



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ  
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**PALOMA VIEIRA DA SILVA**

**TRANSPORTE DEPENDENTE DE SPIN EM DISPOSITIVOS À BASE  
DE NANOILHAS DE GRAFENO COM FILTRO DE SPIN SENSÍVEL A  
DOPAGEM DE BORO E NITROGÊNIO**

**TERESINA**

**2016**

PALOMA VIEIRA DA SILVA

TRANSPORTE DEPENDENTE DE SPIN EM DISPOSITIVOS À BASE DE  
NANOILHAS DE GRAFENO COM FILTRO DE SPIN SENSÍVEL A DOPAGEM DE  
BORO E NITROGÊNIO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Piauí, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

TERESINA  
2016

## FICHA CATALOGRÁFICA

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

S586t Silva, Paloma Vieira da.

Transporte dependente de spin à base de nanoilhas de grafeno com filtro de spin sensível a dopagem de boro e nitrogênio / Paloma Vieira da Silva. – Teresina: 2016.

66 f.: il

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. Nanoilhas de Grafeno. 5. Válvula de Spin. I. Título.

CDD 530.41

Transporte dependente de spin em dispositivos à base de nanoilhas  
de grafeno com filtro de spin sensível a dopagem de boro e  
nitrogênio

Paloma Vieira da Silva

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/UFPI (Orientador)



---

Dra. Aldilene Saraiva Souza/UFPI (Co-Orientadora)



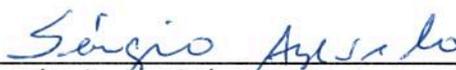
---

Prof. Dr. Jonathan da Rocha Martins/UFPI



---

Prof. Dr. Fabrício Macedo de Souza/UFU



---

Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo/UFPB

Aprovada em 29/07/2016

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe Geraldina pelo amor, educação e o suporte durante todo o tempo. A minha avó Maria Dina por todo amor e apoio. A minha irmã Lauana, por todo amor e apoio nas minhas escolhas.

Agradeço a Thainá por todo carinho, apoio e incentivo.

À Dona Anedite e a Thaiane por terem me recebido tão bem na sua família e por todo apoio.

Gostaria de agradecer ao meu orientador Eduardo Costa Girão pela amizade, paciência e principalmente pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa e conhecer diversos conceitos novos, que serão fundamentais no meu desenvolvimento acadêmico.

Também gostaria de agradecer a minha coorientadora Aldilene Saraiva Souza que me acolheu tão bem. E com carinho, dedicação e muita paciência me orientou. Muito obrigada pelos ensinamentos, confiança, apoio e amizade durante esta etapa.

Aos meus orientadores, mais uma vez agradeço pelo acompanhamento e discussões que tornaram possível a realização desse trabalho.

Ao José Gadelha pelas sugestões, discussões e conselhos. E não poderia esquecer de agradecer por ser meu defensor (kkkk).

Aos professores do departamento de Física da Universidade Federal do Piauí.

Aos meus amigos companheiros de todo dia: Valber, Dayvison, Fabrício, Girelene, José Ferreira, Roberta, Francislene, Alyandra, Ana Karine, Dilson Reis, Maycon, Oziel e Marcelo.

À CAPES pelo suporte financeiro.

## RESUMO

O controle da corrente de spin através de um dispositivo nanoeletrônico onde os eletrodos não possuem propriedades magnéticas tem sido intensivamente estudado. Esta abordagem, quando comparada com as formas convencionais de controle magnético, revela que as dimensões e o consumo de energia podem ser reduzidos. Além disso, eletrodos à base de carbono podem resolver um dos grandes problemas da eletrônica molecular, relacionado ao acoplamento metal/molécula. Igualmente, o uso de átomos dopantes nos eletrodos ou na região molecular tem se mostrado eficaz no processo de controle de propriedades de transporte. Neste trabalho, foram calculadas as propriedades de transporte dependente do spin de um sistema de sonda utilizando uma combinação de cálculos tight binding que incluem um Hamiltoniano de Hubbard (TBU). O sistema de sonda é composto por uma nanoilha de grafeno de forma romboédrica (rGNF, do inglês rhombic graphene nano flake) acoplada a duas nanofitas de grafeno de borda armchair (AGNR, do inglês armchair graphene nanoribbon) com 11 linhas de dímero C-C ao longo da largura. Os resultados mostram que diferentes propriedades de transporte podem ser observadas para este dispositivo em uma configuração ferromagnética (FM). Por exemplo, o dispositivo somente com átomos de carbono (sistema não dopado) apresenta o efeito de válvula de spin. Além disso, a 11-AGNR dopada com átomos de boro (B) (eletrodo esquerdo) e nitrogênio (N) (eletrodo direito) mantém o efeito válvula de spin e o espectro de transmissão apresenta picos estreitos que podem ser manipulados entre estados “*on/off*”. É observado também que nessa mesma configuração o rGNF dopado com B ou N separadamente apresenta um efeito de filtro de spin em torno de 98%.

**Palavras-chave:** Física; Matéria Condensada; Nanofitas de Grafeno; Nanoilhas de Grafeno; Válvula de Spin.

## ABSTRACT

Controlling a spin current through a nano electronic device using non magnetic contacts becomes a focus of research in spintronics, when compared with conventional magnetic control methods, this approach could reduce the dimensions and energy consumption of integrated devices. The use of dopants into the electrode or molecular region have shown a large progress in controlling this properties in carbon based materials. In this work, we investigate the spin-polarized transport in a two-probe system using the single band tight binding (TB) approach including the Hubbard repulsion with mean-field approximation. The central region includes a rhombic graphene nano flake (rGNF) that is coupled between two semi-infinity 11-AGNR electrodes which extend to the left and right of the scattering region. The spin polarized electronic transport in a junction based on ferromagnetic (FM) configuration displays a interesting effects. For instance, the pure carbon structure shows a spin-valve effect. Furthermore, the 11-AGNR doped by boron (B) (left electrode) and nitrogen (N) (right electrode) atoms keep the spin-valve effect and the transmission spectra present a narrow peaks that might be manipulated between *on/off* states. Moreover, was also demonstrated that the junction exhibit a spin-filter effect by using B or N atoms into rGNF. The spin-filtering efficiency can reach the value 98% the proposed device.

**Keywords:** Physical; Condensed matter; Nanoribbons of graphene; Graphene nano flake; Spin valve.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Gap eletrônico e energia relativa do rGNF para as configurações AFM, FM e PM. . . . .	53
--	----

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Rede direta do grafeno mostrando os vetores da rede $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ ( $ \vec{a}_1  =  \vec{a}_2  = a$ ). O losango vermelho representa a célula unitária com os átomos A e B. O comprimento da ligação C-C é dado por $a_{cc}$ . . . . .	18
Figura 2 – Rede recíproca do grafeno mostrando os vetores da rede $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ e os pontos de alta simetria $\Gamma$ , K e M. O hexágono verde é a primeira zona de Brillouin. . . . .	19
Figura 3 – (a) Estrutura eletrônica em 2D do grafeno ao longo das direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin. Adaptado de [14]. (b) Estrutura eletrônica em 3D para as bandas de valência e condução que se tocam nos pontos K e K'. Adaptado de [15]. . . . .	20
Figura 4 – Estrutura geométrica da GNR com bordas (a) armchair e (b) zig-zag. O retângulo em vermelho representa a célula unitária. A largura das GNRs com bordas armchair e zig-zag são representadas por $W_a$ e $W_z$ , respectivamente. Adaptado de [18]. . . . .	22
Figura 5 – Estrutura eletrônica de duas armchair GNRs (a) 16-AGNR e (b) 17-AGNR. Adaptado de [20]. . . . .	22
Figura 6 – O gap na energia como uma função da largura para os três tipos de AGNRs. Resultados teóricos e experimentais foram obtidos a partir do modelo de Hubbard e Microscopia de Tunelamento com Varredura, respectivamente. Adaptado de [17]. . . . .	23
Figura 7 – Distribuição da densidade de spin da configuração (a) ferromagnética (FM) e (b) antiferromagnética (AFM). Adaptado de [20]. . . . .	24
Figura 8 – (a) Estrutura de bandas da configuração AFM representada pela linha rosa sólida. (b) Estrutura de bandas da configuração FM. As componentes do spin são representadas pelas linhas: azul sólida (up) e vermelha sólida (dw). Adaptado de [9]. . . . .	24
Figura 9 – Estruturas atômicas, estruturas eletrônicas e espectros de transmissão para (a) 16-AGNR, (b) 17-AGNR, (c) 8-ZGNR com configuração AFM e (d) 8-ZGNR com configuração FM. Adaptado de [20]. . . . .	25
Figura 10 – Energia de coesão para as nanoilhas de grafeno com forma quadrada (SGNF) e retangular (RGNF). Adaptado de [10]. . . . .	26

Figura 11 – GNFs com forma (a) triangular e (b) hexagonal. Onde N é o número de hexágonos ao longo da largura. Adaptado de [29]. . . . .	27
Figura 12 – (a) Estrutura atômica e (b) níveis de energia do HGNF. A presença e ausência de círculos representam as subredes 1 e 2, respectivamente. Adaptado de [9]. . . . .	28
Figura 13 – (a) Estrutura atômica e (b) níveis de energia do TGNF. A presença e ausência de círculos representam as subredes 1 e 2, respectivamente. Adaptado de [9]. . . . .	28
Figura 14 – (a) Estrutura atômica da célula unitária da 11-AGNR mostrando diferentes sítios de dopagens. (b) Estrutura de bandas da 11-AGNR dopada com átomo de boro (linhas azul e vermelha) ocupando o sítio 2 e pura (linha tracejada). (c) Condutância ao longo da 11-AGNR dopada (linhas azul e vermelha) e pura (linha tracejada). As linhas azul e vermelha representam as componentes de spin up e dw, respectivamente. Adaptado de [35]. . . . .	29
Figura 15 – (a) Estrutura de bandas da 11-AGNR dopada com átomo de nitrogênio (linhas azul e vermelha) ocupando o sítio 1 e pura (linha tracejada). (b) Condutância ao longo da 11-AGNR dopada (linhas azul e vermelha) e pura (linha tracejada). As linhas azul e vermelha representam as componentes de spin up e dw, respectivamente. Adaptado de [35]. . . .	30
Figura 16 – Diagrama de energia no equilíbrio para o sistema “two-probe”. Adaptado de [41]. . . . .	47
Figura 17 – Esquema da estrutura do dispositivo “two-probe” AGNR-rGNF-AGNR. A estrutura consiste de uma nanoilha de grafeno de forma romboédrica com bordas zig-zag acoplado a duas AGNRs. . . . .	48
Figura 18 – Esquema da estrutura do dispositivo (“two-probe”) AGNR-rGNF-AGNR, que se distingue por átomos marcados nas posições $d_1$ e $d_2$ nas regiões esquerda ( $z_{-\infty}$ ) e direita ( $z_{+\infty}$ ). (I) O sistema puro com $d_1=d_2=C$ e os sistemas dopados: (II) $d_1=d_2=N$ , (III) $d_1=d_2=B$ , (IV) $d_1=B$ e $d_2=N$ . Os átomos são indicados pelas cores: C (cinza) e elemento dopante (branco). . . . .	50
Figura 19 – Estrutura atômica para (a) AGNR puro, (b) AGNR dopado com N e (c) AGNR dopado com B. (d), (e) e (f) suas respectivas estruturas eletrônicas. As subredes do grafeno são representadas por 1 e 2 no losango em vermelho. Os níveis de energia adicionais são indicadas por i e ii em (e) e (f), respectivamente. Os átomos são indicados pelas cores: C (cinza), B (amarelo) e N (azul). . . . .	51

Figura 20 – (a) Configuração paramagnética. Alinhamento dos spin nas bordas para as configurações (b) antiferromagnética (AFM) e (c) ferromagnética (FM). As componentes dos spins são representadas pelas setas: azul (up) e vermelha (dw). . . . .	52
Figura 21 – Energia dos orbitais moleculares de fronteiras (HOMO-LUMO) do rGNF para os estados (a) paramagnético (b) antiferromagnético e (c) ferromagnético. Com as respectivas distribuições espaciais dos orbitais HOMO e LUMO. As componentes dos spins são representadas pelas linhas: preta tracejada (up) e vermelha sólida (dw). . . . .	53
Figura 22 – (a) Estrutura geométrica do dispositivo AGNR-rGNF-AGNR puro. Os espectros de transmissão dos estados (b) paramagnético, (c) antiferromagnético e (d) ferromagnético para o sistema. As componentes dos spins são representadas pelas linhas: azul tracejada (up) e vermelha sólida (dw). . . . .	54
Figura 23 – (a) Estrutura geométrica do dispositivo N-AGNR-rGNF-AGNR-N. (b) Espectro de transmissão através do N-AGNR-rGNF-AGNR-N com as componentes spin-up (linha azul tracejada) e spin-dw (linha vermelha sólida). Os átomos são indicados pelas cores: C (cinza) e N (azul). . . .	55
Figura 24 – (a) Estrutura geométrica do dispositivo B-AGNR-rGNF-AGNR-B. (b) Espectro de transmissão através do B-AGNR-rGNF-AGNR-B com as componentes spin-up (linha azul tracejada) e spin-dw (linha vermelha sólida). Os átomos são indicados pelas cores: C (cinza) e B (amarelo). . .	56
Figura 25 – (a) Estrutura geométrica do dispositivo B-AGNR-rGNF-AGNR-N. Os espectros de transmissão dos estados (b) antiferromagnético e (c) ferromagnético com as componentes spin-up (linha azul tracejada) e spin-dw (linha vermelha sólida). Os átomos são indicados pelas cores: C (cinza), B (amarelo) e N (azul). . . . .	57
Figura 26 – (a) Estrutura geométrica do dispositivo B-AGNR- $n$ ·(B,N)-rGNF-AGNR-N com a nanoilha de grafeno (rGNF) dopada com 1, 2 e 3 (B,N). E os espectros de transmissão para as componentes (b) spin-up e (c) spin-dw do estado antiferromagnético. Os átomos são indicados pela cores: C (cinza), B (amarelo) e N (azul). . . . .	58

Figura 27 – (a) Estrutura geométrica do dispositivo B-AGNR- $n$ ·(B,N)-rGNF-AGNR-N com a nanoilha de grafeno (rGNF) dopada com 1, 2 e 3 (B,N). E os espectros de transmissão para as componentes (b) spin-up e (c) spin-dw do estado ferromagnético. Os átomos são indicados pela cores: C (cinza), B (amarelo) e N (azul). . . . .	59
Figura 28 – (a) Esquema da estrutura do dispositivo B-AGNR- $n$ ·N-rGNF-AGNR-N com a nanoilha de grafeno (rGNF) dopada com 1, 3 e 5 N. E os espectros de transmissão para as componentes (b) spin-up e (c) spin-dw do estado ferromagnético. Os átomos são indicados pela cores: C (cinza), B (amarelo) e N (azul). . . . .	60
Figura 29 – (a) Esquema da estrutura do dispositivo B-AGNR- $n$ ·B-rGNF-AGNR-N com a nanoilha de grafeno (rGNF) dopada com 1, 3 e 5 B. E os espectros de transmissão para as componentes (b) spin-up e (c) spin-dw do estado ferromagnético. Os átomos são indicados pela cores: C (cinza), B (amarelo) e N (azul). . . . .	61
Figura 30 – Densidade de estados local (LDOS) para as componentes (a) spin-up e (b) spin-dw do estado ferromagnético do dispositivo B-AGNR- $n$ ·B-rGNF-AGNR-N. Onde $n=1,3,5$ átomos de boro. . . . .	62
Figura 31 – Eficiência do filtro spin (SFE) dos elétrons em função do número de dopantes (B e N) na nanoilha de grafeno de forma romboédrica (rGNF). . . . .	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GNRs	Graphene nanoribbons
AGNRs	Armchair graphene nanoribbons
ZGNRs	Zigzag graphene nanoribbons
SGNF	Square graphene nano flake
RGNF	Rectangular graphene nano flake
TGNF	Triangular graphene nano flake
HGNF	Hexagonal graphene nano flake
DFT	Density Functional Theory
rGNF	rhombic graphene nano flake
LDOS	Local density of states

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO . . . . .	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA . . . . .	18
2.1	Grafeno . . . . .	18
2.1.1	Propriedades Geométricas . . . . .	18
2.1.1.1	Rede Direta . . . . .	18
2.1.1.2	Rede Recíproca . . . . .	19
2.1.2	Propriedades Eletrônicas do Grafeno . . . . .	20
2.2	Nanofitas de Grafeno . . . . .	21
2.2.1	Propriedades Geométricas . . . . .	21
2.2.2	Propriedades Eletrônicas . . . . .	22
2.2.3	Propriedades de Transporte . . . . .	24
2.3	Nanoilhas de Grafeno . . . . .	26
2.3.1	Propriedades Geométricas . . . . .	26
2.3.2	Propriedades Eletrônicas e Magnéticas . . . . .	27
2.4	Nanofitas de grafeno dopadas com átomos do tipo BN . . . . .	29
3	METODOLOGIA . . . . .	31
3.1	Potencial Periódico . . . . .	31
3.1.1	Teorema de Bloch . . . . .	32
3.1.2	Condições de contorno de Bon-Von Karman . . . . .	33
3.2	Aproximação Tight binding . . . . .	35
3.2.1	Hamiltoniano Tight binding . . . . .	35
3.2.2	Função de onda e Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO) . . . . .	35
3.3	Modelo de Hubbard . . . . .	39
3.4	Tight binding e Hubbard (TBU) . . . . .	40
3.4.1	Hamiltoniano . . . . .	40
3.4.2	Autofunções . . . . .	42
3.4.3	Autovalores . . . . .	42
3.5	Transporte Eletrônico . . . . .	45
3.6	Detalhes computacionais do AGNRs-rGNF-AGNRs . . . . .	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .	50
4.1	A construção do dispositivo tipo sonda AGNRs-rGNF-AGNRs	50

4.1.1	Propriedade eletrônica do eletrodo . . . . .	51
4.1.2	Propriedade eletrônica do rGNF . . . . .	52
4.2	Propriedade magnética do AGNRs-rGNF-AGNRs . . . . .	54
4.3	Propriedade magnética do AGNRs-rGNF-AGNRs com eletro- dos dopados com átomos tipo B e N . . . . .	55
4.4	Propriedade magnética do AGNRs-rGNF-AGNRs com eletro- dos e rGNF dopados com átomos tipo B e N . . . . .	58
4.5	Filtro de spin . . . . .	63
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS . . . . .	64
	REFERÊNCIAS . . . . .	66

## 1 INTRODUÇÃO

O grafeno é um material bidimensional (2D) composto de uma camada de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . Esta estrutura tem sido intensamente estudada devido suas excelentes propriedades mecânicas, eletrônicas e térmicas. Por exemplo, uma única folha de grafeno possui alto módulo de Young's ( $\approx 1100$  GPa), alta resistência à fratura ( $\approx 125$  GPa), alta mobilidade eletrônica ( $\approx 200.000$   $cm^2/Vs$ ) e térmica ( $\approx 5000W/m.K$ ) à temperatura ambiente [1–3]. Entre estas propriedades, a alta mobilidade faz do grafeno um material promissor na produção de novos dispositivos nanoeletrônicos. Apesar das excelentes propriedades, o grafeno possui gap nulo apresentando um estado ligado permanente. Uma vez que o principal objetivo de alguns dispositivos eletrônicos é controlar a corrente elétrica, pesquisas tem sido desenvolvidas com o objetivo de abrir o gap do grafeno. Estes estudos incluem o uso de impurezas, grafeno de bicamadas, defeitos estruturais e cortes do grafeno em direção e formas variadas.

A dopagem química é uma estratégia bastante utilizada para mudar a configuração eletrônica do material. É possível abrir um gap na energia do grafeno de bicamadas (também um semicondutor com gap nulo) dopado simultaneamente com moléculas do tipo  $p-n$  [4]. Estudos mostram que uma folha de grafeno dopada com átomos de boro (B) (tipo- $p$ ) e nitrogênio (N) (tipo- $n$ ) apresenta um gap na estrutura de bandas [5]. Pesquisas mostram que defeitos estruturais como por exemplo, vacâncias ou reconstruções, modificam as propriedades eletrônicas e de transportes do grafeno [6].

