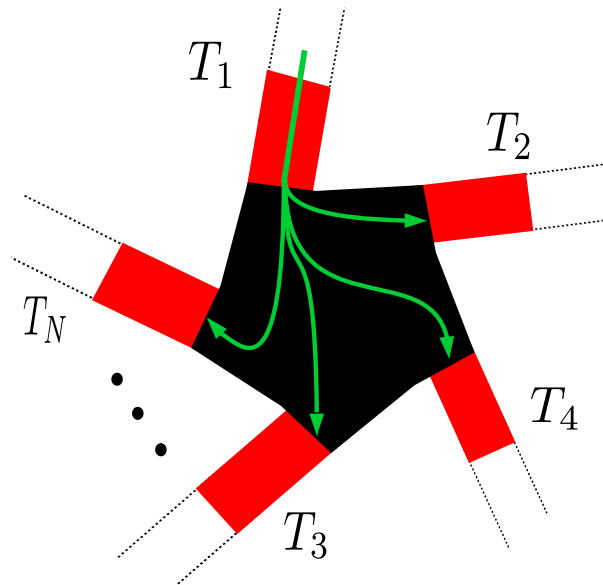


Figura 2.6: Transmissão de elétron através de uma região central.

## 2.6.2 Descrevendo os terminais

Os terminais  $T_N$  ( $N = 1, 2, 3, 4, \dots$ ) são compostos de um sistema periódico semi-infinito, isto é, uma repetição de uma célula unitária que vai do contato com a região central e se estende até o infinito. Para descrever os terminais utilizamos o método TB, onde cada célula unitária é descrita por uma matriz ( $\text{Nat} \times \text{Nat}$ ), sendo  $\text{Nat}$  o número de átomos em cada célula. Rotulamos as células por  $i$  e  $i = 0$  é a célula mais próxima do condutor,  $i = 1$  é a seguinte e assim por diante, como observado na Fig. 2.7.

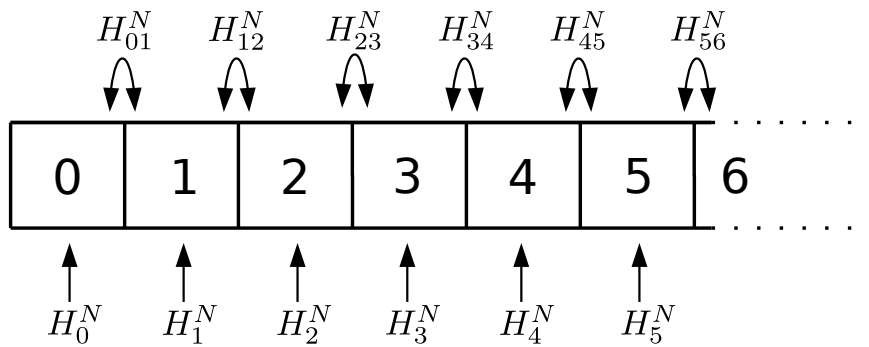


Figura 2.7: Terminal semi-infinito e os diferentes setores do Hamiltoniano descrevendo cada parte do mesmo.



Assim, para descrever o terminal  $T_N$ , podemos escrever o Hamiltoniano  $H_N$  como sendo:

$$H_N = \begin{bmatrix} H_{00}^N & H_{01}^N & 0 & 0 & \dots \\ H_{10}^N & H_{11}^N & H_{12}^N & 0 & \dots \\ 0 & H_{21}^N & H_{22}^N & 0 & \dots \\ 0 & 0 & H_{32}^N & H_{32}^N & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (2.66)$$

onde  $H_{i,j}^N$  com  $i = j$  descreve a  $i$ -ésima célula unitária do terminal e  $H_{i,j}^N$  com  $i \neq j$  descreve a interação entre as células  $i$  e  $j$  como visto na Fig. 2.7. De acordo com a condição de PL e com a condição do Hamiltoniano ser hermitiano, nós temos  $H_{i,i+1}^N = (H_{i+1,i}^N)^\dagger$ . O Hamiltoniano pode ser simplificado ainda mais utilizando a LBS para escrever:

$$H_{i,i}^N = H_0^N \text{ e } H_{i,i+1}^N = H_{01}^N \text{ para } i = 1, 2, 3, \dots \quad (2.67)$$

### 2.6.3 Formalismo das funções de Green

A teoria de espalhamento estabelece uma forma de calcular a probabilidade de transmissão utilizando uma entidade conhecida como função de Green. O método da função de Green é usado em varias áreas da física como eletromagnetismo, mecânica clássica, mecânica quântica, etc [34]. Na mecânica quântica, primeiro definimos o Hamiltoniano de uma partícula simples ( $\hat{H}$ ), assim a equação de Schrödinger dependente do tempo pode ser escrita como sendo,

$$\hat{H}|\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d|\Psi(t)\rangle}{dt}, \quad (2.68)$$

que pode ser reescrita como

$$\left( i\hbar \frac{d}{dt} - \hat{H} \right) |\Psi(t)\rangle = 0. \quad (2.69)$$

A correspondente função de Green para este problema é definida como uma quantidade que obedece à seguinte relação:

$$\left( i\hbar \frac{d}{dt} - \hat{H} \right) \hat{G}(t) = \hat{1} \delta(t). \quad (2.70)$$

Para esta equação, nós temos duas soluções  $\hat{G}^\pm$  correspondendo às seguintes condições de contorno:

1.  $G^+ = 0$ , para  $t < 0$  (retardada);
2.  $G^- = 0$ , para  $t > 0$  (avançada).

Assim, resolvendo a Eq. 2.70 e utilizando a transformada de Fourier para obter a versão da função de Green independente do tempo [29], obtemos:

1.  $G^{\{r\}}(E) = (E + i\eta - H)^{-1}$ ;

2.  $G^{\{a\}}(E) = (E - i\eta - H)^{-1}$ ,

onde  $i\eta$  com  $(\eta > 0)$  é um termo adicionado à energia que evita pólos no eixo real.

Uma forma de calcular a probabilidade de transmissão é através do método da função de Green, como dito anteriormente. Entretanto, precisamos obter a função de Green de regiões específicas do sistema para, enfim, calcularmos a transmissão. Assim, para está análise, vamos utilizar um sistema mais simplificado com apenas dois terminais e uma região central (espalhadora) como ilustrado na Fig. 2.8, ao invés do sistema generalizado descrito na Fig. 2.5.

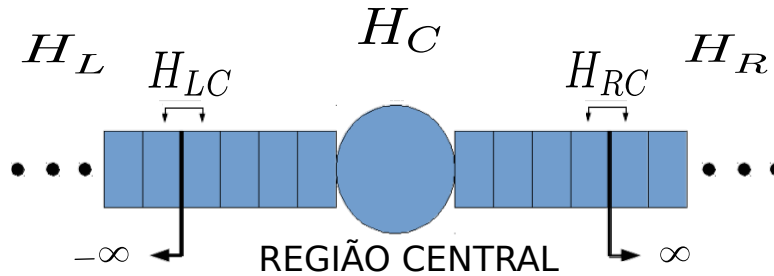


Figura 2.8: Sistema considerado para o cálculo da função de Green do condutor. Uma região central  $C$  e dois terminais semi-infinitos.

Este sistema é composto de dois terminais e uma região central. Observamos que os terminais semi-infinitos são compostos por células unitárias que se repetem em uma direção, como destacado na figura 2.7. Escrevendo o Hamiltoniano do sistema da Fig. 2.8, nós temos

$$H = \begin{pmatrix} H_L & H_{LC} & 0 \\ H_{CL}^\dagger & H_C & H_{CR}^\dagger \\ 0 & H_{RC} & H_R \end{pmatrix}, \quad (2.71)$$

onde  $H_C$  é Hamiltoniano da região central e  $H_{\{L,R\}C}$  são os Hamiltonianos de acoplamento entre a região central e os terminais direito e esquerdo, respectivamente. Temos também  $H_{\{L,R\}}$ , os Hamiltonianos dos terminais individuais direito e esquerdo, respectivamente. O Hamiltoniano deve ser hermitiano, logo

$$H_{LC} = H_{CL}^\dagger, \quad H_{RC} = H_{CR}^\dagger. \quad (2.72)$$

Nós podemos reescrever a Eq. 2.70 na forma matricial como sendo:

$$(\epsilon I - H)G = I \quad (2.73)$$

$$\begin{bmatrix} (\varepsilon I - H_L) & -H_{LC} & 0 \\ -H_{CL}^\dagger & (\varepsilon I - H_C) & -H_{CR}^\dagger \\ 0 & -H_{RC} & (\varepsilon I - H_R) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_L & G_{LC} & 0 \\ G_{LC} & G_C & G_{RC} \\ 0 & G_{RC} & G_R \end{bmatrix} = I \quad (2.74)$$

onde nós introduzimos  $\varepsilon = E \pm i\eta$  e representamos a matriz função de Green na forma mais conveniente como proposto nas referências [35][36]. Com isso, vamos calcular a quantidade de interesse que é a função de Green do condutor. Através da matriz (2.74), temos as seguintes equações

$$(\varepsilon - H_L)G_{LC} - H_{LC}G_C = 0, \quad (2.75)$$

$$-H_{CL}^\dagger G_{LC} + (\varepsilon - H_C)G_C - H_{CR}^\dagger G_{RC} = I, \quad (2.76)$$

$$-H_{RC}G_C + (\varepsilon - H_R)G_{RC} = 0. \quad (2.77)$$

Se isolarmos  $G_{LC}$  na Eq. 2.75 e se isolarmos também  $G_{RC}$  na Eq. 2.77, podemos substituir esses valores na Eq. 2.76 e obtermos

$$(\varepsilon - H_C - \Sigma)G_C = I, \quad (2.78)$$

onde introduzimos as auto-energias, que são termos de interação entre a região central e os terminais

$$\Sigma = H_{CL}^\dagger (\varepsilon - H_L)^{-1} H_{LC} + H_{CR}^\dagger (\varepsilon - H_R)^{-1} H_{RC}. \quad (2.79)$$

Por fim obtemos a função de Green (adiantada ou retardada) da região central interagindo com os terminais, que é determinada pela seguinte expressão

$$G_C^{\{r,a\}}(E) = [(E \pm i\eta)I - H_C - \Sigma]^{-1}. \quad (2.80)$$

O termo de auto-energia  $\Sigma$  depende das funções de Green dos terminais isolados  $G_{\{L,R\}} = (\varepsilon - H_{\{L,R\}})^{-1}$ , que foram obtidas através de um método iterativo definido no apêndice C e na referência [37].

## 2.6.4 Função de Green e transmissão eletrônica

Vamos considerar agora todo o sistema composto por condutor  $C$  e terminais semi-infinitos  $T_N$ , como na Fig. 2.5. A teoria de transporte eletrônico, relaciona a condutância através de uma junção (a região  $C$  na Fig. 2.5) com as propriedades de espalhamento dessa região via formula de *Landauer*[38]:

$$G = \frac{2e^2}{h} \tau, \quad (2.81)$$

onde  $\tau$  é a transmissão e  $G$  é a condutância. A Eq. 2.81 representa uma probabilidade em que um elétron injetado no condutor por um terminal seja transmitido para outro, como representado na Fig. 2.6 e simplificado na Fig. 2.8. A transmissão pode ser expressa em termos da função de Green do

condutor e do acoplamento do condutor com os terminais [29]:

$$\tau = Tr(\Gamma_L G_C^r \Gamma_R G_C^a), \quad (2.82)$$

onde  $G_C^{\{r,a\}}$  são funções de Green do condutor retardada e avançada, e  $\Gamma_{\{L,R\}} = i \left[ \Sigma_{\{L,R\}}^r - \Sigma_{\{L,R\}}^a \right]$  são termos do condutor acoplado com os terminais, calculado com definições demonstradas na seção 2.6.3.