A estratégia mais comum tem sido cortar o grafeno de monocamada ao longo de uma direção, produzindo nanofitas de grafeno (GNRs, do inglês graphene nanoribbons). Os dois tipos básicos de GNRs são: nanofitas de grafeno de bordas armchair (AGNRs, do inglês armchair graphene nanoribbons) e nanofitas de grafeno de borda zig-zag (ZGNRs, do inglês zigzag graphene nanoribbons).

As AGNRs são semicondutoras cujo gap diminui com o aumento da largura das fitas. Por outro lado, as ZGNRs apresentam magnetização nas bordas e um estado fundamental dado pela configuração antiferromagnética (AFM). Nesta configuração, os átomos ao longo de uma borda possuem orientação de spin do tipo up, enquanto os átomos da borda oposta possuem orientação de spin do tipo dw. A configuração ferromagnética (FM) tem comportamento metálico. Nesta configuração, os átomos de ambas as bordas apresentam mesma orientação de spin [7, 8].

O grafeno de monocamada pode ser cortado de forma arbitrária. Nesse caso, as nanoestruturas de grafeno são chamadas de nanoilhas de grafeno (GNFs, do inglês

graphene nano flakes). A geometria das GNFs podem apresentar diferentes configurações de bordas, sendo as mais comuns: armchair e zig-zag. Estudos mostram que as formas mais simples de GNFs são: triangular (TGNF, do inglês triangular graphene nano flake), retangular (RGNF, do inglês rectangular graphene nano flake) e hexagonal (HGNF, do inglês hexagonal graphene nano flake). As diferentes formas e estados de bordas fazem das GNFs promissoras para aplicações em spintrônica [9, 10].

Neste trabalho foi proposto um sistema de sonda composto por uma nanoilha de grafeno na forma romboédrica (rGNF, do inglês rhombic graphene nano flake), acoplada a duas nanofitas de grafeno de borda armchair (AGNR, do inglês armchair graphene nanoribbon) com 11 linhas de dímero C-C ao longo da largura. Foi realizado o estudo das propriedades de transporte em duas configurações: (I) sistema puro, contendo somente átomos de carbono, e (II) sistema dopado com átomos do tipo BN.

O trabalho está organizado da seguinte maneira:

No capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica. Nesta revisão, são mostradas as propriedades geométricas e eletrônicas do grafeno. Em seguida, são abordadas as propriedades relevantes dos tipos básicos de nanoestruturas à base de grafeno: nanofitas de bordas armchair e zig-zag e nanoilhas de grafeno.

No capítulo 3, é apresentada a metodologia utilizada para o cálculo das propriedades eletrônicas e de transporte para o sistema de sonda. Além disso, é mostrado a estrutura geométrica do sistema e as parametrizações utilizadas.

No capítulo 4, são discutidas as propriedades eletrônicas e de transporte do sistema de sonda puro e dopado com átomos do tipo BN.

No capítulo 5, são informadas as principais conclusões e perspectivas deste trabalho.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Grafeno

O Grafeno é um material bidimensional (2D) composto por uma camada de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . Devido a esta hibridização, os átomos são arranjados em uma rede hexagonal com a espessura de um único átomo. Esta estrutura foi isolada pela primeira vez em 2004 com uso de fita adesiva sobre uma amostra de grafite [11]. O grafeno tem atraído grande atenção devido às suas propriedades mecânicas, eletrônicas e térmicas. Por exemplo, o grafeno possui uma alta mobilidade eletrônica e condutividade térmica quando comparado ao silício, que é o material base para produção de dispositivos eletrônicos. Essas características fazem do grafeno um material promissor em aplicações voltadas para nanoeletrônica [12, 13].

#### 2.1.1 Propriedades Geométricas

##### 2.1.1.1 Rede Direta

A rede cristalina do grafeno, pode ser vista como uma rede de Bravais triangular com uma base de dois átomos. Na Fig.1 o losango vermelho representa a célula unitária do grafeno. Os dois átomos da base são A e B, e estão localizados em subredes diferentes.

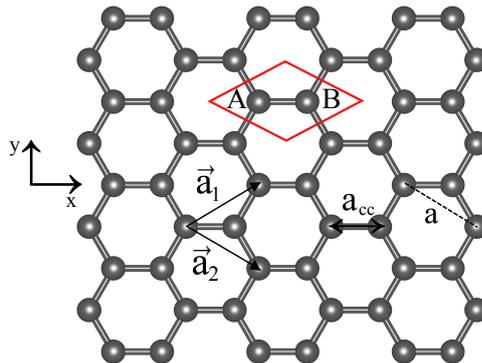


Figura 1: Rede direta do grafeno mostrando os vetores da rede  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  ( $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a$ ). O losango vermelho representa a célula unitária com os átomos A e B. O comprimento da ligação C-C é dado por  $a_{cc}$ .

Os vetores primitivos da rede direta podem ser escritos como:

$$\vec{a}_1 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\hat{x} + \frac{1}{2}\hat{y}\right), \quad (2.1)$$

$$\vec{a}_2 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\hat{x} - \frac{1}{2}\hat{y}\right). \quad (2.2)$$

Onde,  $a = \sqrt{3}a_{cc}$  é a constante de rede e  $a_{cc}=1,42 \text{ \AA}$  é o comprimento da ligação C-C.

### 2.1.1.2 Rede Recíproca

A rede recíproca do grafeno é semelhante à rede direta rotacionada de  $90^\circ$ . Nesta rede, encontram-se todas as informações da rede cristalina. A Fig.2 mostra a rede recíproca onde o hexágono verde representa a primeira zona de Brillouin.

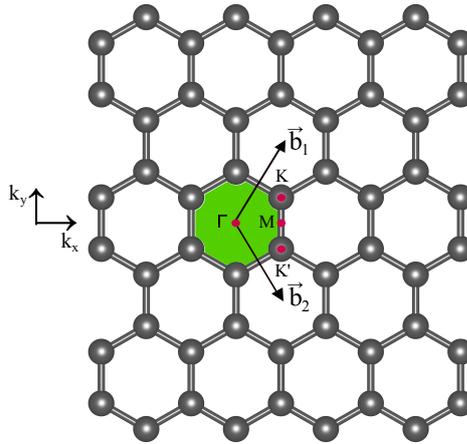


Figura 2: Rede recíproca do grafeno mostrando os vetores da rede  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  e os pontos de alta simetria  $\Gamma$ ,  $K$  e  $M$ . O hexágono verde é a primeira zona de Brillouin.

Os vetores primitivos da rede recíproca podem ser escritos como:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{\sqrt{3}}{3}\hat{k}_x + \hat{k}_y\right), \quad (2.3)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{\sqrt{3}}{3}\hat{k}_x - \hat{k}_y\right). \quad (2.4)$$

A primeira zona de Brillouin, também chamada de Weigner-Seitz da rede recíproca, possui três pontos de alta simetria. Os pontos são:  $\Gamma$ ,  $K$  e  $M$  definidos como o centro, vértice e centro da borda da primeira zona de Brillouin (ver Fig.2). Por simplicidade, a relação de dispersão da energia é representada ao longo da direção desses pontos. O ponto  $\Gamma$  é o centro da primeira zona de Brillouin, sendo assim, podemos expressar a posição dos outros pontos da seguinte maneira:

$$\vec{M}_\Gamma = \frac{2\pi\sqrt{3}}{3a}\hat{k}_x, \quad (2.5)$$

$$\vec{K}_\Gamma = \frac{2\pi}{3a}(\sqrt{3}\hat{k}_x + \hat{k}_y). \quad (2.6)$$

### 2.1.2 Propriedades Eletrônicas do Grafeno

A estrutura eletrônica é a relação de dispersão da energia em função do vetor de onda no espaço recíproco. Na Fig.3(a) é mostrada a estrutura de bandas do grafeno calculada via tight binding [14]. Observa-se que as bandas de valência e condução se tocam no nível de Fermi no ponto K, apresentando um gap nulo nesse ponto.

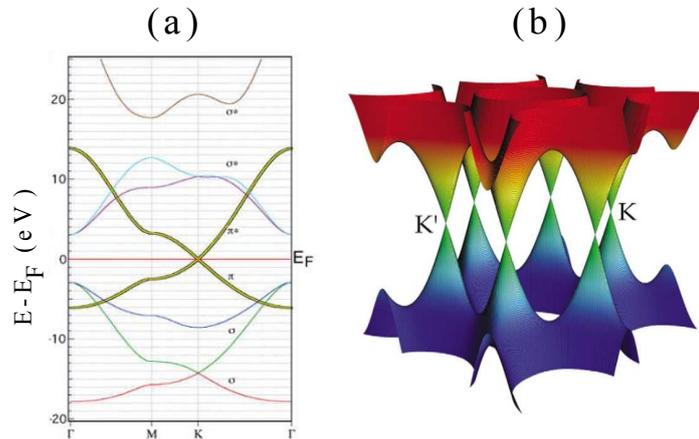


Figura 3: (a) Estrutura eletrônica em 2D do grafeno ao longo das direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin. Adaptado de [14]. (b) Estrutura eletrônica em 3D para as bandas de valência e condução que se tocam nos pontos K e K'. Adaptado de [15].

Na Fig.3(b), a estrutura eletrônica em 3D para as bandas de valência e condução apresenta um cone de Dirac nos pontos K e K'. Nesses pontos, as excitações de baixas energia obedecem uma relação de dispersão linear. O perfil da energia se assemelha à dispersão linear de partículas relativísticas com massa de repouso nula. Esse comportamento justifica a afirmativa de que os elétrons nos pontos K e K' comportam-se como férmions não massivos que obedecem a equação de Dirac [15]. Estima-se que nesses pontos de Dirac a velocidade dos elétrons é aproximadamente  $10^6$  m/s. Apesar dessa velocidade bastante alta, a ausência de gap no grafeno tem um impacto negativo na produção de dispositivos nanoeletrônicos, uma vez que o objetivo desses dispositivos é controlar a corrente elétrica através do circuito elétrico.

Pesquisas têm sido desenvolvidas com o intuito de abrir um gap na estrutura de bandas do grafeno. Esses estudos incluem o grafeno de bicamadas [4], uso de impurezas [16], defeitos estruturais [6] e cortes em forma de nanofitas [17]. A dopagem do tipo  $p$  ou  $n$  no grafeno pode deslocar o nível de Fermi para menores ou maiores energias. Um gap largo na energia pode ser obtido em uma estrutura de bicamadas de grafeno dopado simultaneamente com moléculas que possuem uma composição do tipo  $p - n$ . Cálculos de estrutura eletrônica, mostraram que o grafeno de bicamadas dopado com cloreto de ferro (tipo  $p$ ) e potássio (tipo  $n$ ) fornece um gap de 0,27 eV [4]. Foi mostrado também,

que o grafeno dopado com átomos de boro (B tipo- $p$ ) e nitrogênio (N tipo- $n$ ) apresenta um gap na estrutura de bandas [5].

Defeitos estruturais, tais como vacâncias e reconstruções, modificam as propriedades eletrônicas e de transporte do grafeno [6]. A nanofita de grafeno é uma das estratégias mais utilizadas para introduzir um gap na energia. Estas fitas, podem ser obtidas cortando o grafeno de monocamada ao longo de uma direção específica, armchair ou zig-zag (que será abordado na seção 2.2). Cada fita apresenta um conjunto de propriedades singulares. Por exemplo, podem ser semicondutoras ou metálicas dependendo da geometria da borda, possuindo assim, um grande potencial para aplicações em dispositivos nanoeletrônicos e em spintrônica.

## 2.2 Nanofitas de Grafeno

As nanofitas de grafeno (GNRs, do inglês graphene nanoribbons) podem ser obtidas cortando o grafeno de monocamada ao longo de uma direção. As GNRs são classificadas por dois tipos básicos: nanofitas de grafeno de borda armchair (AGNRs, do inglês armchair graphene nanoribbons) e nanofitas de grafeno de borda zig-zag (ZGNRs, do inglês zig-zag graphene nanoribbons).

### 2.2.1 Propriedades Geométricas

As GNRs com bordas armchair são classificadas pelo número de linhas de dímeros C-C ( $N_a$ ) ao longo de sua largura. Similarmente, as GNRs com bordas zig-zag são classificadas pelo número de cadeias zig-zag ( $N_z$ ) ao longo da largura. Assim uma AGNR com  $N_a$  linhas de dímeros é convenientemente chamada de  $N_a$ -AGNR e uma ZGNR com  $N_z$  cadeias zig-zag como  $N_z$ -ZGNR.

Na Fig.4(a) é mostrada uma AGNR com 15 linhas de dímeros ao longo da sua largura  $W_a$ , sendo chamada de 15-AGNR. A Fig.4(b) apresenta uma ZGNR com 8 cadeias zig-zag ao longo da sua largura  $W_z$ , chamada de 8-ZGNR. O retângulo em vermelho representa a célula unitária em ambas GNRs.

A largura da AGNR pode ser expressa em função do número de linhas de dímeros, na forma:

$$W_a = \frac{N_a - 1}{2}a, \quad (2.7)$$

onde a constante de rede da GNRs é dada por  $a = 2,46 \text{ \AA}$ . De maneira análoga, a largura da ZGNR em termos do número de linhas zig-zag é:

$$W_z = \frac{3N_z - 2}{2\sqrt{3}}a. \quad (2.8)$$

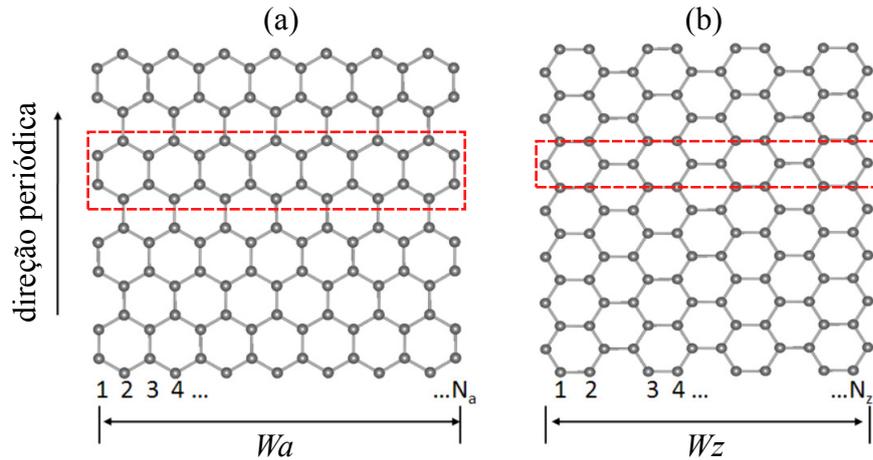


Figura 4: Estrutura geométrica da GNR com bordas (a) armchair e (b) zig-zag. O retângulo em vermelho representa a célula unitária. A largura das GNRs com bordas armchair e zig-zag são representadas por  $W_a$  e  $W_z$ , respectivamente. Adaptado de [18].

A largura das GNRs conduz os elétrons a um confinamento quântico, limitando seus movimentos para uma dimensão ao longo do comprimento das nanofitas. Os efeitos de confinamento quântico e os estados de bordas fazem das GNRs uma classe de materiais semicondutores intensamente estudadas [12, 19].

### 2.2.2 Propriedades Eletrônicas

As propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno dependem da sua geometria de bordas e largura [7]. Nas armchair GNRs, o confinamento quântico e as alterações no comprimento das ligações C-C nas bordas são os fatores responsáveis pelo comportamento semicondutor [8]. Estas nanofitas podem ser classificadas de acordo com o gap de energia ( $\Delta_{Na}$ ), em três tipos conforme o número de linhas de dímeros  $Na$ :  $3n$ ,  $3n + 1$  e  $3n + 2$ , onde  $n$  é um número inteiro positivo. Na Fig.5(a)-(b) é apresentada a estrutura eletrônica de uma 16-AGNR e 17-AGNR, respectivamente.

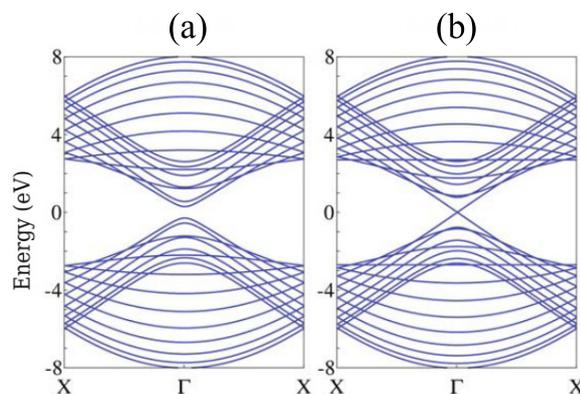


Figura 5: Estrutura eletrônica de duas armchair GNRs (a) 16-AGNR e (b) 17-AGNR. Adaptado de [20].

Cálculos teóricos baseados no modelo tight binding mostraram que o gap para os três tipos de AGNRs obedece à seguinte relação:  $\Delta_{3n+1} \geq \Delta_{3n} \geq \Delta_{3n+2}$ . Para todos os tipos de fita, o gap diminui com o aumento da largura, como mostra a Fig.6 [17]. Além disso, medidas experimentais realizadas a temperatura ambiente mostraram que não é possível se distinguir claramente fitas do tipo  $3n$  e  $3n+1$ . Essa dificuldade está associada às irregularidades das bordas. As fitas do tipo  $3n+2$  são facilmente identificadas, sendo que esta facilidade pode estar relacionada com a largura do gap [17].

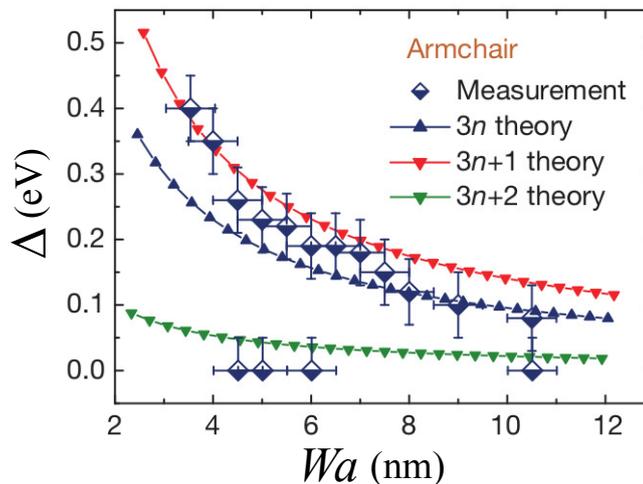


Figura 6: O gap na energia como uma função da largura para os três tipos de AGNRs. Resultados teóricos e experimentais foram obtidos a partir do modelo de Hubbard e Microscopia de Tunelamento com Varredura, respectivamente. Adaptado de [17].

Por sua vez, as fitas do tipo zig-zag são interessantes por possuírem estados magnéticos nas bordas. O estado fundamental das ZGNRs é caracterizado pela configuração antiferromagnética (AFM) [21]. Nesta configuração, os átomos ao longo de uma borda possuem uma orientação de spin do tipo up, enquanto os átomos da borda oposta possuem orientação de spin do tipo down como mostra a Fig.7(b). A configuração ferromagnética (FM) representada na Fig.7(a) possui comportamento metálico. Nesta configuração, os átomos de ambas as bordas apresentam mesma orientação de spin. A estrutura de bandas para as configurações AFM (linha rosa sólida) e FM são apresentadas na Fig.8(a) e (b), respectivamente. Para o estado AFM observa-se um gap em torno do nível de Fermi. Por sua vez, a ausência do gap caracteriza o estado FM. Nestas duas configurações o nível flat em torno da energia de Fermi caracteriza a magnetização dessas fitas [9].

Um fenômeno interessante destas nanofitas de borda zig-zag é observado quando um campo elétrico transversal é aplicado. Este fenômeno é conhecido como meia metalicidade [22]. Isto é, a coexistência de um estado metálico para elétrons com uma componente de spin e um estado isolante para elétrons com componente de spin oposta. Esse com-

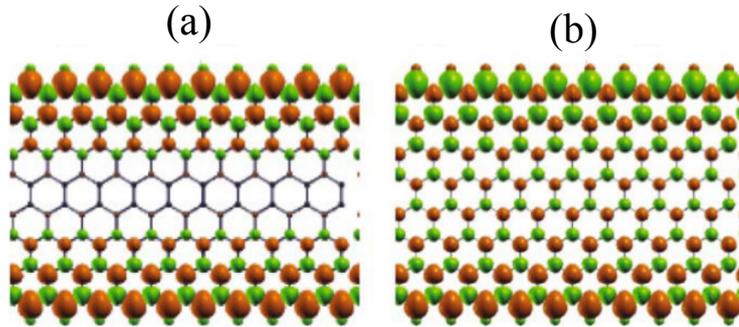


Figura 7: Distribuição da densidade de spin da configuração (a) ferromagnética (FM) e (b) antiferromagnética (AFM). Adaptado de [20].

portamento é essencial para a construção de dispositivos onde o transporte eletrônico depende da componente de spin [9].

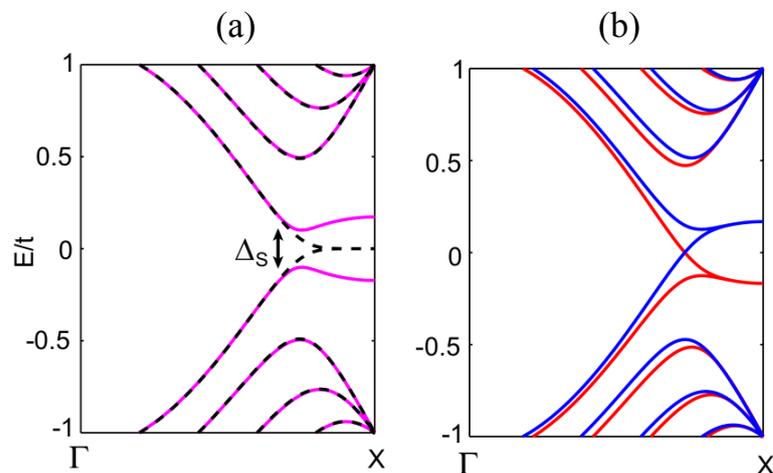


Figura 8: (a) Estrutura de bandas da configuração AFM representada pela linha rosa sólida. (b) Estrutura de bandas da configuração FM. As componentes do spin são representadas pelas linhas: azul sólida (up) e vermelha sólida (dw). Adaptado de [9].

É importante salientar que o gap na energia diminui com o aumento da largura da ZGNR. Isso acontece devido à interação entre as bordas que diminui à medida que aumenta a largura da nanofita. Resultados teóricos mostram que o gap na energia desaparece quando a largura da ZGNRs é de aproximadamente 80 nm ( $Nz \approx 400$ ) [21]. No caso das AGNRs, esse valor é difícil de ser determinar, uma vez que existem três tipos de AGNRs. No entanto, à medida que a largura das GNRs aumenta (entre 50 nm e 100 nm) o gap desaparece [23], uma vez que recupera a estrutura bidimensional do grafeno.

### 2.2.3 Propriedades de Transporte

O transporte eletrônico ao longo de uma armchair GNR sem defeito obedece um regime balístico. Trabalhos teóricos mostraram que a condutância através de uma AGNR é quantizada em múltiplos de  $\frac{2e^2}{h}$  devido ao confinamento quântico [20, 24] A es-

estrutura eletrônica e o correspondente espectro de transmissão para dois tipos de AGNR são mostradas na Fig.9(a)-(b) [20]. Por exemplo, uma 16-AGNR apresenta comportamento semicondutor com gap de 0,8 eV. Desse modo, a ausência de estados disponíveis para a condução em torno do nível de Fermi é refletido na transmissão como mostra a Fig.9(a). Enquanto a 17-AGNR apresenta um gap menor que 0,2 eV e portanto, apresenta uma maior contribuição de estados disponíveis para condução na transmissão quando comparado ao caso da 16-AGNR.

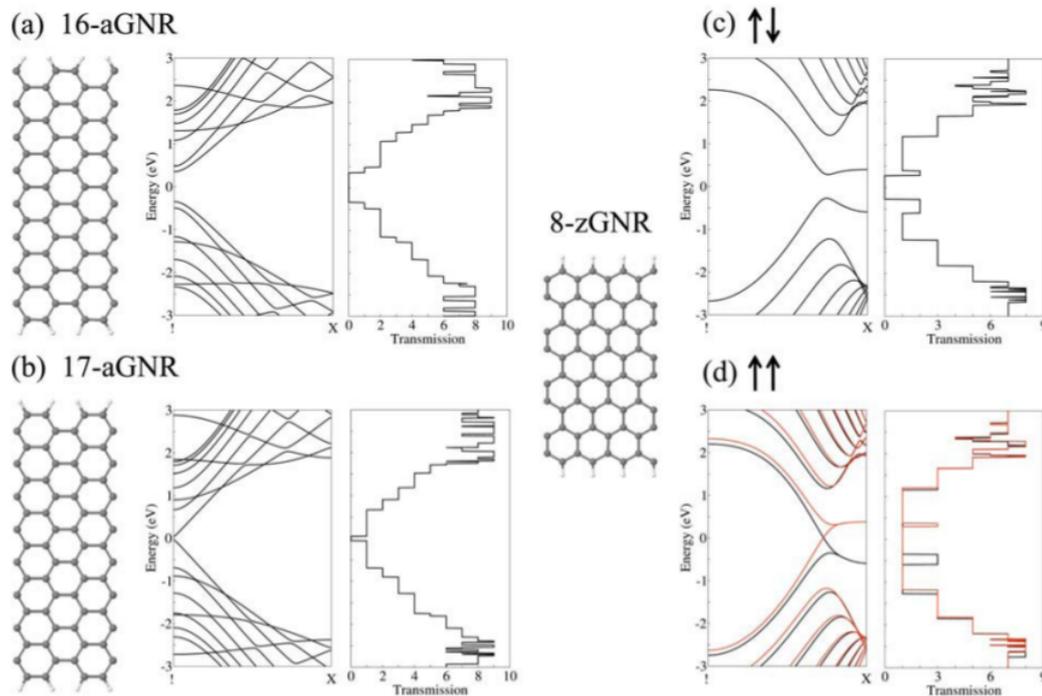


Figura 9: Estruturas atômicas, estruturas eletrônicas e espectros de transmissão para (a) 16-AGNR, (b) 17-AGNR, (c) 8-ZGNR com configuração AFM e (d) 8-ZGNR com configuração FM. Adaptado de [20].

Por sua vez, o transporte nas zig-zag GNR é governado pelos estados de bordas. A estrutura de bandas de uma 8-ZGNR e o correspondente espectro de transmissão para as configurações AFM e FM são apresentadas nas Fig.9(c) e (d), respectivamente [20]. Na configuração AFM, o espectro de transmissão apresenta um gap de 0,5 eV como mostra a Fig.9(c). A transmissão no nível de Fermi para a configuração FM é diferente de zero, como é apresentado na Fig.9(d). Além disso, a transmissão de elétrons com orientação de spin do tipo  $d\downarrow$  é favorável para uma região de energia em torno de -0,5 eV. Enquanto, os elétrons com orientação de spin do tipo  $d\uparrow$  são mais facilmente transmitidos em torno de 0,3 eV [20].

A dependência da transmissão com a geometria e a largura das bordas permite a construção de diferentes junções de GNRs. Essas junções podem atuar como componentes básicos de circuitos nanoeletrônicos. Um trabalho teórico recente, investiga as

propriedades eletrônicas e de transporte em junções do tipo Y e T à base de GNRs [25]. Os resultados mostraram que pequenas mudanças na estrutura atômica ou na orientação dos eletrodos podem modificar as propriedades de transportes. Na junção do tipo Y, a conexão de eletrodos apenas de um lado da estrutura é preferencial para o transporte. A estrutura simétrica da junção do tipo T apresenta melhores propriedades de transporte quando comparada à estrutura assimétrica. A fabricação de nanofitas de grafeno com um controle da geometria de borda, e sua possível aplicação como dispositivo, são intensamente abordada na literatura [17, 26–28].

## 2.3 Nanoilhas de Grafeno

As nanoilhas de grafeno (GNFs, do inglês graphene nano flake) são fragmentos de grafeno com formas arbitrárias sendo finito em ambas dimensões. Apresentam ricas propriedades eletrônicas e magnéticas, devido aos estados de bordas e às variedades de formas geométricas [10].

### 2.3.1 Propriedades Geométricas

As nanoilhas de grafeno podem ser de diversas formas e apresentar diferentes configurações de bordas (armchair e zig-zag). Por exemplo, a nanoilha de grafeno quadrada (SGNF, do inglês square graphene nano flake) e retangular (RGNF, do inglês rectangular graphene nano flake), apresentam dois lados com bordas armchair e os outros dois com bordas zig-zag. Na Fig.10 é mostrada a energia de coesão dos SGNF e RGNF em função do número de átomos de carbono [10]. Observa-se que para ambos GNFs, a energia de coesão aumenta com o tamanho da estrutura. No entanto, o RGNF apresenta menor energia de coesão, sendo assim menos estável que o SGNF.

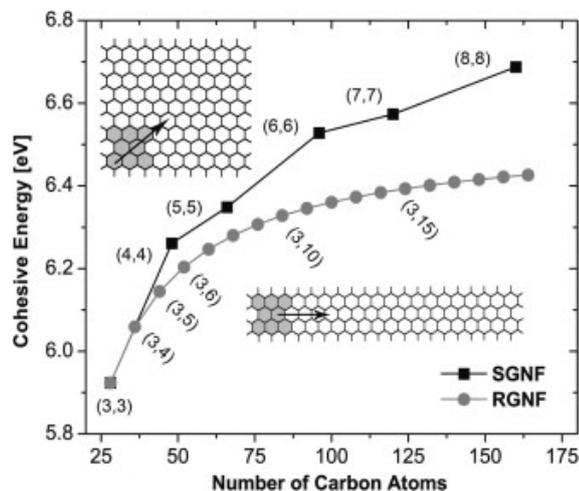


Figura 10: Energia de coesão para as nanoilhas de grafeno com forma quadrada (SGNF) e retangular (RGNF). Adaptado de [10].

Na Fig.11(a) é apresentado duas nanoilhas de grafeno triangular (TGNF, do inglês triangular graphene nano flake), uma com borda armchair e outra com borda zig-zag [29]. Similarmente, a Fig. 11(b) mostra duas nanoilhas de grafeno hexagonal (HGNF, do inglês hexagonal graphene nano flake) com os dois diferentes tipos de bordas. O tamanho da nanoilha é representado pelo número  $N$  de hexágonos ao longo da largura. As nanoilhas de grafeno com forma hexagonal apresentam uma maior estabilidade energética em relação à forma triangular [30]. Por sua vez, a fabricação de nanoilhas de grafeno de forma e borda regular ainda permanece um desafio do ponto de vista experimental [31].

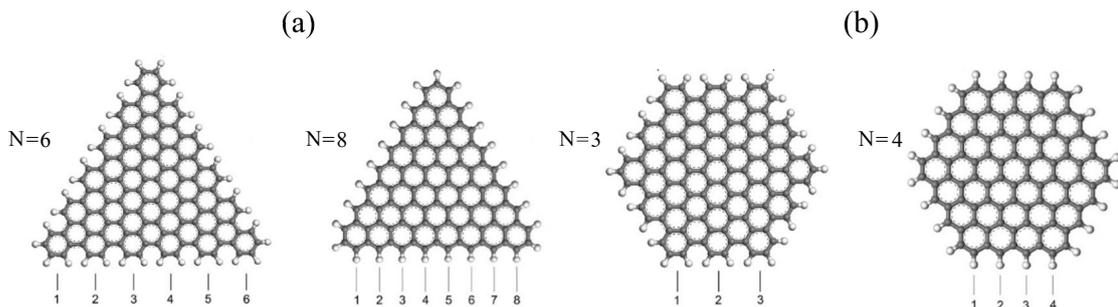


Figura 11: GNFs com forma (a) triangular e (b) hexagonal. Onde  $N$  é o número de hexágonos ao longo da largura. Adaptado de [29].

### 2.3.2 Propriedades Eletrônicas e Magnéticas

As propriedades eletrônicas e magnéticas das nanoilhas dependem da forma e tamanho. As formas triangular e hexagonal com bordas zig-zag são as mais interessantes devido aos estados de bordas [32, 33]. O spin total  $S$  do estado fundamental dessas nanoestruturas é determinado pelo Teorema de Lieb [9]:

$$S = \frac{1}{2}|N_1 - N_2|, \quad (2.9)$$

onde  $N_1$  e  $N_2$  representam o número de átomos nas subredes 1 e 2, respectivamente. E o momento magnético é dado por:

$$\mu = |N_1 - N_2|\mu_B, \quad (2.10)$$

onde  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr.

A Fig.12(a) mostra um HGNF, onde a presença e ausência de círculos representam as subredes 1 e 2, respectivamente [9]. O número de átomos em ambas as subredes é o mesmo:  $N_1=N_2=12$ . Conforme o Teorema de Lieb, o spin total  $S=0$ . Assim esta nanoestrutura não apresenta magnetismo. No entanto, resultados teóricos baseado no modelo de Hubbard, mostraram que o maior HGNF paramagnético possui 8 hexágonos ao longo da largura [32]. Na Fig.12(b) é mostrado os níveis de energia com um gap de

aproximadamente 3 eV. A linha tracejada corresponde à estrutura de bandas do grafeno.

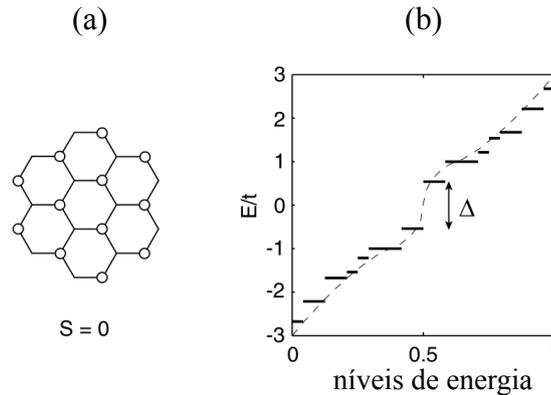


Figura 12: (a) Estrutura atômica e (b) níveis de energia do HGNF. A presença e ausência de círculos representam as subredes 1 e 2, respectivamente. Adaptado de [9].

Na Fig.13(a) é mostrada a geometria de um TGNF [9]. Esta nanoestrutura possui mais átomos na subrede 1, isto é:  $N_1=12$  e  $N_2=10$ . O spin total do estado fundamental  $S=1$  e portanto, o momento magnético é  $2 \mu_B$ . A origem do magnetismo nessas nanoilhas é devido aos elétrons do tipo  $p_z$  [9]. Na Fig.13(b) é apresentado os correspondentes níveis de energia. Observa-se que esta nanoestrutura possui estados com energia nula. Isso é consequência da desigualdade do número de átomos por subrede. O número  $\eta$  de estados com energia nula é dado por:

$$\eta = N_1 - N_2. \quad (2.11)$$

Esta condição é satisfeita para qualquer nanoilha com  $N_1 \neq N_2$ . Os  $\eta$  são localizados na subrede com maior número de átomos. É importante resaltar que os efeitos magnéticos podem ser modificados através da variação do tamanho do TGNF [30], saturações das bordas [30] e dopagem química [34]. Tais modificações são interessantes para aplicações em spintrônica.

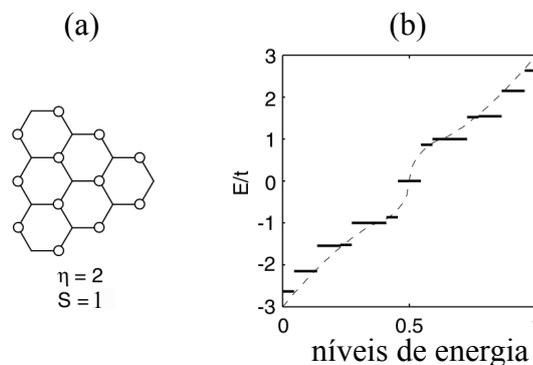


Figura 13: (a) Estrutura atômica e (b) níveis de energia do TGNF. A presença e ausência de círculos representam as subredes 1 e 2, respectivamente. Adaptado de [9].

## 2.4 Nanofitas de grafeno dopadas com átomos do tipo BN

As propriedades eletrônicas e de transporte das nanofitas de grafeno podem ser modificadas através de dopagem substitucional [35, 36]. Os átomos de boro e nitrogênio são dopantes substitucionais típicos em materiais à base de carbono. O átomo de boro ( $2s^22p^1$ ) possui um elétron a menos na camada de valência, enquanto o átomo de nitrogênio ( $2s^22p^3$ ) possui um elétron a mais quando comparados ao átomo de carbono ( $2s^22p^2$ ). Dessa forma, a dopagem com B (N) injeta buraco (elétron) modificando as propriedades do material original [5].

Nanofitas de grafeno de bordas armchair e zig-zag dopadas com átomos substitucionais de boro e nitrogênio, são intensamente abordadas na literatura [35–37]. Pesquisas mostraram que a borda da fita é o sítio de dopagem mais favorável energeticamente, exceto para a fita armchair dopada com átomos de boro. Isso acontece porque o boro possui um raio atômico largo, provocando um esticamento no comprimento da ligação boro e hidrogênio. Esta distorção da ligação B-H promove um aumento na energia de formação. Portanto, a dopagem com átomos de boro é preferencial no interior das AGNRs.

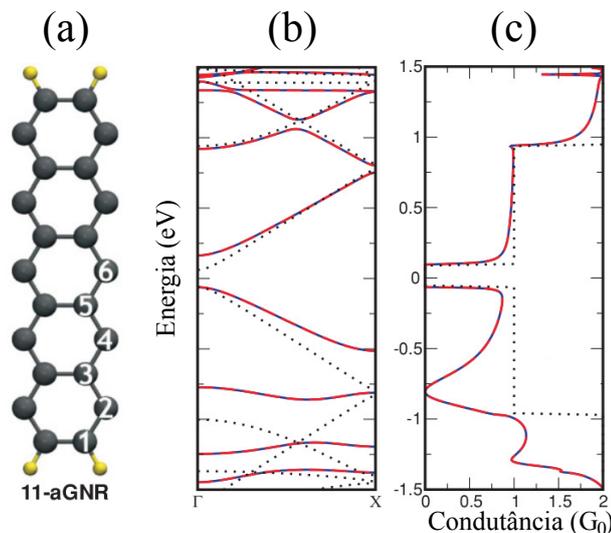


Figura 14: (a) Estrutura atômica da célula unitária da 11-AGNR mostrando diferentes sítios de dopagens. (b) Estrutura de bandas da 11-AGNR dopada com átomo de boro (linhas azul e vermelha) ocupando o sítio 2 e pura (linha tracejada). (c) Condutância ao longo da 11-AGNR dopada (linhas azul e vermelha) e pura (linha tracejada). As linhas azul e vermelha representam as componentes de spin up e dw, respectivamente. Adaptado de [35].

Na Fig.14(a) é mostrada a célula unitária de uma 11-AGNR com diferentes sítios de dopagens. Foi realizado o cálculo de estrutura de bandas, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory), para uma 11-AGNR dopada com um átomo de boro ocupando o sítio 2. A Fig.14(b) mostra a correspondente

estrutura de bandas da 11-AGNR dopada (linha vermelha e azul) e pura (linha tracejada). As linhas azul e vermelha representam a componente de spin up e dw, respectivamente. Observa-se um pequeno deslocamento das bandas para região de maiores energias. Além disso, não apresenta nenhuma dependência de spin, uma vez que a fitas armchair não possuem estados de bordas. A condutância ao longo da 11-AGNR dopada com boro também é modificada pela dopagem. Observa-se que a condutância não apresenta um comportamento balístico quando comparado ao sistema puro, como mostra a Fig.14(c).

No caso da dopagem com nitrogênio, a dopagem preferencial é realizada no sítio 1. As Fig.15(a)-(b) mostram a estrutura de bandas e a condutância ao longo da 11-AGNR dopada com nitrogênio. Neste caso, as bandas deslocam-se para a região de menores energias, devido ao elétron extra do N. A condutância também é modificada pelo dopante N, apresentando um comportamento inverso à dopagem com B (ver Fig.14(c)).

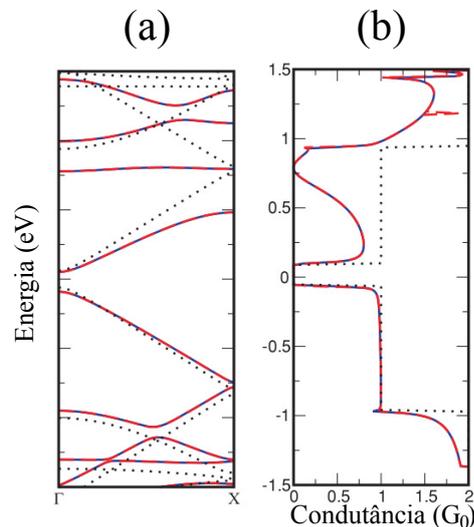


Figura 15: (a) Estrutura de bandas da 11-AGNR dopada com átomo de nitrogênio (linhas azul e vermelha) ocupando o sítio 1 e pura (linha tracejada). (b) Condutância ao longo da 11-AGNR dopada (linhas azul e vermelha) e pura (linha tracejada). As linhas azul e vermelha representam as componentes de spin up e dw, respectivamente. Adaptado de [35].