A formula de Landauer descreve um sistema através da mecânica quântica e intrinsecamente dentro da teoria de espalhamento. As propriedades de transporte eletrônicos de sistemas em nanoescala podem ser obtidas por meio da transmissão que é amplamente utilizada com a adição da teoria das funções de Green.

## 3 *Resultados e discussões*

Neste capítulo mostraremos os resultados teóricos obtidos para uma nanofita 10ZGNR com reconstrução 57 na(s) borda(s). Inicialmente nós discutiremos como são localizadas essas reconstruções em uma nanofita de carbono. Em seguida analisaremos as transmissões para uma distribuição local de reconstruções das mesmas, justificando como esse sistema pode operar como uma chave. Por fim apresentaremos o sistema com distribuições estendidas de reconstruções, identificando a estrutura que obteve o mais eficiente filtro de *spin*.

### 3.1 Reconstruções 57

Na Fig. 3.1 mostramos dois tipos de nanofitas com diferentes bordas: uma borda *zigzag* e uma reconstrução denominada *z57*. Nanofitas de carbono possuem duas configurações de alta simetria (ou aquirais): *armchair* ou *zigzag*. Entretanto, reconstruções nas bordas desse tipo de sistema têm sido observadas experimentalmente[17]. Na Fig. 3.1(a), é mostrada uma nanofita de borda *zigzag* infinita em uma direção (comprimento) e finita na outra direção (largura). Neste trabalho limitamos a largura de todas as nanofitas em 10 linhas C-C, por isso o uso da nomenclatura 10ZGNR. A Fig. 3.1(b) é uma ampliação das bordas das nanofitas estudadas, onde mostramos a diferença entre as mesmas. A Fig. 3.1(c) é uma nanofita 10ZGNR-*z57* com reconstrução em uma das bordas. Quando a nanofita apresenta reconstruções nas duas bordas, temos o sistema 10ZGNR-*zz57* (ver capítulo 1).

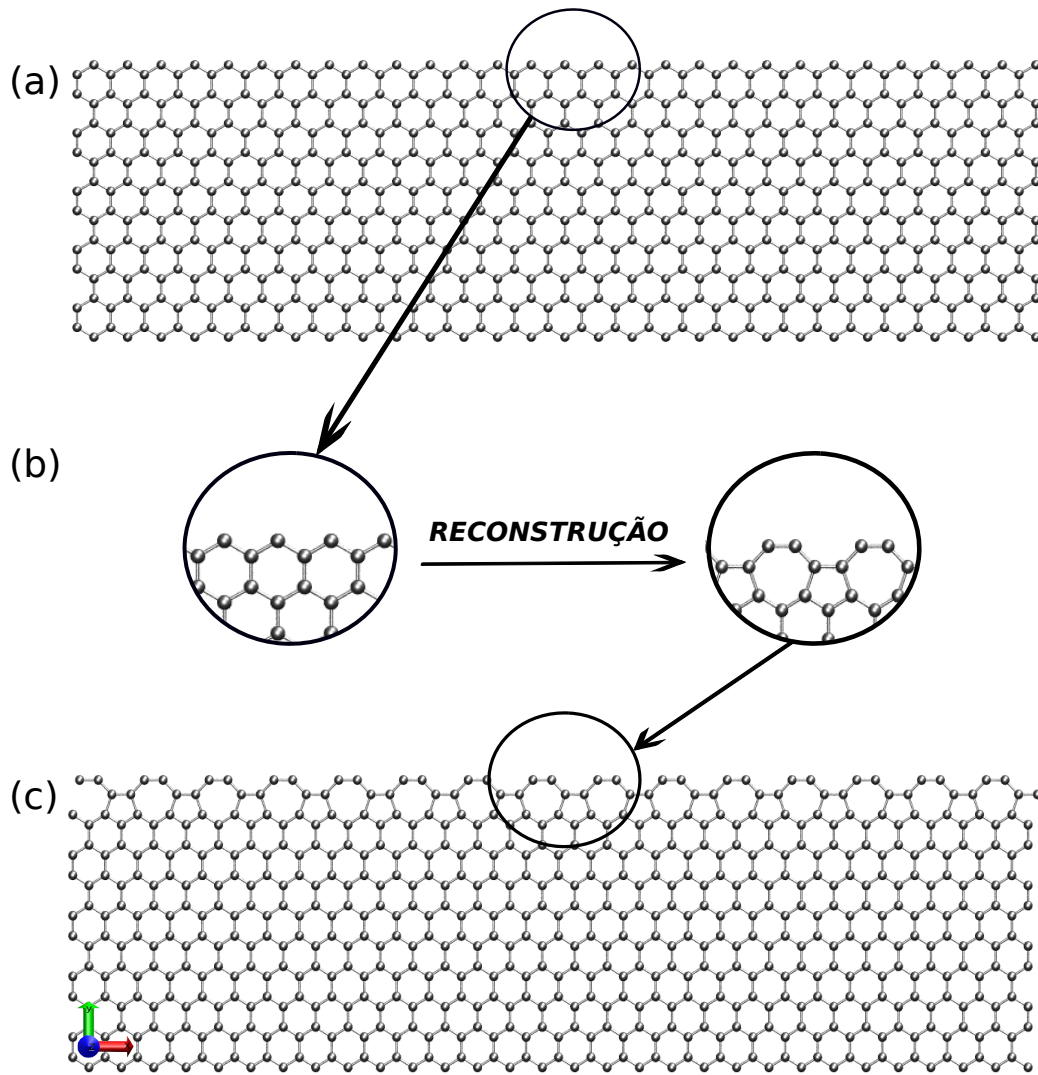


Figura 3.1: Estrutura que demonstra a reconstrução na borda de uma nanofita de carbono. (a) Nanofita 10ZGNR, (b) Ampliação da borda das nanofitas e (c) Nanofita 10ZGNR-z57.

Nossos resultados se basearam no método *tight-binding*, onde escrevemos o Hamiltoniano através de parâmetros *on-site* e de *hopping* até terceiros vizinhos. Vimos na seção 2.5 que a determinação dos mesmos se baseia na distância interatômica. Nós adotamos os seguintes valores:  $\gamma_1 = -3,2 \text{ eV}$ ,  $\gamma_2 = 0,0 \text{ eV}$ ,  $\gamma_3 = -0,3 \text{ eV}$  para as integrais de *hopping* entre 1º, 2º e 3º vizinhos, respectivamente, enquanto a repulsão *on-site* é dada por  $U = 2,944 \text{ eV}$ , como proposto nas referências [10, 32]. Observe que, nessa metodologia, considera-se implicitamente que todas as bordas estão saturadas com hidrogênios para preservar a hibridização  $sp^2$  de todos os átomos de carbono do sistema. Entretanto, na nanofita com reconstrução na borda, as distâncias interatômicas mudam. Assim se faz necessário um novo conjunto de parâmetros para esses átomos com os seguintes valores:  $\gamma_1 = -3,2 \text{ eV}$ ,  $\gamma_2 = 0,0 \text{ eV}$ ,  $\gamma_3 = 0,3 \text{ eV}$  e  $U = 2,944 \text{ eV}$ . Estes parâmetros otimizaram os resultados em TB quando comparamos com os resultados em DFT usando a metodologia de ondas planas. Na Fig. 3.2 mostramos as estruturas de bandas da nanofita 10ZGNR (no estado FM), uma nanofita 10ZGNR-z57 (com uma borda polarizada) e de uma nanofita 10ZGNR-zz57. Observamos uma semelhança nos resultados

utilizando metodologias diferentes, como também a característica metálica das três nanofitas.

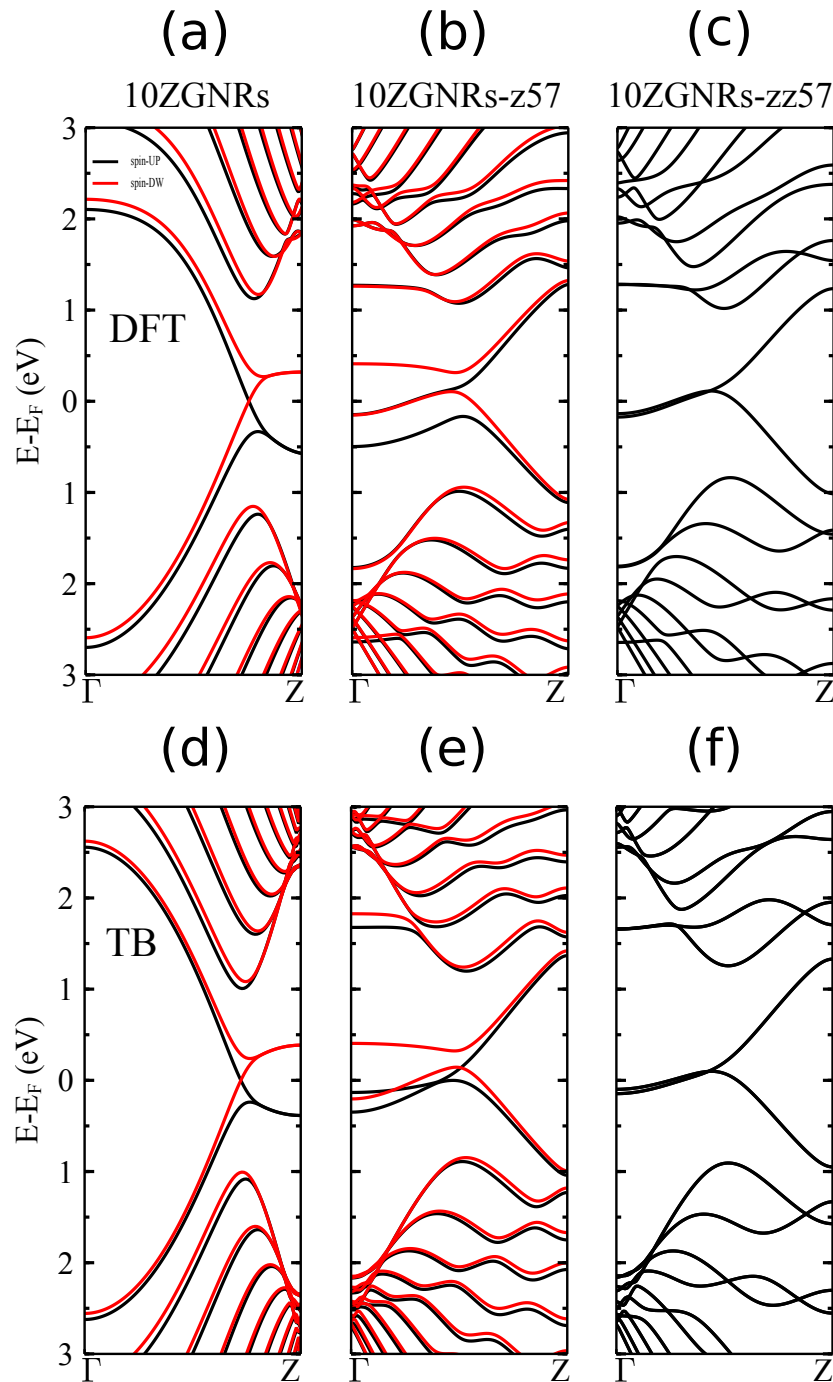


Figura 3.2: Estrutura de bandas para uma nanofita 10ZGNR, 10ZGNR-z57 e 10ZGNR-zz57. (a)-(c) via teoria do funcional da densidade usando a metodologia de ondas planas, implementada no Quantum Espresso [39] e (d)-(f) via tight binding, respectivamente.