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Potencial Periódico

Os sólidos cristalinos são construídos a partir de uma repetição periódica de um conjunto de átomos. Estes átomos constituem uma base associada a pontos arranjados periodicamente na rede de Bravais. O potencial  $U(\vec{r})$  de um elétron que obedece à periodicidade da rede é dado por

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}), \quad (3.1)$$

onde  $\vec{r}$  é o vetor que localiza o elétron e  $\vec{R}$  o vetor translação da rede. Este potencial é independente do tempo e descreve a interação entre um elétron e os íons da rede.

A equação que representa o comportamento de um elétron em uma rede cristalina é a equação de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}, \quad (3.2)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano obtido à partir da energia clássica

$$\frac{1}{2}mv^2 + U = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U, \quad (3.3)$$

onde  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  representam as componentes do operador momento, escrito como

$$p_x \rightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y \rightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z \rightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}, \quad (3.4)$$

ou de maneira geral

$$\vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i}\nabla. \quad (3.5)$$

Substituindo a Eq.3.4 na Eq.3.3, a equação de Schrödinger é expressa por

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + U\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}, \quad (3.6)$$

onde,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (3.7)$$

é o operador laplaciano em coordenadas cartesianas. De maneira geral a função de onda  $\Psi$  e a energia potencial  $U$ , dependem tanto da posição  $x$ ,  $y$ ,  $z$  quanto do tempo  $t$ .

Considerando um potencial  $U$  independente do tempo, existe um conjunto

completo de estados estacionários

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi_n(\vec{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t}, \quad (3.8)$$

que são soluções da Eq.3.6, onde a função de onda espacial  $\psi_n$  satisfaz a equação de Schrödinger independente do tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U\psi = E\psi. \quad (3.9)$$

A solução geral da equação de Schrödinger dependente do tempo Eq.3.6 é

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum c_n \psi_n(\vec{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t}, \quad (3.10)$$

com as constantes  $c_n$  determinadas pela função de onda inicial  $\Psi(\vec{r}, 0)$ .

### 3.1.1 Teorema de Bloch

Os elétrons que obedecem a equação de Schrödinger (Eq.3.9) com o potencial periódico  $U(\vec{r})$  dado pela Eq.3.1 são denominados de elétrons de Bloch. Isso implica que os autoestados da Eq.3.9 para um elétron submetido a um potencial periódico são o produto de uma onda plana por uma função com mesma periodicidade da rede [38]

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (3.11)$$

e

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}). \quad (3.12)$$

Onde  $\vec{k}$  é o vetor de onda da rede recíproca. Portanto, a função de Bloch afirma que os elétrons sujeitos a um potencial periódico se comportam como partículas livres, descritas por uma função de onda plana cuja amplitude é modulada por uma função  $u_{\vec{k}}$ .

O teorema de Bloch pode ser demonstrado definindo-se um operador translação  $\hat{T}_{\vec{R}}$  para cada vetor  $\vec{R}$  da rede de Bravais. É fácil demonstrar que o Hamiltoniano descrito pela Eq.3.9 é invariante para translações discretas na rede, se o  $U(\vec{r})$  for periódico com o parâmetro de rede do sistema. Ou seja

$$[\hat{T}_{\vec{R}}, \hat{H}] = 0, \quad (3.13)$$

implica que os autoestados do Hamiltoniano são autoestados simultâneos de todos os operadores  $\hat{T}_{\vec{R}}$ . Isto é, quando

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (3.14)$$

teremos,

$$\hat{T}_{\vec{R}}\psi = \gamma(\vec{R})\psi. \quad (3.15)$$

Sabemos que o operador translação é unitário ( $\hat{T}^\dagger \hat{T} = I$ ), logo

$$\psi^\dagger \hat{T}^\dagger \hat{T} \psi = \psi^\dagger I \psi, \quad (3.16)$$

$$\psi^\dagger \hat{T}^\dagger \hat{T} \psi = \psi^\dagger \gamma^\dagger \gamma \psi, \quad (3.17)$$

com  $|\gamma|^2 = 1$ . Assim  $\gamma$  pode ser escrito como uma fase do tipo  $\gamma(\vec{R}) = e^{i\xi_{\vec{R}}}$ , onde  $\xi_{\vec{R}}$  é um parâmetro real.

A função resultante de duas translações sucessivas na autofunção  $\psi(\vec{r})$  é independente da ordem com que elas são aplicadas. Isto é

$$\hat{T}_{\vec{R}} \hat{T}_{\vec{R}'} \psi(\vec{r}) = \hat{T}_{\vec{R}'} \hat{T}_{\vec{R}} \psi(\vec{r}), \quad (3.18)$$

Dessa forma:

$$\gamma(\vec{R})\gamma(\vec{R}')\psi(\vec{r}) = \gamma(\vec{R} + \vec{R}')\psi(\vec{r}), \quad (3.19)$$

Os dois lados da Eq.3.19 só são satisfeitos se  $\xi_{(\vec{R})} = \vec{k} \cdot \vec{R}$ . Portanto, os autovalores de cada  $\hat{T}_{\vec{R}}$  são dados por [39]

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}. \quad (3.20)$$

Substituindo Eq.3.20 na Eq.3.15, tem-se

$$\hat{T}_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (3.21)$$

Portanto, o Teorema de Bloch representa uma condição de contorno dos autoestados da equação de Schrödinger para um potencial periódico. Os autoestados e autovalores são caracterizados pelos vetores de onda  $\vec{k}$ . E a função de  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  é dada pela Eq.3.11.

### 3.1.2 Condições de contorno de Bon-Von Karman

As funções de onda em uma rede cristalina são descritas por condições periódicas de contorno. Desta forma, para um cristal com  $N = N_1 N_2 N_3$  células primitivas, as funções de onda podem satisfazer, por exemplo, a condição de contorno de Bon-von Karman. Isto é

$$\psi(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = \psi(\vec{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.22)$$

onde  $\vec{a}_i$  representa os vetores primitivos da rede e  $N_i$  refere-se ao número total de células primitivas. Utilizando o Teorema de Bloch dado pela Eq.3.21 na Eq.3.22 temos

$$\psi(\vec{r} + N_i\vec{a}_i) = e^{i\vec{k}\cdot(N_i\vec{a}_i)}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}). \quad (3.23)$$

Isso exige que

$$e^{i\vec{k}\cdot(N_i\vec{a}_i)} = 1, \quad (3.24)$$

onde  $\vec{k} = k_1\vec{b}_1 + k_2\vec{b}_2 + k_3\vec{b}_3$ , com  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  e  $\vec{b}_3$  os vetores primitivos da rede recíproca. Portanto

$$e^{ik_i\vec{b}_i\cdot(N_i\vec{a}_i)} = e^{ik_iN_i(\vec{b}_i\cdot\vec{a}_i)}, \quad (3.25)$$

como os vetores primitivos da rede recíproca obedecem à seguinte propriedade de ortogonalidade

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (3.26)$$

temos

$$e^{ik_iN_i2\pi} = \cos(k_iN_i2\pi) + i\text{sen}(k_iN_i2\pi). \quad (3.27)$$

e conseqüentemente é preciso que

$$k_iN_i = m_i, \quad (3.28)$$

$$k_i = \frac{m_i}{N_i}, \quad (3.29)$$

com  $m_i$  um inteiro, para que  $e^{i\vec{k}\cdot(N_i\vec{a}_i)} = 1$  seja verdadeiro. Dessa forma, a condição de contorno dada pela Eq.3.22 é satisfeita para as funções de Bloch  $\psi(\vec{r})$  se os coeficientes  $k_i$  obedecerem à Eq.3.28.

Os vetores de onda  $\vec{k}$  associados à dispersão eletrônica no cristal são dados por

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \vec{b}_i. \quad (3.30)$$

O volume no espaço-k ( $\Delta\vec{k}$ ) permitido para cada valor de  $\vec{k}$  é o volume de um paralelepípedo com lados  $\frac{\vec{b}_i}{N_i}$  [39]

$$\Delta\vec{k} = \frac{\vec{b}_1}{N_1} \cdot \left( \frac{\vec{b}_2}{N_2} \times \frac{\vec{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3). \quad (3.31)$$

Isso significa que o número de vetores de onda permitidos em uma célula primitiva da rede recíproca é igual ao número de células primitivas do cristal.

O volume de uma célula primitiva da rede recíproca ( $\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)$ ) é  $\frac{(2\pi)^3}{v}$ , onde

$v$  é o volume de uma célula primitiva da rede direta, logo a Eq.3.31 fica

$$\Delta\vec{k} = \frac{(2\pi)^3}{v} \frac{1}{N}, \quad (3.32)$$

como  $N$  é o número de células primitivas do cristal logo

$$\Delta\vec{k} = \frac{(2\pi)^3}{V}, \quad (3.33)$$

onde  $V$  é o volume do cristal.

## 3.2 Aproximação tight binding

A aproximação tight binding descreve a estrutura eletrônica de moléculas e sólidos, nos quais os elétrons estão fortemente ligados aos núcleos atômicos da estrutura cristalina. As autofunções desses elétrons são expressas como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO, do inglês Linear Combination of Atomic Orbitals) que devem obedecer o teorema de Bloch dado pela Eq.3.21.

Em materiais à base de carbono este método descreve adequadamente os elétrons dos orbitais de valência (elétrons  $\pi$ ). Na seção 3.2.1 será apresentado o Hamiltoniano dessa aproximação e na seção 3.2.2 o formalismo do método LCAO.

### 3.2.1 Hamiltoniano tight binding

Na aproximação tight binding o Hamiltoniano do cristal é dado por

$$\hat{H} = \hat{H}_{at} + \Delta U(\vec{r}), \quad (3.34)$$

onde  $\hat{H}_{at}$  é o Hamiltoniano para um simples átomo e o termo  $\Delta U(\vec{r})$  contém todas as correções necessárias para que o potencial atômico recupere o potencial periódico do cristal.

No centro de cada átomo do cristal, o termo  $\Delta U(\vec{r}) \rightarrow 0$ , enquanto o Hamiltoniano da Eq.3.34 é aproximado para um Hamiltoniano de um único átomo, cujas autofunções são centradas nos sítios atômicos.

### 3.2.2 Função de onda e Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO)

Nesta seção, será apresentado a construção de uma base de autofunções atômicas, que posteriormente será utilizada como o conjunto de base das autofunções do cristal. Primeiramente, define-se

$$\phi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (3.35)$$

como uma autofunção atômica centrada em um átomo  $j$  da célula unitária (com a posição dada por  $\vec{R}$ ). Como cada átomo está associado a um orbital,  $n$  refere-se ao número total de orbitais atômicos na célula unitária.

Um simples orbital atômico dado pela Eq.3.35 não satisfaz o Teorema de Bloch, mas uma combinação linear desses orbitais dada por

$$\varphi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (3.36)$$

deve obedecer o Teorema de Bloch. A soma é sobre o número  $N$  total de células unitárias do cristal. A função  $\varphi_j(\vec{k}, \vec{r})$  é dada da seguinte forma: os orbitais atômicos  $\phi_j(\vec{r} - \vec{R})$  em cada célula unitária são multiplicados por um fator de fase  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$  e então são somados sobre todos os pontos da rede. Essa função em tight binding é uma função de Bloch.

Para provar que a função de Bloch dada pela Eq.3.36 obedece o Teorema de Bloch, vamos atuar um operador translação na Eq.3.36

$$\hat{T}_{\vec{R}'} \varphi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \varphi_j(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}'), \quad (3.37)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi_j((\vec{r} + \vec{R}') - \vec{R}), \quad (3.38)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi_j(\vec{r} - (\vec{R} - \vec{R}')), \quad (3.39)$$

e considerando um novo vetor da rede  $\vec{R}'' = \vec{R} - \vec{R}'$ . Como a soma é sobre todos os vetores da rede e o cristal é invariante por translação, podemos substituir o vetor  $\vec{R}'$  por outro vetor equivalente  $\vec{R}''$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}''). \quad (3.40)$$

De maneira análoga, podemos substituir o  $\vec{R}$  por  $\vec{R}' + \vec{R}''$  na exponencial

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}'+\vec{R}'')} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}''), \quad (3.41)$$

dessa forma, temos

$$= e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}''), \quad (3.42)$$

$$\varphi_j(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}') = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} \varphi_j(\vec{k}, \vec{r}). \quad (3.43)$$

Portanto, a função  $\varphi_j(\vec{k}, \vec{r})$  obedece o Teorema de Bloch. E uma combinação linear dessas

funções deve também obedecer.

As autofunções  $\psi_i(\vec{k}, \vec{r})$  do cristal podem ser escritas como uma combinação linear de funções de Bloch  $\varphi_j(\vec{k}, \vec{r})$

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j=1} c_{ij} \varphi_j(\vec{k}, \vec{r}), \quad (3.44)$$

Os coeficientes  $c_{ij}$  precisam ser determinados, onde  $\psi_i(\vec{k}, \vec{r})$  são soluções da equação de Schrödinger

$$\hat{H}\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = E_i(\vec{k})\psi_i(\vec{k}, \vec{r}). \quad (3.45)$$

Substituindo a Eq.3.44 na Eq.3.45 temos

$$\sum_{j=1} c_{ij} \hat{H}\varphi_j(\vec{k}, \vec{r}) = E_i(\vec{k}) \sum_{j=1} c_{ij} \varphi_j(\vec{k}, \vec{r}), \quad (3.46)$$

multiplicando à esquerda por  $\varphi_l^*(\vec{k}', \vec{r})$  e integrando sobre todo o espaço

$$\sum_{j=1} c_{ij} \int \varphi_l^*(\vec{k}') \hat{H}\varphi_j(\vec{k}) d^3r = E_i(\vec{k}) \sum_{j=1} c_{ij} \int \varphi_l^*(\vec{k}') \varphi_j(\vec{k}) d^3r. \quad (3.47)$$

De maneira particular omitimos a dependência das funções de Bloch em  $\vec{r}$ , isso foi feito para as equações não ficarem muito carregadas. As integrais sobre as funções de Bloch são

$$H_{lj}(\vec{k}, \vec{k}') = \int \varphi_l^*(\vec{k}) \hat{H}\varphi_j(\vec{k}') d^3r, \quad (3.48)$$

esta é a matriz Hamiltoniana. Realizando as devidas substituições, temos

$$= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}'} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{R}'} \int d^3r \varphi_l^*(\vec{r} - \vec{R}) \hat{H}\varphi_j(\vec{r} - \vec{R}'), \quad (3.49)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}'} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{R}'} \hat{H}_{lj}(\vec{R}, \vec{R}'). \quad (3.50)$$

aplicando uma translação  $-\vec{R}$  na matriz Hamiltoniana podemos incluir a célula unitária da origem da rede cristalina, isto é

$$= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}'} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{R}'} \hat{H}_{lj}(0, \vec{R}' - \vec{R}). \quad (3.51)$$

Onde  $\vec{R}'' = \vec{R}' - \vec{R}$  é outro vetor da rede, isto é, outra célula unitária

$$= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}'} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{R}'} \hat{H}_{lj}(0, \vec{R}''), \quad (3.52)$$

É importante ressaltar que cada célula unitária do cristal está associada a uma matriz Hamiltoniana. Novamente, considerando outro vetor da rede dado  $\vec{R}' = \vec{R}'' + \vec{R}$ , temos

$$= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}''} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} e^{i\vec{k}'\cdot(\vec{R}''+\vec{R})} \hat{H}_{lj}(0, \vec{R}''), \quad (3.53)$$

organizando os termos das exponenciais

$$= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}''} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{R}''} \hat{H}_{lj}(0, \vec{R}''). \quad (3.54)$$

A soma sobre  $\vec{R}$  é sobre todos os  $N$  pontos da rede, logo

$$\sum_{\vec{R}} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}} = N\delta_{\vec{k},\vec{k}'}. \quad (3.55)$$

Substituindo a Eq.3.55 na Eq.3.54, temos

$$H_{lj}(\vec{k}, \vec{k}') = \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{R}''} \hat{H}_{lj}(0, \vec{R}''). \quad (3.56)$$

Neste ponto, uma propriedade importante da matriz Hamiltoniana é apresentada. Os seus elementos para diferentes vetores  $\vec{k}$  são nulos. Dessa forma

$$H_{lj}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \hat{H}_{lj}(0, \vec{R}). \quad (3.57)$$

É possível ainda definir a matriz  $\hat{H}_{lj}(0, \vec{R})$  na notação de Dirac como

$$\hat{H}_{lj}(0, \vec{R}) = \langle \varphi_l | \hat{H} | \varphi_j \rangle, \quad (3.58)$$

reescrevendo a Eq.3.57

$$H_{lj}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle \varphi_l | \hat{H} | \varphi_j \rangle. \quad (3.59)$$

A matriz Hamiltoniana da Eq.3.59 descreve a interação entre os orbitais  $\varphi_l$  e  $\varphi_j$  dos átomos do cristal. De maneira análoga, a matriz overlap é dada por

$$S_{lj}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \delta_{lj}(0, \vec{R}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle \varphi_l | \varphi_j \rangle. \quad (3.60)$$

As matrizes  $H_{lj}(\vec{k})$  e  $S_{lj}(\vec{k})$  para cada célula unitária, são quadradas de ordem  $n \times n$ , onde  $n$  é o número de orbitais por célula unitária.

Agora substituindo as Eq(s).3.59 e 3.60 na Eq.3.47, temos

$$\sum_{j=1} c_{ij} H_{lj}(\vec{k}) = \sum_{j=1} c_{ij} S_{lj}(\vec{k}), \quad (3.61)$$

com os coeficientes  $c_{ij}$  um vetor coluna:  $C_i = \begin{bmatrix} C_{i1} \\ \vdots \\ C_{in} \end{bmatrix}$

Portanto, podemos reescrever a Eq.3.61 como:

$$HC_i = E_i(\vec{k})SC_i, \quad (3.62)$$

$$[H - E_i(\vec{k})S]C_i = 0. \quad (3.63)$$

No método tight binding os autovalores  $E_i(\vec{k})$  são obtidos resolvendo a equação secular

$$\det[H - E_i(\vec{k})S] = 0, \quad (3.64)$$

para um conjunto discreto de vetores de onda  $\vec{k}$ . Esses vetores são selecionados ao longo dos eixos de alta simetria dentro da primeira zona de Brillouin. A escolha desses vetores se dá devido à dificuldade de mostrar a dispersão da energia em função de todos os valores  $\vec{k}$ . Os coeficientes  $C_i$  são obtidos substituindo os autovalores  $E_i$ , determinados através da equação secular dada pela Eq.3.64, na Eq.3.62.

### 3.3 Modelo de Hubbard

O modelo de Hubbard é uma forte ferramenta no estudo de sistemas fortemente correlacionados de superredes magnéticas, uma vez que inclui o efeito de correlação eletrônica. Apesar da aparente simplicidade, o mesmo descreve de forma eficiente muitos sistemas experimentais.

Por simplicidade, abordaremos o modelo de Hubbard de um nível de energia por sítio. Define-se que cada sítio pode estar vazio ou ocupado por um ou dois elétrons. Neste último caso, os elétrons obedecem o princípio de exclusão de Pauli.

O Hamiltoniano do modelo de Hubbard é escrito como

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \quad (3.65)$$

onde  $\hat{H}_0$  é o Hamiltoniano de tight binding que descreve a mobilidade eletrônica e  $\hat{H}'$  é o termo que insere a interação elétron-elétron responsável pelas propriedades magnéticas. Conforme o modelo,  $\hat{H}'$  é dado por

$$\hat{H}' = U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}, \quad (3.66)$$

representando a repulsão elétron-elétron da interação Coulombiana em um sítio atômico.

O termo  $\hat{n}_{i\sigma}$  é a densidade de elétrons com spin  $\sigma$  no sítio  $i$  escrito como  $\hat{n}_\sigma = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ . O operador aniquilação  $c_{i\sigma}$  destrói um elétron de spin  $\sigma$  ( $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ) no sítio  $i$ , enquanto o operador criação  $c_{i\sigma}^\dagger$  cria um elétron de spin  $\sigma$  ( $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ) no sítio  $i$ . A quantidade  $U$  é o parâmetro de interação que define a magnitude da repulsão elétron-elétron no sítio  $i$ .

As densidades de elétrons podem ser escritas em termos das flutuações do valor médio

$$\hat{n}_{i\sigma} = \langle \hat{n}_{i\sigma} \rangle + \delta \hat{n}_{i\sigma}. \quad (3.67)$$

Portanto, substituindo a Eq.3.67 na Eq.3.66 temos

$$\hat{H}' = U \sum_i (\langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle + \delta \hat{n}_{i\uparrow})(\langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle + \delta \hat{n}_{i\downarrow}), \quad (3.68)$$

$$= U \sum_i (\langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle + \langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle \delta \hat{n}_{i\downarrow} + \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle \delta \hat{n}_{i\uparrow} + \delta \hat{n}_{i\uparrow} \delta \hat{n}_{i\downarrow}). \quad (3.69)$$

Considerando que as flutuações na densidade em torno do correspondente valor médio sejam insignificantes, então  $\delta \hat{n}_{i\sigma}$  é pequeno e a contribuição de  $\sum_i \delta \hat{n}_{i\uparrow} \delta \hat{n}_{i\downarrow}$  para o Hamiltoniano  $\hat{H}'$  pode ser desprezada. Como  $\delta \hat{n}_{i\sigma}$  pode ser obtida da Eq. 3.67 substituindo na Eq. 3.69, escrevemos

$$\hat{H}' = U \sum_i (\hat{n}_{i\uparrow} \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle + \langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle \hat{n}_{i\downarrow} - \langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle), \quad (3.70)$$

que é a aproximação de campo médio [9]. Nesta aproximação, um elétron de spin-up no sítio  $i$  interage com a densidade média de elétrons spin-down  $\langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle$  no mesmo sítio e vice versa.

### 3.4 Tight binding e Hubbard (TBU)

Nesta seção será apresentado o código computacional TBFOR (do inglês: Tight binding Fortran Operational Resource). O TBFOR foi o programa utilizado para realizar os cálculos de estrutura eletrônica e obter os Hamiltonianos de entrada para o cálculo de transporte eletrônico das nanoestruturas à base de grafeno estudadas nesta dissertação.

#### 3.4.1 Hamiltoniano

No TBFOR o Hamiltoniano é escrito como duas partes, conforme a Eq.3.65. Onde  $\hat{H}_0$  é o Hamiltoniano para o tight binding e  $\hat{H}'$  o Hamiltoniano para o Hubbard. Inicialmente, vamos escrever o Hamiltoniano de tight binding. Neste ponto iremos considerar a notação de Dirac.

A autofunção atômica da Eq.3.35 representada na notação de Dirac é um

auto-estado ket na forma

$$|\vec{R}, j, \sigma\rangle, \quad (3.71)$$

que designa o orbital atômico  $\pi$  com spin  $\sigma$  centrado no átomo  $j$  em uma célula unitária localizada por  $\vec{R}$  no espaço real. Dessa forma, o Hamiltoniano para o tight binding é escrito como:

$$\hat{H}_0 = \sum_{\vec{R}} \sum_j \sum_{\sigma} |\vec{R}, j, \sigma\rangle \varepsilon_j \langle \vec{R}, j, \sigma| + \sum_{\vec{R}} \sum_j \sum_{\vec{R}'} \sum_i \sum_{\sigma} |\vec{R}, j, \sigma\rangle \gamma_{(\vec{R},j)(\vec{R}',i)} \langle \vec{R}', i, \sigma|. \quad (3.72)$$

Na Eq.3.72 os elementos  $\varepsilon_j$  e  $\gamma_{(\vec{R},j)(\vec{R}',i)}$  são a energia de sítio e as integrais de hopping, respectivamente. São parâmetros obtidos de cálculos *ab initio* ou de dados experimentais, utilizados para reproduzir certas propriedades do cristal [40].

Na prática é definido um raio de corte entre os átomos do cristal, para que os elementos do Hamiltoniano ( $\gamma_{(\vec{R},j)(\vec{R}',i)}$ ) entre orbitais de átomos separados por uma distância maior que o raio de corte sejam nulos. No TBFOR, consideramos os  $\gamma_{(\vec{R},j)(\vec{R}',i)}$  diferentes de zero somente quando os orbitais  $|\vec{R}, j\rangle$  e  $|\vec{R}', i\rangle$  são até terceiros vizinhos.

O Hamiltoniano de Hubbard da Eq.3.70 pode ser escrito como

$$\hat{H}' = U \sum_i (\langle \hat{n}_{i\downarrow} \hat{n}_{i\uparrow} + \langle \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \rangle) - U c \hat{1}, \quad (3.73)$$

com  $c = \sum_i \langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle$ . Como  $\hat{n}_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$  temos

$$\hat{H}' = U \sum_i (\langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} + \langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}) - U c \hat{1}. \quad (3.74)$$

Escrevendo o operador  $\hat{n}_{i\sigma}$  na base dos orbitais atômicos e utilizando a propriedade de anticomutação entre os operadores criação e aniquilação, podemos reescrever a Eq.3.74 da seguinte forma

$$\begin{aligned} \hat{H}' = U \sum_{\vec{R}} \sum_i (\langle n_{\vec{R},i,\downarrow} \rangle |\vec{R}, i, \uparrow\rangle \langle \vec{R}, i, \uparrow| + \langle n_{\vec{R},i,\uparrow} \rangle |\vec{R}, i, \downarrow\rangle \langle \vec{R}, i, \downarrow|) \\ - U c \sum_{\vec{R}} \sum_i (|\vec{R}, i, \uparrow\rangle \langle \vec{R}, i, \uparrow| + |\vec{R}, i, \downarrow\rangle \langle \vec{R}, i, \downarrow|) \end{aligned} \quad (3.75)$$

Organizando os termos

$$\hat{H}' = U \sum_{\vec{R}} \sum_i ((\langle n_{\vec{R},i,\downarrow} \rangle - c) |\vec{R}, i, \uparrow\rangle \langle \vec{R}, i, \uparrow| + (\langle n_{\vec{R},i,\uparrow} \rangle - c) |\vec{R}, i, \downarrow\rangle \langle \vec{R}, i, \downarrow|). \quad (3.76)$$

Portanto, o Hamiltoniano do TBFOR é dado pela Eq.3.65 com  $\hat{H}_0$  o Hamiltoniano para o tight binding da Eq.3.72 e  $\hat{H}$  o Hamiltoniano para o Hubbard da Eq.3.76.

### 3.4.2 Autofunções

Considerando um cristal que a base contenha apenas um átomo sem spin, podemos escrever a autofunção do cristal como

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (3.77)$$

onde  $\varphi_j(\vec{r} - \vec{R})$  é o orbital atômico  $\pi$  centrado no átomo  $j$  em uma célula unitária. De acordo com a seção 3.2.2, podemos assegurar que a autofunção da Eq.3.77 obedece o Teorema de Bloch. Assim representando a Eq.3.77 na notação de Dirac, temos

$$|\psi\rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} |\vec{R}, i\rangle. \quad (3.78)$$

Se a base do cristal contém mais de um átomo e com spin, substituímos  $|\vec{R}, i\rangle$  por uma combinação linear de orbitais atômicos dentro de cada célula unitária. Isto é,

$$|\vec{R}, i\rangle \rightarrow |\vec{R}'', \varphi\rangle = \sum_l \sum_{\sigma} c_{l\sigma} |\vec{R}'', l, \sigma\rangle, \quad (3.79)$$

onde  $|\vec{R}'', \varphi\rangle$  representa a combinação linear de orbitais atômicos na célula unitária localizada por  $\vec{R}''$  no espaço real. Então

$$|\psi\rangle = \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} |\vec{R}'', \varphi\rangle, \quad (3.80)$$

ou de forma mais geral

$$|\psi\rangle = \sum_{\vec{R}''} \sum_l \sum_{\sigma} c_{l\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} |\vec{R}'', l, \sigma\rangle. \quad (3.81)$$

### 3.4.3 Autovalores

Operando o Hamiltoniano de tight binding da Eq.3.72 na função de Bloch dada pela Eq.3.81, temos

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |\psi\rangle &= E |\psi\rangle, \quad (3.82) \\ & \sum_{\vec{R}} \sum_j \sum_{\sigma} |\vec{R}, j, \sigma\rangle \varepsilon_j \langle \vec{R}, j, \sigma | \sum_{\vec{R}''} \sum_l \sum_{\sigma'} c_{l\sigma'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} |\vec{R}'', l, \sigma'\rangle \\ & + \sum_{\vec{R}} \sum_j \sum_{\vec{R}'} \sum_i \sum_{\sigma} |\vec{R}, j, \sigma\rangle \gamma_{(\vec{R}, j)(\vec{R}', i)} \langle \vec{R}', i, \sigma | \sum_{\vec{R}''} \sum_l \sum_{\sigma'} c_{l\sigma'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} |\vec{R}'', l, \sigma'\rangle \\ & = E \sum_{\vec{R}''} \sum_l \sum_{\sigma'} c_{l\sigma'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} |\vec{R}'', l, \sigma'\rangle. \quad (3.83) \end{aligned}$$

Organizando os termos

$$\begin{aligned}
& \sum_{\vec{R}} \sum_j \sum_{\sigma} \varepsilon_j |\vec{R}, j, \sigma\rangle \sum_{\vec{R}''} \sum_l \sum_{\sigma'} c_{l\sigma'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} \langle \vec{R}, j, \sigma | \vec{R}'', l, \sigma' \rangle \\
& + \sum_{\vec{R}} \sum_j \sum_{\vec{R}'} \sum_i \sum_{\sigma} \gamma_{(\vec{R},j)(\vec{R}',i)} |\vec{R}, j, \sigma\rangle \sum_{\vec{R}''} \sum_l \sum_{\sigma'} c_{l\sigma'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} \langle \vec{R}', i, \sigma | \vec{R}'', l, \sigma' \rangle \\
& = E \sum_{\vec{R}''} \sum_l \sum_{\sigma'} c_{l\sigma'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} |\vec{R}'', l, \sigma' \rangle.
\end{aligned} \tag{3.84}$$

Como a base de orbitais atômicos é ortonormal

$$\langle \vec{R}, j, \sigma | \vec{R}', i, \sigma' \rangle = \delta_{(\vec{R},j,\sigma),(\vec{R}',i,\sigma')}. \tag{3.85}$$

Portanto, a Eq.3.84 fica

$$\sum_{\vec{R}} \sum_j \sum_{\sigma} \varepsilon_j c_{j\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} |\vec{R}, j, \sigma\rangle + \sum_{\vec{R}} \sum_j \sum_{\vec{R}'} \sum_i \sum_{\sigma} \gamma_{(\vec{R},j)(\vec{R}',i)} c_{i\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} |\vec{R}, j, \sigma\rangle \tag{3.86}$$

$$= E \sum_{\vec{R}''} \sum_l \sum_{\sigma'} c_{l\sigma'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} |\vec{R}'', l, \sigma' \rangle. \tag{3.87}$$

Projetando  $\langle 0, m, \sigma'' |$  do lado esquerdo da Eq.3.87

$$\begin{aligned}
& \sum_{\vec{R}} \sum_j \sum_{\sigma} \varepsilon_j c_{j\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle 0, m, \sigma'' | \vec{R}, j, \sigma\rangle + \sum_{\vec{R}} \sum_j \sum_{\vec{R}'} \sum_i \sum_{\sigma} \gamma_{(\vec{R},j)(\vec{R}',i)} c_{i\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} \langle 0, m, \sigma'' | \vec{R}, j, \sigma\rangle \\
& = E \sum_{\vec{R}''} \sum_l \sum_{\sigma'} c_{l\sigma'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} \langle 0, m, \sigma'' | \vec{R}'', l, \sigma' \rangle.
\end{aligned} \tag{3.88}$$

Utilizando a relação de ortonormalidade dada pela Eq.3.85, temos

$$\begin{aligned}
& \sum_{\vec{R}} \sum_j \sum_{\sigma} \varepsilon_j c_{j\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \delta_{(0,m,\sigma''),(\vec{R},j,\sigma)} + \sum_{\vec{R}} \sum_j \sum_{\vec{R}'} \sum_i \sum_{\sigma} \gamma_{(\vec{R},j)(\vec{R}',i)} c_{i\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} \delta_{(0,m,\sigma''),(\vec{R},j,\sigma)} \\
& = E \sum_{\vec{R}''} \sum_l \sum_{\sigma'} c_{l\sigma'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} \delta_{(0,m,\sigma''),(\vec{R}'',l,\sigma')}.
\end{aligned} \tag{3.89}$$

Conseqüentemente a correspondente equação de autovalor é

$$\varepsilon_m c_{m\sigma''} + \sum_{\vec{R}'} \sum_i \gamma_{(\vec{0},m)(\vec{R}',i)} c_{i\sigma''} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} = E c_{m\sigma''}. \tag{3.90}$$

Vamos agora fazer o mesmo procedimento para o operador Hamiltoniano de

Hubbard da Eq.3.76

$$\begin{aligned} \hat{H}'|\psi\rangle = U \sum_{\vec{R}} \sum_i ((\langle n_{\vec{R},i,\downarrow} \rangle - c)|\vec{R}, i, \uparrow\rangle \sum_{\vec{R}''} \sum_l \sum_{\sigma} c_{l\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} \langle \vec{R}, i, \uparrow | \vec{R}'', l, \sigma \rangle \\ + (\langle n_{\vec{R},i,\uparrow} \rangle - c)|\vec{R}, i, \downarrow\rangle \sum_{\vec{R}''} \sum_l \sum_{\sigma} c_{l\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} \langle \vec{R}, i, \downarrow | \vec{R}'', l, \sigma \rangle). \end{aligned} \quad (3.91)$$

Segundo a Eq.3.85, temos

$$\hat{H}'|\psi\rangle = U \sum_{\vec{R}} \sum_i ((\langle n_{\vec{R},i,\downarrow} \rangle - c)c_{i\uparrow} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} |\vec{R}, i, \uparrow\rangle). \quad (3.92)$$

Projetando  $\langle 0, m, \uparrow |$  do lado esquerdo da Eq.3.92, temos

$$\langle 0, m, \uparrow | \hat{H}'|\psi\rangle = U(\langle n_{0,m,\downarrow} \rangle - c)c_{m,\uparrow}. \quad (3.93)$$

Portanto, reescrevendo a Eq. de autovalor 3.90 para incluir a Eq.3.93 temos

$$\varepsilon_m c_{m\sigma''} + \sum_{\vec{R}'} \sum_i \gamma_{(\vec{0},m)(\vec{R}',i)} c_{i\sigma''} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} + U(\langle n_{0,m,\sigma^*} \rangle - c)c_{m,\sigma''} = E c_{m\sigma''}, \quad (3.94)$$

ainda podemos escrever da seguinte maneira

$$\sum_i \sum_{\sigma} \mathcal{E}_{(m,\sigma''),(i,\sigma)} c_{i,\sigma} + \sum_i \sum_{\sigma} \mathcal{U}_{(m,\sigma''),(i,\sigma)} c_{i,\sigma} = E c_{m,\sigma''}, \quad (3.95)$$

onde

$$\mathcal{U}_{(m,\sigma''),(i,\sigma)} = \delta_{(\sigma'',\sigma)} \sum_{\vec{R}'} \gamma_{(\vec{0},m)(\vec{R}',i)} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'}, \quad (3.96)$$

$$\mathcal{E}_{(m,\sigma''),(i,\sigma)} = \delta_{(m,\sigma''),(i,\sigma)} (\varepsilon_m + U \langle n_{0,m,\sigma^*} \rangle - U c). \quad (3.97)$$

Escrevendo a Eq.3.95 na forma de matriz

$$\mathcal{H}\mathcal{C} = E\mathcal{C}, \quad (3.98)$$

$$(\mathcal{E} + \mathcal{U})\mathcal{C} = E\mathcal{I}\mathcal{C}. \quad (3.99)$$

Os elementos da matriz são

$$\mathcal{C}_{i\sigma} = c_{i\sigma}, \quad (3.100)$$

$$\mathcal{I}_{(i,\sigma),(j,\sigma')} = \delta_{(i,\sigma),(j,\sigma')}, \quad (3.101)$$

$$\mathcal{E}_{(i,\sigma),(j,\sigma')} = \delta_{(i,\sigma),(j,\sigma')} (\varepsilon_i + U \langle n_{0,i,\sigma^*} \rangle - U c), \quad (3.102)$$

$$\mathcal{U}_{(i,\sigma),(j,\sigma')} = \delta_{\sigma,\sigma'} \sum_{\vec{R}} \gamma_{(\vec{0},i)(\vec{R},j)} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}. \quad (3.103)$$

Os autovalores são determinados resolvendo a equação secular

$$|\mathcal{H} - E\mathcal{I}| = 0. \quad (3.104)$$

O TBFOR tem dois arquivos de entrada: um desses arquivos fornece as energias de sítios e as integrais de hopping para 1º, 2º e 3º vizinhos, e o outro arquivo contém os dados da estrutura, como por exemplo, as coordenadas dos átomos e parâmetro de rede. Uma subrotina verifica os dados da estrutura e identifica os diferentes primeiros vizinhos para cada átomo. Então, essas informações são usadas por outra subrotina que constrói o Hamiltoniano da Eq.3.104 usando as Eq(s).3.96 e 3.97.

### 3.5 Transporte Eletrônico

Em um condutor macroscópico a condutância  $G$  é diretamente proporcional à sua área de seção transversal  $A$  e inversamente proporcional ao seu comprimento  $L$ :

$$G = \sigma \frac{A}{L}, \quad (3.105)$$

onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica do material. Esta equação, nos faz acreditar que a condutância aumenta indefinidamente à medida que o comprimento  $L$  vai tornando-se cada vez menor. Entretanto, experimentos comprovam que quando  $L$  é menor que um determinado valor (comprimento de coerência de fase) a condutância para um nível eletrônico não pode assumir valores maiores que:

$$G_0 = 2 \frac{e^2}{h}, \quad (3.106)$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $h$  a constante de Planck e  $G_0$  é o quantum de condutância. A Eq.3.106 representa a condutância máxima para um nível de energia onde os condutores pertencem a dimensões da ordem de nanômetros.

Em nanoescala os efeitos de interferência quântica tornam-se relevantes e a condutância através do dispositivo não obedece à lei de Ohm dada pela Eq.3.105, mas pode ser descrita em função da transmissão na abordagem de Landauer [41]. Quando descrevemos o transporte eletrônico em nanoescala, o objetivo é determinar como os elétrons fluem através dos terminais. Para um entendimento simples considera-se um

sistema denominado de “*two-probe*”, que consiste de uma região central de espalhamento conectada a dois terminais.

O formalismo de Landauer faz uso da teoria de espalhamento para descrever o transporte eletrônico em nanoescala. Nessa abordagem, a condutância  $G$  é diretamente proporcional à transmissão, isto é, a condutância entre dois terminais  $L$  e  $R$  é:

$$G^{L \rightarrow R} = \frac{2e^2}{h} T^{L \rightarrow R}. \quad (3.107)$$

Este resultado expressa a essência do formalismo de Landauer: “Condutância  $G$  é a probabilidade de transmissão  $T$ ”. A probabilidade de transmissão  $T$  do elétron propagar-se do terminal  $L$  para o terminal  $R$ .

A função de Green do condutor central é dada por:

$$G_C^{r,a} = ((E \pm i\eta)I - H - \Sigma_L(E) - \Sigma_R(E))^{-1}. \quad (3.108)$$

Onde o  $i\eta$  ( $\eta \rightarrow 0$ ) é uma pequena parte imaginária adicionada (ou subtraída) na energia, para evitar singularidades no cálculo da função de Green retardada (ou avançada). A matriz  $H$  é o Hamiltoniano que descreve a região central de espalhamento e  $I$  a correspondente matriz identidade. Os termos  $\Sigma_{L/R}$  são as matrizes de auto-energias que representam o efeito de cada terminal na região central de espalhamento.