Na Fig. 3.2 (c) e (f), correspondente ao sistema 10ZGNR-zz57, não observamos níveis *flat* no nível de Fermi. Assim, essa estrutura é estável com uma configuração paramagnética. Isto é diferente do que é observado na estrutura de bandas de uma nanofita de borda *zigzag* paramagnética (ver Fig. 1.9 (a)). Como reportado anteriormente (ver capítulo 1). O caso 10ZGNR-z57 é intermediário entre essas duas situações, por apresentar uma borda *zigzag*. A alta densidade eletrônica nesta borda é estabilizada por polarização de *spin*, como ocorre no caso sem reconstrução.

### 3.2 Distribuição local de reconstruções 57

Nossa primeira estratégia para aperfeiçoar as propriedades de nanofitas pela introdução de reconstruções 57 é por meio de uma distribuição local de reconstruções. Na Fig. 3.3(a) é apresentada a estrutura do sistema proposto, composta por uma região central com  $N = 3$  reconstruções 57 nas bordas, sendo possíveis diferentes números de reconstruções  $N = 1, \dots, n(\text{inteiro})$ . Os terminais são compostos por fitas 10ZGNR sem reconstrução. Aqui consideraremos apenas terminais em que a polarização nas bordas seja de mesmo sentido (FM). Na Fig. 3.3(b) mostramos uma configuração eletrônica com ambos os terminais possuindo polarização do tipo *spin-UP*, ou seja, uma junção FM. Na Fig. 3.3(c) mostramos uma configuração com terminais possuindo uma orientação diferente, esquerdo com *spin-UP* e direito com *spin-DOWN*, ou seja, uma junção AFM. Chamaremos essas configurações de  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente.

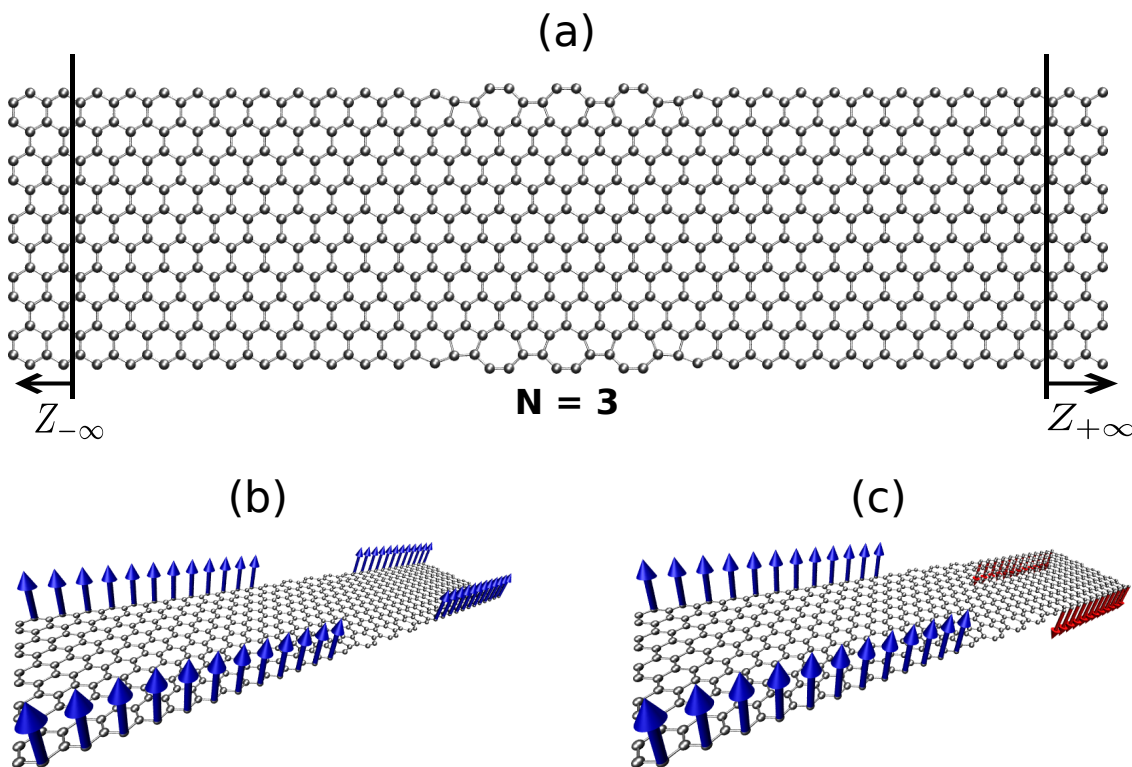


Figura 3.3: Estrutura que determina o número de reconstruções  $N$  entre os terminais e as duas configurações possíveis para os *spins*. (a) Estrutura com reconstruções, (b) Configuração  $\alpha$  e (c) Configuração  $\beta$ .



As cargas auto-consistentes desses sistemas foram obtidas pelo método TBU, a fim de obtermos os hamiltonianos necessários para os cálculos de transporte. Na Fig. 3.4 mostramos as transmissões para diferentes quantidade de reconstruções nas bordas, destacando as diferentes componentes de *spin* e junção. Na configuração  $\alpha$ , para as duas componentes de *spin*, observamos condutância não nula no nível de Fermi, variando à medida que aumentamos o número de reconstruções. Quando comparamos com a configuração  $\beta$ , não observamos nenhuma transmissão nesta energia de Fermi. Com o aumento no número de reconstruções, este *gap* na transmissão ainda é mantido. Este é o primeiro resultado desse trabalho: ao invertermos as configurações de  $\alpha$  para  $\beta$  o sistema se comporta como uma chave. Uma pergunta a ser respondida é: esta propriedade é devido aos detalhes de estrutura atômica da junção ou se isto é devido à configuração dos terminais?

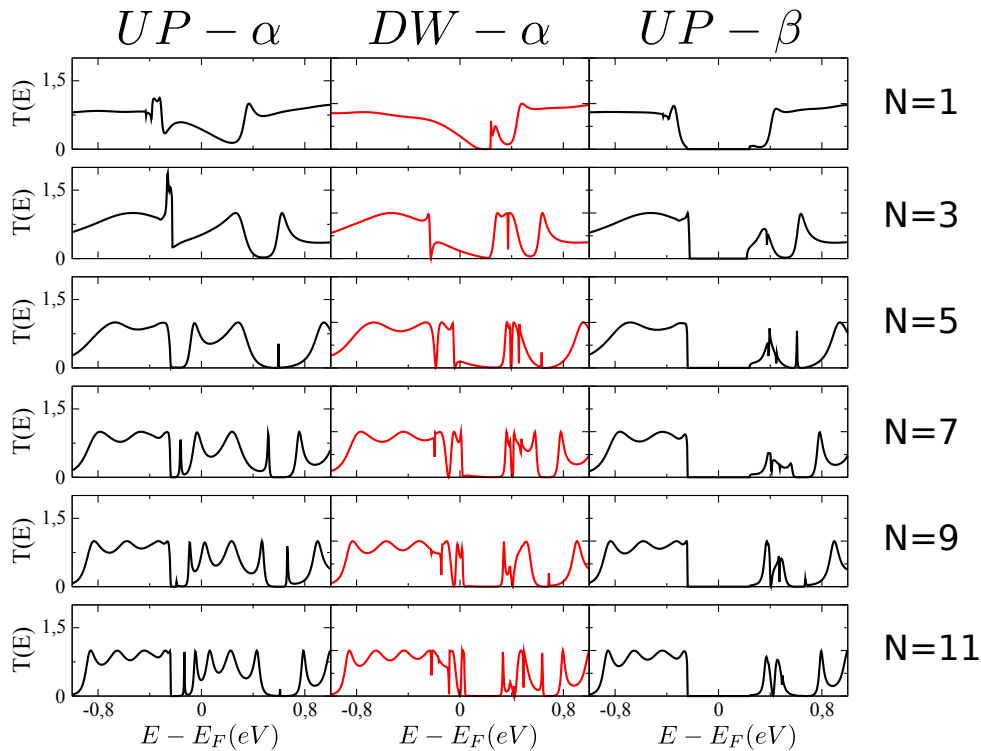


Figura 3.4: Transmissões para as configurações  $\alpha$  e  $\beta$  para as reconstruções  $N = 1, 3, 5, 7, 9, 11$ .

Para explicar a origem desse *gap* nas transmissões, fizemos os cálculos para as configurações  $\alpha$  e  $\beta$  sem reconstruções (ver Fig. 3.5(a)-(b)). Mostramos na Fig. 3.5(d) que o *gap* na transmissão para a configuração  $\beta$  também surge no caso sem reconstruções. Para entender este comportamento mostramos na Fig. 3.5(c) a estrutura de bandas para uma célula unitária do terminal com orientação ferromagnética e na Fig. 3.5(e) a LDOS (do inglês, *Local density of states*) para diferentes níveis eletrônicos. Na configuração  $\alpha$  (ver Fig. 3.5(a)) mostramos que o transporte balístico, visto na Fig. 3.5(d), reflete a estrutura eletrônica da Fig. 3.5(c). Uma maneira de tentar entender esta transmissão é analisando a LDOS (ver Fig. 3.5(e)), onde a distribuição espacial dos níveis eletrônicos é semelhante em ambos os terminais, favorecendo o acoplamento perfeito entre os níveis de diferentes terminais, para um mesmo valor de energia. Já na configuração  $\beta$  observamos um *gap* na transmissão (ver Fig.

3.5(d)).

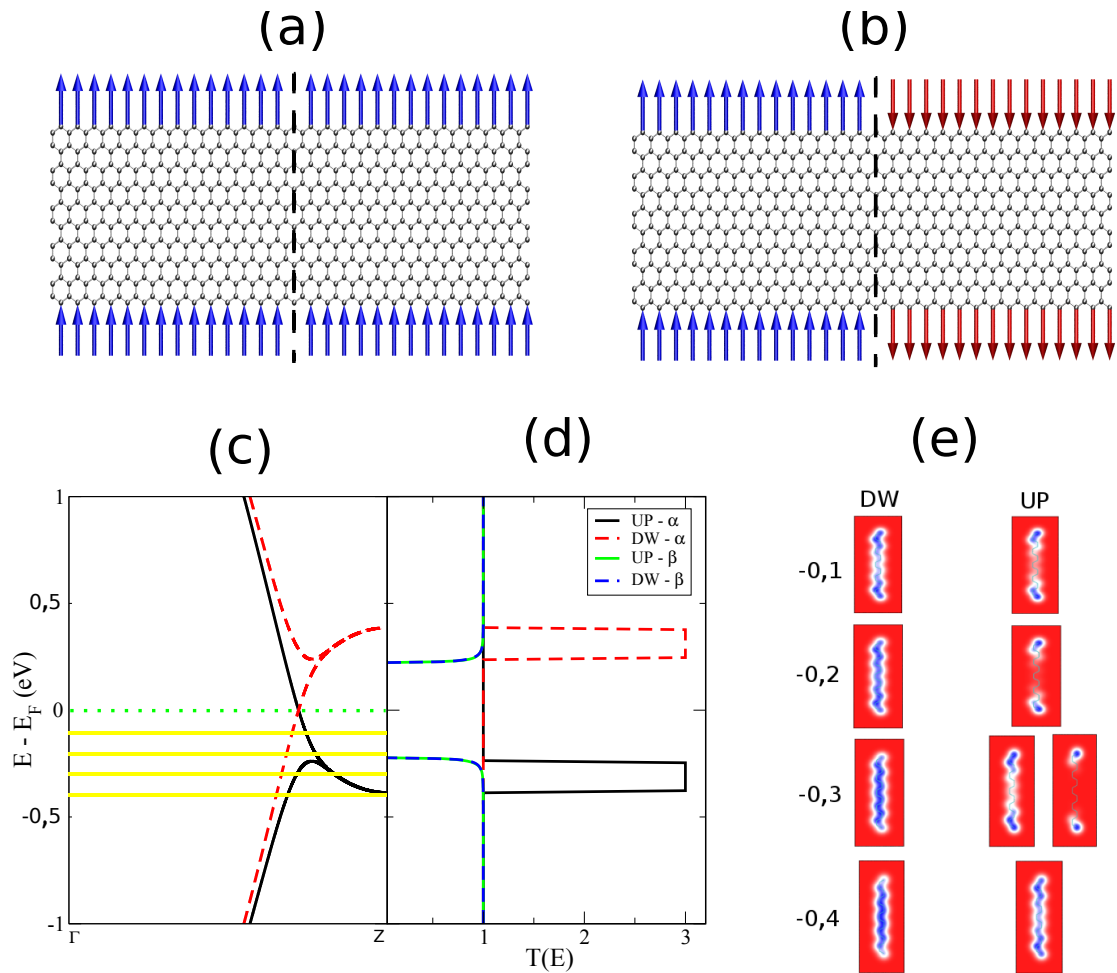


Figura 3.5: (a) Configuração  $\alpha$ , (b) configuração  $\beta$ , (c) estrutura eletrônica, (d) transmissão e (e) LDOS com os valores de energia destacados no gráfico para 10ZGNR.

Para tentar entender qualitativamente este *gap*, vamos analisar a LDOS para alguns valores de energia. Por exemplo, para o valor  $E = -0,2 \text{ eV}$  (ver Fig. 3.6), os níveis para elétrons com *spin-DOWN* se distribuem ao longo da largura do terminal a esquerda. Já para o terminal à direita, com configuração de *spin* invertida, onde a distribuição dos níveis para elétrons com *spin-DOWN* é semelhante à distribuição *spin-UP* (do outro terminal), os mesmos se distribuem ao longo da borda do terminal. Esta diferença na distribuição espacial dos níveis, para uma mesma componente de *spin*, não favorece o acoplamento entre eles. Já para o valor de energia  $E = -0,4 \text{ eV}$ , as distribuições espaciais são semelhantes (ver Fig. 3.7), favorecendo a transmissão. Assim, a distribuição espacial dos níveis é um fator importante para o transporte.

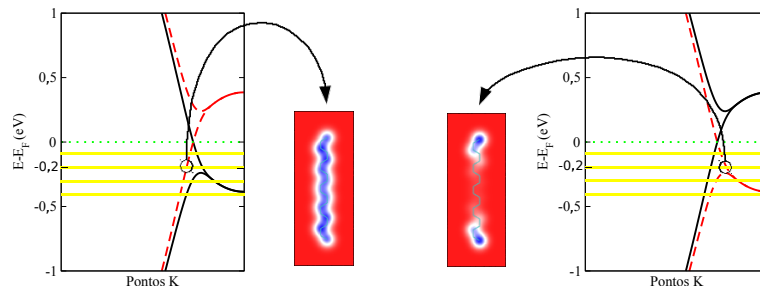


Figura 3.6: LDOS para o valor  $E = -0,2 \text{ eV}$  para 10ZGNR.

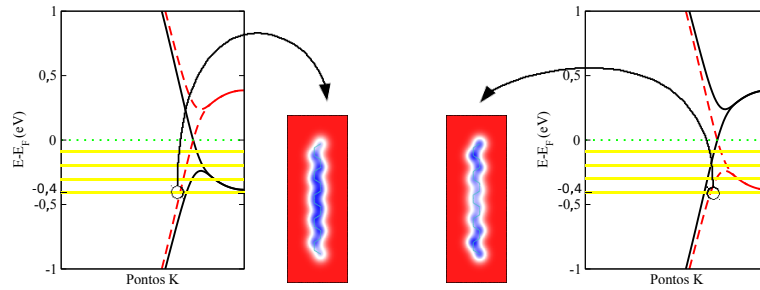


Figura 3.7: LDOS para o valor  $E = -0,4 \text{ eV}$  para 10ZGNR.

Vimos que, o *gap* presente neste sistema mantém o mesmo padrão da Fig. 3.4. Conclui-se que, o *gap* das transmissões mostradas nas Figs. 3.4 e 3.5(d) para a configuração  $\beta$  de ambas as estruturas é devido à configuração dos terminais. Pergunta-se, então, qual a vantagem de se usar a região central com reconstrução?

Vale lembrar que inverter a orientação ferromagnética de um terminal com relação a outro envolve um custo energético. Deste modo, buscamos quantificar e comparar o custo energético envolvido nessa inversão com ou sem reconstruções. Utilizamos a Eq. (3.1) para calcular este custo, através da energia da estrutura de bandas dos dois sistemas, como segue:

$$E = \int_{-\infty}^{E_F} E g(E) dE - U \sum_i \langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle, \quad (3.1)$$

onde a integral é feita sobre todas as bandas até a energia de Fermi. O termo negativo é inserido por causa da dupla contagem nas bandas. Mais detalhes do cálculo de energia total no método TBU podem ser vistos na referência [40].

Na Fig. 3.8 são apresentadas as duas estruturas utilizadas para calcular este custo. Atribuímos duas nomenclaturas *ZigZag* - estrutura sem reconstrução e *RecZag* - estrutura com reconstrução, com configuração  $\alpha$  e  $\beta$  para ambas. Nestas figuras temos as estruturas dobradas para manter as condições periódicas de contorno, no cálculo de estrutura eletrônica.

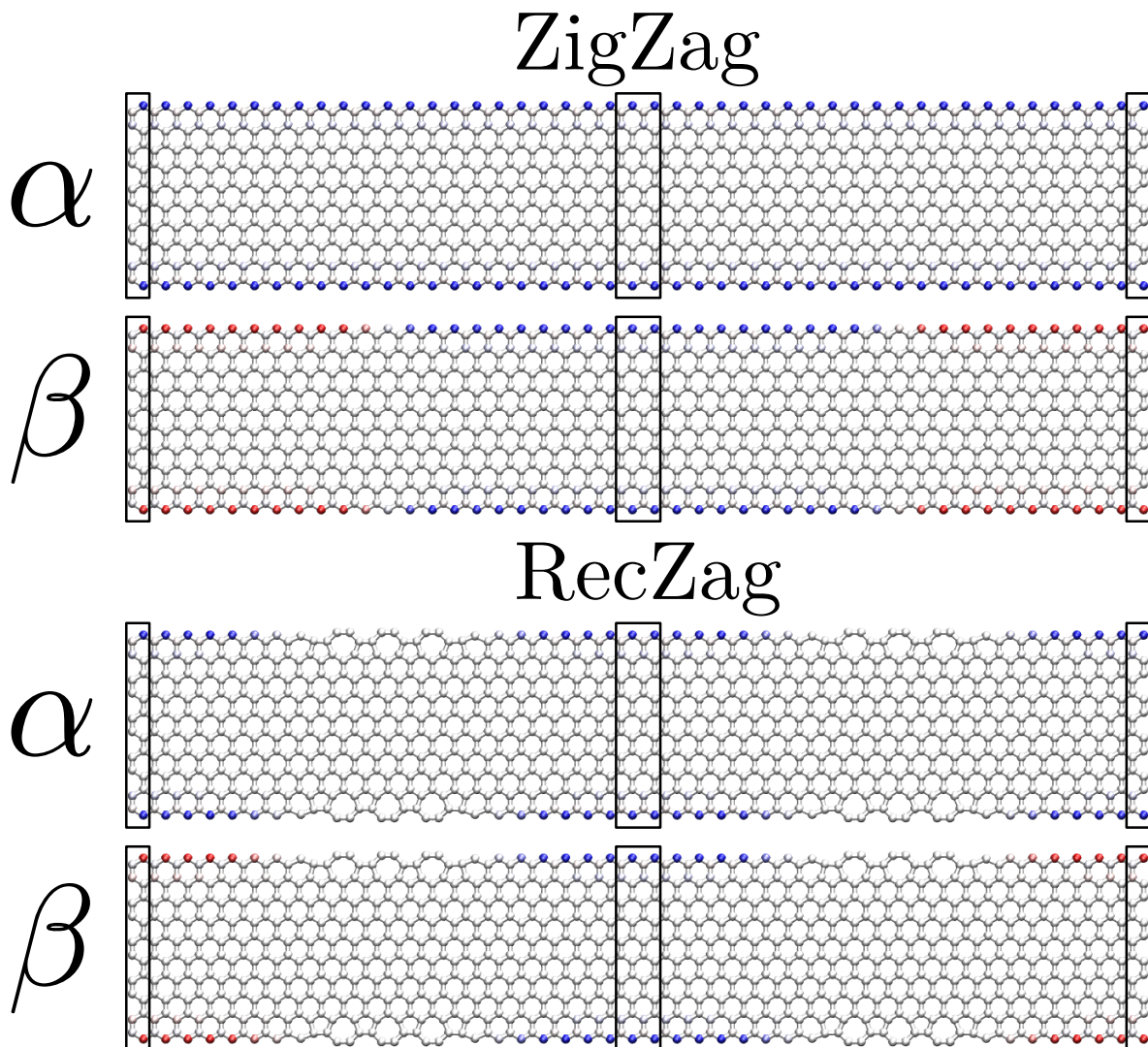


Figura 3.8: Polarização de *spin* para as configurações  $\alpha$  e  $\beta$ , com reconstruções - *RecZag* e sem reconstruções - *ZigZag*.