As matrizes acoplamento são obtidas a partir das auto-energias dos terminais e são expressas como:

$$\Gamma_{L/R} = i[\Sigma_{L/R} - \Sigma_{L/R}^\dagger]. \quad (3.109)$$

Agora vamos discutir a consequência física do acoplamento entre a região central e os terminais. Antes do acoplamento a região central é descrita por um único nível de energia, que chamaremos de  $\varepsilon_0$ . Os terminais são descritos por uma distribuição contínua de estados. No acoplamento ocorre uma hibridização desses estados com o nível da região central. Parte do estado da região central “vaza” para os terminais, ao mesmo tempo que “ganha” parte dos estados dos terminais. Como os terminais possuem uma distribuição contínua de estados, a contribuição dos mesmos na região central é espalhada sobre um eixo de energia. Em outras palavras, resulta em um alargamento do nível  $\varepsilon_0$  no eixo de energia que passa agora a ocupar uma faixa de energia centrada em  $\varepsilon$ .

O alargamento pode ser quantificado em termos da densidade de estados (DOS). Antes do acoplamento podemos representar a DOS por uma delta de Dirac centrada em  $\varepsilon_0$ :

$$D_{\varepsilon_0}(E) = \delta(E - \varepsilon_0). \quad (3.110)$$

No acoplamento a DOS é alargada de uma forma pontual dada pela Eq. 3.110 para uma

mais difusa. Neste caso pode ser descrita como o traço da função de Green [41]:

$$D(E) = \frac{1}{2\pi} \text{Tr}[i(G^r(E) - G^a(E))]. \quad (3.111)$$

O preenchimento dos níveis de energia é determinado pela função de distribuição de Fermi-Dirac:

$$f(E, \mu) = \frac{1}{1 + e^{(E-\mu)/k_B T}}. \quad (3.112)$$

No limite  $k_B T \rightarrow 0$  (baixas temperaturas) os níveis de energias dos terminais abaixo de  $\mu$  são todos ocupados ( $f(E, \mu) = 1$ ) e desocupados ( $f(E, \mu) = 0$ ) para energias acima de  $\mu$ . Em relação à região central, a ocupação do nível  $\varepsilon$  é dado por  $f(\varepsilon, \mu)$ . A Fig.16 esboça o diagrama de energia no equilíbrio para esse sistema.

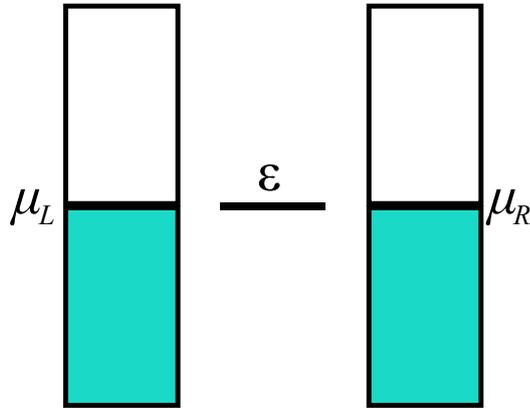


Figura 16: Diagrama de energia no equilíbrio para o sistema “two-probe”. Adaptado de [41].

Aplicando uma diferença de potencial  $V$  positiva entre os terminais, os níveis de energia do terminal da direita são movidos para baixo com relação aos da esquerda. Assim os terminais são mantidos com potenciais eletroquímicos diferentes. A diferença entre os potenciais eletroquímicos é dada por  $\mu_L - \mu_R = eV$ . O nosso objetivo é determinar a transmissão de elétrons em torno da energia de Fermi a zero *bias*  $T_\sigma(E, V=0)$ , onde  $\sigma$  representa o spin. A probabilidade de transmissão pode ser calculada como o traço da matriz produto entre as matrizes acoplamento  $\Gamma_{L/R}$  e a Função de Green ( $G_C^{r,a}$ ) da região central [41]:

$$T_\sigma(E, V) = \text{Tr}(\Gamma_L G^r \Gamma_R G^a). \quad (3.113)$$

Isso representa a probabilidade de um elétron com spin  $\sigma$  e dada energia  $E$  ser transmitido a partir do terminal esquerdo, através da região central, para o terminal direito.

A eficiência do filtro de spin (SFE, do inglês Spin Filter Efficiency) no nível

de Fermi é dada por [12, 13]:

$$SFE = \frac{|T_{up}(E_F) - T_{dw}(E_F)|}{T_{up}(E_F) + T_{dw}(E_F)}. \quad (3.114)$$

onde  $T_{up}$  e  $T_{dw}$  são a probabilidade de transmissão para o elétron de spin  $up$  e  $dw$ , respectivamente.

### 3.6 Detalhes computacionais do AGNRs-rGNF-AGNRs

Neste trabalho o sistema estudado basea-se em um dispositivo do tipo sonda chamado de “*two-probe*”. A geometria do sistema é composta de uma nanoilha de grafeno na forma romboédrica (rGNF, do inglês rhombic graphene nano flake) acoplado a dois eletrodos à base de grafeno. Os eletrodos são construídos a partir de nanofitas de grafeno de borda armchair (AGNRs, do inglês armchair graphene nanoribbons) que possuem 11 linhas de dímero C-C ao longo da sua largura (11-AGNRs). A região central é composta de um rGNF acoplado a duas AGNRs semi-infinitas comumente tratada como região de “*buffer*”, que estão acopladas aos eletrodos conforme mostra a Fig.17.

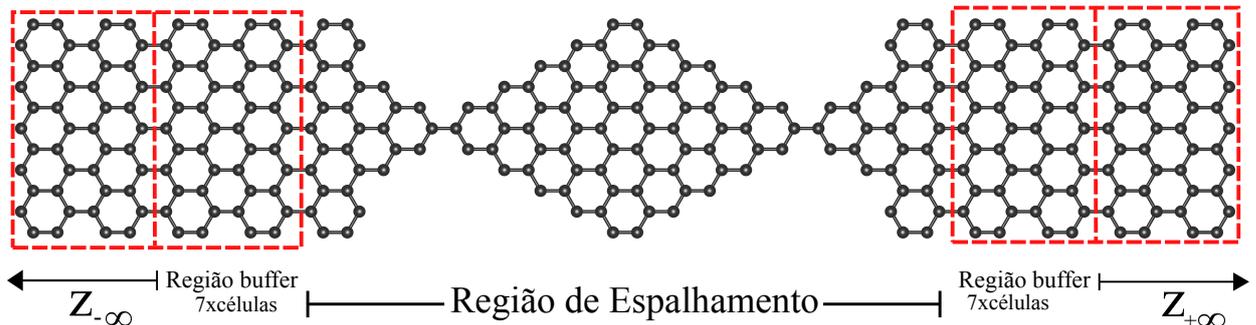


Figura 17: Esquema da estrutura do dispositivo “*two-probe*” AGNR-rGNF-AGNR. A estrutura consiste de uma nanoilha de grafeno de forma romboédrica com bordas zig-zag acoplado a duas AGNRs.

Na Fig.17 o retângulo tracejado representa a célula unitária do eletrodo. O “*buffer*” corresponde a sete células unitárias introduzidas entre a região de espalhamento e eletrodos, de modo à manter a característica “*bulk*” dos eletrodos. A região de espalhamento é composta pelo rGNF com bordas zig-zag apresentando diferentes magnetizações: AFM e FM.

Foi aplicado no sistema condições periódicas de contorno na direção  $z$  ao longo da 11-AGNRs e um vácuo de  $20 \text{ \AA}$  nas direções  $x$  e  $y$ . As propriedades eletrônicas são determinadas utilizando o formalismo de tight binding para os orbitais do tipo  $\pi$  que incluem interações até terceiros vizinhos. É utilizado também o Hamiltoniano de Hubbard para a repulsão eletrônica, onde as densidades de elétrons são determinadas de

modo auto-consistente. Este é o método TBU (tight binding e Hubbard) descrito na seção 3.4

As energias de sítios para os átomos de carbono, boro e nitrogênio são 0,00 eV, 4,33 eV e -1,42 eV, respectivamente [42]. Os valores em energia das integrais de hopping para os átomos de carbono são:  $\gamma_1 = -3,2$  eV,  $\gamma_2 = 0,0$  eV e  $\gamma_3 = -0,3$  eV para primeiros, segundos e terceiros vizinhos, respectivamente [43]. A integral de hopping de primeiro vizinho para os átomos da borda é reduzido por  $\Delta\gamma_1 = 0,2$  eV, uma vez que se encontram em um meio químico diferente. As integrais de hopping para os átomos de boro (B) e nitrogênio (N) assumem os mesmos valores dos átomos de carbono. O parâmetro de Hubbard que quantifica a magnitude da interação elétron-elétron é dado por  $U = 2,944$  eV determinado a partir de cálculos de DFT [44].

O comprimento da ligação C-C é mantida fixa em 1,42 Å tanto na 11-AGNRs como no rGNF. A interface entre o rGNF e as AGNRs consiste em um acoplamento forte com os eletrodos, caracterizado pela ligação C-C. Discutiremos no próximo capítulo como a dopagem com átomos de B e N modifica as propriedades eletrônicas e de transporte do sistema. As propriedades estruturais são mantidas fixas visto que os dopantes mantem a hibridização  $sp^2$  dos átomos.

A probabilidade de transmissão é calculada através do formalismo de função de Green. Onde a função de Green do condutor é calculada pela aplicação de um conjunto de algoritmos recursivos proposto na Referência [45].

No capítulo 4, é apresentado os resultados dos cálculo de transporte para o sistema proposto.



modificar propriedades eletrônicas e de transporte. Estudos têm mostrado que o uso de dopantes do tipo BN em uma folha de grafeno introduz um gap em torno do nível de Fermi [5] e são capazes de manter hibridização tipo  $sp^2$  entre os átomos [46]. Além disso, BN substitucionais em AGNRs proporcionam níveis de energia moduláveis [19].

#### 4.1.1 Propriedade eletrônica do eletrodo

Para compreender essas modificações, foi realizado o cálculo de estrutura eletrônica dos eletrodos nas formas: puro e dopados com átomos B e N (ver Fig.19).

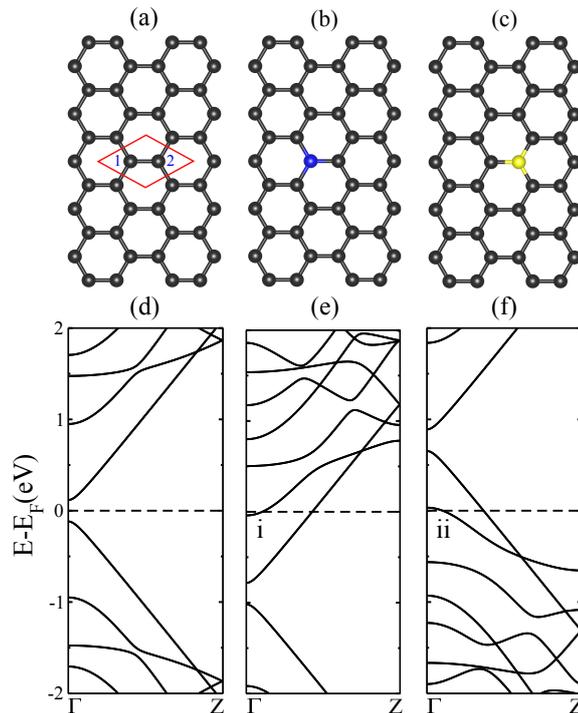


Figura 19: Estrutura atômica para (a) AGNR puro, (b) AGNR dopado com N e (c) AGNR dopado com B. (d), (e) e (f) suas respectivas estruturas eletrônicas. As subredes do grafeno são representadas por 1 e 2 no losango em vermelho. Os níveis de energia adicionais são indicadas por i e ii em (e) e (f), respectivamente. Os átomos são indicados pelas cores: C (cinza), B (amarelo) e N (azul).

Na Fig.19(a)-(c) é apresentada a forma estrutural dos eletrodos puro e dopados com N e B, respectivamente. O sítio de dopagem, foi escolhido de maneira a ocuparem subredes diferentes no grafeno [19]. Na Fig.19(b) o dopante N ocupa a subrede 1 do grafeno e no Fig.19(c) o dopante B ocupa a subrede 2. Na Fig.19(d) a estrutura de banda correspondente à AGNR pura exibe um comportamento semicondutor com um gap pequeno de 0,11 eV. A estrutura eletrônica desse sistema quando dopado com B ou N apresenta algumas mudanças. É verificado que a AGNR passa a exibir um comportamento metálico independente do átomo dopante. Além disso, ocorre um deslocamento das bandas para maiores e menores energias em relação ao nível de Fermi, quando dopados com B e N,

respectivamente. Como mostra a Fig.19(e)-(f).

Quando comparadas, as estruturas de bandas apresentam níveis de energia adicionais i e ii em torno da energia de Fermi. Estes níveis são característicos da dopagem, e podem se acoplar fortemente à região de espalhamento em um dispositivo [19]. Naturalmente, um acoplamento forte estabelece um fluxo de elétrons através do dispositivo e contribui para o processo de retificação.

#### 4.1.2 Propriedade eletrônica do rGNF

O fluxo de elétrons através do dispositivo também depende da estrutura eletrônica das moléculas. Em geral, os orbitais moleculares de fronteiras são responsáveis pela condução de elétrons. O orbital molecular mais alto ocupado (HOMO, do inglês Highest Occupied Molecular Orbital) localiza a porção molecular capaz de doar elétrons. Enquanto o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO, do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital) localiza a porção molecular capaz de receber elétrons.

Com o objetivo de verificar o potencial do rGNF para a condução de elétrons, foi realizado o cálculo da estrutura eletrônica bem como a distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO para as configurações paramagnética (PM), antiferromagnética (AFM) e ferromagnética (FM). O alinhamento dos spins nas bordas do rGNF para as configurações magnéticas é mostrada na Fig.20. Como esperado a configuração PM não apresenta contribuição de spin. A configuração AFM apresenta contribuição de spin-dw do lado esquerdo do rGNF e contribuição de spin-up do lado oposto. Enquanto a configuração FM apresenta somente contribuição de uma componente de spin em ambos os lados do rGNF.

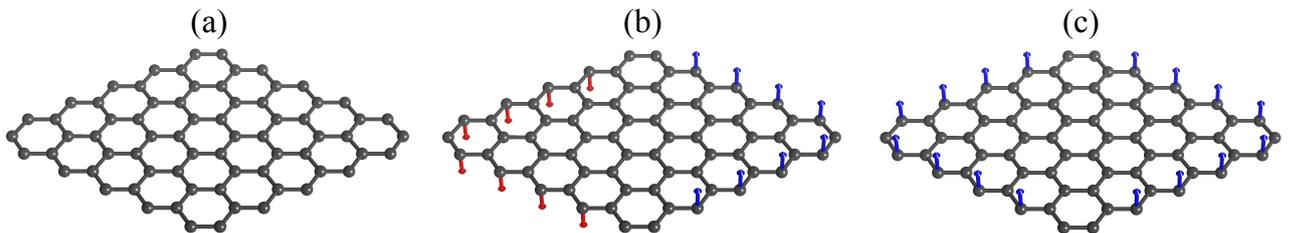


Figura 20: (a) Configuração paramagnética. Alinhamento dos spin nas bordas para as configurações (b) antiferromagnética (AFM) e (c) ferromagnética (FM). As componentes dos spins são representadas pelas setas: azul (up) e vermelha (dw).

A rGNF pode ser interpretada como uma estrutura composta por duas TGNFs acopladas. O estado PM apresenta um gap na energia em torno de 0,29 eV (ver Tabela 1). Os orbitais HOMO e LUMO estão distribuídos ao longo de toda a molécula. Na região de acoplamento entre os TGNFs, é mais evidente o caráter  $\pi^*$  anti-ligante do orbital LUMO. Enquanto o HOMO exibe um estado  $\pi$  ligante proporcionando um forte

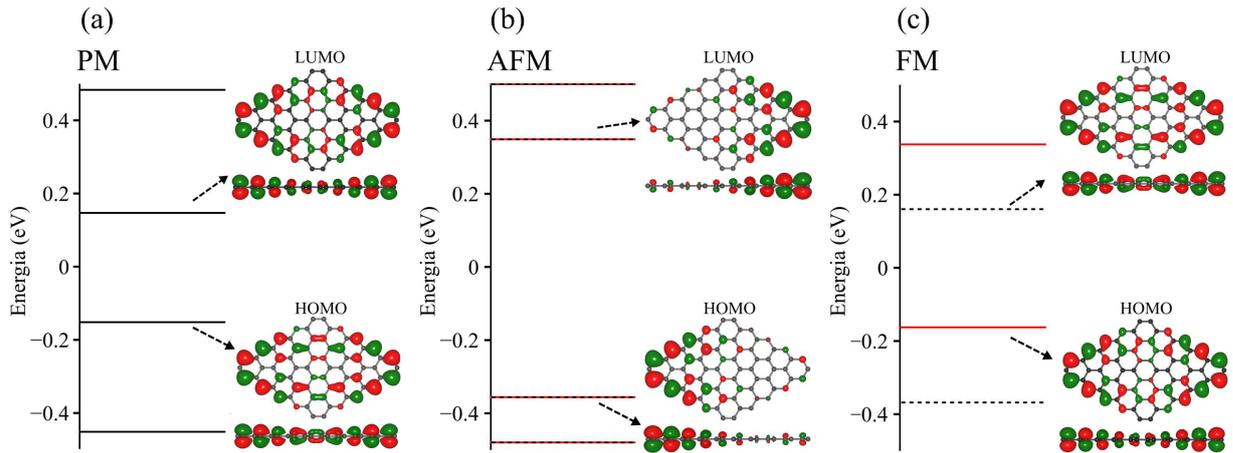


Figura 21: Energia dos orbitais moleculares de fronteiras (HOMO-LUMO) do rGNF para os estados (a) paramagnético (b) antiferromagnético e (c) ferromagnético. Com as respectivas distribuições espaciais dos orbitais HOMO e LUMO. As componentes dos spins são representadas pelas linhas: preta tracejada (up) e vermelha sólida (dw).

acoplamento entre as TGNFs. Na configuração AFM o HOMO (LUMO) da componente de spin-dw está fortemente localizado do lado esquerdo (direito) da rGNF e apresenta orbitais atômicos do tipo  $p$  centrados nos átomos. O HOMO da componente de spin-up é análogo ao LUMO da componente spin-dw e vice-versa. Esta configuração é o estado fundamental do rGNF e possui um gap de 0,41 eV maior que o PM, como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1: Gap eletrônico e energia relativa do rGNF para as configurações AFM, FM e PM.

Configuração	Gap eletrônico (eV)	Energia relativa (eV)
AFM	0,70	0,00
FM	0,32	0,10
PM	0,29	0,12

Na configuração FM as distribuições dos orbitais moleculares é semelhante ao estado PM. Por sua vez, o orbital HOMO só possui contribuição de spin-dw, enquanto o orbital LUMO de spin-up. É importante notar que a distribuição da função de onda associada ao orbital HOMO do estado PM, é semelhante à distribuição da função de onda do LUMO do estado FM. De maneira análoga, o LUMO do estado PM corresponde ao HOMO do estado FM. A estabilidade energética das configurações PM, FM e AFM é mostrada na Tabela 1. A configuração AFM apresenta uma maior estabilidade em relação as demais. Contudo, o gap estreito dos estados PM e FM caracteriza um estado ligado (“on”), enquanto o AFM apresenta um estado de baixa condutividade (“off”).

## 4.2 Propriedade magnética do AGNRs-rGNF-AGNRs

Para o sistema puro da Fig.22(a), foi realizado o cálculo de transporte para três configurações: paramagnético (PM), antiferromagnético (AFM) e ferromagnético (FM). No estado PM representado na Fig.22(b), o espectro de transmissão apresenta dois picos estreitos em  $[-0,018; +0,018]$  eV com gap de 0,20 eV e um coeficiente máximo de transmissão  $T(E) \approx 0,22$ .