O valor energético obtido para inverter a orientação ferromagnética de um terminal foi de  $\Delta E = 0,002 \text{ eV}$ , para a estrutura com reconstrução - *RecZag* e  $\Delta E = 0,300 \text{ eV}$  para a estrutura sem reconstrução - *ZigZag*. Logo, inserir reconstruções entre os terminais reduz o custo energético para inverter a orientação ferromagnéticas dos terminais. Isso torna o sistema com distribuição local de reconstruções útil para a utilização de nanofitas como chave, onde a transmissão é controlada pela mudança da orientação do *spin* dos terminais, com um baixo custo energético para a sua inversão.

Uma outra consideração que fizemos foi se este sistema poderia se comportar como um filtro de *spin*. Isso porque, como mostrado na Fig. 3.4 a configuração  $\alpha$ , apresenta diferentes valores de condutância no nível de Fermi para as diferentes componentes de *spin*. Um filtro de *spin* perfeito bloqueia 100% da transmissão para uma das componentes de *spin*. Para um caso geral, medimos a qualidade deste filtro pela eficiência em porcentagem. Calculamos essa eficiência de filtro de *spin* para cada número de reconstruções  $N = 1, \dots, 15$  utilizando a Eq. 3.2, que segue:

$$SFE(\%) = \left( \frac{|T(E_F)_{UP} - T(E_F)_{DOWN}|}{T(E_F)_{UP} + T(E_F)_{DOWN}} \right) * 100, \quad (3.2)$$

onde SFE (do inglês, *spin filter efficiency*) é a eficiência,  $T(E_F)_{UP}$  e  $T(E_F)_{DOWN}$  são as condutâncias para elétrons com as suas respectivas componentes de *spin* no nível de Fermi.

Na Fig. 3.9 mostramos que algumas reconstruções proporcionam filtros bastante eficientes. No entanto são casos particulares. Observamos que não existe uma relação clara (monotônica), entre a eficiência do filtro de *spin* e o número de reconstruções inseridas entre os terminais. Este fato pode dificultar a realização experimental do uso destes sistemas como filtros de *spin*.

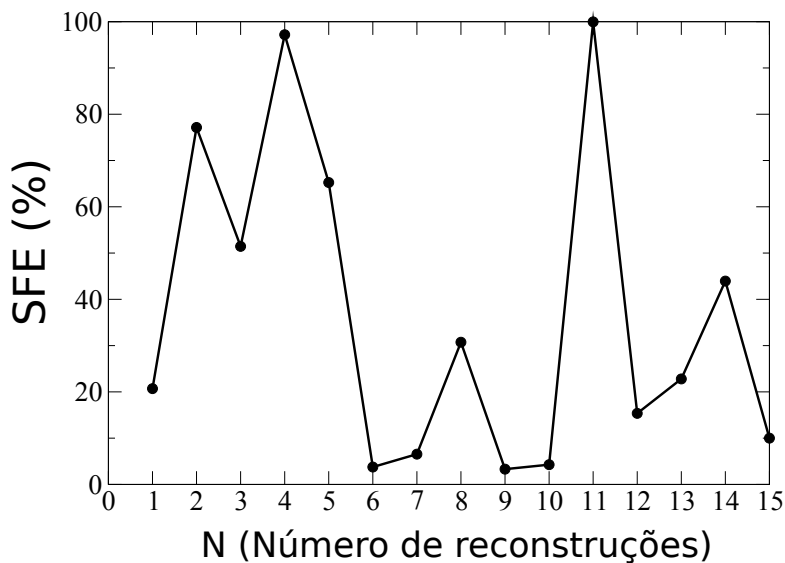


Figura 3.9: Eficiência do filtro de *spin* em função do número de reconstruções.

Outro fato observado é que filtros eficientes, por exemplo, com reconstrução  $N=11$ , são muito sensíveis a pequenas variações no entorno do nível de Fermi (ver Fig. 3.4). Logo, qualquer tensão aplicada ao sistema poderia destruir essa eficiência. Concluimos então que, neste sistema com distribuições locais de reconstrução, sua grande aplicabilidade é controlar a transmissão como uma chave, onde as reconstruções são inseridas para reduzir o gasto energético para inverter a orientação ferromagnética dos terminais.

### 3.3 Distribuição estendida de reconstruções 57

Nesta seção passamos a investigar sistemas com uma distribuição estendida de reconstruções. Aqui passamos a distribuir as reconstruções nos terminais, ao invés de mantermos o foco apenas na região central. Resumindo, estudamos 4 sistemas:

- Junção entre as nanofitas 10ZGNR-z57 e 10ZGNR-zz57;
- Junção entre as nanofitas 10ZGNR-z57 e 10ZGNR-z57 (com reconstruções em bordas opostas);
- Junção entre as nanofitas 10ZGNR e 10ZGNR-z57;
- Junção entre as nanofitas 10ZGNR e 10ZGNR-zz57.

Visamos aqui identificar se estes sistemas podem se comportar como eficientes filtros de *spin*, diferentemente dos sistemas com distribuição local de reconstruções.

Nas Figs. 3.10(e)-(h) mostramos as representações esquemáticas desses sistemas. Nestas representações mostramos as bordas *zigzag* e as respectivas densidades de carga, que podem ser observadas nas mesmas. As regiões de acoplamentos entre duas fitas diferentes também são destacadas. Para os sistemas (e)-(g) não observamos um eficiente filtro de *spin* no nível de Fermi, tendo-se encontrado os valores de 39,01%, 56,13% e 0,89%, respectivamente. As transmissões são bastante susceptíveis a pequenas variações na energia no entorno do nível de Fermi, como vemos em (a)-(c). Porém, para o sistema em (h) obtivemos 94,07%, que não é susceptível a pequenas variações de energia no entorno desse nível. Esse sistema pode ser sugerido para aplicações em spintrônica com sua possível obtenção controlada através de rotas químicas.

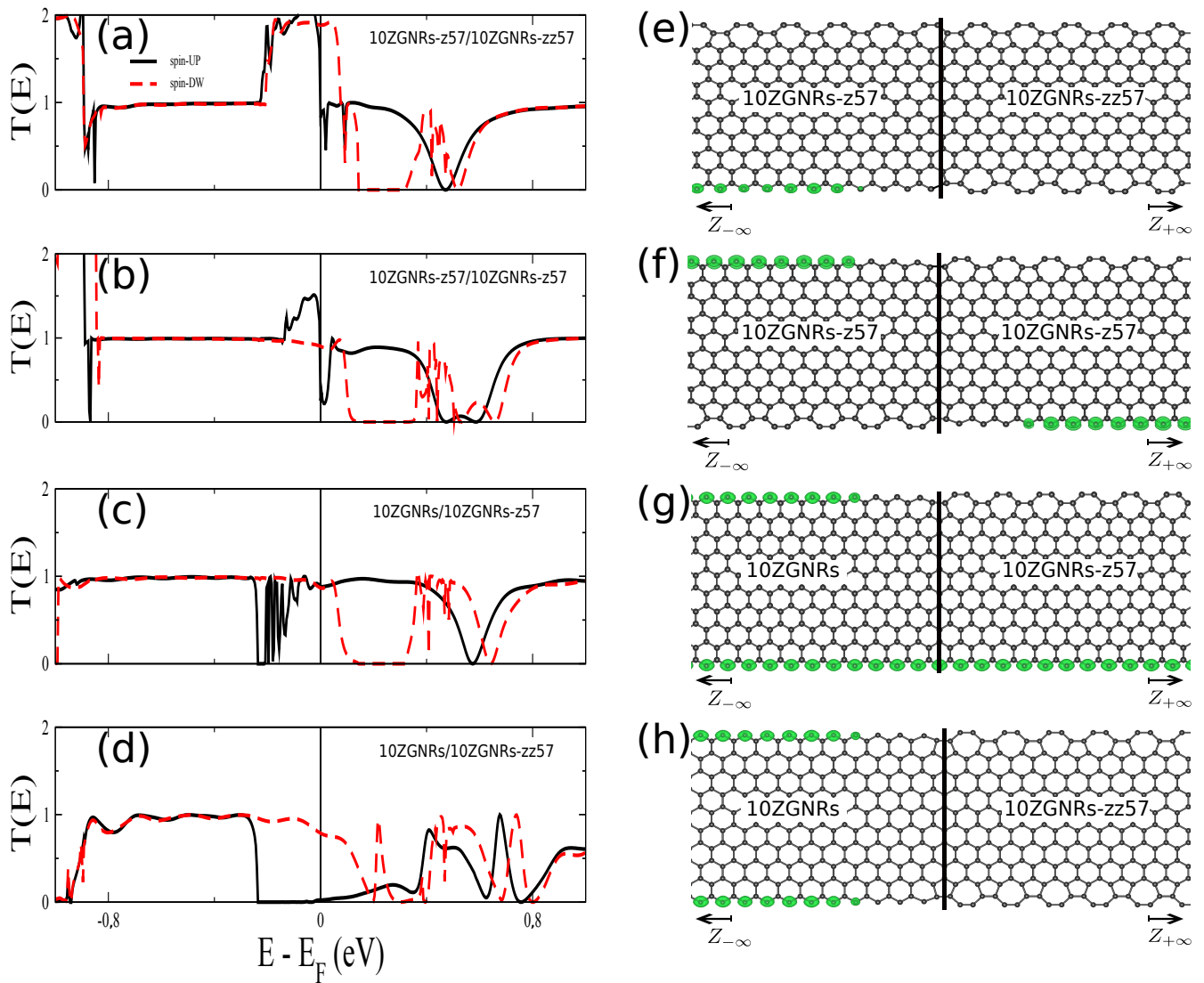


Figura 3.10: Resultados para estruturas com distribuições estendidas de reconstruções. (a)-(d) Transmissões e (e)-(h) as respectivas densidades de cargas nas bordas.

Para tentar entender qualitativamente o bloqueio em uma das componentes de *spin*, neste último caso (ver Fig. 3.11(a)), mostramos as LDOS para o valor de energia referente ao nível de Fermi das duas componentes, sobre o sistema (ver Fig. 3.11(b)). Para I, mostramos que os níveis para elétrons com *spin-UP* se localizam em apenas uma região do sistema. Já para II, os níveis para elétrons com *spin-DOWN* se distribuem sobre toda a parte interna do sistema. Como já discutido anteriormente, a distribuição espacial dos níveis é um fator importante para o transporte. As reconstruções nas bordas inviabilizam a polarização das mesmas. Logo, os elétrons com uma componente de *spin* utilizam o meio da nanofita para atravessar o sistema. Dessa maneira, estes elétrons de *spin-DOWN* possuem estados acessíveis ao longo de todo o sistema. Conclui-se que, a análise da LDOS nos dá um indicativo da transmissão.