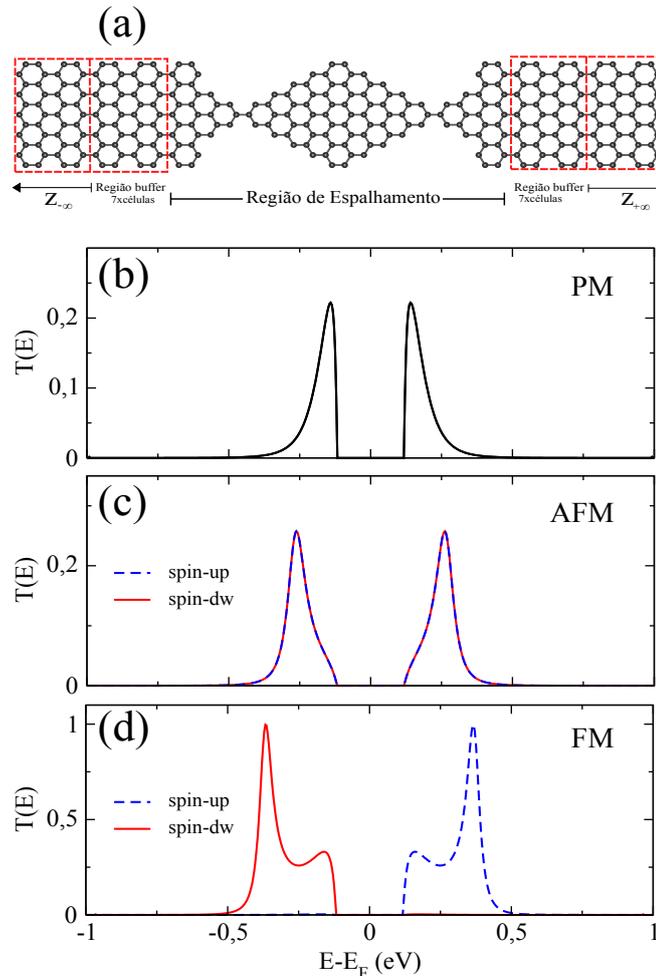


Figura 22: (a) Estrutura geométrica do dispositivo AGNR-rGNF-AGNR puro. Os espectros de transmissão dos estados (b) paramagnético, (c) antiferromagnético e (d) ferromagnético para o sistema. As componentes dos spins são representadas pelas linhas: azul tracejada (up) e vermelha sólida (dw).

Por sua vez, o espectro de transmissão da configuração AFM como mostra a Fig.22(c), é completamente degenerado com respeito à contribuição de spin. Apresentando dois picos em torno de  $[-0,25; +0,25]$  eV. Estes picos são mais largos se comparados com os picos do estado paramagnético, indicando que mais níveis de energia contribuem para o transporte. A configuração FM da Fig.22(d) apresenta em seu espectro de transmissão dois picos largos. A contribuição de spin-dw encontra-se em uma região onde

$E < 0$  e a contribuição de spin-up em uma região onde  $E > 0$ . Com um gap mais estreito ( $\approx 0,16$  eV) em relação aos estados PM e AFM e alto coeficiente de transmissão  $T(E)=1$ , esta configuração proporciona um efeito bastante interessante. O alinhamento ferromagnético dos spins na borda do rGNF quebra a degenerescência da transmissão em relação ao spin fazendo com que o transporte seja seletivo para uma dada região de energia. Este efeito no qual a transmissão depende do spin é conhecido como válvula de spin. Um dispositivo de válvula de spin tem como comportamento fundamental selecionar o spin do elétron. Em geral, este comportamento é observado mediante a aplicação de um campo elétrico ou um campo magnético.

### 4.3 Propriedade magnética do AGNRs-rGNF-AGNRs com eletrodos dopados com átomos tipo B e N

O cálculo de transporte para as configurações (II), (III) e (IV) mostra que o espectro de transmissão é afetado pelos dopantes BN. Na configuração (II) da Fig.23(a), onde  $d_1 = d_2 = N$ , o cálculo do transporte foi realizado somente para o estado paramagnético. O espectro de transmissão do estado PM como visto na Fig.23(b) é completamente degenerado em relação ao spin, apresentando dois picos na região  $E < 0$ . O pico em  $-0,38$  eV é largo com alto coeficiente de transmissão  $T(E)=1$ . O perfil do espectro de transmissão está associado ao deslocamento das bandas para a região de menor energia ( $E < 0$ ) devido a dopagem com N.

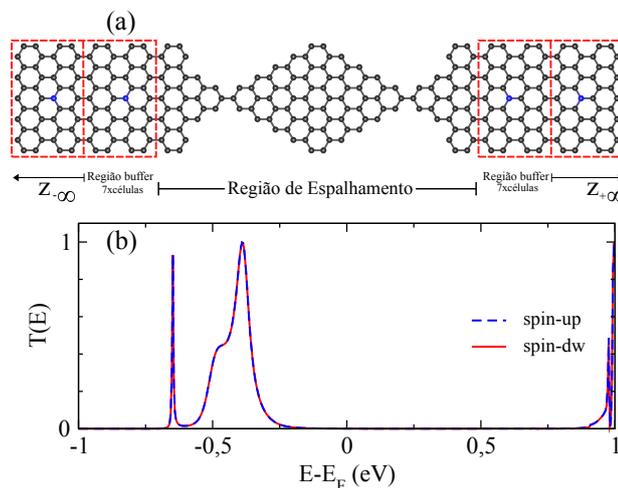


Figura 23: (a) Estrutura geométrica do dispositivo N-AGNR-rGNF-AGNR-N. (b) Espectro de transmissão através do N-AGNR-rGNF-AGNR-N com as componentes spin-up (linha azul tracejada) e spin-dw (linha vermelha sólida). Os átomos são indicados pelas cores: C (cinza) e N (azul).

De maneira semelhante, o transporte no sistema dopado com  $d_1 = d_2 = B$  (III), como visto na Fig.23(a), foi calculado apenas na configuração PM. O espectro de

transmissão da Fig.24(b) é degenerado em respeito ao spin e dois picos encontram-se na região  $E > 0$ . O pico em 0,38 eV é largo e possui alto coeficiente de transmissão  $T(E)=1$ . Neste caso, as bandas deslocam-se para a região positiva de energia e somente os níveis com  $E > 0$  contribuem para o transporte.

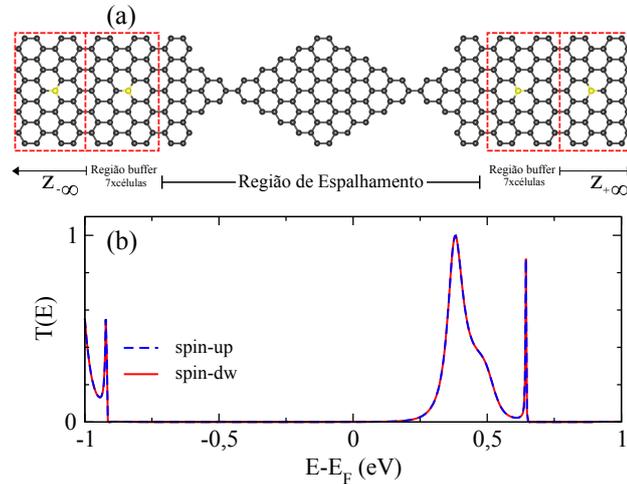


Figura 24: (a) Estrutura geométrica do dispositivo B-AGNR-rGNF-AGNR-B. (b) Espectro de transmissão através do B-AGNR-rGNF-AGNR-B com as componentes spin-up (linha azul tracejada) e spin-dw (linha vermelha sólida). Os átomos são indicados pelas cores: C (cinza) e B (amarelo).

Na Fig.25(a), para a configuração (IV) onde  $d_1 = B$  e  $d_2 = N$ , foi realizado o cálculo de transporte para as configurações AFM e FM. O espectro de transmissão do estado AFM apresenta dois picos localizados em  $[-0,25; +0,25]$  eV que não são completamente degenerados em relação ao spin, como mostra a Fig.25(b). A ausência da degenerescência é observada no espectro de transmissão para componente de spin-dw, ou seja, um “*split*” dos picos. Na Fig.25(c) a configuração FM apresenta um espectro de transmissão com contribuição de spin-dw na região onde  $E < 0$ . Enquanto que a contribuição de spin-up encontra-se na região onde  $E > 0$ . Assim como no estado FM do sistema puro, a contribuição de spin em regiões opostas de energia é associado ao efeito de válvula de spin. A dopagem (BN) nos terminais do dispositivo apresenta um espectro de transmissão com um gap mais estreito de  $\approx 0,1$  eV, quando comparado com o sistema puro. Além disso, cada contribuição de spin apresenta três picos estreitos inseridos em um intervalo de  $[-0,5; -0,07]$  eV para spin-dw e  $[0,07; 0,5]$  eV para spin-up.

Em geral, estados em torno da energia de Fermi são fortemente influenciados pela junção molecular. A contribuição de spin em regiões opostas de energia para o estado FM do rGNF e os picos estreitos são cruciais para que a componente de spin, neste caso, seja modulada. A capacidade de manipular estes picos em torno da energia de Fermi sugere que um dispositivo pode apresentar diferentes modos de operação, tais como:

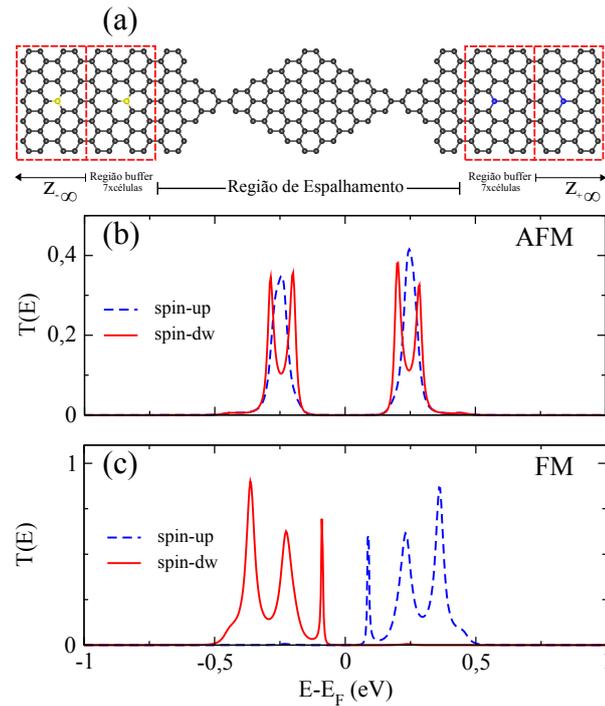


Figura 25: (a) Estrutura geométrica do dispositivo B-AGNR-rGNF-AGNR-N. Os espectros de transmissão dos estados (b) antiferromagnético e (c) ferromagnético com as componentes spin-up (linha azul tracejada) e spin-dw (linha vermelha sólida). Os átomos são indicados pelas cores: C (cinza), B (amarelo) e N (azul).

transistor de efeito campo (FET, do inglês Field Effect Transistor), resistência diferencial negativa (NDR, do inglês Negative Differential Resistencia) e um eficiente filtro de spin (SFE, do inglês Spin Fielter Efficiency). Em geral, estes efeitos são observados sob a ação de um campo elétrico transversal ou através de dopagem.

#### 4.4 Propriedade magnética do AGNRs-rGNF-AGNRs com eletrodos e rGNF dopados com átomos tipo B e N

A fim de preservar e manipular o efeito de válvula de spin, os cálculos a partir deste ponto são realizados com a dopagem se estendendo ao longo do eixo de simetria da nanoilha na direção  $z$ , assim como é realizado para eletrodos direito (B) e esquerdo (N).

Na Fig.26(a) é apresentada a forma estrutural do dispositivo com o rGNF dopado com um, dois e três pares de dopantes BN. O cálculo do transporte foi realizado para as configurações AFM e FM. Os espectros de transmissão a partir deste sistema são apresentados separadamente para cada componente de spin. A Fig.26(b) mostra a contribuição de spin-up no espectro de transmissão do estado AFM para as três dopagens na nanoilha. O rGNF com um e dois pares de dopantes BN, apresenta dois picos localizados em  $[-0,25; +0,25]$  eV. Enquanto o rGNF dopado com três pares de BN, apresenta uma pequena deformação dos picos em direção à energia de Fermi. Esta deformação é consequência da concentração máxima de dopantes ao longo do eixo de simetria do rGNF.

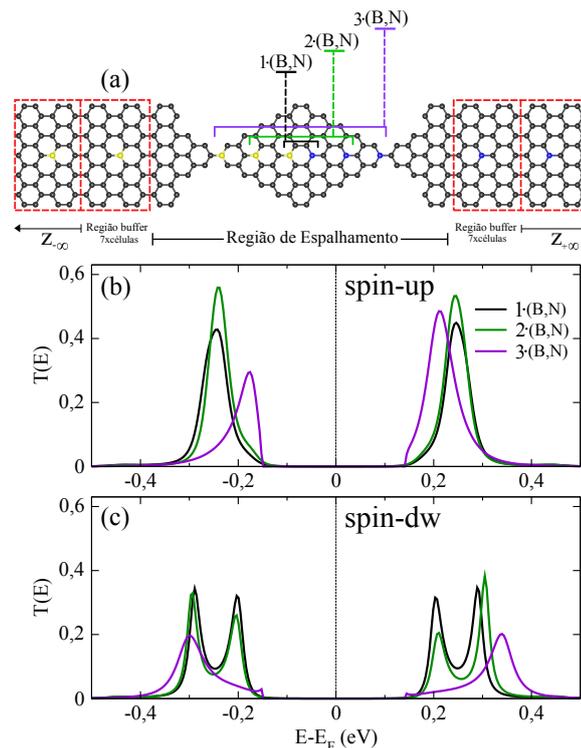


Figura 26: (a) Estrutura geométrica do dispositivo B-AGNR- $n$ ·(B,N)-rGNF-AGNR-N com a nanoilha de grafeno (rGNF) dopada com 1, 2 e 3 (B,N). E os espectros de transmissão para as componentes (b) spin-up e (c) spin-dw do estado antiferromagnético. Os átomos são indicados pela cores: C (cinza), B (amarelo) e N (azul).

A Fig.26(c) apresenta a contribuição de spin-dw no espectro de transmissão do estado AFM. Neste caso, a transmissão é composta por dois picos localizados em torno de  $[-0,25; +0,25]$  eV tanto para um par quanto para dois pares de dopantes BN. Para três

pares de dopantes, o espectro apresenta dois picos largos em torno de  $[-0,3;0,33]$  eV.

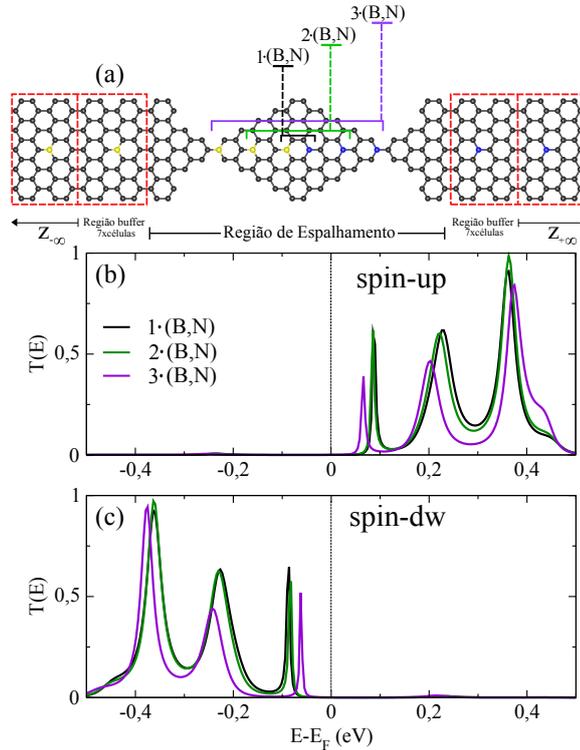


Figura 27: (a) Estrutura geométrica do dispositivo B-AGNR- $n \cdot (B,N)$ -rGNF-AGNR-N com a nanoilha de grafeno (rGNF) dopada com 1, 2 e 3 (B,N). E os espectros de transmissão para as componentes (b) spin-up e (c) spin-dw do estado ferromagnético. Os átomos são indicados pela cores: C (cinza), B (amarelo) e N (azul).

A Fig.27(b) e (c) mostra a contribuição de spin-up e spin-dw no espectro de transmissão do estado FM para as três dopagens no rGNF, respectivamente. Para todos os pares de dopantes BN, a contribuição de spin-up encontra-se em uma região onde  $E > 0$ . Enquanto a contribuição de spin-dw encontra-se na região onde  $E < 0$ . O espectro de transmissão com um e dois dopantes BN, mostra que a contribuição de cada componente de spin é semelhante. Enquanto o espectro dopado com três pares de BN, apresenta pequeno desvio dos picos em direção a energia de Fermi. Assim como nos estados FM do sistema puro (Fig.22(d)) e sistema com eletrodos dopados (Fig.25(c)), a contribuição de spin do estado FM do sistema com a nanoilha dopada também é associada ao efeito válvula de spin.

A Fig.28(a) mostra a estrutura geométrica do dispositivo com rGNF dopado com átomos de N. A dopagem ao longo do eixo  $z$  da rGNF é realizada da direita para a esquerda de modo linear, com os dopantes N ocupando a subrede 1 do grafeno. A concentração mínima e máxima de dopantes são 1N e 5N, respectivamente. A Fig.28(b) mostra a contribuição de spin-up no espectro de transmissão do estado FM para o rGNF dopado com 1N, 3N e 5N. O rGNF com 1N, apresenta um pico largo em torno de 0,16 eV e um pico estreito localizado em -0,07 eV. Com o aumento da concentração de dopantes,

os picos deslocam-se para a região de menores energias ( $E < 0$ ). Como consequência mais estados surgem em torno do nível de Fermi.

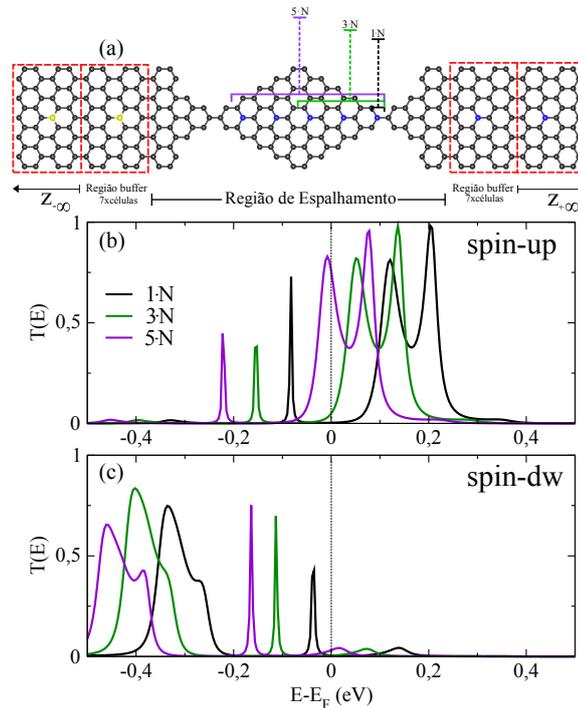


Figura 28: (a) Esquema da estrutura do dispositivo B-AGNR- $n \cdot N$ -rGNF-AGNR-N com a nanoilha de grafeno (rGNF) dopada com 1, 3 e 5 N. E os espectros de transmissão para as componentes (b) spin-up e (c) spin-dw do estado ferromagnético. Os átomos são indicados pela cores: C (cinza), B (amarelo) e N (azul).

A Fig.28(c) apresenta a contribuição de spin-dw no espectro de transmissão do estado FM. De maneira semelhante, com o aumento da concentração de dopantes N os picos deslocam-se para a região de menores energias. Contudo, este deslocamento varre os estados em torno do nível de Fermi.

É apresentada na Fig.29(a) a forma estrutural do dispositivo com a nanoilha dopada com B. Nesse caso, a dopagem é realizada da esquerda para a direita com os dopantes ocupando a subrede 2 do grafeno. A concentração mínima e máxima de dopantes são 1B e 5B, respectivamente. A Fig.29(b) mostra a contribuição de spin-up no espectro de transmissão do estado FM para o rGNF dopado com 1B, 3B e 5B. O perfil do espectro de transmissão para todas as dopagens é semelhante, apresentando um deslocamento para região de maiores energias com o aumento da concentração de dopantes. Isto é um comportamento inverso à dopagem com átomos de N. A Fig.29(c) apresenta a contribuição de spin-dw no espectro de transmissão para o estado FM. À medida que a concentração de dopantes B aumenta, os picos deslocam-se para a região de maiores energias.

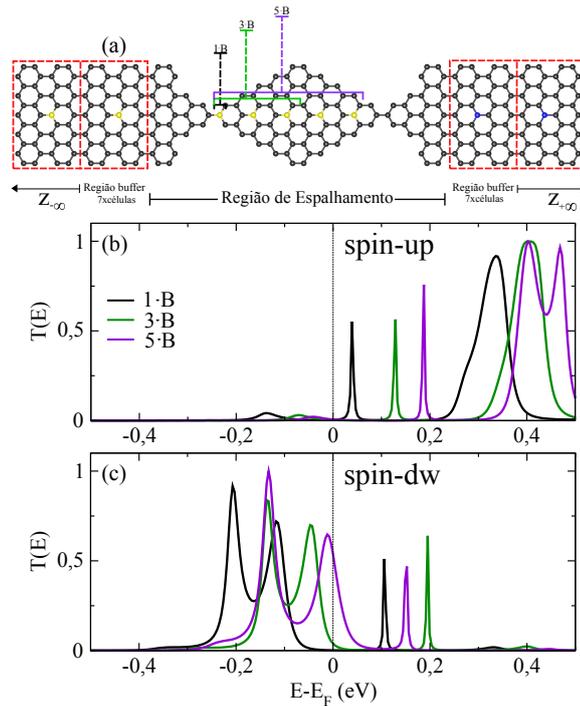


Figura 29: (a) Esquema da estrutura do dispositivo B-AGNR- $n$ ·B-rGNF-AGNR-N com a nanoilha de grafeno (rGNF) dopada com 1, 3 e 5 B. E os espectros de transmissão para as componentes (b) spin-up e (c) spin-dw do estado ferromagnético. Os átomos são indicados pela cores: C (cinza), B (amarelo) e N (azul).

O estado FM do rGNF dopado com N ou B apresenta um comportamento interessante. Somente uma das componentes de spin contribui de maneira significativa no espectro de transmissão em torno da energia de Fermi. Este efeito no qual somente uma componente de spin contribui na transmissão chama-se filtro de spin.

A Fig.30 mostra a densidade de estado local (LDOS, do inglês Local density of states) para as componentes spin-up e spin-dw do dispositivo com a nanoilha dopada com 1, 3 e 5 átomos de boro. Os “*isovalue*” possuem o mesmo valor ( $0,003 e \text{ Bohr}^{-3}$ ), a fim de promover uma comparação entre a contribuição de diferentes pontos de energia. Os valores de energias foram escolhidos a partir da densidade de estados associados a pontos de energia do espectro de transmissão da Fig.29.

Na Fig.30(a) no rGNF dopado com 1B, não há contribuição de estados no nível de Fermi para a componente spin-up. Por sua vez, o pico localizado em -0,13 eV apresenta uma contribuição pouco intensa localizada na junção do dispositivo. A distribuição dos estados localizados ao longo do dispositivo concordam com o espectro de transmissão. Este comportamento também é observado para as dopagens com 3B e 5B. A LDOS para a componente spin-dw, Fig.30(b), da nanoilha com 1B não apresenta estados localizados no rGNF no nível de Fermi. Para 0,10 eV observa-se uma grande contribuição de estados no rGNF, esta contribuição intensa está associada ao pico largo e intenso da

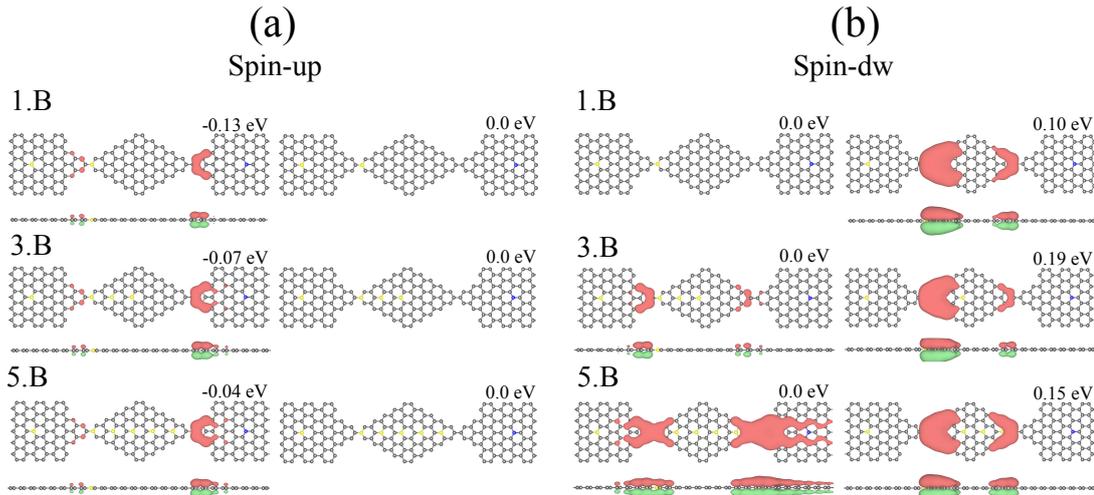


Figura 30: Densidade de estados local (LDOS) para as componentes (a) spin-up e (b) spin-dw do estado ferromagnético do dispositivo B-AGNR- $n$ -B-rGNF-AGNR-N. Onde  $n=1,3,5$  átomos de boro.

transmissão. Para o rGNF com 3B, há uma contribuição de estados no nível de Fermi (spin-dw) do rGNF. Em 0,19 eV os estados estão fortemente localizados no rGNF. O mesmo comportamento é observado para o rGNF com 5B no ponto 0,15 eV.

A LDOS para o rGNF com 5B está distribuída sob todo o sistema. Este resultado está de acordo com a transmissão que apresenta vários estados no nível de Fermi. Os átomos de borda dos eletrodos não contribuem para a LDOS, uma vez que a borda da AGNR não apresenta magnetização. O comportamento inverso é apresentado com a dopagem para átomos de N.

#### 4.5 Filtro de spin

Na Fig.31 é apresentada a eficiência do filtro de spin (SFE) para o estado FM do rGNF dopado com N, B e BN. Na Fig.27, o espectro de transmissão para o rGNF dopado com BN não apresenta filtro de spin, neste caso  $SFE=0\%$ . Já rGNF dopado com N (ou B) apresenta um filtro de spin que corresponde a um desvio nos picos da transmissão em relação ao nível de Fermi à medida que a concentração de dopantes aumenta.

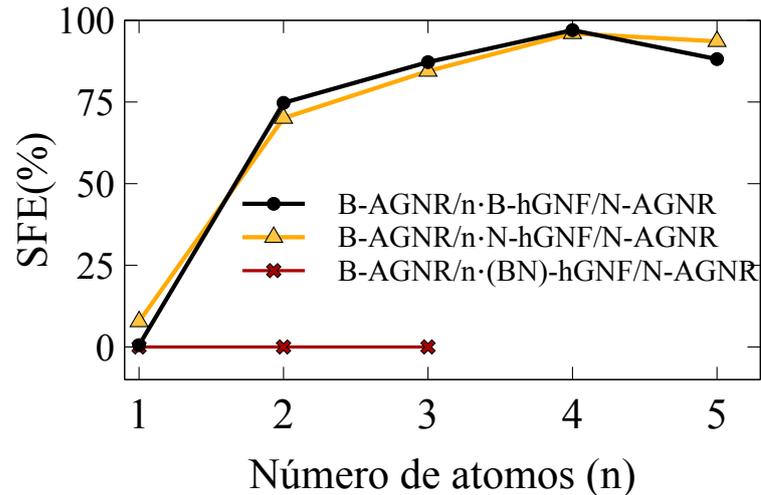


Figura 31: Eficiência do filtro spin (SFE) dos elétrons em função do número de dopantes (B e N) na nanoilha de grafeno de forma romboédrica (rGNF).

É observada uma SFE de aproximadamente 98% para uma alta concentração de dopantes tanto para B quanto para N. Este resultado está de acordo com o observado no espectro de transmissão das Fig.28 e 29. Onde é verificado a presença de um pico largo no nível de Fermi para contribuição de spin-down e a ausência da contribuição de spin-up para o mesmo nível de energia. É observado também uma queda muito pequena da eficiência do filtro de spin para dopagem com 5B, contudo esta queda não é forte o suficiente para diminuir o efeito do filtro de spin.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O estudo do dispositivo “*two-probe*” rGNF puro foi realizado para as configurações: PM, AFM e FM. Os espectros de transmissão das configurações PM e AFM, apresentam perfil semelhante com dois picos localizados em  $[-0,25;0,25]$  eV. Para estado FM, o espectro de transmissão apresenta contribuição de spin localizada em regiões diferentes de energia. A contribuição de spin-up e spin-dw encontra-se na região de maiores ( $E > 0$ ) e menores ( $E < 0$ ) energias, respectivamente. Este perfil de transmissão confere ao dispositivo um comportamento de válvula de spin. O cálculo de transporte para o dispositivo dopado mostrou que o espectro de transmissão é afetado pelos dopantes BN. O dispositivo com eletrodos dopados somente com N ou B, apresenta somente o estado PM. No caso da dopagem com N, as bandas deslocam-se para a região de menores energias ( $E < 0$ ). Assim o espectro de transmissão apresenta um pico largo localizado em  $-0,38$  eV com coeficiente máximo de transmissão  $T \approx 1$ . Para a dopagem com B, o comportamento oposto é observado.

O cálculo de transporte do dispositivo com eletrodos dopados com BN foi realizado para os estados AFM e FM. No estado AFM, o espectro de transmissão apresenta dois picos localizados em  $[-0,25;+0,25]$  eV que não são completamente degenerados em relação ao spin. O estado FM apresenta um espectro de transmissão com contribuição de spin-up e spin-dw nas regiões de maiores ( $E > 0$ ) e menores ( $E < 0$ ) energias, respectivamente. Este estado conserva o efeito válvula de spin do estado FM do dispositivo puro.

Com o objetivo de manipular ou conservar o efeito válvula de spin, a dopagem ao longo do eixo de simetria  $z$  da nanoilha foi realizada para o dispositivo com eletrodos dopados com BN. Para o rGNF dopado com pares de dopantes BN, o cálculo de transporte foi realizado para os estados AFM e FM. O espectro de transmissão do estado AFM não é completamente degenerado com respeito a contribuição de spin. A contribuição de spin-up para um e dois pares de dopantes BN, apresenta dois picos localizados em  $[-0,25;+0,25]$  eV. O mesmo é observado para a componente spin-dw com um “*split*” nos picos. A concentração máxima de dopantes BN no rGNF, provoca uma pequena deformação dos picos em direção a energia de Fermi para a componente spin-up. Enquanto a componente spin-dw apresenta uma deformação na direção oposta à energia de Fermi.

O estado FM para as três dopagens no rGNF, apresenta um espectro de transmissão com contribuição de spin-up e spin-dw nas regiões de maiores ( $E > 0$ ) e menores ( $E < 0$ ) energias, respectivamente. Assim como os estados FM do sistema puro e sistema

com eletrodos dopados com BN, esta contribuição de spin em regiões opostas de energia confere ao dispositivo um comportamento de válvula de spin.

No rGNF dopado somente com N ou B, o cálculo do transporte foi realizado para o estado FM. Para o rGNF com 1N, a contribuição de spin-up para o espectro de transmissão apresenta um pico largo localizado em 0,16 eV e um pico estreito localizado em -0,07 eV. Com o aumento da concentração de dopantes, os picos deslocam-se para a região de menores energias. Como consequência mais estados surgem em torno do nível de Fermi. Comportamento semelhante é observado para a componente spin-dw. No entanto, o deslocamento varre os estados em torno do nível de Fermi para esta contribuição de spin.

Para o rGNF dopado com B, o espectro de transmissão tanto para a componente spin-up como spin-dw, apresenta um deslocamento para região de maiores energias com o aumento da concentração de dopantes. Este sistema apresenta comportamento oposto à dopagem do N. Esses desvios nos picos de transmissão em relação ao nível de Fermi, à medida que a concentração de dopantes aumenta, corresponde a um filtro de spin. Isso porque somente uma componente de spin contribui no espectro de transmissão. A SFE é  $\approx 75\%$  para tGNF dopado com 2B (ou 2N) atingindo seu máximo ( $\approx 100\%$ ) para rGNF com 4B (ou 4N), apresentando um aumento linear com a concentração de dopantes. A queda da SFE observada para 5B (ou 5N) não é forte o suficiente para diminuir eficiência destas configurações.

As perspectivas deste trabalho estão associadas ao estudo tanto do efeito da variação do tamanho do rGNF quanto da concentração de dopantes sobre as propriedades de transporte. Um problema interessante é utilizar como eletrodo uma ZGNR, uma vez que apresenta estados de bordas. Outro objetivo é investigar estes sistemas fora do equilíbrio.

## REFERÊNCIAS

- [1] LEE, C. et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, v. 321, n. 18 July 2008, p. 385–388, 2008. ISSN 0036-8075.
- [2] DU, X. et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature nanotechnology*, v. 3, n. 8, p. 491–5, 2008. ISSN 1748-3395.
- [3] BALANDIN, A. a. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.*, v. 8, p. 902–907, 2008. ISSN 1530-6984.
- [4] YANG, J. W. et al. Gap opening of graphene by dual FeCl<sub>3</sub>-Acceptor and K-donor doping. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 2, n. 20, p. 2577–2581, 2011. ISSN 19487185.
- [5] MUKHERJEE, S.; KALONI, T. P. Electronic properties of boron- and nitrogen-doped graphene: a first principles study. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 14, n. 8, p. 1059, aug 2012. ISSN 1388-0764.
- [6] LEHTINEN, O. et al. Non-invasive transmission electron microscopy of vacancy defects in graphene produced by ion irradiation. *Nanoscale*, v. 6, n. 12, p. 6569–6576, 2014. ISSN 2040-3372.
- [7] NAKADA, K. et al. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical Review B*, v. 54, n. 24, p. 17954–17961, 1996. ISSN 0163-1829.
- [8] SON, Y. W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, v. 97, n. 21, p. 1–4, 2006. ISSN 00319007.
- [9] YAZYEV, O. V. Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, v. 056501, p. 056501, 2010. ISSN 0034-4885.
- [10] WOHNER, N.; LAM, P.; SATTLER, K. Energetic stability of graphene nanoflakes and nanocones. *Carbon*, Elsevier Ltd, v. 67, p. 721–735, 2014. ISSN 00086223.
- [11] NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. ISSN 0036-8075.
- [12] SARAIVA-SOUZA, A. et al. Spin transport of polyacetylene chains bridging zigzag graphene nanoribbon electrodes: A nonequilibrium treatment of structural control and spin filtering. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 41, p. 21178–21185, 2013. ISSN 19327447.
- [13] NI, Y. et al. Perfect spin-filter, spin-valve, switching and negative differential resistance in an organic molecular device with graphene leads. *RSC Advances*, v. 4, n. 36, p. 18522, 2014. ISSN 2046-2069.
- [14] BOSTWICK, A. et al. Experimental studies of the electronic structure of graphene. *Progress in Surface Science*, Elsevier Ltd, v. 84, n. 11-12, p. 380–413, 2009. ISSN 00796816.

- [15] KATSNELSON, M. I. Graphene: Carbon in Two-Dimensions. v. 10, n. 1, p. 20–27, 2012.
- [16] RAO, C. N. R.; GOPALAKRISHNAN, K.; GOVINDARAJ, A. Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements. *Nano Today*, Elsevier Ltd, v. 9, n. 3, p. 324–343, 2014. ISSN 1878044X.
- [17] MAGDA, G. Z. et al. Room-temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons. *Nature*, v. 514, n. 7524, p. 608–611, 2014. ISSN 0028-0836.
- [18] DELIBOZOV, N. Analysis of Graphene Nanoribbons Passivated with Gold, Copper and Indium. *International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology*, v. 1, n. 2, p. 5–10, 2013. ISSN 19291248.
- [19] LI, J. et al. High-performance current rectification in a molecular device with doped graphene electrodes. *Carbon*, v. 80, n. 1, p. 575–582, 2014. ISSN 00086223.
- [20] DUBOIS, S. M. M. et al. Electronic properties and quantum transport in Graphene-based nanostructures. *European Physical Journal B*, v. 72, n. 1, p. 1–24, 2009. ISSN 14346028.
- [21] PISANI, L. et al. Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 75, n. 6, p. 1–9, 2007. ISSN 10980121.
- [22] SON, Y. W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, v. 444, n. 7117, p. 347–349, 2006. ISSN 0028-0836.
- [23] HAN, M. Y. et al. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, v. 98, n. 20, p. 1–4, 2007. ISSN 00319007.
- [24] GUIMARÃES, M. et al. From quantum confinement to quantum Hall effect in graphene nanostructures. *Physical Review B*, v. 85, n. 7, p. 1–5, 2012. ISSN 1098-0121.
- [25] KVASHNIN, A. G. et al. Transport investigation of branched graphene nanoflakes. *Nanotechnology*, v. 26, n. 38, p. 385705, 2015. ISSN 0957-4484.
- [26] ABBAS, A. N. et al. Deposition, Characterization, and Thin-Film-Based Chemical Sensing of Ultra-long Chemically Synthesized Graphene Nanoribbons. *Journal Of The American Chemical Society*, v. 136, p. 1–4, 2014.
- [27] QI, Z. J. et al. Correlating Atomic Structure and Transport in Suspended Graphene Nanoribbons. *Nano Letters*, v. 14, n. 8, p. 4238–4244, 2014. ISSN 15306992.
- [28] RODRÍGUEZ-MANZO, J. A. et al. In Situ Transmission Electron Microscopy Modulation of Transport in Graphene Nanoribbons. *ACS Nano*, p. acsnano.6b01419, 2016. ISSN 1936-0851.
- [29] SILVA, A. M. et al. Graphene nanoflakes: Thermal stability, infrared signatures, and potential applications in the field of spintronics and optical nanodevices. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 41, p. 17472–17485, 2010. ISSN 19327447.

- [30] SHI, H.; BARNARD, A. S.; SNOOK, I. K. Modelling the role of size, edge structure and terminations on the electronic properties of graphene nano-flakes. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, v. 19, n. 5, p. 054001, 2011. ISSN 0965-0393.
- [31] LU, J. et al. Transforming C60 molecules into graphene quantum dots. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 4, p. 247–252, 2011. ISSN 1748-3387.
- [32] FERNANDEZ-ROSSIER, J.; PALACIOS, J. J. Magnetism in graphene nanoislands. *Physical Review Letters*, v. 99, n. 17, p. 1–5, 2007. ISSN 00319007.
- [33] MA, Z.; SHENG, W. A spin-valve device based on dumbbell-shaped graphene nanoislands. *Applied Physics Letters*, v. 99, n. 8, p. 2013–2016, 2011. ISSN 00036951.
- [34] SHENG, W. et al. Magnetism and perfect spin filtering effect in graphene nanoflakes. *Nanotechnology*, v. 21, n. 38, p. 385201, 2010. ISSN 0957-4484.
- [35] CRUZ-SILVA, E. et al. Structural, magnetic, and transport properties of substitutionally doped graphene nanoribbons from first principles. *Physical Review B*, v. 83, n. 15, p. 155445, 2011. ISSN 1098-0121.
- [36] YU, S. S.; ZHENG, W. T.; JIANG, Q. Electronic Properties of Nitrogen- / Boron-Doped Graphene Nanoribbons With Armchair Edges. v. 9, n. 1, p. 78–81, 2010.
- [37] MARTINS, T. B. et al. Electronic and transport properties of boron-doped graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, v. 98, n. 19, p. 3–6, 2007. ISSN 00319007.
- [38] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state Physics*. [S.l.]: Thomson Learning, 1976.
- [39] VIANNA, J. D. M.; CANUTO, S.; FAZZIO, A. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. [S.l.]: Livraria da Física, 2004.
- [40] MARTIN, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004.
- [41] DATTA, S. *Quantum Transport : Atom to Transistor*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2005.
- [42] LATIL, S. et al. Mesoscopic transport in chemically doped carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, v. 92, n. 25 I, p. 256805–1, 2004. ISSN 00319007.
- [43] GUNLYCKE, D.; WHITE, C. T. Tight-binding energy dispersions of armchair-edge graphene nanostrips. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 77, n. 11, p. 1–6, 2008. ISSN 10980121.
- [44] GIRÃO, E. C. et al. Emergence of atypical properties in assembled graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, v. 107, n. 13, p. 1–5, 2011. ISSN 00319007.
- [45] GIRÃO, E. C.; MEUNIER, V. Patchwork algorithm for the parallel computation of the Green's function in open systems. *Journal of Computational Electronics*, v. 12, n. 2, p. 123–133, 2013. ISSN 15698025.
- [46] TELYCHKO, M. et al. Electronic and Chemical Properties of Donor, Acceptor Centers in Graphene. *ACS Nano*, v. 9, n. 9, p. 9180–9187, 2015. ISSN 1936086X.