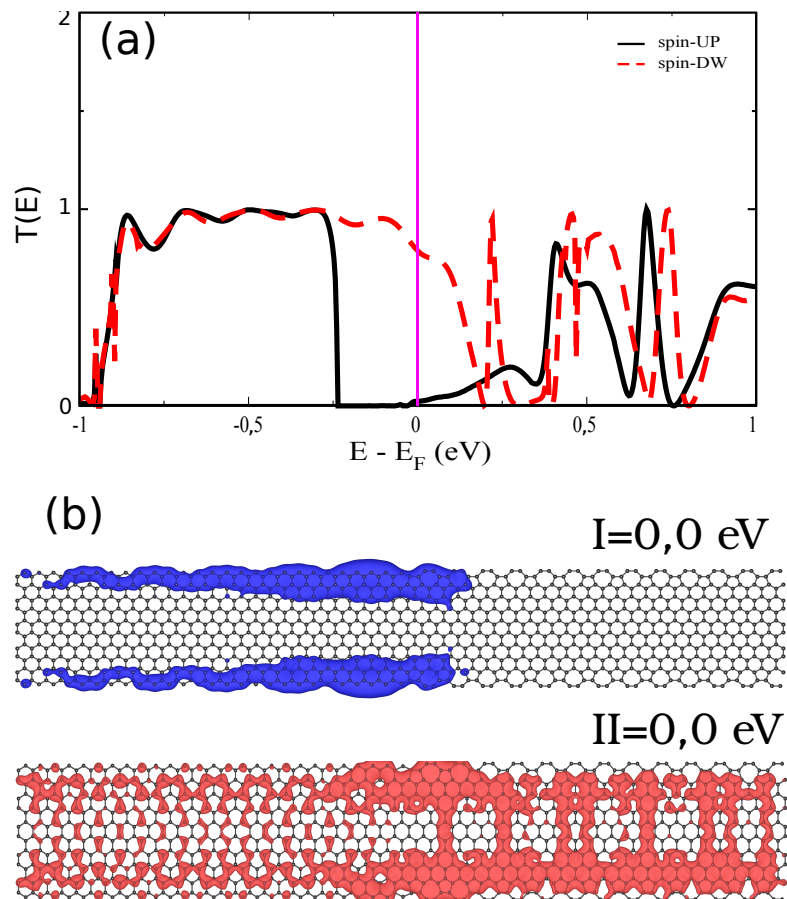


Figura 3.11: Resultados para a estrutura 10ZGNRs/10ZGNRs-zz57 que obtivemos a maior filtragem em uma das componentes de *spin*. (a) Transmissão e (b) Densidade local de estado (LDOS) para as duas componentes de *spin* para o valor de  $E = 0,0$  eV. Em I temos para *spin*-UP e II para *spin*-DOWN.



## 4 Conclusão

Neste trabalho foram obtidas as propriedades eletrônicas e de transporte de nanofitas de grafeno com reconstruções 57 locais ou estendidas nas bordas.

As nanofitas apresentaram uma mudança no padrão das bandas de energia, provocada pela inserção dessas reconstruções, quando em comparação com os sistemas sem reconstruções. A análise feita em DFT serviu ainda para demonstrar a eficiência da descrição TBU para estes sistemas grafíticos.

Levando-se em conta sistemas com distribuição local de reconstruções, analisamos duas configurações possíveis para diferentes números de reconstruções. A configuração- $\alpha$  possui transmissões no nível de Fermi e a configuração- $\beta$  possui um *gap* na transmissão neste nível. Portanto, ao mudar o sistema da configuração  $\alpha$  para  $\beta$ , o mesmo desliga a transmissão, se comportando como uma chave.

Mostramos que o comportamento de chave do sistema é refente à configuração dos terminais, independente da inserção das reconstruções. No entanto, inverter a orientação ferromagnética de um terminal com relação a outro exige um custo energético. Assim, mostramos que a inserção de reconstruções entre os terminais reduz drasticamente esse custo, mantendo a eficiência.

A configuração  $\alpha$ , para diferentes números de reconstruções, apresentou mudanças nas transmissões para os elétrons com componentes de *spin-UP* e *spin-DOWN*, no nível de Fermi. Entretanto, não observamos um eficiente filtro de *spin*, pois não obtivemos uma relação direta entre o número de reconstruções e a eficiência do filtro de *spin*, isto é, um comportamento monotônico. Logo, sistemas com distribuição local de reconstruções não se apresentam como um eficiente filtro de *spin*.

Levando-se em conta sistemas com distribuição estendida de reconstruções, analisamos 4 sistemas e, entre estes, o sistema 10ZGNRs - 10ZGNR-zz57 se comportou como um eficiente filtro de *spin* no nível de Fermi, com o valor de 94,07%, que não é susceptível a pequenas variações de energias no entorno desse nível.

Observou-se que essa eficiência do filtro de *spin* está relacionada à distribuição dos estados no nível de Fermi sobre o sistema. Percebemos que, para uma componente de *spin* os níveis se localizam na borda e em apenas uma região do sistema e para a outra componente de *spin* os níveis se distribuíram sobre toda a parte interna do sistema. Assim, a junção favorece o transporte eletrônico para apenas uma componente de *spin* que utiliza o meio da fita.

## ***APÊNDICE A – Aproximação adiabática ou Born-Oppenheimer***

O Hamiltoniano completo para um sistema com núcleos e elétrons, de forma simplificada é

$$H = T_N + T_e + V, \quad (\text{A.1})$$

onde  $V$  contém todos os termos do potencial de interação que envolve todos os elétrons (coordenadas  $\{\mathbf{r}\}$ ) e todos os núcleos (coordenadas  $\{\mathbf{R}\}$ ). Considerando o termo de energia cinética dos núcleos ( $T_N$ ) no Hamiltoniano. Iniciaremos por definir os autovalores e as autofunções  $E_i(\{\mathbf{R}\})$  and  $\psi_i(\{\mathbf{R}\})$  dos elétrons que dependem da posição dos núcleos e  $i = 1, 2, 3, \dots$ , refere-se ao conjunto completo para cada  $\{\mathbf{R}\}$ .

A equação de Schrödinger independente do tempo completa para o sistema composto de núcleos e elétrons é

$$H\Psi_s(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) = E_s\Psi_s(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}), \quad (\text{A.2})$$

onde  $s = 1, 2, 3, \dots$ , que rotula os estados do sistema completo, podemos desacoplar essas autofunções e reescrever na forma

$$\Psi_s(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) = \sum_i \chi_{si}(\{\mathbf{R}\}) \psi_i(\{\mathbf{r}\} : \{\mathbf{R}\}). \quad (\text{A.3})$$

A autofunção do sistema completo elétron-núcleo pode ser expandida em funções que dependam das coordenadas do núcleo e funções que dependam das coordenadas dos elétrons com relação aos núcleos, assim  $\chi_{si}$  são coeficientes dos estados eletrônicos  $\psi_i$ .

Para obtermos a equação para  $\chi_{si}(\{\mathbf{R}\})$ , insere-se a expansão (A.3) dentro da (A.2), multiplicamos ambos os lados da Eq. (A.2) por  $\psi_i^*(\{\mathbf{r}\} : \{\mathbf{R}\})$  e somando sobre a variável em  $\{\mathbf{r}\}$ , podemos obter a equação

$$\begin{aligned} & \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\{\mathbf{r}\} : \{\mathbf{R}\}) [T_N + T_e + V] \sum_i \chi_{si}(\{\mathbf{R}\}) \psi_i(\{\mathbf{r}\} : \{\mathbf{R}\}) \\ & = \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\{\mathbf{r}\} : \{\mathbf{R}\}) E_s \sum_i \chi_{si}(\{\mathbf{R}\}) \psi_i(\{\mathbf{r}\} : \{\mathbf{R}\}), \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

substituindo  $T_N = -\frac{1}{2}(\sum_J \nabla_J^2 / M_J)$  e utilizando a propriedade do Laplaciano  $\nabla^2 \chi \psi = \psi \nabla^2 \chi + \chi \nabla^2 \psi + 2\vec{\nabla} \chi \cdot \vec{\nabla} \psi$ , com isso podemos rescrever usando a notação de Dirac e de forma simplificada, temos

$$\begin{aligned} \sum_i \langle \psi_l | \left[ \sum_J -\frac{1}{2M_J} ((|\psi_i\rangle \nabla_J^2) \chi_{si} + (\nabla_J^2 |\psi_i\rangle) \chi_{si} + (2\vec{\nabla}_J |\psi_i\rangle \cdot \vec{\nabla}_J) \chi_{si}) - (\hat{T}_e |\psi_i\rangle) \chi_{si} + (\hat{V} |\psi_i\rangle) \right] \\ = \sum_i \langle \psi_l | E_s | \psi_i \rangle \chi_{si}. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Considerando que a base é ortogonal, chegamos a

$$[T_N + E_l(\{\mathbf{R}\}) - E_s] \chi_{sl}(\{\mathbf{R}\}) = - \sum_i \sum_J \frac{1}{2M_J} (2\langle \psi_l | \vec{\nabla}_J | \psi_i \rangle \cdot \vec{\nabla}_J + \langle \psi_l | \nabla_J^2 | \psi_i \rangle) \chi_{si}(\{\mathbf{R}\}). \quad (\text{A.6})$$

A aproximação de Born - Oppenheimer é feita ignorando o termo fora da diagonal e do lado direito da igualdade da Eq. (A.6), isto é, assume-se que os elétrons permaneçam em um dado estado  $m$  com o núcleo em movimento. Nenhuma energia é fornecida entre os graus de liberdade descrito pela a equação para a variável ( $\{\mathbf{R}\}$ ) do núcleo isso ocorre se a variável nuclear não mudar, isto é, mudando  $l \rightarrow i$  na Eq. (A.6). Pela condição de normalização de  $\psi$  o primeiro termo depois da igualdade é nulo, podemos então determinar uma função potencial modificada para os núcleos

$$U_l(\{\mathbf{R}\}) = E_l(\{\mathbf{R}\}) + \sum_J \frac{1}{2M_J} \langle \psi_l | \nabla_J^2 | \psi_l \rangle, \quad (\text{A.7})$$

com isso, na aproximação de Born-Oppennheimer, o movimento do núcleo é descrito por uma equação puramente nuclear para cada estado eletrônico  $i$

$$\left[ - \sum_J \frac{1}{2M_J} \nabla_J^2 + U_l(\{\mathbf{R}\}) - E_{nl} \right] \chi_{sl}(\{\mathbf{R}\}) = 0. \quad (\text{A.8})$$

Onde  $n = 1, 2, 3, \dots$ , rotula os estados nucleares.

Assim, desacoplamos os movimentos dos núcleos dos elétrons e podemos estudar os elétrons de forma independente, pois os estados eletrônicos não mudam com o movimento dos núcleos e nenhuma energia é transferida que se relaciona com uma excitação nos elétrons. Por outro lado, se considerarmos a massa do núcleo muito grande os termos que dependam da massa na Eq. (A.8) serão desprezíveis sem muitas perdas com relação aos elétrons, pois as equações são desacopladas.

## APÊNDICE B – Rede Recíproca

Para simplificar a descrição dos efeitos do potencial da rede cristalina sobre os elétrons é necessários introduzir o conceito de espaço dos momentos  $k$  pela simetria translacional, logo essa idéia leva ao conceito de *rede recíproca*. Como vimos, ao utilizarmos as autofunções do operador translação para escrever o Hamiltoniano um novo índice é utilizado, isto é, o vetor numero de onda  $\mathbf{k}$  pode ser usado para rotular os estados eletrônicos em um sólido cristalino.

Por definição, a rede recíproca associada a uma dada rede cristalina é aquela formada por vetores de onda  $\mathbf{K}$  que satisfazem à seguinte condição:

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1, \quad (\text{B.1})$$

onde os pontos da rede recíproca, que também formam uma rede de Bravais, são dados pelo conjunto de vetores  $\mathbf{K}$  e qualquer ponto no espaço recíproco é dado pelos vetores  $\mathbf{k}$ . Assim, para qualquer  $\mathbf{r}$  e para todo vetor  $\mathbf{R}$  da rede direta (rede de Bravais no espaço real) temos a seguinte relação

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})}, \quad (\text{B.2})$$

esta igualdade somente será verdadeira se a eq. (B.1) for satisfeita.

A rede recíproca também é uma rede de Bravais com vetores primitivos  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  e  $\mathbf{b}_3$  dados por:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (\text{B.3})$$

onde  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  são os vetores primitivos da rede direta [27]. Note também que,

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (\text{B.4})$$

Essa periodicidade da rede recíproca tem importantes consequências para a análise de problemas envolvendo sólidos cristalinos. Considere duas funções de onda,  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  e  $\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ , onde  $\mathbf{K}$  é um vetor da rede recíproca. Como a rede recíproca é também uma rede de Bravais, essas duas funções de onda podem diferir no máximo por um fator de fase global, isto é,

$$|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r})|^2. \quad (\text{B.5})$$

Esse resultado foi observado também na seção que se refere ao teorema de Bloch. O resultado obtido na EQ. (B.5), significa que todos os valores de  $\mathbf{k}$  que são fisicamente distinguíveis pertencem a uma única célula unitária da rede recíproca. Esta região é conhecida como: primeira zona de Brillouin.

## B.1 Zona de Brillouin

Uma zona de Brillouin é definida como a célula primitiva de Wigner-Seitz na rede recíproca. Nas seções anteriores demonstramos como obter a célula de Wigner-Seitz, também os vetores primitivos das redes direta (Bravais) e recíproca. Assim demonstraremos apenas alguns exemplos dessas redes e suas respectivas zonas de Brillouin.

Na Figura B.1 é mostrado uma cadeia linear com vetor primitivo  $\mathbf{a}$ , também observamos a rede recíproca dessa cadeia com vetor primitivo  $\mathbf{b}$ . Os pontos médios desse vetor que estão situados nos pontos  $k = \pi/a$  e  $-k = \pi/a$ , constituem a zona de Brillouin. E esta sendo a primeira zona de Brillouin.

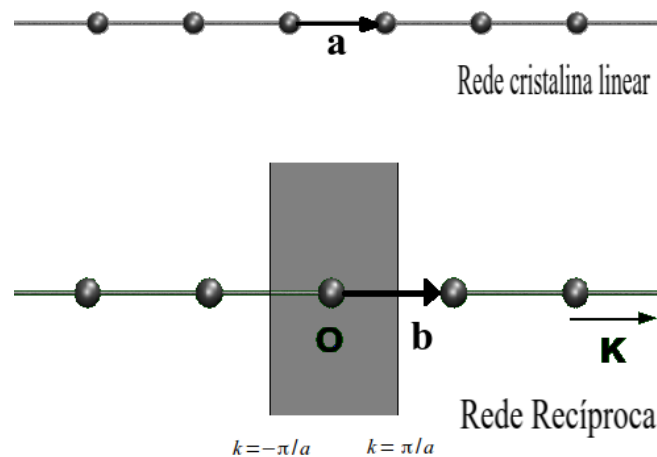


Figura B.1: Cristal unidimensional e sua rede recíproca. O vetor de translação primitivo da rede recíproca é  $\mathbf{b}$ , cujo módulo é  $2\pi/a$ .

Na Figura B.2 são mostrados as células de Wigner-Seitz para as redes, direta e recíproca do grafeno. Os planos passando pelos pontos médios entre as várias configurações dos vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  definem a célula de Wigner-Seitz na rede direta. Os planos passando pelos pontos médios entre as várias configurações dos vetores  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  definem a célula de Wigner-Seitz na rede recíproca, conhecida como zona de Brillouin.

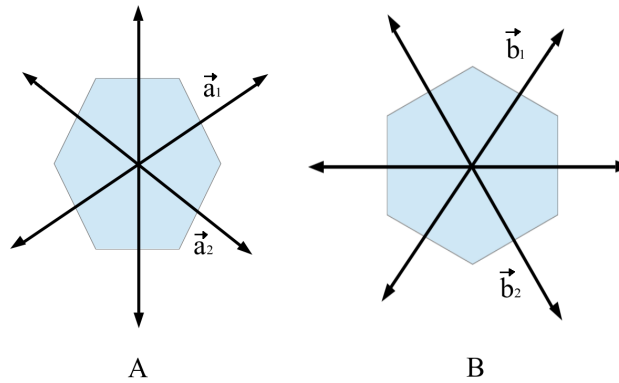


Figura B.2: (a) Célula de Wigner-Seitz do grafeno na rede direta e (b) Célula de Wigner-Seitz do grafeno na rede recíproca, conhecida como zona de Brillouin.

## APÊNDICE C – Método iterativo

Podemos generalizar os conceitos estabelecidos na seção 2.6.3 e obter a função de Green dos terminais individuais. Temos que a função de Green do terminal obedece a seguinte relação

$$G_N^{\{r,a\}} = [(E \pm i\eta)I - H_N]^{-1}, \quad (\text{C.1})$$

onde a forma matricial da função de Green tem a forma:

$$G_N = \begin{bmatrix} G_{00}^N & G_{01}^N & G_{02}^N & \dots \\ G_{10}^N & G_{11}^N & G_{12}^N & \dots \\ G_{20}^N & G_{21}^N & G_{22}^N & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}. \quad (\text{C.2})$$

Entretanto, pelo conceito de *principal layer* (PL) para calcularmos o acoplamento entre o terminal  $T_N$  e a região central  $C$  necessitamos apenas do setor  $G_i$  ( $i = L, R$ ) =  $G_{00}^N$  (função de Green de superfície) e com isso calcularmos a transmissão eletrônica. Para obtermos a  $G_{00}^N$  nós utilizamos o método proposto por Lopez Sancho em [37] e utilizamos a forma matricial da Eq. C.1 para obtemos um conjunto de equações para o terminal semi-infinito. Nós podemos escrever:

$$\begin{bmatrix} (\varepsilon - H_{00}^N) & -H_{01}^N & 0 & 0 & \dots \\ H_{10}^N & (\varepsilon - H_{11}^N) & -H_{12}^N & 0 & \dots \\ 0 & -H_{21}^N & (\varepsilon - H_{22}^N) & 0 & \dots \\ 0 & 0 & -H_{32}^N & (\varepsilon - H_{33}^N) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{00}^N & G_{01}^N & G_{02}^N & G_{03}^N & \dots \\ G_{10}^N & G_{11}^N & G_{12}^N & G_{13}^N & \dots \\ G_{20}^N & G_{21}^N & G_{22}^N & G_{23}^N & \dots \\ G_{30}^N & G_{31}^N & G_{32}^N & G_{33}^N & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & I & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & I & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & I & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}.$$

Pela simplificação feita na Eq. 2.67 e usando a primeira equação do sistema temos:

$$(\varepsilon - H_{00}^N)G_{00}^N - H_{01}^N G_{10}^N = I$$

$$(\varepsilon - H_{00}^N)G_{00}^N = I + H_{01}^N G_{10}^N. \quad (\text{C.3})$$



Por outro lado, para outros termos da primeira coluna, nós temos:

$$-H_{10}^N G_{00}^N + (\varepsilon - H_{00}^N) G_{10}^N - H_{01}^N G_{20}^N = 0$$

$$(\varepsilon - H_{00}^N) G_{10}^N = H_{10}^N G_{00}^N + H_{01}^N G_{20}^N. \quad (C.4)$$

Através da análise da Eq. C.3 podemos obter uma forma geral que relaciona uma função de Green com suas vizinhas imediatas, isto é,

$$(\varepsilon - H_{00}^N) G_{X0}^N = H_{10}^N G_{X-1,0}^N + H_{01}^N G_{X+1,0}^N. \quad (C.5)$$

As equações C.3 e C.5 são fundamentais para obter de forma aproximada a função de Green de superfície. A Eq. C.3 associa a função de Green envolvendo a célula 0 (superfície) e a sua vizinha como vemos na Fig. C.1(a), enquanto C.5 associa a função de Green envolvendo uma célula e suas duas vizinhas imediatas. As duas equações possuem apenas termos tipo  $G_{X0}^N$  com  $X=0,1,2,3\dots$

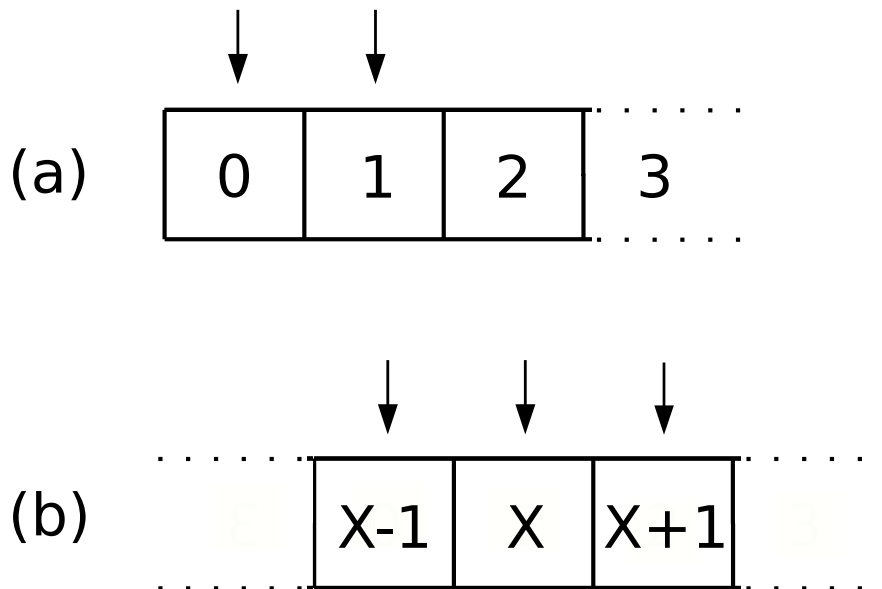


Figura C.1: Representação esquemática da equação para a obtenção de  $G_{X0}^N$ . (a) Eq. C.3 e (b) Eq. C.5.

Agora vamos desenvolver o método iterativo para calcular  $G_{X0}^N$ , para  $X=1$  na Eq. C.5, nós substituímos  $G_{10}^N$  na Eq. C.3:

$$(\varepsilon - H_{00}^N)G_{00}^N = I + H_{01}^N(\varepsilon - H_{00}^N)^{-1}(H_{10}^N G_{00}^N + H_{01}^N G_{20}^N)$$

$$(\varepsilon - \varepsilon_{1s}^N)G_{00}^N = I + \alpha_1^N G_{20}^N, \quad (C.6)$$

onde

$$\varepsilon_{1s}^N = H_{00}^N + H_{01}^N(\varepsilon - H_{00}^N)^{-1}H_{10}^N$$

$$\alpha_1^N = H_{01}^N(\varepsilon - H_{00}^N)^{-1}H_{10}^N.$$

Se fizermos  $X \rightarrow X \pm 1$  na Eq. C.5 temos:

$$G_{X+1,0}^N = (\varepsilon - H_{00}^N)^{-1}(H_{10}^N G_{X,0}^N + H_{01}^N G_{X+2,0}^N)$$

$$(C.7)$$

$$G_{X-1,0}^N = (\varepsilon - H_{00}^N)^{-1}(H_{10}^N G_{X-2,0}^N + H_{01}^N G_{X,0}^N),$$

e substituindo na Eq. C.5 obtemos:

$$(\varepsilon - \varepsilon_1^N)G_{X0}^N = \beta_1^N G_{X-2,0}^N + \alpha_1^N G_{X+2,0}^N, \quad (C.8)$$

onde

$$\varepsilon_1^N = H_{00}^N + H_{10}^N(\varepsilon - H_{00}^N)^{-1}H_{01}^N + H_{01}^N(\varepsilon - H_{00}^N)^{-1}H_{10}^N$$

$$\beta_1^N = H_{10}^N(\varepsilon - H_{00}^N)^{-1}H_{01}^N$$

$$\alpha_1^N = H_{01}^N(\varepsilon - H_{00}^N)^{-1}H_{10}^N.$$

Se fizermos  $X \rightarrow 2X$  na Eq. C.8, nós temos:

$$(\varepsilon - \varepsilon_1^N)G_{2X,0}^N = \beta_1^N G_{2(X-1),0}^N + \alpha_1^N G_{2(X+1),0}^N, \quad (C.9)$$

Observamos uma relação entre as equações básicas antes e depois da interação

$$(\varepsilon - H_{00}^N)G_{00}^N = I + H_{01}^N G_{20}^N \rightarrow (\varepsilon - \varepsilon_{1s}^N)G_{00}^N = I + \alpha_1^N G_{20}^N$$

$$(C.10)$$

$$(\varepsilon - H_{00}^N)G_{X0}^N = H_{10}^N G_{X-1,0}^N + H_{01}^N G_{X+1,0}^N \rightarrow (\varepsilon - \varepsilon_1^N)G_{2X,0}^N = \beta_1^N G_{2(X-1),0}^N + \alpha_1^N G_{2(X+1),0}^N.$$

Assim, obtemos expressões que associam uma célula com a sua segunda vizinha.

Se continuarmos a conduzir esse processo iterativo, obtemos o seguinte conjunto de equações:

$$(\varepsilon - \varepsilon_{ms}^N)G_{00}^N = I + \alpha_m^N G_{2^m,0}^N \quad (C.11)$$

$$(\varepsilon - \varepsilon_m^N)G_{2^m X,0}^N = \beta_m^N G_{2^m(X-1),0}^N + \alpha_m^N G_{2^m(X+1),0}^N,$$

com

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ms}^N &= \varepsilon_{(m-1)s}^N + \alpha_{m-1}^N (\varepsilon - \varepsilon_{m-1}^N)^{-1} \beta_{m-1}^N \\ \varepsilon_m^N &= \varepsilon_{m-1}^N + \beta_{m-1}^N (\varepsilon - \varepsilon_{m-1}^N)^{-1} \alpha_{m-1}^N + \alpha_{m-1}^N (\varepsilon - \varepsilon_{m-1}^N)^{-1} \beta_{m-1}^N \\ \beta_m^N &= \beta_{m-1}^N (\varepsilon - \varepsilon_{m-1}^N)^{-1} \beta_{m-1}^N \\ \alpha_m^N &= \alpha_{m-1}^N (\varepsilon - \varepsilon_{m-1}^N)^{-1} \alpha_{m-1}^N. \end{aligned}$$

As informações de  $m$  interações podem ser obtidas através de  $m-1$  interações. Podemos escrever um hamiltoniano fictício que possui a periodicidade de  $2^n$  células,

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{ms}^N & \alpha_m^N & 0 & 0 & \dots \\ \beta_m^N & \varepsilon_m^N & \alpha_m^N & 0 & \dots \\ 0 & \beta_m^N & \varepsilon_m^N & \alpha_m^N & \dots \\ 0 & 0 & \beta_m^N & \varepsilon_m^N & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}. \quad (C.12)$$

Assim, observamos através da equação C.12 que podemos utilizar duas células do terminal, as quais estão cada vez mais longe, com isso  $\alpha_m^N$  e  $\beta_m^N$  vão assumindo valores cada vez menores ao aumentarmos  $m$ . No limite de  $m$  grande temos:

$$(\varepsilon - \varepsilon_{ms}^N)G_{00}^N = I \rightarrow G_{00}^N = (\varepsilon - \varepsilon_{ms}^N)^{-1}. \quad (C.13)$$

Logo, através de um número de passos iterativos suficientemente grande, nós obtemos  $G_{00}^N$  (função de Green de superfície).

## *Bibliografia*

- [1] R. W. Keyes. “Physical limits of silicon transistors and circuits”. *Reports on Progress in Physics* **68**(12), 2701 (2005).
- [2] S. Hassan, M. Asghar, *et al.* “Limitation of silicon based computation and future prospects”. In *2010 Second International Conference on Communication Software and Networks*, pages 559–561. IEEE (2010).
- [3] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, A. Firsov. “Electric field effect in atomically thin carbon films”. *Science* **306**(5696), 666 (2004).
- [4] Y.-M. Lin, K. A. Jenkins, A. Valdes-Garcia, J. P. Small, D. B. Farmer, P. Avouris. “Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies”. *Nano letters* **9**(1), 422 (2008).
- [5] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal. “Graphene based materials: past, present and future”. *Progress in materials science* **56**(8), 1178 (2011).
- [6] A. Avsar, I. J. Vera-Marun, J. Y. Tan, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. H. Castro Neto, B. Ozyilmaz. “Air-stable transport in graphene-contacted, fully encapsulated ultrathin black phosphorus-based field-effect transistors”. *ACS nano* **9**(4), 4138 (2015).
- [7] A. C. Neto, F. Guinea, N. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim. “The electronic properties of graphene”. *Reviews of modern physics* **81**(1), 109 (2009).
- [8] C.-A. Palma, P. Samori. “Blueprinting macromolecular electronics”. *Nature Chemistry* **3**(6), 431 (2011).
- [9] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Muellen, R. Fasel. “Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons”. *Nature* **466**(7305), 470 (2010).
- [10] E. C. Girão, L. Liang, E. Cruz-Silva, A. G. Souza Filho, V. Meunier. “Emergence of atypical properties in assembled graphene nanoribbons”. *Physical Review Letters* **107**, 135501 (2011).
- [11] L. Pisani, J. A. Chan, B. Montanari, N. M. Harrison. “Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons”. *Physical Review B* **75**(6), 064418 (2007).
- [12] Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie. “Energy gaps in graphene nanoribbons”. *Physical Review Letters* **97**(21), 216803 (2006).
- [13] G. Z. Magda, X. Jin, I. Hagymási, P. Vancsó, Z. Osváth, P. Nemes-Incze, C. Hwang, L. P. Biró, L. Tapasztó. “Room-temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons”. *Nature* **514**(7524), 608 (2014).
- [14] A. Chuvilin, J. C. Meyer, G. Algara-Siller, U. Kaiser. “From graphene constrictions to single carbon chains”. *New Journal of Physics* **11**(8), 083019 (2009).

- [15] P. Koskinen, S. Malola, H. Häkkinen. “Self-passivating edge reconstructions of graphene”. *Physical review letters* **101**(11), 115502 (2008).
- [16] Ç. Ö. Girit, J. C. Meyer, R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, L. Yang, C.-H. Park, M. Crommie, M. L. Cohen, S. G. Louie, *et al.* “Graphene at the edge: stability and dynamics”. *science* **323**(5922), 1705 (2009).
- [17] P. Koskinen, S. Malola, H. Häkkinen. “Evidence for graphene edges beyond zigzag and armchair”. *Physical Review B* **80**(7), 073401 (2009).
- [18] R. Landauer. “Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices”. *Philosophical Magazine* **21**(172), 863 (1970).
- [19] P. Hawkins, M. Begliarbekov, M. Zivkovic, S. Strauf, C. P. Search. “Quantum transport in graphene nanoribbons with realistic edges”. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**(34), 18382 (2012).
- [20] Z. Wang, Q. Li, Q. Shi, X. Wang, J. Hou, H. Zheng, J. Chen. “Ballistic rectification in a z-shaped graphene nanoribbon junction”. *Applied Physics Letters* **92**(13), 133119 (2008).
- [21] A. Saffarzadeh, R. Farghadan. “A spin-filter device based on armchair graphene nanoribbons”. *Applied Physics Letters* **98**(2), 023106 (2011).
- [22] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund. University of Pennsylvania Workshop (1991).
- [23] E. Costa Girão, E. Cruz-Silva, L. Liang, A. G. S. Filho, V. Meunier. “Structural and electronic properties of graphitic nanowiggles”. *Physical Review B* **85**, 235431 (2012).
- [24] E. C. Girao, E. Cruz-Silva, V. Meunier. “Electronic transport properties of assembled carbon nanoribbons”. *ACS nano* **6**(7), 6483 (2012).
- [25] E. C. Girão, V. Meunier. “Patchwork algorithm for the parallel computation of the green’s function in open systems”. *Journal of Computational Electronics* **12**(2), 123 (2013).
- [26] M. Born, J. R. Oppenheimer. “Zur quantentheorie der molekeln”. *Annalen der Physik* **84**, 457 (1927).
- [27] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid state Physics*. Thomson Learning, Inc. (1976).
- [28] R. M. Martin. *Electronic structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press: Cambridge, UK (2004).
- [29] S. Datta. *Quantum Transport: Atom to Transistor*. Cambridge University Press (2005).
- [30] C. C. J. Roothaan. “New developments in molecular orbital theory”. *Reviews of modern physics* **23**(2), 69 (1951).
- [31] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press (1998).
- [32] D. Gunlycke, C. T. White. “Tight-binding energy dispersions of armchair-edge graphene nanostrips”. *Physical Review B* **77**, 115116 (2008).
- [33] O. V. Yazyev. “Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures”. *Reports on Progress in Physics* **73**(5), 056501 (2010).

- [34] S. S. Datta, D. R. Strachan, S. M. Khamis, A. T. C. Johnson. “Crystallographic etching of few-layer graphene”. *Nano Letters* **8**(7), 1912 (2008).
- [35] D. Ryndyk, R. Gutiérrez, B. Song, G. Cuniberti. “Green function techniques in the treatment of quantum transport at the molecular scale”. In *Energy Transfer Dynamics in Biomaterial Systems*, pages 213–335. Springer (2009).
- [36] M. B. Nardelli. “Electronic transport in extended systems: Application to carbon nanotubes”. *Physical Review B* **60**(11), 7828 (1999).
- [37] M. L. Sancho, J. L. Sancho, J. L. Sancho, J. Rubio. “Highly convergent schemes for the calculation of bulk and surface green functions”. *Journal of Physics F: Metal Physics* **15**(4), 851 (1985).
- [38] R. Landauer. “Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices”. *Philosophical Magazine* **21**(172), 863 (1970).
- [39] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, *et al.* “Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials”. *Journal of physics: Condensed matter* **21**(39), 395502 (2009).
- [40] Z. Bullard, E. C. Girão, J. R. Owens, W. A. Shelton, V. Meunier. “Improved all-carbon spintronic device design”. *Scientific reports* **5** (2015).